



## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Μελέτη της επίδρασης τροποποίησης του φορέα με  
ZnO σε καταλύτες Ni εναποτεθειμένου σε νανο-  
ράβδους CeO<sub>2</sub> στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης  
υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub>»**

**ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ: ΙΩΑΝΝΑ ΜΙΚΡΟΥΛΗ**

**ΑΕΜ: 150**

Επιβλέπων: Γεώργιος Μαρνέλλος

Επόπτες:

Ζαχαρίας Φροντιστής

Ιωάννης Γκαραγκούνης

## Περίληψη

Η αντίδραση υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub> αποτελεί μία εναλλακτική λύση στον τομέα της χρήσης και μετατροπής του σε προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας, όπως το CH<sub>4</sub> και το CO. Για την επίτευξη της παραπάνω αντίδρασης απαιτείται η ανάπτυξη ενός καταλυτικού συστήματος ικανού να ξεπεράσει τυχόν κινητικούς περιορισμούς. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το Ni/CeO<sub>2</sub> αποτελεί ένα καλά εδραιωμένο σύστημα για την αντίδραση υδρογόνωσης CO<sub>2</sub>. Η παρούσα διπλωματική εργασία, ερευνά τις αλλαγές που προκαλούνται στην ενεργότητα και την εκλεκτικότητα, λόγω της δομικής προώθησης με ZnO του καταλυτικού συστήματος Ni/CeO<sub>2</sub>. Πιο συγκεκριμένα, αρχικά παρασκευάστηκε ο σύνθετος φορέας με αναλογία Zn/Ce = 0.4 και στη συνέχεια έλαβε χώρα ο υγρός εμποτισμός με Ni φόρτισης 8 % κ.β.. Οι καταλύτες ελέγχθηκαν ως προς την μετατροπή του CO<sub>2</sub> και την εκλεκτικότητα ως προς CH<sub>4</sub> και CO. Προέκυψαν αξιοσημείωτες αλλαγές κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης, καθώς η προώθηση με ZnO ευνόησε σε μεγάλο βαθμό την παραγωγή CO σε θερμοκρασία μικρότερη των 450 °C, τόσο για το καταλυτικό σύστημα Ni/ZnO όσο και για το Ni/ZnO-CeO<sub>2</sub>, σε αντίθεση με το Ni/CeO<sub>2</sub> που ήταν εκλεκτικό ως προς CH<sub>4</sub>. Επίσης, έλαβε χώρα φυσικοχημικός χαρακτηρισμός μέσω της ρόφησης – εκρόφησης N<sub>2</sub> (μέθοδος BET) και περίθλασης ακτίνων X (XRD), καθώς και έλεγχος των οξειδοαναγωγικών και βασικών ιδιοτήτων των υλικών και παρατηρήθηκαν οι ανασταλτικές επιδράσεις της δομικής προώθησης στη μεθανοποίηση του CO<sub>2</sub>. Ειδικότερα, παρατηρήθηκε μείωση της επιφάνειας BET των υλικών, αναστολή της αναγωγής μέσω της μετατόπισης της καμπύλης θερμοπρογραμματισμένης αναγωγής σε υψηλότερες θερμοκρασίες καθώς και μείωση της επιφανειακής βασικότητας των δειγμάτων που προωθήθηκαν με ZnO.

**Λέξεις – Κλειδιά:** Υδρογόνωση CO<sub>2</sub>, Παραγωγή CH<sub>4</sub>, Προώθηση ZnO, Καταλύτης Ni/CeO<sub>2</sub>, Αντίδραση Sabatier

## Abstract

The conversion of CO<sub>2</sub>, a plentiful carbon resource, into high value-added chemicals or liquid fuels, such as CO and CH<sub>4</sub> is an attractive way to alleviate carbon emissions. The hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CO or CH<sub>4</sub> requires the development of a catalytic system capable of overcoming any kinetic barriers. According to the literature, Ni/CeO<sub>2</sub> is a well-established system for the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction. The present dissertation investigates the changes to the aforementioned catalyst's activity and selectivity due to the promotion with ZnO. More specifically, the composite carrier was initially prepared with an atomic ratio Zn/Ce = 0.4 and then the Ni/ZnO-CeO<sub>2</sub> catalyst was obtained by wet impregnation. The catalyst's activity was investigated regarding CO<sub>2</sub> conversion, CH<sub>4</sub> selectivity and CO selectivity. Significant changes occurred during the reaction, as ZnO propulsion greatly favored CO production at temperatures below 450 °C, for both Ni/ZnO and Ni/ZnO-CeO<sub>2</sub> catalysts, in contrast to Ni/CeO<sub>2</sub> which was selective for CH<sub>4</sub>. Also, physicochemical characterization took place through the adsorption - desorption of N<sub>2</sub> (BET method) and X-ray diffraction (XRD). Furthermore, control of the redox and basic properties of the samples and the inhibitory effects of the structural promotion were observed. A decrease in the BET surface of the Ni-based samples was observed, as well as inhibition of the reduction by shifting of H<sub>2</sub>-TPR peaks to higher temperatures and lowering the population of basic sites for the activation of CO<sub>2</sub> of the ZnO-promoted samples.

**Keywords:** *CO<sub>2</sub> hydrogenation, CH<sub>4</sub> production, ZnO promotion, Ni/CeO<sub>2</sub> catalyst, Sabatier Reaction*

## Ευχαριστίες

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

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

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Γεώργιο Μαρνέλλο για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος και για την καθοδήγησή του σε κάθε βήμα της διπλωματικής μου εργασίας με τις ωφέλιμες συμβουλές του. Επιπλέον, θα ήθελα να εκφράσω την ευχαρίστησή μου στην υποψήφια διδάκτορα, κα. Ευριδίκη Μαντέλα για την καθοδήγηση που μου προσέφερε τόσο κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων όσο και κατά τη συγγραφή της εργασίας μου, για όλες τις υποδείξεις και τις συμβουλές της. Από τις ευχαριστίες δεν θα μπορούσα να παραλείψω τον Δρ. Γεώργιο Βαρβούτη και τον Δρ. Αθανάσιο Λαμπρόπουλο για τις πολύτιμες γνώσεις που μου μετέδωσαν κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους δικούς μου ανθρώπους, τον κάθε ένα ξεχωριστά, που με στήριξαν και με ενθάρρυναν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.



Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Ταμείο  
Περιφερειακής Ανάπτυξης



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

## Περιεχόμενα

Περίληψη.....	2
Abstract .....	3
Ευχαριστίες.....	4
Κατάλογος Εικόνων .....	6
Κατάλογος Σχημάτων.....	7
Κατάλογος Πινάκων.....	7
Κεφάλαιο 1 <sup>ο</sup> : Εισαγωγή και σκοπός της μελέτης.....	8
1.1 Εισαγωγή.....	8
1.2 Σημασία του περιορισμού των εκπομπών CO <sub>2</sub> .....	9
1.2.1 Τρέχουσες εφαρμογές του CO <sub>2</sub> .....	11
1.2.2 Μετατροπή του CO <sub>2</sub> σε προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας .....	11
(α) Μονοξείδιο του άνθρακα.....	11
(β) Μυρμηκικό Οξύ.....	12
(γ) Μεθανόλη και διμεθυλαιθέρας .....	12
(δ) Υδρογονάνθρακες.....	13
(ε) Μεθάνιο.....	13
1.2.3 Υδρογόνωση του CO <sub>2</sub> .....	14
1.3 Αναγκαιότητα του «πράσινου» υδρογόνου.....	14
1.4 Υδρογόνωση του CO <sub>2</sub> σε CO .....	16
1.5 Υδρογόνωση CO <sub>2</sub> προς παραγωγή μεθανίου .....	17
1.6 Θερμοδυναμική ανάλυση υδρογόνωσης CO <sub>2</sub> .....	18
1.7 Τρέχουσες εφαρμογές μεθανοποίησης.....	19
1.8 Σκοπός της μελέτης.....	20
Κεφάλαιο 2 <sup>ο</sup> : Θεωρητικό Μέρος.....	21
2.1 Ετερογενής Κατάλυση.....	21
2.2 Χαρακτηριστικά καταλύτη.....	22
2.2.1 Ρόφηση .....	22
2.2.2 Η ενεργότητα και η εκλεκτικότητα του καταλύτη .....	22
2.2.3 Ο χρόνος ζωής.....	23
2.2.4 Σημασία της μορφολογίας του καταλύτη.....	24
2.2.6 Το νικέλιο ως ενεργός φάση.....	25
2.2.5 Η δημητρία ως φορέας .....	28
2.2.7 Το οξείδιο του ψευδαργύρου ως προώθηση του φορέα.....	29
Κεφάλαιο 3 <sup>ο</sup> : Πειραματικό μέρος.....	32
3.1 Περιγραφή της Πειραματικής Διάταξης.....	32

3.2 Σύνθεση Καταλυτών .....	34
3.3 Τεχνικές χαρακτηρισμού καταλυτών .....	38
3.3.1 Θερμοπρογραμματιζόμενη Αναγωγή H <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> -TPR).....	39
3.3.2 Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση CO <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> -TPD).....	39
3.3.3 Προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας (μέθοδος BET).....	40
3.3.4 Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD).....	40
3.4 Διαδικασία πειραμάτων μελέτης καταλυτικής ενεργότητας και εκλεκτικότητας .....	40
Κεφάλαιο 4 <sup>ο</sup> : Αποτελέσματα και συζήτηση πειραματικών αποτελεσμάτων .....	42
4.1 Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων H <sub>2</sub> – TPR.....	42
4.2 Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων CO <sub>2</sub> – TPD.....	43
4.3 Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων BET.....	44
4.4 Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων XRD.....	45
4.5 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων καταλυτικής ενεργότητας.....	46
Κεφάλαιο 5 <sup>ο</sup> : Συμπεράσματα .....	50
5.1 Συμπεράσματα.....	50
Βιβλιογραφία.....	51

## Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1: Μεταβολή της παγκόσμιας θερμοκρασίας σε σχέση με τις μέσες θερμοκρασίες (1951-1980) .....	9
Εικόνα 1.2: Εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου ανά τομέα [14], [15].....	10
Εικόνα 1.3:Μετατροπή του CO <sub>2</sub> σε χημικά και καύσιμα μέσω υδρογόνωσης [32].....	13
Εικόνα 3.1.1: Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης.....	34
Εικόνα 3.2.1: Ανάμιξη των υδατικών διαλυμάτων NaOH και Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O.....	35
Εικόνα 3.2.2: Μεταφορά διαλύματος σε δοχείο από Teflon προς γήρανση για 24 h .....	35
Εικόνα 3.2.3: Διάλυμα μετά τη γήρανση για 24 h.....	35
Εικόνα 3.2.4: (α) Προσθήκη δις απιονισμένου H <sub>2</sub> O σε κάθε μπουκαλάκι και ανακάτεμα με τη γυάλινη ράβδο πριν από κάθε φυγοκέντριση (β) Διάλυμα μετά τη φυγοκέντριση .....	35
Εικόνα 3.2.5: Το δείγμα έπειτα από κονιορτοποίηση .....	36
Εικόνα 3.2.6: Μετά την ξήρανση στους 90 °C για 12 h στα αριστερά και μετά την πύρωση στους 500 °C για 2 h (ρυθμός ανόδου θερμοκρασίας 5 °C/min) .....	36
Εικόνα 3.2.7: Διάλυμα φορέα και διάλυμα ενεργούς φάσης.....	37
Εικόνα 3.2.8: Δημιουργία μίγματος πρόδρομης ένωσης.....	37
Εικόνα 3.2.9: Σχηματισμός λάσπης του μίγματος από το μίγμα πρόδρομων ενώσεων.....	37
Εικόνα 3.2.10: Το δείγμα κατόπιν ξήρανσης στους 90°C για 12 h.....	38

Εικόνα 3.2.11: Το δείγμα μετά από πύρωση και στους 500°C για 2h (ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας 5°C/min).....	38
--	----

## Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1: Επίδραση θερμοκρασίας και πίεσης για την μεθανοποίηση του CO <sub>2</sub> (α) στην μετατροπή CO <sub>2</sub> και (β) στην εκλεκτικότητα CH <sub>4</sub> [61].....	18
Σχήμα 4.1: Προφίλ H <sub>2</sub> -TPR (α) των δειγμάτων NiZn, NiZnCe, NiCe και (β) φορέων ZnO, CeO <sub>2</sub> , ZnCe.....	42
Σχήμα 4.2: Προφίλ CO <sub>2</sub> -TPD δειγμάτων με ενεργό φάση το Ni.....	44
Σχήμα 4.3: Αποτελέσματα ανάλυσης XRD για τα δείγματα NiZnCe <sub>x</sub> .....	46
Σχήμα 4.4: Απεικόνιση της (α) μετατροπής CO <sub>2</sub> , (β) εκλεκτικότητας ως προς CO, (γ) εκλεκτικότητας ως προς CH <sub>4</sub> και (δ) απόδοσης CO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας .....	47

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1: Είδη απενεργοποίηση του καταλύτη που συμβαίνει κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO <sub>2</sub> .....	27
Πίνακας 2.2: Καταλύτες Ni υποστηριγμένοι σε διάφορα οξείδια.....	29
Πίνακας 4.1: Οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των δειγμάτων με ενεργό φάση το Ni.....	43
Πίνακας 4.2: Κατανομή των βασικών θέσεων των δειγμάτων με ενεργό φάση το Ni.....	44
Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα από αναλύσεις BET.....	45

# Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>: Εισαγωγή και σκοπός της μελέτης

## 1.1 Εισαγωγή

Η κατανάλωση των ορυκτών πόρων είναι άμεσα συνδεδεμένη με την οικονομική ανάπτυξη και την πρόοδο της κοινωνίας [1],[2]. Ήδη από τη βιομηχανική επανάσταση, η εκτεταμένη χρήση των ορυκτών πόρων έθεσε τους πυλώνες της κλιματικής κρίσης, ενώ ακόμη και σήμερα κατέχουν κυρίαρχη θέση σε πολλούς τομείς, παρά τις περιβαλλοντικές συνέπειες που επιφέρουν [3]. Οι συνέπειες αυτές, ουσιαστικά, προκύπτουν από την καύση των ορυκτών πόρων για την αξιοποίησή τους, γεγονός που συνεπάγεται την απελευθέρωση αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα (Greenhouse gases, GHGs).

Τα κυριότερα αέρια του θερμοκηπίου είναι το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ), το υποξείδιο του αζώτου ( $\text{N}_2\text{O}$ ), το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), οι υδρατμοί ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs). Η ύπαρξη των αερίων αυτών εντός φυσιολογικών ορίων κρίνεται απαραίτητη, καθώς αποτρέπουν τη διαφυγή κάποιου ποσοστού από τη θερμότητα του ήλιου στο διάστημα, διατηρώντας τη θερμοκρασία της Γης σε φυσιολογικά επίπεδα για τη διατήρηση της ζωής. Ωστόσο, οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες προκάλεσαν αύξηση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου παγκοσμίως, γεγονός που συνετέλεσε στην πλανητική θέρμανση [4].

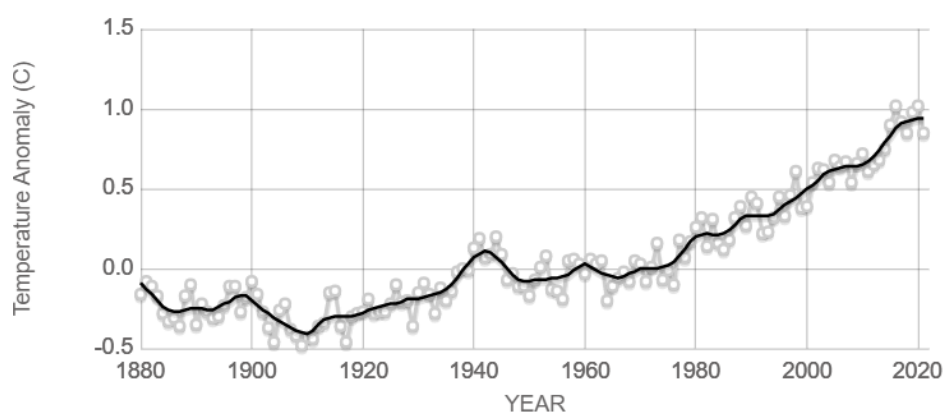
Πριν την βιομηχανική επανάσταση τα κύρια αέρια του θερμοκηπίου αποτελούσαν το μεθάνιο και το υποξείδιο του αζώτου και η παραγωγή τους σχετίζονταν με ενέργειες που αφορούσαν τον αγροτικό τομέα. Ωστόσο, με την πάροδο του χρόνου και με την εκβιομηχάνιση των κοινωνιών τα αέρια αυτά έδωσαν την θέση τους στο διοξείδιο του άνθρακα [5]. Σήμερα, οι ποσότητες του  $\text{CO}_2$  που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα ξεπερνούν τους 40.5 Gton  $\text{CO}_2$  eq/year (2019) σε σχέση με την ποσότητα των 22.15 Gton  $\text{CO}_2$  eq/year το 1990 [6], [7] γεγονός που είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της παγκόσμιας μέσης επιφανειακής θερμοκρασίας. Ειδικότερα, έχει καταγραφεί αύξηση της θερμοκρασίας από 0.6 έως 0.9°C μεταξύ 1906 και 2005, με τον ρυθμό αύξησης να έχει σχεδόν διπλασιαστεί τα τελευταία 50 χρόνια, γεγονός που καθιστά επιτακτική την ανάγκη διαχείρισης των εκπομπών αυτών (Εικόνα 1.1) [9].

Όπως γίνεται αντιληπτό, η συνεχής αύξηση της θερμοκρασίας έχει αρχίσει ήδη να προκαλεί αλλαγές στο κλίμα, οι οποίες θα εκφραστούν τόσο σε τοπικό επίπεδο με την ανάπτυξη τυφώνων καθώς και σε παγκόσμιο με την τήξη των πάγων και την άνοδο της στάθμης της θάλασσας [8]. Για τον περιορισμό και την επιβράδυνση της εκδήλωσης τέτοιων φαινομένων, η Διακυβερνητική Επιτροπή για την Αλλαγή του Κλίματος (IPCC) έθεσε ως στόχο στην



Συμφωνία του Παρισιού το 2016 τον περιορισμό της αύξησης της παγκόσμιας θερμοκρασίας σε 1.5 °C πάνω από τα επίπεδα της προ-βιομηχανικής εποχής [9].

Τέλος, είναι σημαντικό να τονιστεί ότι το CO<sub>2</sub> αποτελεί το κύριο αέριο του θερμοκηπίου, καθώς βρίσκεται στην ατμόσφαιρα σε ποσοστό 80% σε σχέση με τα υπόλοιπα αέρια που συμβάλλουν στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Αξίζει να σημειωθεί πως αυτό το ποσοστό είναι αποτέλεσμα του υψηλού χρόνου παραμονής του συγκεκριμένου αερίου στην ατμόσφαιρα, ο οποίος ισοδυναμεί με 300-1000 χρόνια [10]. Οι εκπομπές του CO<sub>2</sub> απορρέουν από την καύση ορυκτών καυσίμων, την αποψίλωση των δασών, αλλά και την ηφαιστειακή δράση γεγονός που συνεπάγεται την συσσώρευση μεγάλων ποσοτήτων του αερίου αυτού [3],[11]. Συγχρόνως, οι εκπομπές για παράδειγμα από μία τσιμεντοβιομηχανία δεν προέρχονται αποκλειστικά από την καύση ορυκτών καυσίμων αλλά και από άλλες διεργασίες που δύναται να λαμβάνουν χώρα, όπως η θερμική διάσπαση του CaCO<sub>3</sub>, προς παραγωγή CO<sub>2</sub> (Εξίσωση 1.1).



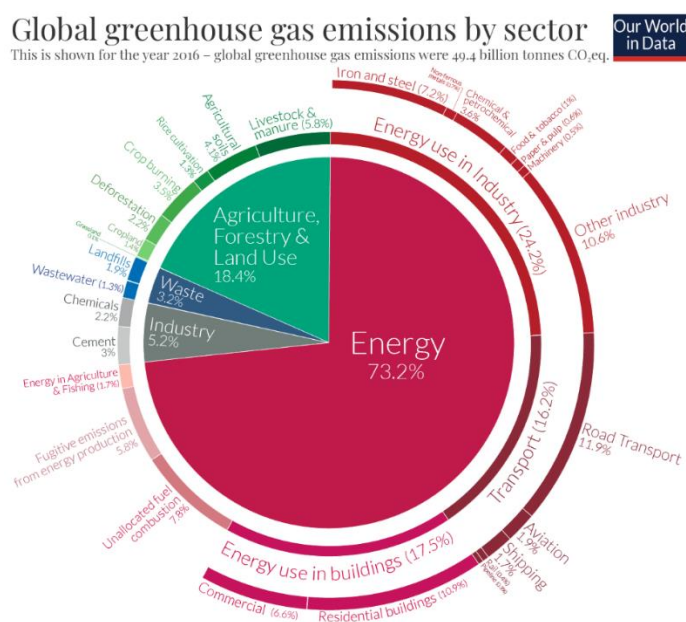
Εικόνα 1.1: Μεταβολή της παγκόσμιας θερμοκρασίας σε σχέση με τις μέσες θερμοκρασίες (1951-1980) [9]

## 1.2 Σημασία του περιορισμού των εκπομπών CO<sub>2</sub>

Ο περιορισμός των εκπομπών του CO<sub>2</sub> μπορεί να επιτευχθεί μέσω της αντικατάστασης των ορυκτών πόρων από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και τη δέσμευση και αποθήκευση ή χρήση του CO<sub>2</sub> [2], [12], [14]–[17]. Στην Εικόνα 1.2 παρουσιάζονται οι παγκόσμιες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου το 2016 [10]. Πρόκειται για την πιο πρόσφατη ανάλυση των παγκόσμιων εκπομπών CO<sub>2</sub> ανά τομέα, που δημοσιεύτηκε από το Climate Watch και το World Resources Institute. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, τα τρία τέταρτα των εκπομπών προέρχονται από τη χρήση ενέργειας και σχεδόν το ένα πέμπτο από τη γεωργία και τη χρήση γης [12], [13].

Συνεπώς, είναι κατανοητό πως η ελάττωση της καύσης ορυκτών καυσίμων και η στροφή στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας θα μειώσει τις εκπομπές CO<sub>2</sub> σε σημαντικό βαθμό. Παρόλα αυτά, η συνεχής αύξηση του πληθυσμού τη γης και η πρόοδος της τεχνολογίας, καθιστούν δύσκολη την κάλυψη όλων των ενεργειακών απαιτήσεων αποκλειστικά από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας [3], [14]. Όπως είναι εύκολα αντιληπτό, η αύξηση της ενεργειακής απόδοσης σε συνδυασμό με τον περιορισμό των ενεργειακών απαιτήσεων δεν συμβάλλουν στην αντιμετώπιση της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Είναι δεδομένο πως οι εκπεμπόμενες ποσότητες CO<sub>2</sub> θα αυξάνονται όσο αυξάνονται και οι απαιτήσεις ενέργειας, γι' αυτό είναι εύλογο να γίνεται λόγος για την ρύθμιση και τον έλεγχο των εκπομπών παρά για την ελάττωσή τους.

Ένας ακόμη τρόπος μετριασμού του εκπεμπόμενου CO<sub>2</sub> είναι η δέσμευση πριν την απελευθέρωσή του στην ατμόσφαιρα. Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό διακρίνονται σε τρεις κύριες κατηγορίες, οι οποίες είναι: α) δέσμευση πριν την καύση - pre-combustion, β) δέσμευση από τα παραγόμενα προϊόντα της καύσης - post-combustion και γ) διεξαγωγή της καύσης με καθαρό οξυγόνο αντί αέρα - oxyfuel combustion [3],[17]. Όπως είναι γνωστό, μέχρι πρότινος, η κυριότερη επιλογή για την αποθήκευση του δεσμευμένου CO<sub>2</sub> ήταν τα υπόγεια πετρώματα ή οι ωκεανοί, συμβάλλοντας αισθητά στην μείωση της υπερθέρμανσης. Ωστόσο, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η λύση αυτή ενέχει τον κίνδυνο διαρροής του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα, πράγμα που προσανατολίζει τις έρευνες στην δέσμευση και χρήση του CO<sub>2</sub> ως πρώτη ύλη για την παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας [17], [18].



Εικόνα 1.2: Εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου ανά τομέα [14], [15].

### 1.2.1 Τρέχουσες εφαρμογές του CO<sub>2</sub>

Το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ποικίλες εφαρμογές αυτούσιο, χωρίς να απαιτείται η μετατροπή του σε κάποια άλλη ένωση. Ωστόσο, αυτές οι χρήσεις δεν εξαλείφουν τις εκπομπές του αερίου αυτού από την ατμόσφαιρά παρά μόνο συμβάλλουν στον περιορισμό του [3]. Η πιο ευρέως διαδεδομένη εφαρμογή λαμβάνει χώρα στη βιομηχανία τροφίμων και ποτών για την επεξεργασία, την συντήρησή τους, καθώς και για την παραγωγή ανθρακούχων ποτών, αλλά και στη γεωργία όπου προάγει την φωτοσύνθεση των φυτών στα θερμοκήπια. Το CO<sub>2</sub> μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέσω πυρόσβεσης, αλλά και ως ψυκτικό μέσο αντικαθιστώντας τους υδροφθοράνθρακες (HFCs) των ψυκτικών συστημάτων.

### 1.2.2 Μετατροπή του CO<sub>2</sub> σε προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας

Οι επιστήμονες τις τελευταίες δεκαετίες έχουν μελετήσει πολλές μεθόδους για τη μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η δέσμευση του CO<sub>2</sub> είτε απευθείας από την ατμόσφαιρα είτε από τα απαέρια διάφορων βιομηχανικών διεργασιών. Ωστόσο, οι τεχνολογίες δέσμευσης και αποθήκευσης του άνθρακα (CCS) παρουσιάζουν κάποια τεχνικά και οικονομικά εμπόδια. Επιπλέον, τα ποσοστά διαρροής CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα είναι αβέβαια και σε συνδυασμό με τα όρια στη χωρητικότητα αποθήκευσης ανάλογα με την τοποθεσία καθιστούν τη συγκεκριμένη μέθοδο μια τεχνολογία περιορισμένης κλίμακας. Παρόλα αυτά, το ισχυρότερο επιχείρημα έναντι της τεχνολογίας CCS είναι η αντιμετώπιση του CO<sub>2</sub> ως «απόβλητο», συνεπώς προτείνεται η δέσμευση και αξιοποίησή του (CCU) [19].

Επιπλέον, σε σύγκριση με τις συμβατικές πετροχημικές πρώτες ύλες, το CO<sub>2</sub> έχει το πλεονέκτημα ότι αποτελεί ένα μη τοξικό, μη εύφλεκτο και φθινό «ανανεώσιμο» πόρο, που εκπέμπεται συνεχώς από διάφορες ανθρώπινες δραστηριότητες. Γι' αυτό το λόγο η μετατροπή του σε καύσιμα και χημικά, παρότι αποτελεί μία ενεργοβόρα διαδικασία λόγω της θερμοδυναμικής σταθερότητας του μορίου, δύναται σε συνδυασμό με την κλιμάκωση των τιμών των ορυκτών καυσίμων να αποτελέσει κινητήρια δύναμη για την τεχνολογία CCU [20], [21].

#### (α) Μονοξείδιο του άνθρακα

Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι ένα από τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub>. Το μεγαλύτερο μέρος του CO παράγεται από την αναμόρφωση φυσικού αερίου με ατμό. Άλλες μέθοδοι παρασκευής περιλαμβάνουν την ατελή καύση ανθρακούχων υλικών, την αφυδάτωση του μυρμηκικού οξέος με θειικό οξύ, την αναγωγή του διοξειδίου του

άνθρακα σε θερμό κοκ και με την αντίδραση άνθρακα και οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες [22]. Το CO έχει μία πληθώρα εφαρμογών ειδικά στη χημική βιομηχανία για την παραγωγή ανόργανων και οργανικών ενώσεων, καθώς και κάποιων ενδιάμεσων χημικών. Το CO σε συνδυασμό με αέρια (π.χ. H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>) παράγουν το αέριο σύνθεσης (syngas), δηλαδή ένα μίγμα αποτελούμενο από CO και H<sub>2</sub>. Η κύρια χρήση του αερίου σύνθεσης είναι ως πρώτη ύλη για παραγωγή άλλων καυσίμων, δηλαδή μεθανόλης, συνθετικό φυσικό αέριο και υγρά καύσιμα κ.α. Επίσης, χρησιμοποιείται και ως έχει για καύσιμο αεροστροβίλων, αέριο ανόδου των κυψελών καυσίμου στερεού οξειδίου. Συγχρόνως, χρησιμοποιείται και σαν αναγωγικό αέριο, αλλά και μικρή ποσότητα σε συσκευασίες τροφίμων για τη διατήρησή τους κατά τη διανομή τους [23].

### (β) Μυρμηκικό Οξύ

Το μυρμηκικό οξύ αποτελεί μία πολύτιμη χημική ουσία και συνήθως χρησιμοποιείται ως συντηρητικός αλλά και αντιβακτηριακός παράγοντας. Επιπλέον, λόγω της δυνατότητάς του να αποθηκεύει το υδρογόνο μέσω της αποσύνθεσής του στα συστατικά του CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub> χρησιμεύει και ως μέσο για τη αποθήκευση ενέργειας. Λόγω της υγρής μορφής του σε συνθήκες περιβάλλοντος έχει την ικανότητα να αποθηκεύεται και να μεταφέρεται πιο εύκολα από το μοριακό υδρογόνο. Οι παραδοσιακές μέθοδοι σύνθεσής του μέχρι πρότινος περιοριζόταν μέσω στην υδρόλυσης του μυρμηκικού μεθυλεστέρα και οξείδωση της βιομάζας [24]. Σε σύγκριση με αυτές τις μεθόδους, η άμεση υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα σε μυρμηκικό οξύ εξυπηρετεί δύο σημαντικούς σκοπούς, τη χρήση CO<sub>2</sub> και την αποθήκευση υδρογόνου σε υγρή μορφή, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω [25].

### (γ) Μεθανόλη και διμεθυλαιθέρας

Η μεθανόλη αποτελεί ένα από τα πέντε κορυφαία χημικά προϊόντα παγκοσμίως. Είναι μια πρωτογενής πρώτη ύλη για τη χημική βιομηχανία, που χρησιμοποιείται ως ενδιάμεσο για την παραγωγή ολεφινών (MTO), αλλά και για ποικίλες άλλες χημικές ουσίες, όπως η φορμαλδεΰδη, το οξικό οξύ κ.α. [26]. Τυπικές χρήσεις της μεθανόλης είναι σε προϊόντα οικιακής χρήσης, όπως χρώματα, βερνίκια, προϊόντα καθαρισμού. Επιπλέον, η μεθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας σε κυψέλες καυσίμου και έχει επίσης αποδειχθεί ότι είναι ένα εξαιρετικό καύσιμο για κινητήρες εσωτερικής καύσης [26], [27]. Η ίδια η μεθανόλη έχει χαμηλό αριθμό κετανίου, γεγονός που δεν καθιστά την ίδια πρακτικό καύσιμο σε κινητήρες ντίζελ, αλλά καθιστά το παράγωγο της, τον διμεθυλαιθέρα, DME. Ο DME αποτελεί ένα εναλλακτικό καύσιμο για κινητήρες ντίζελ, καθώς παρουσιάζει μειωμένες εκπομπές NO<sub>x</sub>, υδρογονανθράκων και μονοξειδίου του άνθρακα και η καύση του δεν παράγει

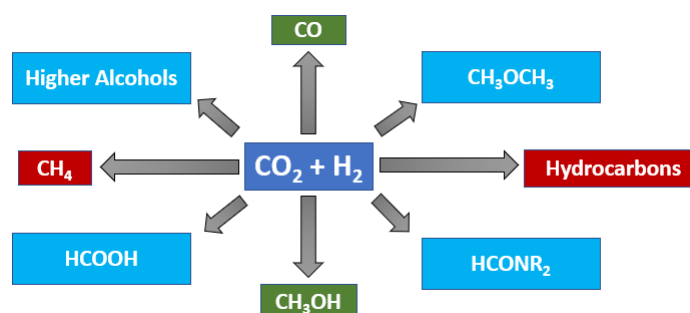
αιθάλη έναντι του συμβατικού ντίζελ. Επιπλέον, ο διμεθυλαιθέρας μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως ψυκτικό μέσο [28].

#### (δ) Υδρογονάνθρακες

Οι υδρογονάνθρακες συντίθεται από την υδρογόνωση του  $\text{CO}_2$  μέσω δύο ανταγωνιστικών οδών, την άμεση οδό όπου πραγματοποιείται σύνθεση του  $\text{CO}$  μέσω της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης ατμού (RWGS) και στη συνέχεια σχηματισμός υδρογονανθράκων χρησιμοποιώντας μια τροποποιημένη διαδικασία σύνθεσης Fischer–Tropsch (FTS). Και η έμμεση οδός με τη σύνθεση της  $\text{CH}_3\text{OH}$  και έπειτα μετασχηματισμός της σε υδρογονάνθρακες (ολεφίνες, βενζίνες, αρωματικά, αλκάνια κ.λπ.) σε διαφορετικά στάδια. Η σύνθεση των υδρογονανθράκων μέχρι πρότινος γινόταν από την πυρόλυση της νάφθας, οπότε και ήταν αναγκαία η παραγωγή των εν λόγω ενώσεων με πιο φιλικούς τρόπους προς το περιβάλλον.

#### (ε) Μεθάνιο

Ένα ακόμη χρήσιμο προϊόν είναι το μεθάνιο, το οποίο αποτελεί σημαντικό συστατικό του φυσικού αερίου. Το μεθάνιο, επίσης, χρησιμοποιείται και ως πηγή  $\text{H}_2$  αλλά και άνθρακα για τη σύνθεση πολλών ενώσεων. Επίσης, έχει διερευνηθεί και η παραγωγή υδρογόνου από το συγκεκριμένο μόριο, μέσω της αντίδρασης μεθανίου με ατμό παρουσία καταλύτη. Έπειτα, το ίδιο χρησιμοποιείται για την κάλυψη αναγκών στη βιομηχανία και τη σύνθεση οργανικών ενώσεων, όπως το χλωροφθόρμιο, ο τετραχλωράνθρακας κ.α [29]. Το μεγαλύτερο μέρος του φυσικού αερίου για χρήσεις στη βιομηχανία μέχρι πρότινος προέρχονταν από τα ορυκτά καύσιμα. Πρόσφατα, η απαγκίστρωση από αυτά έχει στρέψει το ενδιαφέρον στην παραγωγή μεθανίου με βιολογικές ή καταλυτικές μεθόδους από  $\text{CO}_2$  [30]. Επιπροσθέτως, το μεθάνιο μπορεί να μετασχηματιστεί σε συνθετικό φυσικό αέριο (SNG) ή υγρό φυσικό αέριο (LNG).



Εικόνα 1.3: Μετατροπή του  $\text{CO}_2$  σε χημικά και καύσιμα μέσω υδρογόνωσης [31]

### 1.2.3 Υδρογόνωση του CO<sub>2</sub>

Το διοξείδιο του άνθρακα χαρακτηρίζεται από υψηλή θερμοδυναμική σταθερότητα ( $\Delta H_f = -394$  kJ/mol) [32], γεγονός που συνεπάγεται την αναγκαιότητα ύπαρξης μορίων υψηλής ενέργειας ή ηλεκτροκαταλυτικών διεργασιών για τη μετατροπή του σε προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας, όπως χημικά και καύσιμα (Εικόνα 1.5) [33]. Η πιο κοινή μέθοδος χημικής μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα είναι η αναγωγή του με υδρογόνο, το οποίο συνιστά ένα μόριο με υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο [19].

Η υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα εκτός από την παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, συμβάλλει και στη μείωση των αποθεμάτων του διοξειδίου του άνθρακα από την ατμόσφαιρα. Παρόλα αυτά, για να είναι οικονομικά και περιβαλλοντικά ευνοϊκή η μείωση των αποθεμάτων διοξειδίου του άνθρακα δεν θα πρέπει να εκλύονται εκ νέου ποσότητες αυτού από τις επιμέρους διεργασίες που απαιτούνται. Γι'αυτό, λοιπόν, κρίνεται επιτακτική η χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (αιολική, ηλιακή, παλιρροιακή κ.α.) για την πραγματοποίηση της υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα σε μια βιομηχανία.

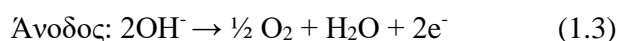
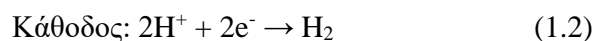
Η διεργασία της υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub> αποτελεί μέσο μετατροπής και αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας σε ένα φορέα ενέργειας ή προϊόν, μέσω της τεχνολογίας Power-to-X (PtX). Αυτό συμβαίνει, συνήθως, όταν δεν υπάρχει δυνατότητα συνεχούς παροχής ενέργειας στο δίκτυο, οπότε η αποθήκευση είναι υψίστης σημασίας. Δεδομένης, όμως, της δυσκολίας αποθήκευσης της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται είναι πιο ωφέλιμο να μετατραπεί σε ένα καύσιμο που θα αποθηκευτεί και θα χρησιμοποιείται οποιαδήποτε στιγμή. Η διαδικασία Power-to-X χρησιμοποιεί την ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές για την ηλεκτρόλυση του νερού και την παραγωγή H<sub>2</sub> και στη συνέχεια την παραγωγή καυσίμου, όπως μεθάνιο, μεθανόλη, διμεθυλαιθέρας κ.α.. Το υδρογόνο που παράγεται, όπως περιγράφηκε προηγουμένως, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και απευθείας ως καύσιμο (Power-to-Hydrogen ή PtH<sub>2</sub>), ωστόσο εμφανίζει πολλούς περιορισμούς ως προς την αποθήκευση και μεταφορά του. Η πιο ευρέως γνωστή εφαρμογή είναι το Powet-to-Gas (PtG ή P2G) προς παραγωγή φυσικού αερίου [34].

## 1.3 Αναγκαιότητα του «πράσινου» υδρογόνου

Το υδρογόνο είναι ο πιο αποτελεσματικός ενεργειακός φορέας που χρησιμοποιείται μέχρι στιγμής κυρίως για μη ενεργειακούς σκοπούς σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές (>95% της παγκόσμιας παραγωγής υδρογόνου) [35], [36]. Η παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλο βαθμό

βασίζεται στα ορυκτά καύσιμα με ατμοαναμόρφωση του μεθανίου, μερική οξείδωση μεθανίου και αεριοποίηση άνθρακα, ωστόσο τα τελευταία χρόνια η χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας οδηγούν σε αύξηση της μαζικής παραγωγής [44]. Επιπροσθέτως, μερικές εναλλακτικές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου είναι η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (Dry Methane Reforming - DMR) για παραγωγή αερίου σύνθεσης (μίγμα H<sub>2</sub> και CO) με χρήση πλέον του CO<sub>2</sub> ως αντιδρών. Τέλος, το υδρογόνο μπορεί να προκύψει από τη βιομάζα, είτε απευθείας μέσω αεριοποίησης ή πυρόλυσης της βιομάζας είτε μέσω ατμοαναμόρφωσης παραγώγων της βιομάζας, όπως είναι η γλυκερόλη και το βιοέλαιο προερχόμενο από πυρόλυση. Παρόλα αυτά, η αναγκαιότητα μείωσης του ανθρακικού αποτυπώματος και η ανεξαρτητοποίηση από τα ορυκτά καύσιμα έθεσαν τα θεμέλια για την εδραίωση της παραγωγής «πράσινου» υδρογόνου. Πιο αναλυτικά, το «πράσινο» υδρογόνο παράγεται με χρήση ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές (αιολική, ηλιακή, υδροηλεκτρική) και διασπάται στα συστατικά του υδρογόνου και οξυγόνου. Οι πιο κοινές μέθοδοι ηλεκτρόλυσης του νερού είναι η ηλεκτρόλυση πολυμερικής μεμβράνης (PEM electrolyzers), η αλκαλική ηλεκτρόλυση (AE) και η ηλεκτρόλυση στερεών οξειδίων (Solid oxide electrolysis cells, SOEC) [35]. Είναι κοινώς αποδεκτό, ότι η αλκαλική ηλεκτρόλυση προτιμάται έναντι της ηλεκτρόλυσης πολυμερικής μεμβράνης και της ηλεκτρόλυσης στερεών οξειδίων, καθώς παρουσιάζει αυξημένη απόδοση και χαμηλότερο κόστος δεδομένου των μεγάλων απαιτήσεων ρεύματος για την επίτευξη της διάσπασης του νερού [37]. Αναλυτικότερα, η αλκαλική ηλεκτρόλυση συμβαίνει σε θερμοκρασίες μεταξύ 30–80 °C με ηλεκτρολύτη υδατικό διάλυμα (KOH/NaOH) και συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη είναι ~20 % έως 30 % [38]–[40]. Μία τυπική συσκευή αλκαλικής ηλεκτρόλυσης διαχωρίζει το νερό στα επιμέρους συστατικά του εφαρμόζοντας συνεχές ρεύμα τάσης 1.3 Volt μέσω δύο ηλεκτροδίων που είναι βυθισμένα στο αλκαλικό διάλυμα. Κατά την διάρκεια πραγματοποίησης της ηλεκτρόλυσης τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα υδροξειδίου μετακινούνται προς την θετικά φορτισμένη, άνοδο, ενώ τα θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου κινούνται προς την αρνητικά φορτισμένη, κάθοδο [41], [42].

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα φαίνονται παρακάτω:



Η συνολική χημική αντίδραση της ηλεκτρόλυσης του νερού μπορεί να γραφτεί ως:

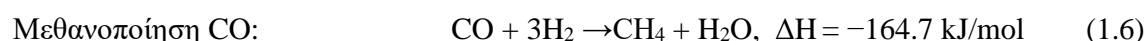
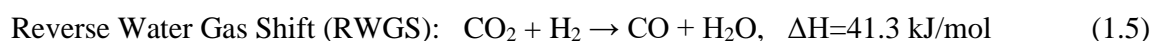


Τόσο το υδρογόνο όσο και το οξυγόνο που παράγονται από την ηλεκτρόλυση του νερού είναι υψηλής καθαρότητας (99.999%). Το οξυγόνο που προκύπτει μπορεί να αποθηκευτεί και να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές, όπως για ιατρική χρήση, για βιομηχανικές εφαρμογές ή και για τον αερισμό των λυμάτων στη διαδικασία ενεργού ιλύος [43].

Όσον αφορά το υδρογόνο, η αποθήκευσή του αποτελεί μία περίπλοκη υπόθεση που έχει αποτελέσει αντίκειμενο εκτεταμένης έρευνας. Έχουν δημοσιευτεί μελέτες που αναφέρουν την αποθήκευσή του και έκτοτε τη χρήση ως υγροποιημένο υδρογόνο σε εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες ή και υπό πίεση μεγαλύτερη από 700 bar κάτι το οποίο περιορίζεται από τις μηχανικές ιδιότητες του δοχείου που πρόκειται να τοποθετηθεί. Πρόσφατα έχουν ερευνηθεί και κάποιοι εναλλακτικοί τρόποι αποθήκευσης που αφορούν την χρήση στερεών ροφητικών, όπως τα μεταλλικά υδρίδια ή και τα μεταλλοοργανικά πλέγματα [44]. Ωστόσο, το πρόβλημα της αποθήκευσης του υδρογόνου θα μπορούσε εύκολα να επιλυθεί μέσω της μετατροπής του σε κάποιον άλλο ενεργειακό φορέα, όπως για παράδειγμα το μεθάνιο.

## 1.4 Υδρογόνωση του CO<sub>2</sub> σε CO

Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) είναι ένα άοσμο, άχρωμο αέριο, το οποίο σχηματίζεται από την ατελή καύση υδρογονανθράκων. Η έκθεση στο αέριο αυτό προκαλεί δηλητηρίαση ή ακόμη και θάνατο λόγω ασφυξίας, καθώς τα μόρια του CO δεσμεύονται από την αιμοσφαιρίνη εμποδίζοντας τον οργανισμό να προσλάβει οξυγόνο [45]. Όσον αφορά την αντίδραση μετατροπής του CO<sub>2</sub> σε CO αποτελεί μία από τις σημαντικότερες διεργασίες στην κατεύθυνση της αξιοποίησης του CO<sub>2</sub>. Όπως είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία, η μετατροπή αυτή πραγματοποιείται μέσω της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης ατμού (Reverse Water Gas Shift – RWGS), η οποία παράγει το αέριο σύνθεσης (syngas) [46]. Το αέριο σύνθεσης αποτελείται από CO και H<sub>2</sub> και χρησιμοποιείται ευρέως στη χημική βιομηχανία, για τη σύνθεση μεθανόλης, αλλά και ως ενδιάμεσο της σύνθεσης Fischer – Tropsch για παραγωγή ελαφρών ολεφινών. Η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης υδρατμού (RWGS) και η αντίδραση μεθανοποίησης του CO φαίνεται παρακάτω:



Η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης ατμού είναι μία ενδόθερμη αντίδραση, η οποία ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η αύξηση της θερμοκρασίας, μετατοπίζει την χημική ισορροπία προς τα δεξιά και συνεπώς ευνοεί την μετατροπή του CO<sub>2</sub> (Εξίσωση 1.2). Σε αυτό συμβάλλει και η τιμή του λόγου H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Η



αντίδραση RWGS συνοδεύεται από την αντίδραση μεθανοποίησης του CO (Εξίσωση 1.5), η οποία εξαρτάται από την πίεση και ευνοείται από την ελάττωση της θερμοκρασίας. Συνεπώς, πρόκειται για μία εξώθερμη αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε παρόμοιες συνθήκες με την μεθανοποίηση του CO<sub>2</sub> (Εξίσωση 1.6).

## 1.5 Υδρογόνωση CO<sub>2</sub> προς παραγωγή μεθανίου

Η αντίδραση μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub> ή αλλιώς αντίδραση Sabatier, ανακαλύφθηκε στις αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα από τον Paul Sabatier και τον Jean Baptiste Senderens. Πρόκειται για μια εξώθερμη καταλυτική αντίδραση και τυπικά πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη [47]:



Έχουν προταθεί δύο μηχανισμοί για την αντίδραση μεθανοποίησης. Αρχικά, ο πρώτος μηχανισμός περιλαμβάνει την απευθείας μετατροπή του CO<sub>2</sub> σε CH<sub>4</sub>. Έπειτα, προτάθηκε κι ένας δεύτερος μηχανισμός δύο σταδίων για αυτήν την αντίδραση. Στο πρώτο βήμα, το CO<sub>2</sub> και το H<sub>2</sub> μετατρέπονται σε CO και H<sub>2</sub>O μέσω της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης ατμού (RWGS) και ακολουθεί η αντίδραση, όπου σχηματίζεται το CH<sub>4</sub> από CO και H<sub>2</sub> (syngas) [48] (Εξίσωση 1.6). Εκτός από το CH<sub>4</sub> και το H<sub>2</sub>O, στα προϊόντα μπορούν να ανιχνευτούν επίσης υψηλότεροι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, όπως το αιθάνιο.

Σήμερα, η αντίδραση αυτή έχει μια σειρά εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένου του καθαρισμού του ρεύματος αερίου από εναπομείναν CO, ώστε να αποφευχθεί η απενεργοποίηση του καταλύτη σύνθεσης αμμωνίας και την παραγωγή αερίου σύνθεσης (CO και H<sub>2</sub>). Τα τελευταία χρόνια πολλοί ερευνητές έχουν επικεντρώσει το ενδιαφέρον τους στην αντίδραση μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub>, η οποία αρχικά αντιμετωπίστηκε ως μια τεχνολογία καθαρισμού του αερίου, όπως στην περίπτωση σύνθεσης της αμμωνίας που προαναφέρθηκε ενώ στη συνέχεια αποτέλεσε μία σημαντική διαδικασία χημικής σύνθεσης. Ωστόσο, ο σημαντικότερος λόγος για τον οποίο η αντίδραση μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub> προσέλκυσε το ενδιαφέρον είναι η ανάγκη για αποθήκευση περίσσειας ηλεκτρικής ενέργειας που προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές, αιολική/ηλιακή. Η διεργασία μετατροπής της πλεονάζουσας ενέργειας σε μεθάνιο (τεχνολογία Power-to-Gas) χρησιμοποιεί πράσινο υδρογόνο καθώς και τις δεσμευμένες εκπομπές CO<sub>2</sub> και παράγει μεθάνιο, το οποίο, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, αποτελεί το συνθετικό φυσικό αέριο (SNG) που μπορεί να αναβαθμιστεί κατάλληλα και να διατεθεί στο ήδη υπάρχον δίκτυο φυσικού αερίου [49]. Επιπροσθέτως, έχουν μελετηθεί οι εφαρμογές της αντίδρασης αυτής στον επανδρωμένο διαστημικό

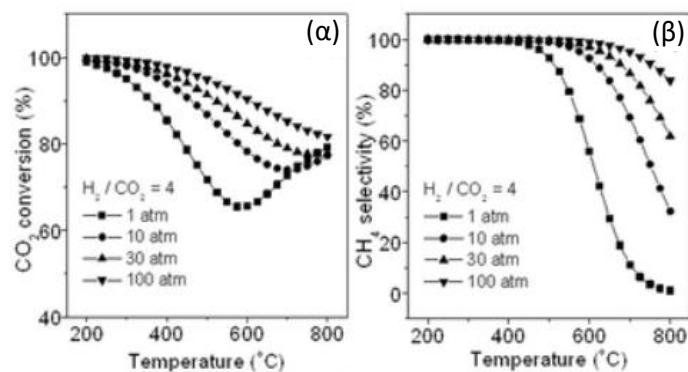
αποικισμό στον Άρη από τη NASA [50]–[52]. Η μεταφορά υδρογόνου στο εδάφος του Άρη θα καταστήσει δυνατή τη μετατροπή της ατμόσφαιρας του διοξειδίου του άνθρακα στον Άρη σε μεθάνιο και νερό για καύσιμα και συστήματα υποστήριξης της ζωής των αστροναυτών [50].

## 1.6 Θερμοδυναμική ανάλυση υδρογόνωσης CO<sub>2</sub>

Η αντίδραση μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub> (και του CO) προς παραγωγή μεθανίου ή αλλιώς αντίδραση Sabatier αποτελεί μία ισχυρά εξώθερμη καταλυτική αντίδραση, η οποία ευνοείται θερμοδυναμικά ( $\Delta G_{298K} = -130,8 \text{ kJ/mol}$ ), σε υψηλές πιέσεις και χαμηλές θερμοκρασίες [53].

Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η αντίδραση αυτή ευνοείται σε θερμοκρασίες 200 – 450 °C και η απόδοση για 1 bar είναι μεταξύ 78-97%, καθώς σε μεγαλύτερη θερμοκρασία ευνοείται θερμοδυναμικά η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης ατμού (RWGS), η οποία είναι ενδόθερμη, με αποτέλεσμα την παραγωγή του ανεπιθύμητου παραπροϊόντος CO και τη μείωση της εκλεκτικότητας του CH<sub>4</sub> αφού οι ποσότητες CO και H<sub>2</sub> δεν αντιδρούν και συσσωρεύονται δρώντας εις βάρος του παραγόμενου CH<sub>4</sub>. Γενικότερα, για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 550 °C κυριαρχεί η RWGS. Η μεθανοποίηση του CO<sub>2</sub> περιλαμβάνει μία σειρά αντιδράσεων κατά τις οποίες αρχικά πραγματοποιείται η μεθανοποίηση του CO και στη συνέχεια παράγεται το μεθάνιο μέσω της RWGS. Όσον αφορά την πίεση, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η αύξησή της μετατοπίζει την ισορροπία προς τα προϊόντα, λόγω της στοιχειομετρίας της αντίδρασης μεθανοποίησης (Εξίσωση 1.7) [54]–[56].

Επίσης, αξίζει να αναφερθεί και η επίδραση της αναλογίας των αντιδρώντων, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, στην μετατροπή και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub>. Από διάφορες μελέτες που έχουν δημοσιευτεί η υψηλή αναλογία H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> οδηγεί σε αύξηση της μετατροπής και της εκλεκτικότητας ως προς το επιθυμητό προϊόν, με την προϋπόθεση ότι ο λόγος H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> δεν είναι μικρότερος του στοιχειομετρικού (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4), γεγονός που αποτρέπει και την εναπόθεση άνθρακα [57].



Σχήμα 1.1: Επίδραση θερμοκρασίας και πίεσης για την μεθανοποίηση του CO<sub>2</sub> (α) στην μετατροπή CO<sub>2</sub> και (β) στην εκλεκτικότητα CH<sub>4</sub> [57].

## 1.7 Τρέχουσες εφαρμογές μεθανοποίησης

Η συνεχώς αυξανόμενη επιθυμία ορισμένων χωρών να απεξαρτηθούν από το εισαγόμενο φυσικό αέριο σε συνδυασμό με τις ολοένα και αυξανόμενες τιμές του έχουν στρέψει το ενδιαφέρον σε άλλες τεχνολογίες. Μια αναπτυσσόμενη τεχνολογία είναι το «Power-to-X», όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η οποία κάνει χρήση της ηλιακής ενέργειας, του ανέμου, του νερού με σκοπό την παραγωγή ανανεώσιμων καυσίμων σε ποσότητες ίδιες με τα ορυκτά καύσιμα.

Πιο συγκεκριμένα, υπό το πρίσμα των όσων έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα οι κυριότερες και πιο δημοφιλείς τεχνολογίες που έχουν αναπτυχθεί είναι οι Power-to-Hydrogen (PtH, P2H) και Power-to-Methane (PtM, P2M). Το Power-to-Hydrogen περιγράφει την συμβατική ηλεκτρόλυση νερού προς παραγωγή καθαρού υδρογόνου. Το Power-to-Methane περιγράφει την προαναφερθείσα διαδρομή του Power-to-Gas, όπου αρχικά πραγματοποιείται η παραγωγή μεθανίου μέσω της δέσμευσης του CO<sub>2</sub>, σε συνδυασμό με το «πράσινο» υδρογόνο που προέρχεται από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, συνεισφέροντας με αυτόν τον τρόπο στην ελάττωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Επίσης, η παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου, ως υποκατάστατο του φυσικού αερίου δύναται να γεφυρώσει το ενεργειακό χάσμα που τείνει να δημιουργηθεί από την εξάντληση των αποθεμάτων του τις επόμενες δεκαετίες.

Για τη μέγιστη αξιοποίηση μίας μονάδας Power-to-Gas αξίζει να τονιστεί πώς το αέριο που παράγεται σε συνδυασμό με τη θερμότητα που εκλύεται κατά την πραγματοποίηση της ισχυρά εξώθερμης αντίδρασης μεθανοποίησης θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την βελτίωση της απόδοσης της μονάδας. Πιο αναλυτικά, το αέριο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών της μονάδας σε συνδυασμό με την κάλυψη της υπολειπόμενης ενέργειας από το δίκτυο, αλλά και ως τροφοδοσία για τη

διαδικασία ηλεκτρόλυσης SOEC για την παραγωγή  $H_2$  [58], [59]. Η πλεονάζουσα θερμική ενέργεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί με διάφορους τρόπους στη βελτίωση της απόδοσης του εφαρμοσμένου συστήματος, όπως η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω ατμοστρόβιλου, τηλεθέρμανση κ.λπ.[60].

Προς το παρόν, η τεχνολογία αυτή, βρίσκει εφαρμογή σε ορισμένα πιλοτικά, αλλά και βιομηχανικής κλίμακας εργοστάσια στην Γερμανία, η οποία πρωτοπορεί στην παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου [61]. Ενδεικτικά μερικές εφαρμογές πιλοτικής κλίμακας είναι η βιομηχανική μονάδα της ETOGAS [62], στην πόλη Wertle, στη Γερμανία. Ένα ακόμη σημαντικό έργο έχει υλοποιηθεί από το Ινστιτούτο Karlsruhe (KIT) στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού Προγράμματος HELMETH (Integrated High Temperature Electrolysis and Methanation for Effective Power to Gas Conversion) [63], το οποίο θέτει ως στόχο την επίτευξη μίας τεχνολογίας Power-to-Gas (P2G) υψηλής απόδοσης ως αποθήκευση χημικών και με χρήση της ηλεκτρόλυσης υψηλής θερμοκρασίας (τεχνολογία SOEC) μέσω της μεθανοποίησης. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί και η περίπτωση της Electrochaeta, η οποία χρησιμοποιεί έναν βιοκαταλύτη για τη μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές και του διοξειδίου του άνθρακα σε ανανεώσιμο αέριο, το οποίο μπορεί να είτε διατεθεί κατόπιν αναβάθμισης στο υπάρχον δίκτυο φυσικού αερίου ή να χρησιμοποιηθεί απευθείας [64].

## 1.8 Σκοπός της μελέτης

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως στόχο την μελέτη της επίδρασης της προώθησης του φορέα με  $ZnO$  στην εκλεκτικότητα ως προς  $CH_4$  κατά την αντίδραση μεθανοποίησης του  $CO_2$ . Για το σκοπό αυτό, αρχικά, παρασκευάστηκε ο φορέας, νανοράβδοι  $CeO_2$  και έπειτα έλαβε χώρα η προώθηση με  $ZnO$ , μέσω της τροποποιημένης υδροθερμικής μεθόδου. Έπειτα, προστέθηκε η ενεργός φάση του καταλυτικού συστήματος, το  $Ni$ , με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας, έδειξαν μία ανασταλτική επίδραση της προώθησης στην μετατροπή του  $CO_2$ , ενώ συγχρόνως παρατηρήθηκε αύξηση της εκλεκτικότητας προς  $CO$  ακόμη και σε θερμοκρασίες μικρότερες από  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Στη συνέχεια διεξήχθησαν πειράματα φυσικοχημικού χαρακτηρισμού και έλεγχος των οξειδοαναγωγικών και βασικών ιδιοτήτων των υλικών. Από τους προαναφερθέντες ελέγχους παρατηρήθηκε μείωση της επιφάνειας BET και της αναγωγικής ικανότητας μέσω μετατόπισης των καμπυλών σε υψηλότερες θερμοκρασίες καθώς και μείωση της επιφανειακής βασικότητας των δειγμάτων που προωθήθηκαν με  $ZnO$ .

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>: Θεωρητικό Μέρος

### 2.1 Ετερογενής Κατάλυση

Με τον όρο κατάλυση εννοούμε τη δράση, τη μελέτη και τη χρήση των καταλυτών και γενικότερα των καταλυτικών διεργασιών. Πρόκειται για το φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένες ουσίες που ονομάζονται καταλύτες επηρεάζουν τον ρυθμό της αντίδρασης, παραμένοντας όμως στο τέλος, αναλλοίωτες και χωρίς να μεταβάλλουν την ισορροπία της χημικής αντίδρασης. Πιο αναλυτικά, κατά την πραγματοποίηση μίας αντίδρασης σπάνε οι δεσμοί μεταξύ των αντιδρώντων προς δημιουργία των προϊόντων, διαδικασία η οποία απαιτεί ενέργεια. Η ελάχιστη ενέργεια αυτή, που χρειάζεται για να ξεκινήσει να πραγματοποιείται η αντίδραση ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης ( $E_a$ ). Η ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα ενεργειακό φράγμα, το οποίο πρέπει να ξεπεραστεί κατά τη μεταφορά ενέργειας (από τη κινητική στη δυναμική ενέργεια) μεταξύ των αντιδρώντων μορίων ώστε να ξεκινήσει η διαδικασία της αντίδρασης [65], [66].

Η έννοια του καταλύτη είναι συνυφασμένη με την επιτάχυνση της αντίδρασης, παρόλα αυτά για περισσότερη ακρίβεια, ο όρος αυτός, αφορά την επιτάχυνση ή επιβράδυνση του σχηματισμού του παραγόμενου χημικού είδους. Οι καταλύτες συνήθως μεταβάλλουν τον ρυθμό της αντίδρασης, ενισχύοντας ένα διαφορετικό «μηχανισμό» αντίδρασης σε σχέση με την αντίδραση απουσία καταλύτη [67].

Υπάρχουν διάφορες θεωρίες που ερμηνεύουν τη δράση των καταλυτών, όπως η θεωρία των ενδιάμεσων προϊόντων και η θεωρία της προσρόφησης. Κατά την θεωρία των ενδιάμεσων προϊόντων στο πρώτο στάδιο δημιουργείται ένα ενδιάμεσο προϊόν από την αλληλεπίδραση του ενός αντιδρώντος με τον καταλύτη. Έπειτα, στο δεύτερο στάδιο το ενδιάμεσο προϊόν αντιδρά με το δεύτερο αντιδρών προς παραγωγή προϊόντων και ταυτόχρονα ο καταλύτης που έχει καταναλωθεί στο πρώτο στάδιο για να σχηματίσει το ενδιάμεσο προϊόν, αναγεννάται στο δεύτερο. Κατά την θεωρία της προσρόφησης τα αντιδρώντα (υγρά ή αέρια) προσροφώνται στην επιφάνεια του καταλύτη, οι δεσμοί εξασθενούν ή ακόμη και διασπώνται και δημιουργούνται νέοι δεσμοί με τα ενεργά κέντρα του καταλύτη [66].

Διακρίνονται δύο είδη κατάλυσης, η ομογενής και η ετερογενής κατάλυση. Η ομογενής κατάλυση αφορά διεργασίες στις οποίες ο καταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με τα αντιδρώντα της αντίδρασης, μέσα σε διαλύματα. Η ετερογενής κατάλυση περιλαμβάνει περισσότερες από μία φάσεις. Συνήθως, ο καταλύτης είναι κάποιο στερεό και τα αντιδρώντα

και προϊόντα είναι σε υγρή ή σε αέρια φάση. Κατά την ομογενή κατάλυση οι συνθήκες πραγματοποίησης της αντίδρασης είναι ηπιότερες σε σύγκριση με την ετερογενή και επιπλέον χρειάζεται διαχωρισμός του μίγματος που περιλαμβάνει το προϊόν και τον καταλύτη. Από την άλλη πλευρά, στην ετερογενή κατάλυση δεν χρειάζεται ο προαναφερθείς διαχωρισμός, όμως απαιτούνται μεγάλες ποσότητες καταλύτη ή και καταλύτες με μεγάλη ειδική επιφάνεια δεδομένου ότι η κατάλυση πραγματοποιείται στα ενεργά κέντρα. Επιπλέον, η ετερογενής κατάλυση παρουσιάζει μεγάλο πρακτικό ενδιαφέρον καθώς συνιστά τον πιο απλό τρόπο εξοικονόμησης ενέργειας κατά την παραγωγή πολλών χημικών προϊόντων [67].

## 2.2 Χαρακτηριστικά καταλύτη

### 2.2.1 Ρόφηση

Ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό των καταλυτών είναι η ρόφηση, η συγκράτηση δηλαδή τουλάχιστον ενός από τα αντιδρώντα του μίγματος πάνω στην επιφάνεια του υλικού, σε συγκεκριμένα σημεία που ονομάζονται ενεργά κέντρα. Έπειτα, στα ενεργά κέντρα σχηματίζονται ισχυροί δεσμοί μεταξύ των ατόμων του καταλύτη και των αντιδρώντων μορίων, με αποτέλεσμα τη διάσπαση αυτών των μορίων μέσω μίας σειράς ενδιάμεσων αντιδράσεων πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη και εν τέλει τον σχηματισμό των επιθυμητών προϊόντων. Μόλις ολοκληρωθεί η διαδικασία παραγωγής του προϊόντος, τα ενεργά κέντρα απελευθερώνονται και ξεκινά εκ νέου η διαδικασία [65], [66].

### 2.2.2 Η ενεργότητα και η εκλεκτικότητα του καταλύτη

Η ενεργότητα και η εκλεκτικότητα αποτελούν δύο ακόμη σημαντικά χαρακτηριστικά των καταλυτών. Η καταλυτική ενεργότητα εκφράζει το κατά πόσο μπορεί ένας καταλύτης να επηρεάσει τον ρυθμό της αντίδρασης, δηλαδή την ταχύτητα σχηματισμού των προϊόντων ανά μονάδα μάζας του χρησιμοποιούμενου καταλύτη και ανά μονάδα χρόνου [ $\text{mol/g}\cdot\text{sec}$ ] ή σε μόρια παραγόμενου προϊόντος ανά ενεργό κέντρο του καταλύτη [ $\text{μόρια/ενεργό κέντρο}\cdot\text{sec}$ ]. Αντιστοίχως, η εκλεκτικότητα εκφράζει την ικανότητα ενός καταλύτη να ευνοεί τον σχηματισμό ενός προϊόντος σε περίπτωση πολλαπλών παράλληλων αντιδράσεων. Επίσης, είναι σημαντικό να αναφερθεί πώς τόσο η ενεργότητα, όσο και η εκλεκτικότητα του καταλύτη εξαρτώνται από την ενεργό φάση, τον φορέα, τον προωθητή που χρησιμοποιείται και τον τρόπο σύνθεσης του καταλύτη [66], [68], [69].

Συνεπώς, στην ετερογενή κατάλυση η εκλεκτικότητα διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο, καθώς υπάρχουν αντιδράσεις που δίνουν περισσότερα από ένα προϊόντα και έπειτα πρέπει να

διαχωριστούν. Κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub> κρίνεται απαραίτητη η χρήση ενός καταλύτη που θα ευνοεί τον σχηματισμό μεθανίου, καταστέλλοντας την παραγωγή ανεπιθύμητων παραπροϊόντων, όπως το CO ή η μεθανόλη. Σύμφωνα με τους Sabatier και Senderens, το νικέλιο κρίνεται ως ένας ικανός καταλύτης για την αντίδραση μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub> λόγω της υψηλής ενεργότητας και εκλεκτικότητας ως προς μεθάνιο αλλά και του χαμηλού οικονομικού κόστους. Στη συνέχεια, οι ίδιοι επέκτειναν την μελέτη τους στα μέταλλα μετάπτωσης και στα ευγενή μέταλλα [70]. Οι έρευνες έδειξαν ότι το κοβάλτιο συνέβαλε στην προώθηση του καταλυτικού συστήματος, αλλά ότι ο χαλκός, ο σίδηρος, η πλατίνα και το παλλάδιο δεν σχημάτισαν ενεργούς καταλύτες [71].

Επιπροσθέτως, οι Fischer, Tropsch και Dilthey αφού πραγματοποίησαν τις κατάλληλες μελέτες στα προαναφερθέντα μέταλλα σε συνθήκες μεθανοποίησης, γνωστοποίησαν την εξής φθίνουσα σειρά ενεργότητας και εκλεκτικότητας:

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

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

Αργότερα, οι Mills και Steffgen [71] συντόμευσαν τις παραπάνω σειρές με κριτήριο τη σημασία των μετάλλων για τη αντίδραση μεθανοποίησης ως εξής:

Ενεργότητα: Ru > Fe > Ni > Co > Mo

Εκλεκτικότητα: Ni > Co > Fe > Ru

Τα ευγενή μέταλλα της VIII ομάδας του Περιοδικού Πίνακα, έχουν διερευνηθεί περισσότερο για την αντίδραση μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub>. Το Ru και το Rh, σύμφωνα με τα όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως είναι τα πιο δραστικά για την αντίδραση μεθανοποίησης, καθώς εμφανίζουν υψηλή ενεργότητα αλλά και είναι ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες. Η καταλυτική τους δράση και η εκλεκτικότητα, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη διασπορά της μεταλλικής φάσης, τον τύπο του υποστρώματος, αλλά και την προσθήκη προωθητών [71]. Το Pt και Pd παρά την υψηλή εκλεκτικότητα που εμφανίζουν ευνοούν την παραγωγή ανεπιθύμητων προϊόντων. Παρόλα αυτά τα πλεονεκτήματα, το υψηλό τους κόστος σε συνδυασμό με την εξάντληση των αποθεμάτων τους δρουν ανασταλτικά για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, σε σύγκριση με το Ni και το Co [72]–[76].

### 2.2.3 Ο χρόνος ζωής

Ένα ακόμη εξίσου σημαντικό χαρακτηριστικό των καταλυτών αποτελεί ο χρόνος ζωής τους, ο οποίος αφορά το διάστημα κατά το οποίο η εκλεκτικότητα και η ενεργότητα παραμένουν

σταθερές. Η διατήρηση μιας σταθερής απόδοσης διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο, καθώς σε αντίθετη περίπτωση η μείωσή της θα οδηγούσε σε απενεργοποίηση μέσω δηλητηρίασης του καταλύτη. Πιο αναλυτικά, η δηλητηρίαση του καταλύτη πραγματοποιείται μέσω προσρόφησης στην επιφάνεια του καταλύτη ουσιών που εμποδίζουν τη ρόφηση των αντιδρώντων και εμποδίζουν συνεπώς την παραγωγή επιθυμητών προϊόντων. Παρόλα αυτά η απενεργοποίηση των καταλυτών δεν είναι μόνιμη, μπορεί να αναστραφεί μέσω αναγέννησης κατά την παραγωγή ενδιάμεσων ειδών ή και μέσω της απομάκρυνσης των προσμίξεων του καταλύτη [66].

#### 2.2.4 Σημασία της μορφολογίας του καταλύτη

Όπως είναι γνωστό από τις αρχές της ετερογενούς κατάλυσης, η αντίδραση λαμβάνει χώρα πάνω στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη και συγκεκριμένα στα ενεργά κέντρα του. Συνεπώς, η μορφολογία του διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην επίτευξη της επιθυμητής συμπεριφοράς του. Γι' αυτό το λόγο η χρήση ενός πορώδους υλικού ως φορέα, θα μεγιστοποιήσει την επιφάνεια επαφής. Πιο αναλυτικά, στους σύνθετους καταλύτες, όπως αυτούς που θα μελετηθούν στην παρούσα διπλωματική για την μεθανοποίηση του CO<sub>2</sub>, η ενεργός φάση, η οποία συνήθως αποτελείται από ένα ή και περισσότερα μέταλλα, διασπείρεται πάνω στον φορέα, ο οποίος συνήθως συνίσταται από κάποιο οξείδιο (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> κ.α.) με σκοπό την αύξηση της ειδικής επιφάνειας. Η αύξηση της επιφάνειας κρίνεται σημαντική, ειδικά όταν η ενεργός φάση αποτελείται από ευγενή μέταλλα, λόγω του υψηλού κόστους. Η μεγάλη επιφάνεια του φορέα είναι αλληλένδετα συνδεδεμένη με την μεγάλη διασπορά της ενεργούς φάσης σε αυτόν, συνεπώς η μεγάλη επιφάνεια συνεπάγεται υψηλή ενεργότητα και ελαχιστοποίηση του κόστους διεργασίας. Ακόμη, αξίζει να αναφερθεί το γεγονός ότι μερικοί φορείς μπορούν να αντιδράσουν με το μέταλλο της ενεργούς φάσης με αποτέλεσμα να επηρεάσουν τις ιδιότητες της επιφάνειας αυτής [73], [74], [77].

Σε πολλές μελέτες έχουν ερευνηθεί οι νανοκαταλύτες, οι οποίοι λόγω της μορφολογίας τους προσφέρουν βελτίωση της εκλεκτικότητας του καταλύτη. Οι νανοπορώδεις καταλύτες παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της εξαιρετικά διατεταγμένης δομής πόρων, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και του προσαρμοσμένου μεγέθους πόρων, του πλαισίου και των ιδιοτήτων επιφάνειας τους [78]. Τα πλεονεκτήματα των μικρών μεταλλικών σωματιδίων του νανοπορώδους καταλύτη είναι η μεγάλη ποικιλία στη δομή των ηλεκτρονίων της ζώνης σθένους. Η μεγάλη επιφάνεια αποτελεί τον σημαντικότερο παράγοντα που ελέγχει την καταλυτική δραστηριότητα ενός νανοπορώδους καταλύτη, καθώς οδηγεί σε μια καλά κατανομημένη διασπορά της καταλυτικής φάσης σε υψηλά φορτία. Συνεπώς, ο ρόλος της



μεγάλης επιφάνειας είναι πολύ σημαντικός για τη διασφάλιση της ενισχυμένης διασποράς μετάλλων, αλλά και μεγαλύτερης διάρκειας ζωής καταλύτη. Τέλος, έχει διερευνηθεί η χρήση νανοκαταλυτών, οι οποίοι θα μπορούσαν να ευνοήσουν τη διαδοχική μετατροπή των ενδιάμεσων με το σχηματισμό  $\text{CH}_4$  και να προκαλέσουν αύξηση της ενεργότητας και της εκλεκτικότητας του καταλύτη [79].

### 2.2.6 Το νικέλιο ως ενεργός φάση

Το Ni ανήκει στα μέταλλα μετάπτωσης και αποτελεί ένα πολύ σημαντικό καταλυτικό σύστημα, καθώς μπορεί να δράσει απευθείας ως καταλύτης, χωρίς δηλαδή την διασπορά του σε κάποιον φορέα, για την αντίδραση μεθανοποίησης εμφανίζοντας μεγάλη εκλεκτικότητα προς μεθάνιο [80]. Παρά τον μεγάλο αριθμό μελετών που έγιναν σε καταλύτες που έχουν ως ενεργό φάση το Ni, το Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  είναι ο πιο γνωστός καταλύτης για βιομηχανικές εφαρμογές μεθανοποίησης  $\text{CO}_2$  σε όλο τον κόσμο και έχει εμπορευματοποιηθεί από την Evonik, Johnson Matthey κ.α.. Ακόμη έχει μελετηθεί η προσθήκη  $\text{CeO}_2$  όταν χρησιμοποιούνται υποστηρίγματα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ή  $\text{SiO}_2$  με μέταλλο Ni ή Ru, γεγονός που βελτιώνει την ενεργότητα του συστήματος για τη μεθανοποίηση του  $\text{CO}_2$  [81]–[83]. Η υψηλή αυτή εκλεκτικότητα και ενεργότητα που προκύπτει από την προώθηση του υποστρώματος με  $\text{CeO}_2$  οφείλονται στην ικανότητά του για διασπορά μετάλλων και στην τάση του να δημιουργεί κενές θέσεις οξυγόνου, που προάγουν τη αναγωγή του  $\text{CO}_2$  σε CO πριν από την υδρογόνωση σε  $\text{CH}_4$  [81], [82], [84]–[87].

Πιο αναλυτικά, η επίδραση των υποστρωμάτων στη μετατροπή του  $\text{CO}_2$  και στην εκλεκτικότητα ως προς  $\text{CH}_4$  εξετάστηκε από τους Tada et al. [88], Le et al. [89] και Ma et al. [86]. Οι ίδιοι μελέτησαν την καταλυτική συμπεριφορά των Ni/ $\text{CeO}_2$ , Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Ni/ $\text{TiO}_2$ , Ni/ $\text{ZrO}_2$ , Ni/ $\text{SiO}_2$  και Ni/MgO. Το συμπέρασμα που προέκυψε ήταν ότι οι καταλύτες Ni/ $\text{CeO}_2$  εμφανίζουν πολύ υψηλή μετατροπή και εκλεκτικότητα ως προς μεθάνιο [86], [88], [89], η οποία μπορεί να αποδοθεί στην καλή διασπορά του Ni, στις κενές θέσεις οξυγόνου στην επιφάνεια του  $\text{CeO}_2$  και στην ενισχυμένη επιφανειακή κάλυψη [86], [88], [89]. Ως προς την μετατροπή, ίδια συμπεριφορά έδειξαν και οι υπόλοιποι φορείς, με εξαίρεση το  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  που έδειξε υψηλότερη μετατροπή από τα Ni/MgO, Ni/ $\text{TiO}_2$ , Ni/ $\text{SiO}_2$  και Ni/ $\text{ZrO}_2$ . Επιπλέον, οι καταλύτες Ni/ $\text{CeO}_2$  και Ni/ $\text{TiO}_2$  παρουσιάζουν 100% εκλεκτικότητα ως προς μεθάνιο σε χαμηλή θερμοκρασία (250° C), ενώ οι καταλύτες Ni/ $\text{SiO}_2$  και Ni/MgO εμφανίζουν περίπου 90% εκλεκτικότητα ως προς το επιθυμητό προϊόν σε θερμοκρασία περίπου 450° C. Οι Muroyama et al. [90] ερεύνησαν καταλύτες Ni που στηρίζονται σε διάφορα οξειδία μετάλλων ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , Ni/ $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) και αξιολόγησαν την καταλυτική τους δράση. Η μετατροπή του  $\text{CO}_2$  για τους περισσότερους καταλύτες αυξήθηκε απότομα στους 225–

250°C και έφτασε σε μια μέγιστη τιμή στους 300–350°C. Η καταλυτική δραστηριότητα θα μπορούσε εν μέρει να εξηγηθεί από τη βασική ιδιότητα των καταλυτών. Ωστόσο, ο καταλύτης Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> έδειξε την υψηλότερη εκλεκτικότητα ως προς CH<sub>4</sub> κάτω από 350 °C γεγονός που σχετίζεται με την διάσπαση των ενδιάμεσων φορμικών ειδών που βρίσκονται στην επιφάνεια του από όπου σχηματίζεται το CH<sub>4</sub>. Ακόμη, οι Rahmani et al. [91] μελέτησαν καταλύτες Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με διαφορετικές φορτίσεις Ni, από 10 έως 25% wt. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η μετατροπή CO<sub>2</sub> και η εκλεκτικότητα του CH<sub>4</sub> αυτών των καταλυτών επηρεάζονται από την περιεκτικότητα σε νικέλιο και με την αύξηση της φόρτισης νικελίου από 10 σε 20% wt. η ενεργότητα των καταλυτών αυξήθηκε. Όμως η περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε νικέλιο, ως αποτέλεσμα του μεγαλύτερου μεγέθους κρυσταλλίτη και της μικρότερης επιφάνειας του καταλύτη, οδήγησε σε ελάττωση της μετατροπής του CO<sub>2</sub>. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο καταλύτης με φόρτιση 20% wt σε Ni έδειξε την μεγαλύτερη μετατροπή και εκλεκτικότητα ως προς το επιθυμητό προϊόν της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub>.

Ακόμη, το Ni παρότι οξειδώνεται και υφίστανται δηλητηρίαση από το θείο εξακολουθεί να ξεχωρίζει από τους υπόλοιπους καταλύτες. Ωστόσο, η χρήση του καταλύτη αυτού σε υψηλή θερμοκρασία παρουσιάζει οικονομικούς φραγμούς δεδομένου των αυξημένων ενεργειακών απαιτήσεων καθώς και του χρόνου ζωής του καταλύτη. Η απενεργοποίηση κατά τη πραγματοποίηση της εξώθερμης αντίδρασης μεθανοποίησης έχει ως αποτέλεσμα τη συσσωμάτωση των σωματιδίων Ni και την ελάττωση της επιφάνειας του καταλύτη [92]. Η αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης ευνοεί, επίσης, την εναπόθεση άνθρακα. Και οι δύο αιτίες απενεργοποίησης λόγω υψηλής θερμοκρασίας είναι ζημιογόνες για την ενεργότητα της αντίδρασης [93]. Επιπλέον, η απενεργοποίηση σε χαμηλές θερμοκρασίες κάτω των 230 °C για καταλύτες με ενεργό φάση το Ni οφείλονται ιδιαίτερα στην αλληλεπίδραση των μεταλλικών σωματιδίων με το CO και του σχηματισμού καρβονυλίων νικελίου Ni(CO)<sub>4</sub> μέσω της αντίδρασης ανθρακοποίησης [94].

Πίνακας 2.1: Είδη απενεργοποίηση του καταλύτη που συμβαίνει κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub> [96].

Είδος Απενεργοποίησης	Περιγραφή	Παράδειγμα	Πηγή
Πυροσυσσωμάτωση – Θερμική αποικοδόμηση	Θερμική υποβάθμιση και συσσωμάτωση των καταλυτών, που προκαλείται από υψηλή θερμοκρασία και πίεση.	Η πυροσυσσωμάτωση ωθεί τους κρυστάλλους Ni να συσσωματώνονται και να αυξάνονται σε μέγεθος.	[95]
Δηλητηρίαση	Χημειορόφηση προϊόντων, αντιδρώντων και ακαθαρσιών στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, αλλάζοντας την ηλεκτρονική ή γεωμετρική δομή της καταλυτικής επιφανείας.	Η δηλητηρίαση από θείο, όπου το Ni αντιδρά με H <sub>2</sub> S.	[96]
Δηλητηρίαση – Επικαθήσεις Άνθρακα	Φυσική εναπόθεση ανεπιθύμητων υλικών πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη, προκαλώντας απώλεια ενεργότητας και απόφραξη των πόρων.	Η εναπόθεση άνθρακα στην ενεργό θέση του καταλύτη Ni.	[97]
Αντιδράσεις Ατμού – Στερεού (Χημική απενεργοποίηση)	Αντίδραση της ενεργούς φάσης του καταλύτη με ρευστό, προωθητή ή φορέα προς σχηματισμό μιας μη ενεργούς φάσης.	Σχηματισμός καρβονυλίων νικελίου Ni(CO) <sub>4</sub> .	[98]

Για να ξεπεραστούν τα προβλήματα που σχετίζονται με την απενεργοποίηση και την πυροσυσσωμάτωση, έχουν προταθεί διάφορες λύσεις, όπως για παράδειγμα η προσθήκη δεύτερου μετάλλου στα καταλυτικά συστήματα, η αλλαγή του τύπου των υποστρώματος και των μεθόδων παρασκευής [99]–[102]. Επιπλέον, είναι προτιμότερο ο καταλύτης να χρησιμοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες αποσκοπώντας στην αποτροπή της πραγματοποίησης της αντίδρασης RWGS που θα μειώσει την εκλεκτικότητα ως προς το επιθυμητό προϊόν. Ο καταλύτης που περιέχει νανοπορώδη στερεά είναι πολύ εκλεκτικός στο μεθάνιο χωρίς σχηματισμό του παραπροϊόντος CO. Η παρουσία είτε του δεύτερου είδους μετάλλου είτε της πορώδους δομής του υποστρώματος, που παρέχει μεγάλη επιφάνεια, μπορεί να αποτρέψει τη συσσωμάτωση και να αυξήσει τη διασπορά των μεταλλικών σωματιδίων.

Επιπροσθέτως, το Ni έχει χρησιμοποιηθεί ως ενεργός φάση σε διάφορους φορείς με όξινες, βασικές ή ουδέτερες ιδιότητες. Από πολλές μελέτες που έχουν διεξαχθεί, προέκυψε το συμπέρασμα ότι η ενεργότητα, η εκλεκτικότητα και η σταθερότητα των καταλυτών που κατασκευάζονται με Ni καθορίζεται από τη φύση του υποστρώματος. Μπορούν να

δημιουργηθούν διαφορετικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του μετάλλου και του υποστρώματος και αυτές οι διαφορές επηρεάζουν στη συνέχεια τις καταλυτικές ιδιότητες των ενεργών μεταλλικών θέσεων [87].

### 2.2.5 Η δημητρία ως φορέας

Το δημήτριο (Ce) είναι το πιο άφθονο από τα στοιχεία της ομάδας των σπάνιων γαιών και βρίσκεται πολλές και διαφορετικές εφαρμογές, όπως στην κατάλυση. Λόγω των μεγάλων φυσικών της αποθεμάτων, η Κίνα είναι για περισσότερο από μια δεκαετία ο μεγαλύτερος παραγωγός σπάνιων γαιών, με πάνω από το 90% της παγκόσμιας παραγωγής. Ως εκ τούτου, οι προοπτικές της χρήσης δημητρίου σχετίζονται κυρίως με γεωπολιτικά και περιβαλλοντικά ζητήματα σχετικά με την εξόρυξη των σπάνιων αυτών γαιών [103].

Το οξείδιο του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ) αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους καταλύτες που μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας αποτελώντας την ενεργό φάση ή ως φορέας ή ακόμη και μαζί με άλλο μέταλλο σε κάποιο άλλο οξείδιο. Παρόλη την πληθώρα εφαρμογών, στη βιομηχανία είναι κοινώς αποδεκτή η χρήση του ως υπόστρωμα, δεδομένου ότι διευκολύνει τη διασπορά της ενεργούς φάσης στην επιφάνειά του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου στην επιφάνεια του καταλύτη, την οξείδωση και αναγωγή των ευγενών μετάλλων αλλά και την ενίσχυση της σταθερότητας του καταλύτη κ.α. [104], [105]. Επίσης, η συνδυαστική χρήση του με κάποιο μέταλλο μετάπτωσης, όπως για παράδειγμα το νικέλιο επιδρά στην βελτίωση των ιδιοτήτων του προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης της αντίδρασης Sabatier, δεδομένου ότι χρειάζονται αρκετά άτομα  $\text{H}_2$  τα οποία δεν μπορούν να διασπαστούν από τον φορέα χωρίς την παρουσία μετάλλου. Το  $\text{CeO}_2$  ευνοεί την προαναφερθείσα αντίδραση λόγω της ικανότητάς του να δημιουργεί κενές θέσεις οξυγόνου μέσω της αποθήκευσης και απομάκρυνσής του, οι οποίες σχηματίζουν σημειακές ατέλειες στον κρύσταλλο επηρεάζοντας την κινητικότητα των ατόμων  $\text{O}_2$  και συγχρόνως με την ικανότητά του να μετατρέπεται αμφίδρομα από  $\text{Ce(III)}$  σε  $\text{Ce(IV)}$  [106].

Μάλιστα, η Ford Motor Company χρησιμοποίησε για πρώτη φορά το  $\text{CeO}_2$  για την αποθήκευση οξυγόνου σε καταλυτικούς μετατροπείς της εξάτμισης του αυτοκινήτου πριν από 40 χρόνια [107]. Έκτοτε, το  $\text{CeO}_2$  βρίσκεται εφαρμογές σε κυψέλες καυσίμου, στην οξείδωση  $\text{CO}$ , στις αντιδράσεις αναμόρφωσης, στη φωτοκατάλυση, στην αντίδραση μετατόπισης ατμού κ.α. [108]–[110]. Η ευρεία εξάπλωση του  $\text{CeO}_2$  σε πολλές καταλυτικές εφαρμογές είναι συνέπεια της ικανότητάς του να μεταβάλλει τη συγκέντρωση οξυγόνου χωρίς αλλαγή φάσης, παρέχοντας μεγάλη και σταθερή ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου [111]. Ως εκ τούτου, το

CeO<sub>2</sub> όχι μόνο δρα ως υπόστρωμα, αλλά παρέχει επίσης ενεργές θέσεις για την προσρόφηση και την ενεργοποίηση των μορίων που περιέχουν οξυγόνο [112].

Αξίζει να σημειωθεί ότι το CeO<sub>2</sub> αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά οξειδία στην ετερογενή κατάλυση, οι νανοκρύσταλλοι του οποίου έχουν συντεθεί επιτυχώς σε διάφορες ομοιόμορφες και καλά καθορισμένες μορφολογίες [113]–[115]. Ακόμη, έχει ερευνηθεί η επίδραση διάφορων μορφολογιών του CeO<sub>2</sub> στην καταλυτική ενεργότητα. Έχουν παρασκευαστεί πολλές διαφορετικές δομές της δημητριάς, όπως οι νανοκύβοι, οι νανοράβδοι, τα νανοσωματίδια, τα νανοπολύεδρα. Οι δομές αυτές προκύπτουν από την διαφορετική συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου στον κρύσταλλο του οξειδίου. Από πολλές μελέτες που έχουν διεξαχθεί οι νανοράβδοι (NR) ευνοούν κατά βάση την αναγωγή του οξειδίου του δημητρίου [116], καθώς σε αυτή την μορφολογία εμφανίζονται και τα περισσότερα ενεργά κέντρα Ce(III) [117].

Στον Πίνακα 2.1 που ακολουθεί φαίνονται διαφορετικοί καταλύτες που χρησιμοποιούν ως υπόστρωμα, CeO<sub>2</sub> για την αντίδραση μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub>. Όπως γίνεται αντιληπτό, η συνέργεια των ειδών Ni και CeO<sub>2</sub> ως αποτέλεσμα των ισχυρών δεσμών που δημιουργούνται μεταξύ τους οδηγούν σε αύξηση της ενεργότητας και εκλεκτικότητας κάτι το οποίο δεν εμφανίζεται στα στοιχεία αυτά εάν δράσουν ως μεμονωμένοι καταλύτες [118].

*Πίνακας 2.2: Καταλύτες Ni υποστηριγμένοι σε διάφορα οξειδία*

Καταλύτες	T (°C)	Μετατροπή CO <sub>2</sub> (%)	Εκλεκτικότητα CH <sub>4</sub> (%)	Πηγή
Ni/SiCeO <sub>x</sub>	350	73	~100	[119]
Ni/CeO <sub>2</sub>	360	90	~100	[120]
Ni/CeO <sub>2</sub> -NR	250	23.2	97.2	[121]
Ni/CeO <sub>2</sub> -NC	250	10.2	95.2	[121]
Co/CeO <sub>2</sub>	300	97	99	[122]
Ir/CeO <sub>2</sub>	300	8.8	88	[123]

### 2.2.7 Το οξείδιο του ψευδαργύρου ως πρόωθηση του φορέα

Πρόσφατα, το ενδιαφέρον των ερευνητών έχει στραφεί στους φορείς μικτών οξειδίων, οι οποίοι παρουσιάζουν μοναδικές επιφανειακές, δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες εντελώς διαφορετικές από εκείνες των μητρικών υλικών τους. Για παράδειγμα, ο συνδυασμός διαφόρων μετάλλων μετάπτωσης με νανοσωματίδια CeO<sub>2</sub> οδηγεί σε βελτίωση των ιδιοτήτων της επιφάνειας, λόγω των συνεργετικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ μετάλλου και φορέα. Κατά

συνέπεια, διάφορα μέταλλα μετάπτωσης με υπόστρωμα το  $\text{CeO}_2$  ( $\text{M/CeO}_2$ ,  $\text{M}=\text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$ ) έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στην ετερογενή κατάλυση [124], [125]. Επιπλέον, η προώθηση του φορέα με ένα οξείδιο βελτιώνει και τις ιδιότητες του καταλυτικού συστήματος.

Το οξείδιο του ψευδαργύρου ( $\text{ZnO}$ ) με τις φυσικοχημικές ιδιότητές του, την χημική σταθερότητα και τη μεγάλη εύρους απορρόφηση ακτινοβολίας καθίσταται ως ένα ελκυστικό πολυλειτουργικό υλικό που έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον σε πολλούς τομείς [126]–[128]. Ο ψευδάργυρος συναντάται σε αφθονία στη βιομηχανία του χάλυβα ως ένα από τα κύρια προϊόντα ανάκτησης [129]. Λαμβάνοντας υπόψη αυτό το γεγονός, η δυνατότητα ενός μετάλλου χαμηλού κόστους, ικανού να ενισχύσει περαιτέρω την καταλυτική απόδοση του φορέα, έχει ιδιαίτερη σημασία τόσο από περιβαλλοντική όσο και από οικονομική άποψη.

Στις περισσότερες καταλυτικές διεργασίες το  $\text{ZnO}$  χρησιμοποιείται ως φορέας, και ως εκ τούτου, οι καταλυτικές ιδιότητες που σχετίζονται με τη δομή του  $\text{ZnO}$  αποτέλεσαν εκτεταμένο αντικείμενο μελέτης. [130]–[135]. Επιπλέον, αξίζει να αναφερθεί και η συμβολή του στη φωτοκατάλυση, όπως γίνεται αντιληπτό από την πληθώρα ερευνών που έχουν δημοσιευτεί [136]–[139]. Όσον αφορά τη θερμική κατάλυση, το  $\text{ZnO}$  χρησιμοποιείται ως κύριο συστατικό της υδρογόνωσης του  $\text{CO}_2$  προς μεθανόλη, στην αναμόρφωση της αιθανόλης με ατμό (MSR), στην οξείδωση του  $\text{CO}$ , καθώς και σε άλλες θερμοκαταλυτικές αντιδράσεις [140].

Για τη σύνθεση μεθανόλης, μεταξύ των διάφορων καταλυτικών συστημάτων που μελετήθηκαν, το μεγαλύτερο ενδιαφέρον προσέλκυσαν οι καταλύτες  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  [141], [142]. Οι Lei et al. [143] ανέφεραν ότι οι αλληλεπιδράσεις  $\text{Cu-ZnO}$  εξαρτώνται από τη μορφολογία και τόνισαν τα ευεργετικά τους αποτελέσματα στην καταλυτική απόδοση της υδρογόνωσης  $\text{CO}_2$  σε μεθανόλη [144]. Σχετικά με την αναμόρφωση της μεθανόλης με ατμό προς παραγωγή  $\text{H}_2$ , ερευνήθηκε το καταλυτικό σύστημα  $\text{Cu-Zn-Al}$ . Ειδικότερα, οι Lin et al. σχεδίασαν έναν καταλύτη πυρήνα – κελύφους ( $\text{ZnO-NR@Cu-NPs}$ ) και εξέτασαν τις ιδιότητές τους για την αντίδραση MSR [145]. Ο καταλύτης  $\text{Cu-ZnO}$  έδειξε υψηλό ρυθμό μετατροπής μεθανόλης και μέγιστη καταλυτική ενεργότητα και σταθερότητα, η οποία οφειλόταν κυρίως στη μεγάλη επιφάνεια της δομής πυρήνα-κελύφους που ενίσχυσε τη διασπορά του  $\text{Cu}$  και διευκόλυνε την επαφή μεταξύ των καταλυτών και των αντιδρώντων [145]. Επιπλέον, οι Halevi et al. [146] εξέτασαν τις επιδράσεις της μορφολογίας  $\text{ZnO}$  στο καταλυτικό σύστημα  $\text{PdZn}$ , το οποίο έδειξε 50% υψηλότερη ενεργότητα, παρόλα αυτά προέκυψε το συμπέρασμα ότι η συμβολή του φορέα  $\text{ZnO}$  στο καταλυτικό σύστημα  $\text{PdZn/ZnO}$  δεν επιφέρει τις αλλαγές που πιθανώς αναμενόταν [147]. Ακόμη, οι Xie et al. [148] ανέφεραν ότι η ενισχυμένη δράση οξείδωσης  $\text{CO}$  των σύνθετων υλικών  $\text{CeO}_2 - \text{ZnO}$  αποδίδεται στη

συνεργική αλληλεπίδραση μεταξύ των οξειδίων. Με παρόμοιο τρόπο, η συνεργική αυτή αλληλεπίδραση θεωρείται υπεύθυνη για την βελτιωμένη απόδοση της οξείδωσης του CO με καταλυτικό σύστημα, CeO<sub>2</sub>-ZnO [149]. Συνεπώς, για τους προαναφερθείς λόγους, θεωρήθηκε πως η μελέτη της επίδρασης του συγκεκριμένου οξειδίου, σε μια ακόμη αντίδραση, την αντίδραση της μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub>, σημειώνει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον.

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>: Πειραματικό μέρος

Σε αυτό το κεφάλαιο θα πραγματοποιηθεί η περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που έλαβε χώρα κατά την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας για την διεξαγωγή των αποτελεσμάτων, που θα παρουσιαστούν στο Κεφάλαιο 4. Η περιγραφή περιλαμβάνει την πειραματική διάταξη, τον αντιδραστήρα και το σύστημα ανάλυσης των προϊόντων που παρήχθησαν. Στη συνέχεια, ακολουθεί η σύνθεση καταλυτών που πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας, σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Τεχνολογίας και Έρευνας Κρήτης (ΙΤΕ), καθώς και ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός τους με τη χρήση διαφόρων τεχνικών που πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με το Εθνικό Κέντρο Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ).

### 3.1 Περιγραφή της Πειραματικής Διάταξης

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων αποτελείται από τέσσερα επιμέρους συστήματα. Ειδικότερα, αποτελείται από τα αέρια τροφοδοσίας, δηλαδή τα αντιδρώντα του συστήματος, το σύστημα του αντιδραστήρα, όπου θα πραγματοποιηθεί η αντίδραση, το σύστημα θέρμανσης του αντιδραστήρα που περιλαμβάνει τον φούρνο υψηλών θερμοκρασιών και το θερμοστοιχείο για τον έλεγχο της θερμοκρασίας και τέλος το σύστημα ανάλυσης των προϊόντων που συνδέεται με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή, ώστε να προκύψουν τα ανάλογα αποτελέσματα.

Το σύστημα τροφοδοσίας αποτελείται από τρεις φιάλες αερίων υψηλής πίεσης και καθαρότητας (>99.999%) της εταιρείας Air Liquid Hellas. Τα αέρια που περιέχουν οι φιάλες είναι το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), το υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ), και το ήλιο ( $\text{He}$ ), τα οποία βρίσκονται σε υψηλή πίεση, 200 bar και ρυθμίζονται στην επιθυμητή πίεση της αντίδρασης, 1 bar, μέσω ειδικού ρυθμιστή. Επιπλέον, γίνεται χρήση ροομέτρων για τη ρύθμιση της ροής των πρότυπων αερίων μιγμάτων, στην είσοδο και στην έξοδο των οποίων τοποθετούνται βάνες αντεπιστροφής. Επιπλέον, η έξοδος του αντιδραστήρα είναι συνδεδεμένη με έναν αέριο χρωματογράφο και στο τέλος με ένα ροόμετρο φυσαλίδας.

Για την πραγματοποίηση της αντίδρασης χρησιμοποιήθηκε ένας αντιδραστήρας στερεάς κλίνης τύπου U, εσωτερικής διαμέτρου 9 mm. Το υλικό κατασκευής του είναι χαλαζίας και η κλίνη υποστηρίζεται από ένα πορώδες στρώμα χαλαζία (κλίνη). Στην κλίνη εναποτίθενται ένα λεπτό στρώμα χαλαζία προς αποφυγή εισχώρησης του καταλύτη στους πόρους της. Για τη σύνδεση του αντιδραστήρα τόσο με τα αέρια τροφοδοσίας όσο και με την τροφοδοσία του

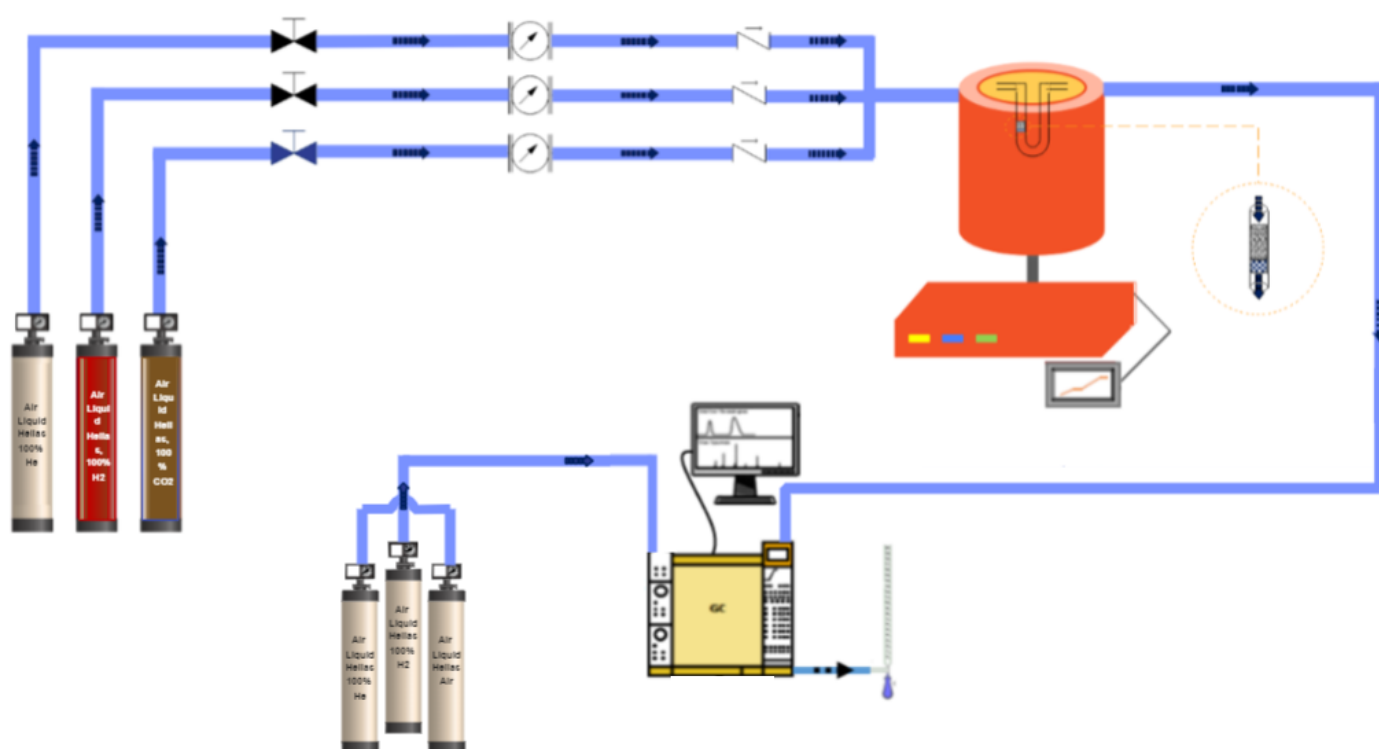


μετρητικού οργάνου χρησιμοποιήθηκαν μεταλλικά Ultra-torr, ενώ ο έλεγχος διαρροών έλαβε χώρα με τη μέθοδο της φυσαλίδας.

Όσον αφορά το τρίτο σύστημα της διάταξης, ο έλεγχος της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ενός θερμορυθμιστή που ήταν συνδεδεμένος με θερμοστοιχείο τύπου K, το οποίο τοποθετήθηκε στο ύψος της καταλυτικής κλίνης και έπειτα στο εσωτερικό του φούρνου.

Το σύστημα ανάλυσης των προϊόντων που εξέρχονται από τον αντιδραστήρα αποτελούνταν από τον αέριο χρωματογράφο (Shimadzu GC-14B), ο οποίος ήταν συνδεδεμένος με τρεις φιάλες αερίων υψηλής καθαρότητας (99.999%) της εταιρείας Air Liquid Hellas. Τα αέρια τροφοδοσίας του χρωματογράφου είναι το υδρογόνο ( $H_2$ ), το ήλιο (He) και ο συνθετικός αέρας. Το όργανο διαθέτει έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και έναν ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID), όπως και τις χρωματογραφικές στήλες Porapak- QS και Molecular Sieve 13X (MS). Αρχικά, το μίγμα αερίων από την έξοδο του αντιδραστήρα εισέρχεται στην είσοδο του χρωματογράφου και με τη βοήθεια του φέροντος αερίου οδηγείται στις χρωματογραφικές στήλες. Η κάθε στήλη στο εσωτερικό της είναι εφοδιασμένη με ένα πληρωτικό υλικό, διαφορετικό για κάθε μία, ώστε να διευκολύνεται ο διαχωρισμός του μίγματος των αερίων. Πιο συγκεκριμένα, οι επιμέρους ενώσεις του μίγματος προσροφώνται στο πληρωτικό υλικό και αναπτύσσονται δυνάμεις, γεγονός που συμβάλλει στη διαδικασία διαχωρισμού των επιμέρους αερίων του μίγματος. Το ήλιο, το φέρον αέριο του οργάνου, χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των αερίων συμπαρασύροντας κάθε ξεχωριστό αέριο της στήλης σε διαφορετικό χρόνο, ανάλογα με την ισχύ των δυνάμεων που έχουν αναπτυχθεί μεταξύ του εκάστοτε αερίου και του πληρωτικού υλικού. Οι δύο στήλες του οργάνου συνδέονται παράλληλα και η εναλλαγή τους συντελείται μέσω μιας τετράοδης βαλβίδας. Σε σειρά με τις στήλες του χρωματογράφου συνδέονται δύο βαλβίδες αυτόματης δειγματοληψίας που υπάρχουν στο εσωτερικό του θαλάμου ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας. Μόλις λάβει χώρα η έκλυση του εκάστοτε αερίου από τις στήλες, μεταφέρεται μέσω του φέροντος αερίου (He) στους ανιχνευτές του οργάνου, όπου ανάλογα με τη διαφορά θερμικής αγωγιμότητας που εμφανίζεται μεταξύ του ηλίου και του εκάστοτε αερίου δημιουργείται ένα ηλεκτρικό σήμα. Ο ανιχνευτής TCD ανιχνεύει όλα τα αέρια που απαρτίζουν το μίγμα, όπως το  $CO_2$  και το  $H_2$ , ενώ ο FID ανιχνεύει μόνο όσες ενώσεις δύναται να ιονιστούν, στην συγκεκριμένη περίπτωση το  $CH_4$ . Το όργανο είναι συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή στον οποίο μεταφέρεται το σήμα, μέσω κατάλληλου λογισμικού, Clarity όπου παρέχονται δεδομένα σχετικά με την συγκέντρωση των αερίων. Η μέτρηση της ροής των προϊόντων

γίνεται μέσω ενός ροόμετρου φυσαλίδας, που είναι συνδεδεμένο με τον αέριο χρωματογράφο [150].



Εικόνα 3.1.1: Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης

## 3.2 Σύνθεση Καταλυτών

Η διαδικασία της σύνθεσης των καταλυτών πραγματοποιήθηκε σε τρία επιμέρους στάδια. Αρχικά έλαβε χώρα η παρασκευή του φορέα, έπειτα προστέθηκε στον φορέα το οξείδιο του ψευδαργύρου και τέλος στον σύνθετο φορέα έγινε χρήση της μεθόδου του υγρού εμποτισμού για την προσθήκη της ενεργού φάσης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, επιλέχθηκε η φόρτιση του νικελίου στο φορέα της δημητριάς να είναι 8 wt %. Πιο συγκεκριμένα, ως φορέας χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια  $\text{CeO}_2$  διακριτής ραβδοειδούς μορφολογίας ( $\text{CeO}_2$ -NR, Nano-Rods), τα οποία παρασκευάστηκαν με την υδροθερμική μέθοδο. Ομοίως, πραγματοποιήθηκε και η προώθηση με  $\text{ZnO}$  στον φορέα από το Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας Κρήτης (ITE). Στη συνέχεια, παρουσιάζεται αναλυτικά η διαδικασία παρασκευής του καταλύτη.

### 3.2.1. Παρασκευή $\text{CeO}_2$ -NR

Αρχικά, ζυγίζονται στον αναλυτικό ζυγό ακριβείας 10 g  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (καθαρότητας >99.9%, Sigma Aldrich) καθώς και 110 g NaOH (καθαρότητα  $\geq 98\%$ , Honeywell Fluka). Στη συνέχεια, σε ένα ποτήρι ζέσεως που περιέχει 175 mL δις απεσταγμένο  $\text{H}_2\text{O}$  προστίθεται η

προαναφερθείσα ποσότητα  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και το διάλυμα υφίσταται ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα μέχρι την πλήρη ομογενοποίησή του. Ομοίως, η ίδια διαδικασία ακολουθείται και για την ομογενοποίηση του υδατικού διαλύματος  $\text{NaOH}$ , προσθέτοντας 75 mL, για την πλήρη διάλυσή του. Μόλις ολοκληρωθεί η ομογενοποίηση, το υδατικό διάλυμα  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  προστίθενται στο υδατικό διάλυμα  $\text{NaOH}$  υπό έντονη ανάδευση, για να πραγματοποιηθεί γρήγορη ανάμιξη, μέχρι τον σχηματισμό γαλακτώδους πολτού και συνέχιση της ανάδευσης για 1h στην θερμαντική πλάκα (Εικόνα 3.2.1). Μετά το πέρας της ανάδευσης, πραγματοποιείται μεταφορά του διαλύματος στο δοχείο από Teflon (Εικόνα 3.2.2) και τοποθετείται στο πυριαντήριο για 24h στους 90 °C (Εικόνα 3.2.3). Στη συνέχεια, λαμβάνουν χώρα οι εκπλύσεις μέσω φυγοκεντρίσεων με δις απεσταγμένο  $\text{H}_2\text{O}$  έως  $\text{pH} = 7$  (Εικόνα 3.2.4). Τελικά, πραγματοποιείται έκπλυση με αιθανόλη (καθαρότητα 99.8%, ACROS Organics) και το δείγμα οδηγείται για ξήρανση στον φούρνο για 12 h στους 90 °C και έπειτα πύρωση στη μουφλοκάμνο στους 500 °C για 2 h με ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας 5 °C/min (Εικόνα 3.2.5). Τέλος, πραγματοποιείται κονιορτοποίηση του δείγματος (Εικόνα 3.2.6) και αποθηκεύεται για μετέπειτα χρήση σε ειδικά φιαλίδια.



*Εικόνα 3.2.1: Ανάμιξη των υδατικών διαλυμάτων  $\text{NaOH}$  και  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$*



*Εικόνα 3.2.2: Μεταφορά διαλύματος σε δοχείο από Teflon προς ξήρανση για 24 h*



*Εικόνα 3.2.3: Διάλυμα μετά τη ξήρανση για 24 h*



*Εικόνα 3.2.4: (α) Προσθήκη δις απιονισμένου  $H_2O$  σε κάθε μπουκαλάκι και ανακάτεμα με τη γυάλινη ράβδο πριν από κάθε φυγοκέντριση. (β) Διάλυμα μετά τη φυγοκέντριση.*



*Εικόνα 3.2.5: Μετά την ξήρανση στους  $90\text{ }^\circ\text{C}$  για 12 h στα αριστερά και μετά την πύρωση στους  $500\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 h (ρυθμός ανόδου θερμοκρασίας  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) στα δεξιά*



*Εικόνα 3.2.6: Το δείγμα έπειτα από κονιορτοποίηση*

### 3.2.2. Προώθηση του φορέα με ZnO

Η παρασκευή των μικτών οξειδίων  $CeO_2/ZnO$  με αναλογία  $Zn/Ce = 0.4$  έγινε από το ΙΤΕ, σύμφωνα με την τροποποιημένη υδροθερμική μέθοδο. Ειδικότερα, σε αναλυτικό ζυγό ζυγίστηκε επαρκής ποσότητα των ενώσεων  $HO_2CCO_2H$ ,  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  και  $CeO_2-NR$  για να επιτευχθεί η επιθυμητή αναλογία  $Zn/Ce = 0.4$ . Έπειτα, πραγματοποιήθηκε η διάλυσή τους σε δις απεσταγμένο νερό υπό ανάδευση στη θερμαντική πλάκα για 20 λεπτά. Στη συνέχεια, το εναιώρημα μεταφέρθηκε σε ένα δοχείο Teflon και τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο στους  $70\text{ }^\circ\text{C}$  για 1 ώρα. Ακολούθως, συντελέστηκαν οι εκπλύσεις μέσω φυγοκεντρήσεων με δις απεσταγμένο νερό και αιθανόλη. Τέλος, το υλικό αφού υπέστη ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου όλη τη νύχτα τοποθετήθηκε για πύρωση στην μουφλοκάμινο στους  $500\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 ώρες υπό ροή αέρα (με ρυθμό θέρμανσης  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) και έπειτα πραγματοποιήθηκε κονιορτοποίηση του δείγματος και αποθήκευση για μετέπειτα χρήση σε ειδικά φιαλίδια.

### 3.2.3 Εναπόθεση Ni με τη μέθοδο υγρού εμποτισμού

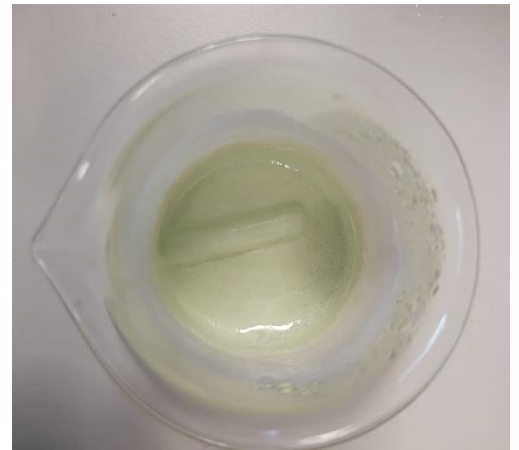
Αρχικά, για την εναπόθεση της μεταλλικής φάσης στον σύνθετο φορέα, ζυγίζονται σε αναλυτικό ζυγό εξαένυδρο νιτρικό νικέλιο,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (καθαρότητας  $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich), μάζας 0.431 g και τοποθετούνται σε ένα ποτήρι ζέσεως των 250mL και διαλύονται σε 8.6 mL δις απεσταγμένου νερού. Παρά την μεγάλη διαλυτότητα της πρόδρομης ένωσης, τοποθετείται για λίγα δευτερόλεπτα στον μαγνητικό αναδευτήρα υπό ήπια ανάδευση, χωρίς θέρμανση για να διαλυθεί πλήρως και έτσι προκύπτει ένα διάλυμα με πράσινο χρώμα (Εικόνα 3.2.7). Στη συνέχεια πραγματοποιείται η ίδια διαδικασία, δηλαδή ζυγίζονται στον αναλυτικό ζυγό, 1 g από τον σύνθετο φορέα  $\text{CeO}_2/\text{ZnO}$ , τοποθετούνται σε ένα ποτήρι ζέσεως των 250mL και διαλύονται σε 10 mL δις απεσταγμένου νερού, σχηματίζοντας ένα διάλυμα υπόλευκου χρώματος και έπειτα από την πάροδο 5 λεπτών θεωρείται πως έχει διαλυθεί πλήρως και ακολούθως τοποθετείται στο υδατικό διάλυμα της ενεργούς φάσης (Εικόνα 3.2.8). Έπειτα, το διάλυμα υφίσταται μέτρια ανάδευση υπό θέρμανση, μέχρις ότου να εξατμιστεί ο διαλύτης και να σχηματιστεί μία λάσπη (Εικόνα 3.2.9). Το δείγμα τοποθετείται στο πυριαντήριο όπου και παραμένει για 12 ώρες σε θερμοκρασία 90 °C, ώστε να απομακρυνθεί το νερό της λάσπης. Αφού ολοκληρωθεί η ξήρανση το δείγμα απομακρύνεται από το πυριαντήριο και ψύχεται έως τη θερμοκρασία δωματίου. Η σκόνη που έχει εναπομείνει έπειτα από την ξήρανση στα τοιχώματα και τον πυθμένα του ποτηριού ζέσεως, καθώς και στο μαγνητικό αναδευτήρα απομακρύνονται και συλλέγονται με τη βοήθεια σπάτουλας (Εικόνα 3.2.10). Το συλλεχθέν δείγμα μεταφέρεται σε κάψα πορσελάνης και τοποθετείται στον φούρνο για πύρωση στους 500 °C για 2h με ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας 5 °/C. Έπειτα παραμένει εντός της διάταξης μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου (Εικόνα 3.2.11). Τέλος, αφού ολοκληρωθεί και η πύρωση, το υλικό κονιορτοποιείται και αποθηκεύεται για μετέπειτα χρήση σε ειδικά φιαλίδια.



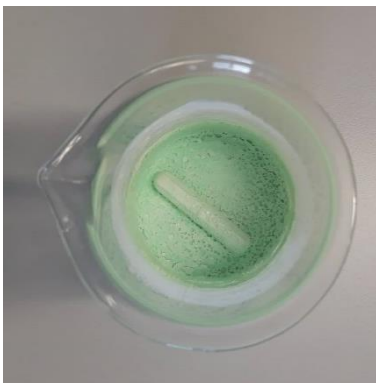
*Εικόνα 3.2.7: Διάλυμα σύνθετου φορέα και διάλυμα ενεργούς φάσης*



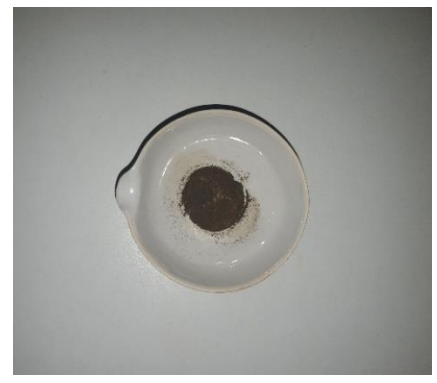
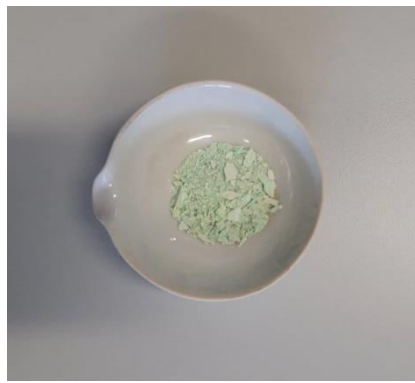
*Εικόνα 3.2.8: Μίγμα πρόδρομων ενόσεων*



*Εικόνα 3.2.9: Σχηματισμός λάσπης του μίγματος των πρόδρομων*



*Εικόνα 3.2.10: Το δείγμα κατόπιν ξήρασης στους 90 °C για 12 h*



*Εικόνα 3.2.11: Το δείγμα μετά από πύρωση και στους 500 °C για 2h (ρυθμό 5 °C/min)*

### 3.3 Τεχνικές χαρακτηρισμού καταλυτών

Στην συνέχεια, παρουσιάζονται εν συντομία οι τεχνικές και οι πειραματικές συνθήκες που έλαβαν χώρα για τον χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων των υπό μελέτη υλικών. Οι τεχνικές αυτές στοχεύουν στην παρακολούθηση και απεικόνιση της μεταβολής που υφίστανται οι ιδιότητες του υλικού με την αλλαγή της θερμοκρασίας. Η κύρια ιδέα των τεχνικών θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (TPR) ή θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) περιλαμβάνει την παρακολούθηση της συμπεριφοράς του καταλύτη και των αερίων που χρησιμοποιούνται για τη διεξαγωγή του πειράματος με γραμμική αύξηση της

θερμοκρασίας. Επίσης, περιγράφονται και οι συνθήκες όπου έλαβαν χώρα τα πειράματα φυσικοχημικού χαρακτηρισμού του εξεταζόμενου υλικού.

### 3.3.1 Θερμοπρογραμματιζόμενη Αναγωγή H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>-TPR)

Η τεχνική TPR χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό στερεών υλικών, κατά βάση οξειδίων στην ετερογενή κατάλυση, με σκοπό την εύρεση των πιο ευνοϊκών συνθηκών αναγωγής. Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων το στερεό δείγμα τίθεται υπό ροή μίγματος αερίου που περιέχει υδρογόνο και ένα αδρανές φέρον αέριο (πχ. 5 % H<sub>2</sub> /He) με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας. Στη συνέχεια, από την καμπύλη TPR, η οποία λαμβάνεται από έναν φασματογράφο που είναι συνδεδεμένος στην έξοδο του αντιδραστήρα, υπολογίζεται η ποσότητα κατανάλωσης του H<sub>2</sub> (hydrogen consumption) σε κάποιες χαρακτηριστικές θερμοκρασίες.

Πιο αναλυτικά, 100 mg του καταλύτη ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε έναν αντιδραστήρα χαλαζία σταθερής κλίνης, όπου υπέστη προεπεξεργασία στους 500 °C υπό ροή He, 50 mL/min για 1 ώρα και στη συνέχεια αφέθηκε να ψυχθεί μέχρι τη θερμοκρασία των 35-40 °C. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε από τους 40-800 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min και ρυθμό ροής 5 %H<sub>2</sub>/He, 50 mL/min. Η έξοδος του αντιδραστήρα συνδέεται με έναν τετραπολικό ανιχνευτή μάζας (Omnistar, Balzer). Έπειτα, με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού καταγράφηκαν τα θραύσματα m/z για το H<sub>2</sub> = 2, He = 4 και H<sub>2</sub>O = 18. Για τον υπολογισμό της κατανάλωσης του H<sub>2</sub> χρησιμοποιήθηκε το θραύσμα m/z = 2. Στην παρούσα διπλωματική εργασία τα πειράματα θερμοπρογραμματισμένης αναγωγής υδρογόνου πραγματοποιήθηκαν στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ).

### 3.3.2 Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>-TPD)

Η θερμοπρογραμματισμένη εκρόφηση (TPD) μελετά την εκρόφηση ροφημένων αερίων σε υποστηριγμένους καταλύτες Ni/ZnO-CeO<sub>2</sub>-NR. Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η εκρόφηση δηλώνει τη δύναμη της προσρόφησης, παρατηρώντας είτε τη ποσότητα αερίου που καταναλώνεται κατά την προσρόφηση είτε τη ποσότητα εκρόφησης κατά τη θέρμανση, που δείχνει τη συγκέντρωση των επιφανειακών θέσεων. Τα CO<sub>2</sub> αποτελεί ένα από τα πιο κοινά μόρια που χρησιμοποιούνται στο TPD για την ανίχνευση των βασικών θέσεων.

Πιο αναλυτικά, 100 mg του καταλύτη ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε έναν αντιδραστήρα χαλαζία σταθερής κλίνης, όπου έλαβε χώρα η προεπεξεργασία στους 500 °C υπό ροή He, 50 mL/min για 1 ώρα και στη συνέχεια αφέθηκε να ψυχθεί μέχρι τη θερμοκρασία των 80 °C και

ακολούθησε επεξεργασία με ροή 10% CO<sub>2</sub>/He για 1 ώρα στους 80 °C. Στη συνέχεια, τέθηκε υπό ροή He στους 80 °C για 2 ώρες, για την απομάκρυνση του ροφημένου CO<sub>2</sub>. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε από τους 80-600 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min και ρυθμό ροής He, 50mL/min. Η έξοδος του αντιδραστήρα συνδέεται με έναν τετραπολικό ανιχνευτή μάζας (Omnistar, Balzer). Για την ανάλυση του εκροφημένου CO<sub>2</sub> χρησιμοποιήθηκε το θραύσμα m/z = 44. Στην παρούσα διπλωματική εργασία τα πειράματα θερμοπρογραμματισμένης εκρόφησης διοξειδίου του άνθρακα πραγματοποιήθηκαν στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ).

### 3.3.3 Προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας (μέθοδος BET)

Στη συνέχεια έλαβε χώρα ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας του καταλύτη ανά μονάδα βάρους (m<sup>2</sup>/g) καθώς και το μέγεθος των πόρων του. Η τεχνική αυτή πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο των ισόθερων ρόφησης υγρού αζώτου στους -196 °C σε μία συσκευή Quantachrome Nova 2200e, αφού προηγουμένως το εκάστοτε δείγμα υπέστη απαερίωση για 6 ώρες στους 300 °C υπό συνθήκες κενού. Για τον προσδιορισμό της μέσης διαμέτρου των πόρων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος BJH, ενώ για την ειδική επιφάνεια η μέθοδος BET.

### 3.3.4 Περιθλασιμετρία Ακτίνων X (XRD)

Οι δομικές ιδιότητες των καταλυτών προσδιορίστηκαν με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD). Η μέθοδος αυτή αποσκοπεί ανίχνευση των κρυσταλλικών φάσεων του εκάστοτε δείγματος. Η λήψη των φασμάτων XRD γίνεται με χρήση περιθλασιμέτρου Rigaku RINT 2000, που λειτουργεί στα 40 kV και 20 mA. Οι ακτίνες X προέρχονται από λυχνία Cu με μήκος κύματος  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ . Το περιθλασίμετρο έπειτα συνδέεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή, όπου με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού λαμβάνονται τα απαραίτητα φάσματα.

## 3.4 Διαδικασία πειραμάτων μελέτης καταλυτικής ενεργότητας και εκλεκτικότητας

Για τη μελέτη της ενεργότητας και της εκλεκτικότητας του καταλύτη ζυγίστηκαν και αναμείχθηκαν 200 mg καταλύτη και 200 mg αραιωμένου αδρανούς SiO<sub>2</sub> για τη διευκόλυνση μετάδοσης της θερμότητας στον καταλύτη. Αρχικά, έλαβε χώρα η προεπεξεργασία των δειγμάτων μέσω αναγωγής στους 400 °C για 1 ώρα υπό ροή H<sub>2</sub> (40 cm<sup>3</sup>/min) και ο καταλύτης έφτασε σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C) υπό ροή He (10cm<sup>3</sup>/min). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες μεταξύ 200-450 °C, ανά διαστήματα 15 °C, με



σταθερό ρυθμό θέρμανσης 1 °C/min. Τα αέρια της τροφοδοσίας, H<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub>, αναμείχθηκαν σύμφωνα με τη στοιχειομετρική αναλογία (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4) της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub>, με συνολική ογκομετρική παροχή 100 cm<sup>3</sup>/min, που αντιστοιχεί σε ωριαία μαζική ταχύτητα (Weight Hourly Space Velocity, WHSV) 30 L/(g<sub>cat</sub>·h) και τα πειράματα έλαβαν χώρα σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης.

Τέλος, δεδομένου ότι η αντίδραση μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub> παράγει νερό, υπό μορφή υδρατμών στην έξοδο του αντιδραστήρα συνδέθηκε μία παγίδα νερού, ώστε να επιτυγχάνεται η συμπύκνωσή του νερού πριν την ανάλυση των προϊόντων. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της μετατροπής του CO<sub>2</sub>, X<sub>CO<sub>2</sub></sub>, της εκλεκτικότητας ως προς τα προϊόντα, S<sub>CH<sub>4</sub></sub> και S<sub>CO</sub> και η απόδοση CO, Y<sub>CO</sub>.

$$X_{CO_2} (\%) = 100 \cdot \frac{[CO]+[CH_4]}{[CO_2]+[CO]+[CH_4]} \quad (3.1)$$

$$S_{CH_4} (\%) = 100 \cdot \frac{[CH_4]}{[CO]+[CH_4]} \quad (3.2)$$

$$S_{CO} (\%) = 100 \cdot \frac{[CO]}{[CO]+[CH_4]} \quad (3.3)$$

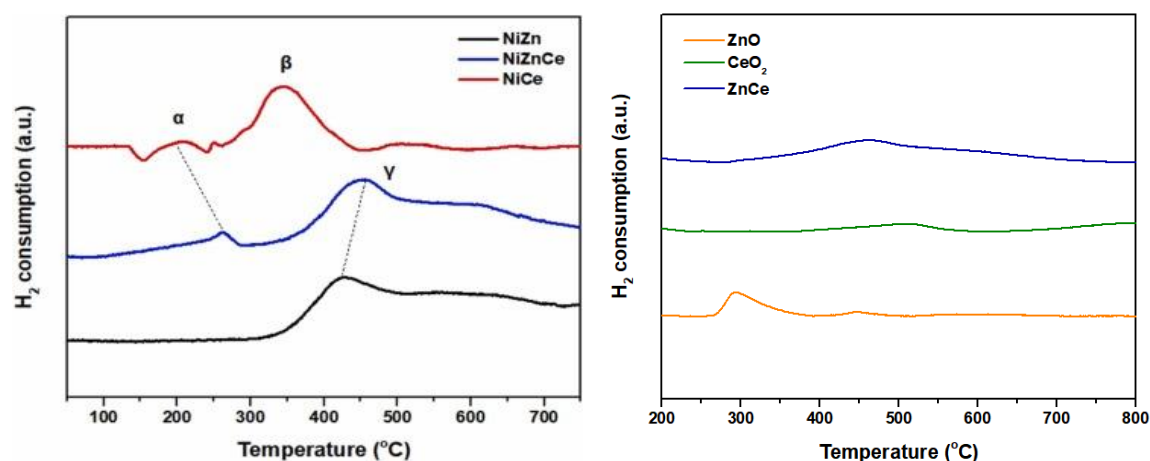
$$Y_{CO} (\%) = 100 \cdot X_{CO_2} \cdot S_{CO} \quad (3.4)$$

Οι όροι [CO<sub>2</sub>], [CO], [CH<sub>4</sub>] αφορούν τις συγκεντρώσεις CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> στην έξοδο του αντιδραστήρα. Αξίζει να σημειωθεί πώς στις προηγούμενες σχέσεις υπολογισμού λαμβάνονται υπόψη μόνο τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub>.

## Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>: Αποτελέσματα και συζήτηση πειραματικών αποτελεσμάτων

### 4.1 Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων H<sub>2</sub> – TPR

Για την καλύτερη κατανόηση των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων του καταλυτικού συστήματος που παρασκευάστηκε, διεξήχθησαν πειράματα θερμοπρογραμματισμένης αναγωγής με υδρογόνο. Στο Σχήμα 4.1 (α) διατίθενται τα προφίλ αναγωγής των υλικών που έχουν εμποτιστεί με Ni και στον Πίνακα 4.1 η κατανάλωση υδρογόνου (mmol H<sub>2</sub>/g<sub>cat</sub>), η οποία υπολογίστηκε από την ολοκλήρωση της εκάστοτε καμπύλης. Όπως είναι φανερό, για το NiCe και το NiZnCe, η αναγωγή τους ξεκινάει στους 150 °C, ενώ το NiZn αρχίζει να ανάγεται σε υψηλότερη θερμοκρασία, στους 350 °C, αποδεικνύοντας την επίδραση του φορέα CeO<sub>2</sub> στην αναγωγή σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ειδικότερα, για το NiCe, διακρίνεται μία κορυφή στους 175 °C (κορυφή α), καθώς και μία κορυφή αναγωγής περίπου στους 300 °C (κορυφή β). Όσον αφορά το NiZnCe, η κορυφή α φαίνεται να έχει μετατοπιστεί σε υψηλότερη θερμοκρασία, περίπου στους 264 °C, ενώ παρουσιάστηκε και μία κορυφή στους 450 °C (κορυφή γ). Τέλος, το NiZn παρουσίασε μία μόνο κορυφή σε υψηλή θερμοκρασία, στους 424 °C, λόγω μετατόπισης της κορυφής γ σε σύγκριση με τα άλλα δείγματα.



Σχήμα 4.1: Προφίλ H<sub>2</sub>-TPR (α) των δειγμάτων NiZn, NiZnCe, NiCe και (β) φορέων ZnO, CeO<sub>2</sub>, ZnCe

Έχει αποδειχθεί ότι οι κορυφές αναγωγής του φορέα CeO<sub>2</sub> εμφανίζονται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 500 °C και αποδίδονται στη διαδοχική απομάκρυνση του επιφανειακού οξυγόνου. Συνεπώς, οι κορυφές υψηλής θερμοκρασίας που εντοπίστηκαν στη συγκεκριμένη μελέτη μπορούν να αποδοθούν στην αναγωγή διάφορων ειδών νικελίου πάνω στον φορέα CeO<sub>2</sub> [151], [152]. Πιο αναλυτικά, οι κορυφές α και β αντιστοιχούν στην αναγωγή των ειδών

νικελίου, τη μετάβαση δηλαδή από την οξειδωμένη στη μεταλλική μορφή ( $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$ ), καθώς και στην μερική αναγωγή του επιφανειακού οξυγόνου από τον φορέα  $\text{CeO}_2$ , γεγονός που διευκολύνεται από την συνέργεια μεταξύ Ni-Ce [153]. Επιπλέον, όπως παρατηρείται η ένταση της κορυφής  $\alpha$  είναι μικρότερη για το NiZnCe από ότι για το NiCe.

Η ανάλυση των πειραμάτων TPR, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.1, βασίστηκε στον υπολογισμό της κατανάλωσης  $\text{H}_2$  σύμφωνα με την κάθε κορυφή που αντικατοπτρίζεται στο Σχήμα 4.1 (α). Η κατανάλωση  $\text{H}_2$  παρατηρείται να ελαττώνεται για τα δείγματα που περιέχουν Zn. Επιπλέον, η υπολογιζόμενη κατανάλωση υδρογόνου για το NiCe υπερβαίνει τη θεωρητική ποσότητα που απαιτείται για την πλήρη αναγωγή του NiO σε Ni ( $\sim 1,36 \text{ mmol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ ), επιδεικνύοντας τη συνέργεια μεταξύ Ni και  $\text{CeO}_2$  που οδηγεί στη διευκόλυνση της αναγωγής του επιφανειακού οξυγόνου του  $\text{CeO}_2$ . Το τελευταίο παρεμποδίζεται σημαντικά από την παρουσία  $\text{ZnO}$ , καθώς η συνολική κατανάλωση  $\text{H}_2$  για το NiZn και το NiZnCe είναι χαμηλότερη της θεωρητικής ποσότητας.

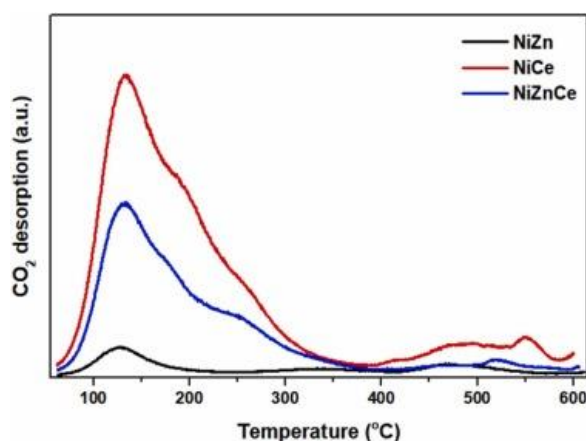
*Πίνακας 4.1: Οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των δειγμάτων με ενεργό φάση το Ni*

Δείγμα	Θερμοκρασία Μεγίστου (°C)			Κατανάλωση $\text{H}_2$ (mmol $\text{H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ )		
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
NiZn	-	-	424	-	-	0.74
NiCe	176	303	-	0.29	1.43	-
NiZnCe	264	-	451	0.26	-	0.88

## 4.2 Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων $\text{CO}_2$ – TPD

Η τεχνική της θερμοπρογραμματισμένης εκρόφησης  $\text{CO}_2$  χρησιμοποιείται συχνά για να προσδιοριστεί η ισχύς και η ποσότητα των βασικών θέσεων. Η ισχύς των βασικών θέσεων συσχετίζεται με την θερμοκρασία εκρόφησης και η ποσότητα εκρόφησης του  $\text{CO}_2$  υπολογίζεται μέσω της ολοκλήρωσης της εκάστοτε καμπύλης για το κάθε δείγμα. Αξίζει να σημειωθεί πώς η καταλυτική ικανότητα ενός στερεού υλικού για μία αντίδραση διέπεται από την ύπαρξη ενός βέλτιστου ροφητικού δυναμικού, σύμφωνα με την αρχή Sabatier, γι' αυτό το λόγο είναι επίσης σημαντική η διεξαγωγή του συγκεκριμένου χαρακτηρισμού για το  $\text{CO}_2$ , το οποίο αποτελεί το ένα εκ των δύο αντιδρώντων. Με τη βοήθεια της θερμοπρογραμματισμένης εκρόφησης  $\text{CO}_2$  μελετήθηκε η επίδραση της προώθησης του  $\text{ZnO}$  στην επιφανειακή βασικότητα των δειγμάτων με ενεργό φάση το Ni και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 4.2. Η ποσότητα πρόσληψης  $\text{CO}_2$  σε  $\mu\text{mol}$  ανά g καταλύτη όπως και η θερμοκρασία στην οποία σχηματίστηκε η εκάστοτε κορυφή παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2. Οι κορυφές εκρόφησης  $\text{CO}_2$  στο εύρος των 90-150 °C αποδίδονται σε ασθενείς, ενώ αυτές

στο εύρος των 150-350 °C και των 450-600 °C αποδίδονται στις μέτριες ασθενείς και στις ισχυρές θέσεις προσρόφησης του CO<sub>2</sub> αντίστοιχα. Η κορυφή που εμφανίζεται στους 130 °C μπορεί να διακριθεί σε όλα τα δείγματα, ενώ μία δεύτερη κορυφή στη θερμοκρασία των 190 °C εμφανίζεται μόνο στα δείγματα NiCe και NiZnCe και αποδίδεται σε μέτριες-ασθενείς θέσεις προσρόφησης του CO<sub>2</sub>. Για τα δείγματα NiCe και NiZnCe παρατηρείται επίσης μία κορυφή στους 235 °C, η οποία μετατοπίζεται περίπου στους 335 °C για NiZn.



Σχήμα 4.2: Προφίλ CO<sub>2</sub>-TPD δειγμάτων με ενεργό φάση το Ni

Παρατηρείται συνεπώς, πως η προσθήκη Zn μείωσε την καμπύλη της προσρόφησης του CO<sub>2</sub> για τα δείγματα NiZn και NiZnCe σε σημαντικό βαθμό, υποδεικνύοντας ότι η προσθήκη ZnO προκαλεί αλλαγές στις ιδιότητες της καταλυτικής επιφάνειας και μειώνει τη συνολική βασικότητα (σύμφωνα με τις συνολικές τιμές πρόσληψης CO<sub>2</sub> ανά g καταλύτη).

Πίνακας 4.2: Κατανομή των βασικών θέσεων των δειγμάτων με ενεργό φάση το Ni

Δείγμα	Πρόσληψη CO <sub>2</sub> σε μmol/g (T <sub>κορυφής</sub> σε °C)				
	Ασθενής	Μέτρια – Ασθενής	Μέτρια – Ισχυρή	Ισχυρή	Συνολικά
NiZn	3.8 (128)	-	1.7 (335)	2.4 (470)	7.9
NiZnCe	9.5 (129)	4.0 (178)	11.7 (239)	3.6 (463)	28.8
NiCe	31.5 (133)	13.1 (194)	19.3 (233)	11.4 (491)	75.3

### 4.3 Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων BET

Έπειτα, ακολούθησε η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της μέσης επιφάνειας BET και της μέσης διαμέτρου των πόρων λόγω της προώθησης του φορέα με ZnO σε καταλύτες με ενεργό φάση το Ni. Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται οι τιμές της επιφάνειας BET των φορέων πριν τη διασπορά της ενεργούς φάσης, οι οποίες ακολουθούν την εξής φθίνουσα σειρά:

$$\text{CeO}_2\text{-NR (79.3m}^2\text{/g)} > \text{ZnCe (62.2 m}^2\text{/g)} > \text{ZnO (7.1 m}^2\text{/g)}$$

Παρατηρείται επίσης, πως ο εμποτισμός με Ni δεν αλλάζει σημαντικά την επιφάνεια των φορέων και ταυτόχρονα οι αντίστοιχες τιμές για τα δείγματα που περιέχουν Ni ακολουθούν την ίδια σειρά με την προηγούμενη, δηλαδή:

$$\text{NiCe (72.0 m}^2/\text{g)} > \text{NiZnCe (61.1 m}^2/\text{g)} > \text{NiZn (10.3 m}^2/\text{g)}$$

Όσον αφορά το μέγεθος πόρων των δειγμάτων, το CeO<sub>2</sub>-NR και το ZnO δείχνουν παρόμοιες τιμές (23 και 24.2 nm), ενώ η τιμή για το μικτό οξείδιο ZnCe είναι σχεδόν δύο φορές υψηλότερη, δηλαδή 40.6 nm. Είναι εμφανές, πως η προσθήκη Ni μειώνει το μέγεθος των πόρων για NiCe και NiZnCe, ενώ το αυξάνει στην περίπτωση του NiZn. Συνεπώς, οι τιμές μεγέθους πόρων ακολουθούν την εξής φθίνουσα σειρά σε αντίθεση με την επιφάνεια BET:

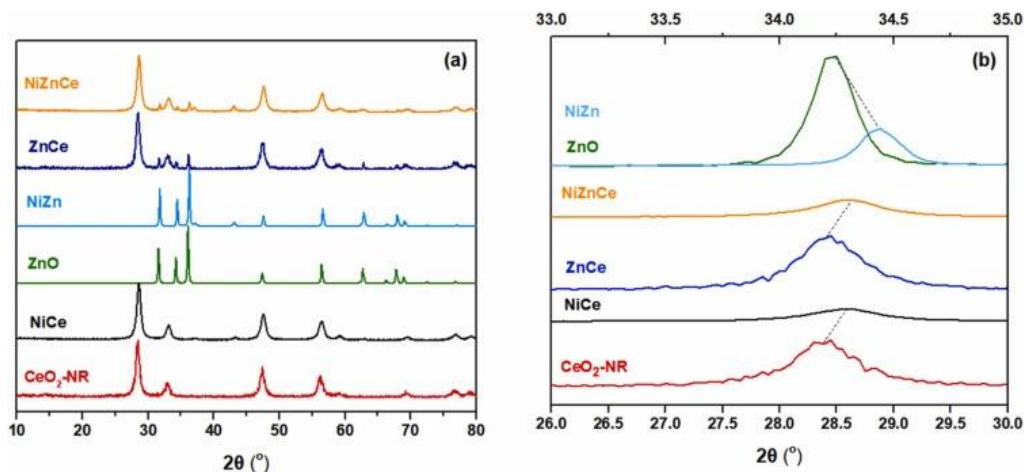
$$\text{NiZn 43.6 (nm)} > \text{NiZnCe (26.8 nm)} > \text{NiCe (18.3 nm)}$$

*Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα από αναλύσεις BET*

Δείγμα	Επιφάνεια BET (m <sup>2</sup> /g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)
CeO <sub>2</sub> -NR	79.3	24.2
ZnO	7.1	23.0
ZnCe	62.2	40.6
NiZn	10.3	43.6
NiCe	72.0	18.3
NiZnCe	61.1	26.8

#### 4.4 Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων XRD

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD φαίνονται στα περιθλασιογράμματα του Σχήματος 4.3, στο οποίο απεικονίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές για τον φορέα CeO<sub>2</sub>, σε 2θ = 28.5°, 33.1°, 47.5° και 56.3° και οι κορυφές του ZnO στα 2θ = 31.7°, 34.4° και 36.2° (σύμφωνα με τη βάση δεδομένων P63mc symmetry, no. 186 και Fm3m symmetry, no. 225 αντίστοιχα) [154]. Όπως υποδεικνύεται από τα περιθλασιογράμματα, οι κορυφές που προκύπτουν για τα οξείδια ZnO και CeO<sub>2</sub>-NR σηματοδοτούν την ύπαρξη των επιμέρους ενώσεων στα υπό μελέτη δείγματα και συνεπώς την επιτυχή προώθηση του φορέα με ZnO και την επιτυχή εναπόθεση της μεταλλικής φάσης.



Σχήμα 4.3: Αποτελέσματα ανάλυσης XRD για τα δείγματα NiZnCe.

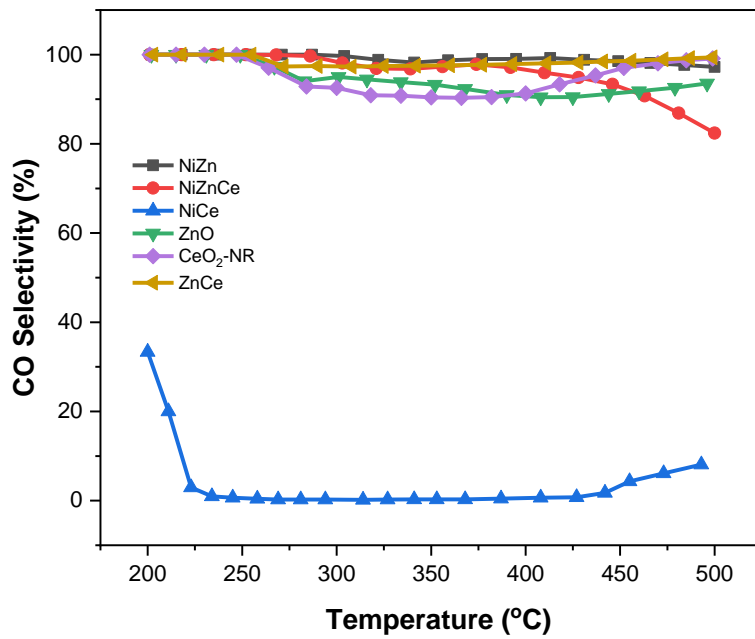
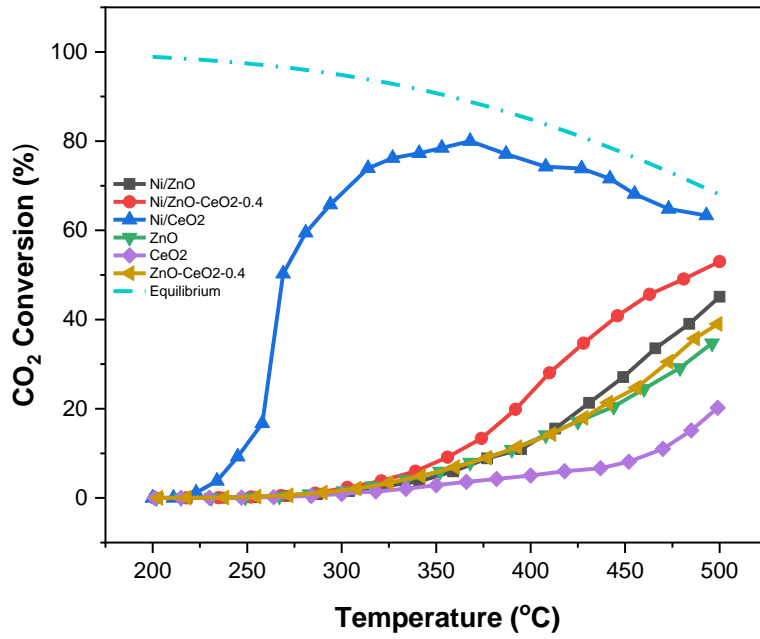
#### 4.5 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων καταλυτικής ενεργότητας

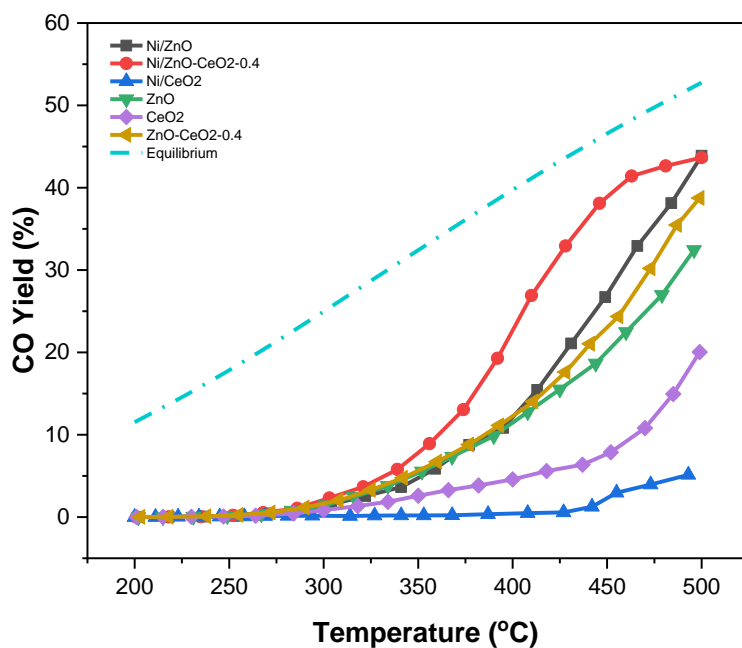
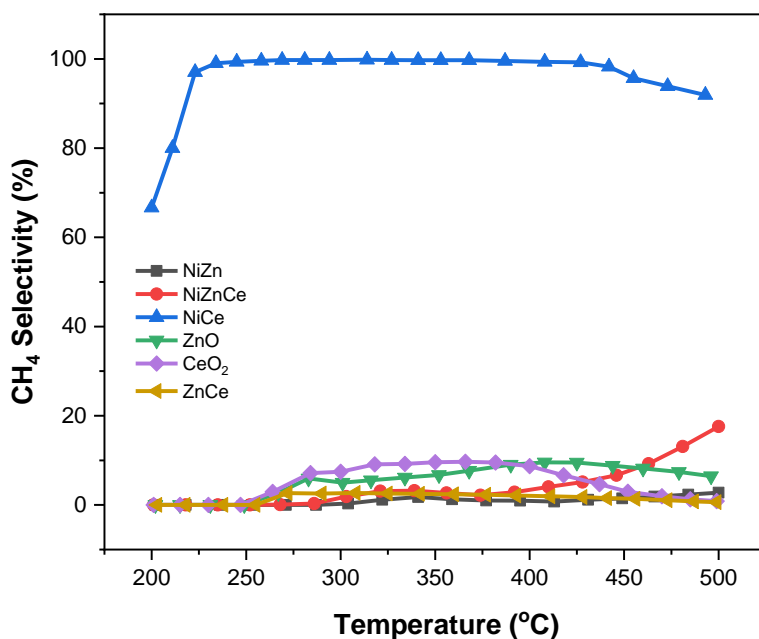
Τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας έλαβαν χώρα, όπως αναφέρθηκε και στην Ενότητα 3.3, στους 200-450 °C και σε πίεση 1 atm. Η αέρια τροφοδοσία αποτελούνταν από μίγμα H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> σε στοιχειομετρική αναλογία, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4. Η ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση του πειράματος, ήταν 200 mg και η συνολική ογκομετρική ροή τροφοδοσίας ήταν 100 cm<sup>3</sup>/min. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν φαίνονται στο Σχήμα 4.4, όπου παρουσιάζεται η μετατροπή CO<sub>2</sub>, η εκλεκτικότητα προς CO και CH<sub>4</sub> και η απόδοση ως προς CO συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο Σχήμα 4.4 (α) παρουσιάζεται η μετατροπή του CO<sub>2</sub> ως συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης τόσο για τα δείγματα των φορέων όσο και για αυτά που είχαν εμποτιστεί με Ni. Διακρίνεται πώς οι υψηλότερες θερμοκρασίες της αντίδρασης ευνοούν τη μετατροπή του CO<sub>2</sub>, όπως ήταν αναμενόμενο, με τις τιμές να ακολουθούν την εξής σειρά:



Η παραπάνω τάση δείχνει την επίδραση της προσθήκης Ni στους φορείς, η οποία εξαρτάται από τη φύση του υλικού του υποστρώματος. Ειδικότερα, η προσθήκη Ni σε CeO<sub>2</sub>-NR ευνόησε τη μετατροπή του CO<sub>2</sub> σε CH<sub>4</sub>, προσεγγίζοντας τις προβλεπόμενες τιμές ισορροπίας της αντίδρασης Sabatier, τόσο σε χαμηλές θερμοκρασίες όσο και στους 300 °C. Αντιθέτως, με την προσθήκη Ni στον φορέα, ZnO, ή στο σύνθετο οξειδίο, ZnO-CeO<sub>2</sub>, παρατηρείται μία μεταβολή στη μετατροπή του CO<sub>2</sub>, γεγονός που υποδηλώνει την επίδραση του ZnO.





Σχήμα 4.4: Απεικόνιση της (α) μετατροπής CO<sub>2</sub>, (β) εκλεκτικότητας ως προς CO, (γ) εκλεκτικότητας ως προς CH<sub>4</sub> και (δ) απόδοσης CO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Η ευεργετική επίδραση της ενεργού φάσης, στην καταλυτική συμπεριφορά φαίνεται από τα διαγράμματα εκλεκτικότητας ως προς CH<sub>4</sub> και CO. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.4 (β) τα δείγματα που περιείχαν είτε ZnO, είτε μικτό οξείδιο, ZnO-CeO<sub>2</sub>, ήταν εκλεκτικά ως προς CO έναντι του CH<sub>4</sub>, μέσω της αντίδρασης RWGS, σε αντίθεση με το Ni/CeO<sub>2</sub> που ήταν ως προς



CH<sub>4</sub> (Σχήμα 4.4 (γ)). Η επίδραση του ZnO στην υψηλή ενεργότητα της αντίδρασης RWGS αποδεικνύεται καλύτερα κατά τον υπολογισμό των αντίστοιχων τιμών απόδοσης CO (Σχήμα 4.4 (δ)), καθώς το σύστημα NiZnCe επιτυγχάνει απόδοση ως προς CO περίπου 90% της θερμοδυναμικά προβλεπόμενης τιμής στους 450 °C. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί πως αυτό το αποτέλεσμα έρχεται σε αντίθεση με τη βιβλιογραφία για την κατανομή του προϊόντος στην αντίδραση υδρογόνωσης CO<sub>2</sub> πάνω σε καταλύτες με ενεργό φάση το Ni, με φόρτιση 8 wt. %, όπου παρατηρείται αυξημένη ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς CH<sub>4</sub> [155].

## Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>: Συμπεράσματα

### 5.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία συντέθηκαν ο φορέας CeO<sub>2</sub>-NR, μέσω της υδροθερμικής μεθόδου, καθώς και τα μικτά οξείδιο ZnO-CeO<sub>2</sub>-NR με αναλογία Zn/Ce = 0.4, μέσω της τροποποιημένης υδροθερμικής μεθόδου. Στη συνέχεια προστέθηκε το Ni με φόρτιση 8 wt. % μέσω της μεθόδου του υγρού εμποτισμού σε όλα τα δείγματα. Από την εκτέλεση των καταλυτικών πειραμάτων προέκυψε ότι η προσθήκη ZnO καταστέλλει σημαντικά τη μετατροπή του CO<sub>2</sub>, ευνοώντας την παραγωγή CO, μέσω της αντίδρασης RWGS, αντί για το CH<sub>4</sub> που αποτελεί το επιθυμητό προϊόν της υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub>. Οι αλλαγές που προκαλούνται από την προώθηση με ZnO στην υδρογόνωση του CO<sub>2</sub>, ακόμη και στα δείγματα που περιέχουν την ενεργό φάση, Ni, του καταλυτικού συστήματος εκτιμάται με τη βοήθεια διάφορων μεθόδων χαρακτηρισμού, όπως η ρόφηση – εκρόφηση N<sub>2</sub>, η περίθλαση ακτίνων X, η θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή, H<sub>2</sub>-TPR και εκρόφηση, CO<sub>2</sub>-TPD. Από τα αποτελέσματα των προαναφερθέντων μεθόδων, η προσθήκη ZnO στον καταλύτη Ni/CeO<sub>2</sub> προκάλεσε μείωση της επιφάνειας BET των υλικών, αναστολή της αναγωγής μέσω της μετατόπισης της καμπύλης θερμοπρογραμματισμένης αναγωγής σε υψηλότερες θερμοκρασίες καθώς και μείωση των βασικών θέσεων για την προσρόφηση και ενεργοποίηση του όξινου μορίου, του CO<sub>2</sub>. Συνεπώς, συνάγεται το συμπέρασμα ότι η προσθήκη ZnO σε έναν καταλύτη Ni/CeO<sub>2</sub> μεταβάλλει σημαντικά τις ιδιότητές του και καταστέλλει την αντίδραση μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub>, ενώ ευνοεί την παραγωγή του CO, μέσω της RWGS.

Τέλος, τα παραπάνω αποτελέσματα δίνουν το έναυσμα για περαιτέρω διερεύνηση καταλυτών με υψηλή ενεργότητα ως προς την RWGS. Επίσης, λαμβάνοντας υπόψη τις αλλαγές που προκαλούνται κατά την διεξαγωγή της αντίδρασης με την προσθήκη ZnO σε συνδυασμό με το γεγονός ότι το σύστημα Ni/CeO<sub>2</sub> είναι ένα καλά εδραιωμένο καταλυτικό υλικό στη βιβλιογραφία, τα αποτελέσματα που προέκυψαν μπορούν να λειτουργήσουν ως αφετηρία για την ανάπτυξη ευέλικτων καταλυτών που μπορούν να προσαρμοστούν σε μια συγκεκριμένη εφαρμογή για την παραγωγή είτε αερίου σύνθεσης είτε συνθετικού φυσικού αερίου παρουσία ή απουσία ZnO, αντίστοιχα. Επίσης, θα μπορούσαν να διεξαχθούν μηχανιστικές μελέτες όπως η in-situ DRIFTS, οι οποίες θα βοηθούσαν στην αποτύπωση του μηχανισμού της αντίδρασης υδρογόνωσης παρουσία του συγκεκριμένου καταλύτη, αποκαλύπτοντας έτσι τη φύση των ενδιάμεσων προϊόντων.

## Βιβλιογραφία

- [1] G. A. Olah, A. Goeppert, and G. K. S. Prakash, "Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: From greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons," *Journal of Organic Chemistry*, vol. 74, no. 2. pp. 487–498, Jan. 16, 2009. doi: 10.1021/jo801260f.
- [2] S. Saeidi, N. A. S. Amin, and M. R. Rahimpour, "Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to value-added products - A review and potential future developments," *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 5. Elsevier Ltd, pp. 66–81, 2014. doi: 10.1016/j.jcou.2013.12.005.
- [3] X. Xiaoding and J. A. Moulijn, "Mitigation of CO<sub>2</sub> by Chemical Conversion: Plausible Chemical Reactions and Promising Products," 1996.
- [4] R. K. Pachauri, A. Reisinger, L. Bernstein, Intergovernmental Panel on Climate Change. Core Writing Team, and Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate change 2007 : synthesis report*.
- [5] U. A. Schneider, B. A. McCarl, and E. Schmid, "Agricultural sector analysis on greenhouse gas mitigation in US agriculture and forestry," *Agricultural Systems*, vol. 94, no. 2, pp. 128–140, May 2007, doi: 10.1016/j.agsy.2006.08.001.
- [6] G. Janssens-Maenhout et al, "Fossil CO<sub>2</sub> & GHG emissions of all world countries," 2017.
- [7] "Global Temperature | Vital Signs – Climate Change: Vital Signs of the Planet." <https://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/> (accessed Feb. 21, 2022).
- [8] "Climate change." [https://ec.europa.eu/clima/climate-change\\_en](https://ec.europa.eu/clima/climate-change_en) (accessed Feb. 21, 2022).
- [9] "The Paris Agreement | UNFCCC." <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement> (accessed Feb. 21, 2022).
- [10] "The Atmosphere: Getting a Handle on Carbon Dioxide – Climate Change: Vital Signs of the Planet." <https://climate.nasa.gov/news/2915/the-atmosphere-getting-a-handle-on-carbon-dioxide/> (accessed Jun. 21, 2022).
- [11] H. Tian *et al.*, "The terrestrial biosphere as a net source of greenhouse gases to the atmosphere," *Nature*, vol. 531, no. 7593, pp. 225–228, Mar. 2016, doi: 10.1038/nature16946.
- [12] "Where do global greenhouse gas emissions come from? | Iceotope." <https://www.iceotope.com/insights/where-do-global-greenhouse-gas-emissions-come-from/> (accessed Feb. 22, 2022).
- [13] "Emissions by sector - Our World in Data." <https://ourworldindata.org/emissions-by-sector> (accessed Feb. 22, 2022).
- [14] A. Rafiee, K. Rajab Khalilpour, D. Milani, and M. Panahi, "Trends in CO<sub>2</sub> conversion and utilization: A review from process systems perspective," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, no. 5. Elsevier Ltd, pp. 5771–5794, Oct. 01, 2018. doi: 10.1016/j.jece.2018.08.065.

- [15] Elizabeth J. Wilson and David Gerard, “Carbon capture and sequestration: integrating technology, monitoring, regulation”, 1st Edition. Wiley-Blackwell, 2007.
- [16] David C. Thomas, “Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations-Results from the CO<sub>2</sub> Capture Project”, 1st Edition., vol. 1. 2005.
- [17] T. Bruhn, H. Naims, and B. Olfe-Kräutlein, “Separating the debate on CO<sub>2</sub> utilisation from carbon capture and storage,” *Environmental Science and Policy*, vol. 60, pp. 38–43, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.envsci.2016.03.001.
- [18] D. Y. C. Leung, G. Caramanna, and M. M. Maroto-Valer, “An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 39. Elsevier Ltd, pp. 426–443, 2014. doi: 10.1016/j.rser.2014.07.093.
- [19] M. Ronda-Lloret, G. Rothenberg, and N. R. Shiju, “A Critical Look at Direct Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Olefins,” *ChemSusChem*, vol. 12, no. 17. Wiley-VCH Verlag, pp. 3896–3914, Sep. 06, 2019. doi: 10.1002/cssc.201900915.
- [20] K. M. K. Yu, I. Curcic, J. Gabriel, and S. C. E. Tsang, “Recent advances in CO<sub>2</sub> capture and utilization.,” *ChemSusChem*, vol. 1, no. 11. pp. 893–899, 2008. doi: 10.1002/cssc.200800169.
- [21] “Carbon Capture and Utilisation in the green economy Using CO<sub>2</sub> to manufacture fuel, chemicals and materials”.
- [22] H. Papp and M. Baerns, “INDUSTRIAL APPLICATION OF CO CHEMISTRY FOR THE PRODUCTION OF SPECIALTY CHEMICALS.”
- [23] “Carbon monoxide Applications.”
- [24] W. Reutemann and H. Kieczka, “Formic Acid,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. doi: 10.1002/14356007.a12\_013.pub2.
- [25] A. Álvarez *et al.*, “Challenges in the Greener Production of Formates/Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalyzed CO<sub>2</sub> Hydrogenation Processes,” *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 14. American Chemical Society, pp. 9804–9838, Jul. 26, 2017. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00816.
- [26] G. A. Olah, A. Goeppert, and G. K. S. Prakash, “Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: From greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons,” *Journal of Organic Chemistry*, vol. 74, no. 2. pp. 487–498, Jan. 16, 2009. doi: 10.1021/jo801260f.
- [27] M. Bukhtiyarova, T. Lunkenbein, K. Kähler, and R. Schlögl, “Methanol Synthesis from Industrial CO<sub>2</sub> Sources: A Contribution to Chemical Energy Conversion,” *Catalysis Letters*, vol. 147, no. 2, pp. 416–427, Feb. 2017, doi: 10.1007/S10562-016-1960-X/FIGURES/10.
- [28] F. Arena, G. Mezzatesta, L. Spadaro, and G. Trunfio, “Latest Advances in the Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol/Dimethylether,” 2014, pp. 103–130. doi: 10.1007/978-3-642-44988-8\_5.
- [29] M. v Kirillova, M. L. Kuznetsov, P. M. Reis, J. A. L. da Silva, J. R. Fraú Sto Da Silva, and A. J. L. Pombeiro, “Direct and Remarkably Efficient Conversion of Methane into Acetic Acid

- Catalyzed by Amavadin and Related Vanadium Complexes. A Synthetic and a Theoretical DFT Mechanistic Study,” 2007, doi: 10.1021/ja072531u.
- [30] S. Rönisch *et al.*, “Review on methanation - From fundamentals to current projects,” *Fuel*, vol. 166. Elsevier Ltd, pp. 276–296, Feb. 15, 2016. doi: 10.1016/j.fuel.2015.10.111.
- [31] W. Li *et al.*, “A short review of recent advances in CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts,” *RSC Advances*, vol. 8, no. 14. Royal Society of Chemistry, pp. 7651–7669, 2018. doi: 10.1039/c7ra13546g.
- [32] E. C. Ra, K. Y. Kim, E. H. Kim, H. Lee, K. An, and J. S. Lee, “Recycling Carbon Dioxide through Catalytic Hydrogenation: Recent Key Developments and Perspectives,” *ACS Catalysis*, vol. 10, no. 19, pp. 11318–11345, Oct. 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c02930.
- [33] E. E. Benson, C. P. Kubiak, A. J. Sathrum, and J. M. Smieja, “Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO<sub>2</sub> to liquid fuels,” *Chemical Society Reviews*, vol. 38, no. 1, pp. 89–99, Dec. 2009, doi: 10.1039/b804323j.
- [34] M. Sterner and M. Specht, “Power-to-gas and power-to-x—the history and results of developing a new storage concept,” *Energies (Basel)*, vol. 14, no. 20, Oct. 2021, doi: 10.3390/en14206594.
- [35] J. Chi and H. Yu, “Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production,” *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, vol. 39, no. 3, pp. 390–394, Mar. 2018, doi: 10.1016/S1872-2067(17)62949-8.
- [36] I. Dincer, “Green methods for hydrogen production,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 2, pp. 1954–1971, Jan. 2012, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2011.03.173.
- [37] K. Zeng and D. Zhang, “Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 36, no. 3, pp. 307–326, Jun. 2010, doi: 10.1016/J.PECS.2009.11.002.
- [38] K. Zeng and D. Zhang, “Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 36, no. 3, pp. 307–326, Jun. 2010, doi: 10.1016/J.PECS.2009.11.002.
- [39] D. Burnat *et al.*, “Composite membranes for alkaline electrolysis based on polysulfone and mineral fillers,” *Journal of Power Sources*, vol. 291, pp. 163–172, May 2015, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2015.04.066.
- [40] P. Vermeiren, W. Adriansens, J. P. Moreels, and R. Leysen, “Evaluation of the zirfon® separator for use in alkaline water electrolysis and Ni-H<sub>2</sub> batteries,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 23, no. 5, pp. 321–324, 1998, doi: 10.1016/S0360-3199(97)00069-4.
- [41] A. Ursúa, L. M. Gandía, and P. Sanchis, “Hydrogen production from water electrolysis: Current status and future trends,” in *Proceedings of the IEEE*, 2012, vol. 100, no. 2, pp. 410–426. doi: 10.1109/JPROC.2011.2156750.
- [42] K. Zeng and D. Zhang, “Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 36, no. 3, pp. 307–326, Jun. 2010, doi: 10.1016/J.PECS.2009.11.002.

- [43] H. Mohammadpour, R. Cord-Ruwisch, A. Pivrikas, and G. Ho, "Utilisation of oxygen from water electrolysis – Assessment for wastewater treatment and aquaculture," *Chemical Engineering Science*, vol. 246, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.CES.2021.117008.
- [44] M. Hirscher *et al.*, "Materials for hydrogen-based energy storage – past, recent progress and future outlook," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 827, Jun. 2020, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2019.153548.
- [45] "Carbon Monoxide Supplier | Air Products." <https://www.airproducts.com/gases/carbon-monoxide> (accessed May 29, 2022).
- [46] V. D. B. C. Dasireddy, D. Vengust, B. Likozar, J. Kovač, and A. Mrzel, "Production of syngas by CO<sub>2</sub> reduction through Reverse Water–Gas Shift (RWGS) over catalytically-active molybdenum-based carbide, nitride and composite nanowires," *Renewable Energy*, vol. 176, pp. 251–261, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.renene.2021.05.051.
- [47] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro, and P. L. Antonucci, "Supported catalysts for CO<sub>2</sub> methanation: A review," *Catalysts*, vol. 7, no. 2. MDPI, Feb. 13, 2017. doi: 10.3390/catal7020059.
- [48] M. A. Scibioh and B. Viswanathan, "Heterogeneous Hydrogenation of CO<sub>2</sub>," in *Carbon Dioxide to Chemicals and Fuels*, Elsevier, 2018, pp. 191–253. doi: 10.1016/b978-0-444-63996-7.00005-5.
- [49] R. A. Stowe and W. W. Russell, "Cobalt, Iron and Some of their Alloys as Catalysts for the Hydrogenation of Carbon Dioxide," *J Am Chem Soc*, vol. 76, no. 2, pp. 319–323, 1954, doi: 10.1021/JA01631A001/ASSET/JA01631A001.FP.PNG\_V03.
- [50] G. Du, S. Lim, Y. Yang, C. Wang, L. Pfefferle, and G. L. Haller, "Methanation of carbon dioxide on Ni-incorporated MCM-41 catalysts: The influence of catalyst pretreatment and study of steady-state reaction," *Journal of Catalysis*, vol. 249, no. 2, pp. 370–379, Jul. 2007, doi: 10.1016/J.JCAT.2007.03.029.
- [51] P. J. Lunde and F. L. Kester, "Carbon Dioxide Methanation on a Ruthenium Catalyst," *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 13, no. 1, pp. 27–33, Jan. 1974, doi: 10.1021/I260049A005/SUPPL\_FILE/I260049A005\_SI\_001.PDF.
- [52] C. Vogt, M. Monai, G. J. Kramer, and B. M. Weckhuysen, "The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on Earth and in space," *Nature Catalysis*, vol. 2, no. 3. Nature Publishing Group, pp. 188–197, Mar. 01, 2019. doi: 10.1038/s41929-019-0244-4.
- [53] W. Wang and J. Gong, "Methanation of carbon dioxide: An overview," *Frontiers of Chemical Engineering in China*, vol. 5, no. 1, pp. 2–10, Mar. 2011, doi: 10.1007/s11705-010-0528-3.
- [54] J. Gao *et al.*, "A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas," *RSC Advances*, vol. 2, no. 6, pp. 2358–2368, Feb. 2012, doi: 10.1039/C2RA00632D.
- [55] C. Jia, J. Gao, Y. Dai, J. Zhang, and Y. Yang, "The thermodynamics analysis and experimental validation for complicated systems in CO<sub>2</sub> hydrogenation process," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 25, no. 6, pp. 1027–1037, Nov. 2016, doi: 10.1016/J.JECHEM.2016.10.003.

- [56] C. v. Miguel, M. A. Soria, A. Mendes, and L. M. Madeira, "Direct CO<sub>2</sub> hydrogenation to methane or methanol from post-combustion exhaust streams - A thermodynamic study," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 22, pp. 1–8, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.JNGSE.2014.11.010.
- [57] J. Gao *et al.*, "A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas," *RSC Advances*, vol. 2, no. 6, pp. 2358–2368, Feb. 2012, doi: 10.1039/C2RA00632D.
- [58] M. Götz *et al.*, "Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review," *Renewable Energy*, vol. 85, pp. 1371–1390, Jan. 2016, doi: 10.1016/J.RENENE.2015.07.066.
- [59] M. de Saint Jean, P. Baurens, and C. Bouallou, "Parametric study of an efficient renewable power-to-substitute-natural-gas process including high-temperature steam electrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 30, pp. 17024–17039, Oct. 2014, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2014.08.091.
- [60] O. S. Buchholz, A. G. J. van der Ham, R. Veneman, D. W. F. Brillman, and S. R. A. Kersten, "Power-to-Gas: Storing surplus electrical energy a design study," *Energy Procedia*, vol. 63, pp. 7993–8009, 2014, doi: 10.1016/J.EGYPRO.2014.11.836.
- [61] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro, and P. L. Antonucci, "Supported catalysts for CO<sub>2</sub> methanation: A review," *Catalysts*, vol. 7, no. 2. MDPI, Feb. 13, 2017. doi: 10.3390/catal7020059.
- [62] S. Rönsch *et al.*, "Review on methanation - From fundamentals to current projects," *Fuel*, vol. 166, pp. 276–296, Feb. 2016, doi: 10.1016/J.FUEL.2015.10.111.
- [63] "Home." <http://www.helmeth.eu/> (accessed May 29, 2022).
- [64] "Electrochaea GmbH - Power-to-Gas Energy Storage | Technology." <http://www.electrochaea.com/technology/> (accessed May 29, 2022).
- [65] Ε. Π. και Κ. Τ. Α. Ζουμπούλης, *Εισαγωγή στην Πράσινη Χημεία*. Αθήνα: Εκδόσεις Κάλλιπος, 2015.
- [66] Μ. Κονσολάκης, *Γενική Χημεία - Θεωρία και Εφαρμογές*. Χανιά: Εκδόσεις Αένας, 2012.
- [67] H. Scott Folger, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 5th Edition. Published by Pearson.
- [68] P. Sabatier, *Catalysis in Organic Chemistry*. D. Van Nostrand Company, 1922.
- [69] D. Astruc, *Organometallic Chemistry and Catalysis*. 2007.
- [70] P. Sabatier and J.-B. Senderens, "'Section VI - Chimie' in Comptes Rendus Des Séances De L'Académie Des Sciences," Paris: Imprimerie Gauthier-Villars, 1902.
- [71] G. A. Mills and F. W. Steffgen, "Catalytic methanation," *Catalysis Reviews*, vol. 8, no. 1, pp. 159–210, Jan. 1974, doi: 10.1080/01614947408071860.
- [72] W. J. Lee *et al.*, "Recent trend in thermal catalytic low temperature CO<sub>2</sub> methanation: A critical review," *Catalysis Today*, vol. 368, pp. 2–19, May 2021, doi: 10.1016/J.CATTOD.2020.02.017.

- [73] J. N. Park and E. W. McFarland, "A highly dispersed Pd-Mg/SiO<sub>2</sub> catalyst active for methanation of CO<sub>2</sub>," *Journal of Catalysis*, vol. 266, no. 1, pp. 92–97, Aug. 2009, doi: 10.1016/J.JCAT.2009.05.018.
- [74] J. Gao, Q. Liu, F. Gu, B. Liu, Z. Zhong, and F. Su, "Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas," 2015, doi: 10.1039/c4ra16114a.
- [75] P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides, and X. E. Verykios, "Selective methanation of CO over supported Ru catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 88, no. 3–4, pp. 470–478, May 2009, doi: 10.1016/J.APCATB.2008.10.012.
- [76] J. Artz *et al.*, "Sustainable Conversion of Carbon Dioxide: An Integrated Review of Catalysis and Life Cycle Assessment," 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00435.
- [77] G. Buffo, P. Marocco, D. Ferrero, A. Lanzini, and M. Santarelli, "Power-to-X and power-to-power routes," in *Solar Hydrogen Production: Processes, Systems and Technologies*, Elsevier, 2019, pp. 529–557. doi: 10.1016/B978-0-12-814853-2.00015-1.
- [78] F. W. Chang, M. S. Kuo, M. T. Tsay, and M. C. Hsieh, "Hydrogenation of CO<sub>2</sub> over nickel catalysts on rice husk ash-alumina prepared by incipient wetness impregnation," *Applied Catalysis A: General*, vol. 247, no. 2, pp. 309–320, Jul. 2003, doi: 10.1016/S0926-860X(03)00181-9.
- [79] I. Fechete and J. C. Vedrine, "Nanoporous Materials as New Engineered Catalysts for the Synthesis of Green Fuels," *Molecules*, vol. 20, pp. 5638–5666, 2015, doi: 10.3390/molecules20045638.
- [80] S. K. Ryi, S. W. Lee, K. R. Hwang, and J. S. Park, "Production of synthetic natural gas by means of a catalytic nickel membrane," *Fuel*, vol. 94, pp. 64–69, Apr. 2012, doi: 10.1016/J.FUEL.2011.12.001.
- [81] K. O. Xavier, R. Sreekala, K. K. A. Rashid, K. K. M. Yusuff, and B. Sen, "Doping effects of cerium oxide on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanation," *Catalysis Today*, vol. 49, no. 1–3, pp. 17–21, 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00403-9.
- [82] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, and J. L. Lorca, "CO<sub>2</sub> methanation under transient and steady-state conditions over Rh/CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-Promoted Rh/SiO<sub>2</sub>: The role of surface and bulk ceria," *Journal of Catalysis*, vol. 151, no. 1, pp. 111–124, 1995, doi: 10.1006/JCAT.1995.1014.
- [83] J. Rynkowski, T. Paryjczak, A. Lewicki, M. Szykowska, T. Maniecki, W. Jóźwiak, "Characterization of Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and their Performance in CO<sub>2</sub> Methanation", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, vol. 71, pp. 55–64, 2000, doi:10.1023/A:1010326031095.
- [84] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, and G. Dolcetti, "CO and CO<sub>2</sub> Hydrogenation under Transient Conditions over Rh-CeO<sub>2</sub>: Novel Positive Effects of Metal-support Interaction on Catalytic Activity and Selectivity," 1991.
- [85] N. Laosiripojana and S. Assabumrungrat, "Methane steam reforming over Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> catalyst: Influences of Ce-ZrO<sub>2</sub> support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics," *Applied Catalysis A: General*, vol. 290, no. 1–2, pp. 200–211, Aug. 2005, doi: 10.1016/J.APCATA.2005.05.026.



- [86] Y. Ma, J. Liu, M. Chu, J. Yue, Y. Cui, and G. Xu, "Cooperation Between Active Metal and Basic Support in Ni-Based Catalyst for Low-Temperature CO<sub>2</sub> Methanation," *Catalysis Letters*, vol. 150, pp. 1418–1426, 1234, doi: 10.1007/s10562-019-03033-w.
- [87] F.-W. Chang, T.-J. Hsiao, and J.-D. Shih, "Hydrogenation of CO<sub>2</sub> over a Rice Husk Ash Supported Nickel Catalyst Prepared by Deposition-Precipitation," 1998, Accessed: Jun. 09, 2022. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [88] S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda, and R. Kikuchi, "Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts with high CO<sub>2</sub> methanation activity and high CH<sub>4</sub> selectivity at low temperatures," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 7, pp. 5527–5531, Apr. 2012, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2011.12.122.
- [89] T. A. Le, M. S. Kim, S. H. Lee, T. W. Kim, and E. D. Park, "CO and CO<sub>2</sub> methanation over supported Ni catalysts," *Catalysis Today*, vol. 293–294, pp. 89–96, 2017, doi: 10.1016/J.CATTOD.2016.12.036.
- [90] H. Muroyama *et al.*, "Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides," *Journal of Catalysis*, vol. 343, pp. 178–184, Nov. 2016, doi: 10.1016/J.JCAT.2016.07.018.
- [91] S. Rahmani, M. Rezaei, and F. Meshkani, "Preparation of highly active nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> methanation," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, no. 4, pp. 1346–1352, Jul. 2014, doi: 10.1016/J.JIEC.2013.07.017.
- [92] M. Agnelli, M. Kolb, and C. Mirodatos, "Co Hydrogenation on a Nickel Catalyst: 1. Kinetics and Modeling of a Low-Temperature Sintering Process," *Journal of Catalysis*, vol. 148, no. 1, pp. 9–21, Jan. 1994, doi: 10.1006/JCAT.1994.1180.
- [93] E. J. Erekson, E. L. Sughrue, and C. H. Bartholomew, "Catalyst degradation in high temperature methanation," *Fuel Processing Technology*, vol. 5, no. 1–2, pp. 91–101, 1981, doi: 10.1016/0378-3820(81)90023-0.
- [94] J. Liu *et al.*, "Enhanced low-temperature activity of CO<sub>2</sub> methanation over highly-dispersed Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst," *Catalysis Science and Technology*, vol. 3, no. 10, pp. 2627–2633, Oct. 2013, doi: 10.1039/C3CY00355H.
- [95] Y. R. Dias and O. W. Perez-Lopez, "Carbon dioxide methanation over Ni-Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts," *Energy Conversion and Management*, vol. 203, p. 112214, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.ENCONMAN.2019.112214.
- [96] A. Alarcón, J. Guilera, R. Soto, and T. Andreu, "Higher tolerance to sulfur poisoning in CO<sub>2</sub> methanation by the presence of CeO<sub>2</sub>," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 263, p. 118346, Apr. 2020, doi: 10.1016/J.APCATB.2019.118346.
- [97] S. N. Bukhari, C. C. Chong, H. D. Setiabudi, Y. W. Cheng, L. P. Teh, and A. A. Jalil, "Ni/Fibrous type SBA-15: Highly active and coke resistant catalyst for CO<sub>2</sub> methanation," *Chemical Engineering Science*, vol. 229, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.CES.2020.116141.
- [98] C. Italiano, J. Llorca, L. Pino, M. Ferraro, V. Antonucci, and A. Vita, "CO and CO<sub>2</sub> methanation over Ni catalysts supported on CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxides," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 264, May 2020, doi: 10.1016/J.APCATB.2019.118494.

- [99] N. P. Ae *et al.*, "Methanation of Carbon Dioxide on Ni Catalysts on Mesoporous ZrO<sub>2</sub> Doped with Rare Earth Oxides", doi: 10.1007/s10562-009-9952-8.
- [100] H. Ando, M. Fujiwara, Y. Matsumura, H. Miyamura, and Y. Souma, "Methanation of carbon dioxide over LaNi<sub>4</sub>X type catalysts," *Energy Conversion and Management*, vol. 36, no. 6–9, pp. 653–656, 1995, doi: 10.1016/0196-8904(95)00090-Z.
- [101] T. Kodama, Y. Kitayama, M. Tsuji, and Y. Tamaura, "Methanation of CO<sub>2</sub> using ultrafine Ni<sub>(x)</sub>Fe<sub>(3-x)</sub>O<sub>4</sub>," *Energy*, vol. 22, no. 2–3, pp. 183–187, 1997, doi: 10.1016/S0360-5442(96)00097-7.
- [102] H. Lu *et al.*, "Mesoporous zirconia-modified clays supported nickel catalysts for CO and CO<sub>2</sub> methanation," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 33, pp. 18894–18907, Nov. 2014, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2014.09.076.
- [103] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, and P. Fornasiero, "Fundamentals and Catalytic Applications of CeO<sub>2</sub>-Based Materials," *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 10, pp. 5987–6041, May 2016, doi: 10.1021/ACS.CHEMREV.5B00603/ASSET/IMAGES/LARGE/CR-2015-00603F\_0032.JPEG.
- [104] K. Tomishige, Y. Gu, T. Chang, M. Tamura, and Y. Nakagawa, "Catalytic function of CeO<sub>2</sub> in non-reductive conversion of CO<sub>2</sub> with alcohols," *Materials Today Sustainability*, vol. 9, Sep. 2020, doi: 10.1016/J.MTSUST.2020.100035.
- [105] K. Chang, H. Zhang, M. J. Cheng, and Q. Lu, "Application of Ceria in CO<sub>2</sub> Conversion Catalysis," *ACS Catalysis*, vol. 10, no. 1, pp. 613–631, Jan. 2020, doi: 10.1021/acscatal.9b03935.
- [106] M. V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, and J. Sauer, "Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges," *Surface Science Reports*, vol. 62, no. 6, pp. 219–270, Jun. 2007, doi: 10.1016/J.SURFREP.2007.03.002.
- [107] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, and P. Fornasiero, "Fundamentals and Catalytic Applications of CeO<sub>2</sub>-Based Materials," *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 10, pp. 5987–6041, May 2016, doi: 10.1021/ACS.CHEMREV.5B00603.
- [108] X. Du, D. Zhang, L. Shi, R. Gao, and J. Zhang, "Morphology dependence of catalytic properties of Ni/CeO<sub>2</sub> nanostructures for carbon dioxide reforming of methane," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 18, pp. 10009–10016, May 2012, doi: 10.1021/jp300543r.
- [109] M. Melchionna and P. Fornasiero, "The role of ceria-based nanostructured materials in energy applications," *Materials Today*, vol. 17, no. 7. Elsevier B.V., pp. 349–357, 2014. doi: 10.1016/j.mattod.2014.05.005.
- [110] J. Vecchietti *et al.*, "Understanding the role of oxygen vacancies in the water gas shift reaction on ceria-supported platinum catalysts," *ACS Catalysis*, vol. 4, no. 6, pp. 2088–2096, Jun. 2014, doi: 10.1021/cs500323u.
- [111] J. A. Rodriguez, D. C. Grinter, Z. Liu, R. M. Palomino, and S. D. Senanayake, "Ceria-based model catalysts: Fundamental studies on the importance of the metal-ceria interface in CO oxidation, the water-gas shift, CO<sub>2</sub> hydrogenation, and methane and alcohol

- reforming,” *Chemical Society Reviews*, vol. 46, no. 7, pp. 1824–1841, Apr. 2017, doi: 10.1039/C6CS00863A.
- [112] A. Trovarelli, “Catalytic properties of ceria and CeO<sub>2</sub>-Containing materials,” *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, vol. 38, no. 4, pp. 439–520, 1996, doi: 10.1080/01614949608006464.
- [113] D. Zhang, X. Du, L. Shi, and R. Gao, “Shape-controlled synthesis and catalytic application of ceria nanomaterials,” *Dalton Transactions*, vol. 41, no. 48, pp. 14455–14475, Dec. 28, 2012. doi: 10.1039/c2dt31759a.
- [114] C. Sun, ab Hong Li ab, and L. Chen ab, “Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications,” 2010, doi: 10.1039/c2ee22310d.
- [115] H.-X. Mai *et al.*, “Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanocubes,” 2005, doi: 10.1021/jp055584b.
- [116] T. Sakpal and L. Lefferts, “Structure-dependent activity of CeO<sub>2</sub> supported Ru catalysts for CO<sub>2</sub> methanation,” *Journal of Catalysis*, vol. 367, pp. 171–180, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.JCAT.2018.08.027.
- [117] M. Boaro, S. Colussi, and A. Trovarelli, “Ceria-based materials in hydrogenation and reforming reactions for CO<sub>2</sub> valorization,” *Frontiers in Chemistry*, vol. 7, p. 28, Feb. 2019, doi: 10.3389/FCHEM.2019.00028/BIBTEX.
- [118] Z. Liu *et al.*, “Dry Reforming of Methane on a Highly-Active Ni-CeO<sub>2</sub> Catalyst: Effects of Metal-Support Interactions on C–H Bond Breaking,” *Angewandte Chemie*, vol. 128, no. 26, pp. 7581–7585, Jun. 2016, doi: 10.1002/ange.201602489.
- [119] P. Zhao, F. Qin, Z. Huang, C. Sun, W. Shen, and H. Xu, “Morphology-dependent oxygen vacancies and synergistic effects of Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts for N<sub>2</sub>O decomposition,” *Catalysis Science and Technology*, vol. 8, no. 1, pp. 276–288, 2018, doi: 10.1039/C7CY02301D.
- [120] J. Y. Luo *et al.*, “Mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> and Pd/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts: Synthesis, characterization and mechanistic study of their catalytic properties for low-temperature CO oxidation,” *Journal of Catalysis*, vol. 254, no. 2, pp. 310–324, Jan. 2008, doi: 10.1016/J.JCAT.2008.01.007.
- [121] P. Maitarad, J. Han, D. Zhang, L. Shi, S. Namuangruk, and T. Rungrotmongkol, “Structure-activity relationships of NiO on CeO<sub>2</sub> nanorods for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>: Experimental and DFT studies,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 18, pp. 9612–9620, May 2014, doi: 10.1021/JP5024845.
- [122] J. H. Kim, J. E. Kim, H. M. Kim, and D. W. Jeong, “Characteristics and performance of the Co–CeO<sub>2</sub> catalyst as a function of the promoter (La, Pr, and Zr) used in high temperature water gas shift reaction,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 24, pp. 12981–12991, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2021.01.147.
- [123] S. W. Yu, H. H. Huang, C. W. Tang, and C. bin Wang, “The effect of accessible oxygen over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts on the steam reforming of ethanol,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 35, pp. 20700–20711, Dec. 2014, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2014.07.139.

- [124] J. S. Elias, M. Risch, L. Giordano, A. N. Mansour, and Y. Shao-Horn, "Structure, bonding, and catalytic activity of monodisperse, transition-metal-substituted CeO<sub>2</sub> nanoparticles," *J Am Chem Soc*, vol. 136, no. 49, pp. 17193–17200, Dec. 2014, doi: 10.1021/JA509214D.
- [125] N. Bion, F. Epron, M. Moreno, F. Mariño, and D. Duprez, "Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over noble metals and transition metal oxides: Advantages and drawbacks," *Topics in Catalysis*, vol. 51, no. 1–4, pp. 76–88, Dec. 2008, doi: 10.1007/S11244-008-9116-X/TABLES/3.
- [126] J. Wang, R. Chen, L. Xiang, and S. Komarneni, "Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review," *Ceramics International*, vol. 44, no. 7, pp. 7357–7377, May 2018, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2018.02.013.
- [127] M. Sajjad, I. Ullah, M. I. Khan, J. Khan, M. Y. Khan, and M. T. Qureshi, "Structural and optical properties of pure and copper doped zinc oxide nanoparticles," *Results in Physics*, vol. 9, pp. 1301–1309, Jun. 2018, doi: 10.1016/J.RINP.2018.04.010.
- [128] C.-G. Lee, K.-H. Na, W.-T. Kim, D.-C. Park, W.-H. Yang, and W.-Y. Choi, "TiO<sub>2</sub> /ZnO Nanofibers Prepared by Electrospinning and Their Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Compared with TiO<sub>2</sub> Nanofibers," 2019, doi: 10.3390/app9163404.
- [129] V. N. Stathopoulos, A. Papandreou, D. Kanellopoulou, and C. J. Stournaras, "Structural ceramics containing electric arc furnace dust," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 262, pp. 91–99, Nov. 2013, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2013.08.028.
- [130] L. Xu *et al.*, "ZnO with different morphologies synthesized by solvothermal methods for enhanced photocatalytic activity," *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 13, pp. 2875–2885, Jul. 2009, doi: 10.1021/cm900608d.
- [131] S. Kuld *et al.*, "Quantifying the promotion of Cu catalysts by ZnO for methanol synthesis," *Science (1979)*, vol. 352, no. 6288, pp. 969–974, May 2016, doi: 10.1126/SCIENCE.AAF0718.
- [132] H. Zhang, J. Sun, V. L. Dagle, B. Halevi, A. K. Datye, and Y. Wang, "Influence of ZnO facets on Pd/ZnO catalysts for methanol steam reforming," *ACS Catalysis*, vol. 4, no. 7, pp. 2379–2386, Jul. 2014, doi: 10.1021/CS500590T.
- [133] J. Schumann *et al.*, "Promoting strong metal support interaction: Doping ZnO for enhanced activity of Cu/ZnO:M (M = Al, Ga, Mg) catalysts," *ACS Catalysis*, vol. 5, no. 6, pp. 3260–3270, Jun. 2015, doi: 10.1021/ACSCATAL.5B00188/ASSET/IMAGES/LARGE/CS-2015-001889\_0010.JPEG.
- [134] J. Hu *et al.*, "Shape effect of ZnO crystals as cocatalyst in combined reforming-hydrogenolysis of glycerol," *ACS Catalysis*, vol. 3, no. 10, pp. 2280–2287, Oct. 2013, doi: 10.1021/CS400526S.
- [135] Y. Chen, H. Zhao, B. Liu, and H. Yang, "Charge separation between wurtzite ZnO polar {0 0 1} surfaces and their enhanced photocatalytic activity," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 163, pp. 189–197, Feb. 2015, doi: 10.1016/J.APCATB.2014.07.044.
- [136] C. Rodwihok, D. Wongratanaphisan, T. van Tam, W. M. Choi, S. H. Hur, and J. S. Chung, "Cerium-Oxide-Nanoparticle-Decorated Zinc Oxide with Enhanced Photocatalytic

- Degradation of Methyl Orange," *Applied Sciences* 2020, Vol. 10, Page 1697, vol. 10, no. 5, p. 1697, Mar. 2020, doi: 10.3390/APP10051697.
- [137] I. T. Liu, M. H. Hon, and L. G. Teoh, "The preparation, characterization and photocatalytic activity of radical-shaped CeO<sub>2</sub>/ZnO microstructures," *Ceramics International*, vol. 40, no. 3, pp. 4019–4024, Apr. 2014, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2013.08.053.
- [138] Z. Lv, Q. Zhong, and M. Ou, "Utilizing peroxide as precursor for the synthesis of CeO<sub>2</sub>/ZnO composite oxide with enhanced photocatalytic activity," *Applied Surface Science*, vol. 376, pp. 91–96, Jul. 2016, doi: 10.1016/J.APSUSC.2016.01.280.
- [139] T. Y. Ma, Z. Y. Yuan, and Q. J. L. Cao, "Hydrangea-Like Meso-/Macroporous ZnO-CeO<sub>2</sub> Binary Oxide Materials: Synthesis, Photocatalysis and CO Oxidation," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2010, no. 5, pp. 716–724, Feb. 2010, doi: 10.1002/EJIC.200900991.
- [140] Y. Sun *et al.*, "The Applications of Morphology Controlled ZnO in Catalysis," *Catalysts* 2016, Vol. 6, Page 188, vol. 6, no. 12, p. 188, Nov. 2016, doi: 10.3390/CATAL6120188.
- [141] A. Quadrelli, G. Centi, J.-L. Duplan, and S. Perathoner, "Carbon Dioxide Recycling: Emerging Large-Scale Technologies with Industrial Potential," *ChemSusChem*, vol. 4, pp. 1194–1215, 2011, doi: 10.1002/cssc.201100473.
- [142] F. Schüth, "Chemical Compounds for Energy Storage," 2011, doi: 10.1002/cite.201100147.
- [143] H. Lei, R. Nie, G. Wu, and Z. Hou, "Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH over Cu/ZnO catalysts with different ZnO morphology," *Fuel*, vol. 154, pp. 161–166, Aug. 2015, doi: 10.1016/J.FUEL.2015.03.052.
- [144] F. Liao *et al.*, "Morphology-Dependent Interactions of ZnO with Cu Nanoparticles at the Materials' Interface in Selective Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 9, pp. 2162–2165, Feb. 2011, doi: 10.1002/ANIE.201007108.
- [145] Y.-G. Lin, Y.-K. Hsu, S.-Y. Chen, Y.-K. Lin, L.-C. Chen, and K.-H. Chen, "Nanostructured Zinc Oxide Nanorods with Copper Nanoparticles as a Microreformation Catalyst\*\*", doi: 10.1002/anie.200902907.
- [146] B. Halevi *et al.*, "High CO<sub>2</sub> selectivity of ZnO powder catalysts for methanol steam reforming," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 13, pp. 6493–6503, Apr. 2013, doi: 10.1021/jp308976u.
- [147] G. C. Shen, S. I. Fujita, S. Matsumoto, and N. Takezawa, "Steam reforming of methanol on binary CU/ZnO catalysts: Effects of preparation condition upon precursors, surface structure and catalytic activity," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 124, no. 2–3, pp. 123–136, Oct. 1997, doi: 10.1016/S1381-1169(97)00078-2.
- [148] Q. Xie *et al.*, "Facile preparation of well-dispersed CeO<sub>2</sub>-ZnO composite hollow microspheres with enhanced catalytic activity for co oxidation," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 6, no. 1, pp. 421–428, Jan. 2014, doi: 10.1021/AM404487B/SUPPL\_FILE/AM404487B\_SI\_001.PDF.

- [149] G. Mu, C. Liu, Q. Wei, and Y. Huang, "Three dimensionally ordered macroporous CeO<sub>2</sub>-ZnO catalysts for enhanced CO oxidation," *Materials Letters*, vol. 181, pp. 161–164, Oct. 2016, doi: 10.1016/J.MATLET.2016.05.147.
- [150] D. A. Skoog, D. M. West, F. James Holler, S. R. Crouch, *Θεμελιώδεις Αρχές Αναλυτικής Χημείας*, 8ης έκδοσης. Αθήνα: Εκδόσεις Κωσταράκη, 2016.
- [151] T. S. Sreeremya, A. Krishnan, K. C. Remani, K. R. Patil, D. F. Brougham, and S. Ghosh, "Shape-selective oriented cerium oxide nanocrystals permit assessment of the effect of the exposed facets on catalytic activity and oxygen storage capacity," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 7, no. 16, pp. 8545–8555, Apr. 2015, doi: 10.1021/ACSAMI.5B00298/SUPPL\_FILE/AM5B00298\_SI\_001.PDF.
- [152] M. Lykaki, E. Pachatouridou, E. Iliopoulou, S. A. C. Carabineiro, and M. Konsolakis, "Impact of the synthesis parameters on the solid state properties and the CO oxidation performance of ceria nanoparticles," *RSC Advances*, vol. 7, no. 10, pp. 6160–6169, Jan. 2017, doi: 10.1039/C6RA26712B.
- [153] G. Pantaleo, V. la Parola, F. Deganello, R. K. Singha, R. Bal, and A. M. Venezia, "Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts for methane partial oxidation: Synthesis driven structural and catalytic effects," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 189, pp. 233–241, Jul. 2016, doi: 10.1016/J.APCATB.2016.02.064.
- [154] S. H. Huang, Z. Chen, X. C. Shen, Z. Q. Zhu, and K. Yu, "Raman scattering of single tetrapod-like ZnO nanostructure synthesized by catalyst-free rapid evaporation," *Solid State Communications*, vol. 145, no. 7–8, pp. 418–422, Feb. 2008, doi: 10.1016/J.SSC.2007.11.014.
- [155] C. Lv *et al.*, "Recent Progresses in Constructing the Highly Efficient Ni Based Catalysts With Advanced Low-Temperature Activity Toward CO<sub>2</sub> Methanation," *Frontiers in Chemistry*, vol. 8. Frontiers Media S.A., Apr. 28, 2020. doi: 10.3389/fchem.2020.00269.