



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος
Κατεύθυνση: Μηχανικών Περιβάλλοντος

**«Μελέτη της υδρογόνωσης του CO₂ προς CH₄ σε μονο- και δι-
μεταλλικούς καταλύτες Ni και Ru-Ni υποστηριζόμενους σε
μεσοπορώδεις πυριτίες»**

**«Study of the CO₂ hydrogenation to CH₄, over mono- and bi-
metallic Ni and Ru-Ni catalysts supported on mesoporous
silicas»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

ΑΝΔΡΕΑ ΠΑΣΑΛΟΠΟΥΛΟΥ

Τριμελής Επιτροπή

Ιωάννης Γεντεκάκης (Επιβλέπων καθηγητής)

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου

Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης

ΧΑΝΙΑ, ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ, 2025

"Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης".

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κύριο Ιωάννη Γεντεκάκη για την καθοδήγηση, τη συνεχή υποστήριξη και τις πολύτιμες συμβουλές του καθ' όλη τη διάρκεια της μελέτης. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τις εργαστηριακές βοηθούς Κατερίνα Δρόσου και Έρση Νικολαράκη για την ενθάρρυνση και την υπομονή τους, καθώς και τους φίλους και συναδέλφους μου για την ηθική υποστήριξη και τις χρήσιμες συζητήσεις που με βοήθησαν να εμπλουτίσω την εργασία μου. Τέλος, ευχαριστώ όλους όσους συμμετείχαν άμεσα ή έμμεσα σε αυτή την προσπάθεια και συνέβαλαν με οποιονδήποτε τρόπο στην ολοκλήρωση αυτού του έργου.

Περίληψη

Ο αντίκτυπος της κλιματικής αλλαγής στον άνθρωπο και στα διάφορα οικοσυστήματα, εξαιτίας της αυξανόμενης ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης αερίων του θερμοκηπίου (κυρίως CO₂) από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, απαιτεί την ανάπτυξη και εφαρμογή μεθόδων και στρατηγικών για τον μετριασμό αυτής της δυσμενούς πορείας. Η λεγόμενη δέσμευση και χρήση διοξειδίου του άνθρακα (Carbon dioxide Capture and Utilization, CCU) είναι μια κορυφαία τεχνολογία προς αυτή την κατεύθυνση, η οποία βρίσκεται επί του παρόντος στην πρώτη γραμμή της έρευνας στον τομέα της κατάλυσης. Σε αυτό το πλαίσιο, η αντίδραση Sabatier, δηλαδή η υδρογόνωση του CO₂ για παραγωγή CH₄, φαίνεται να αποτελεί μια ελπιδοφόρα εναλλακτική λύση για την ανάκτηση και ανακύκλωση του εκπεμπόμενου CO₂, ενώ η πρακτική εφαρμογή της, μπορεί να συμβάλει στον περιορισμό της χρήσης των ορυκτών καυσίμων και κατ' επέκταση τη μείωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα. Επιπλέον, η αντίδραση Sabatier μπορεί να θεωρηθεί ένας ασφαλής τρόπος αποθήκευσης και μεταφοράς του H₂ μέσω της λεγόμενης διαδικασίας Power-to-Gas (PtG), η οποία ξεπερνά τις δυσκολίες ασφαλείας και τα δαπανηρά υλικά που σχετίζονται με τη μεταφορά του H₂ που προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Η αντίδραση Sabatier ευνοείται θερμοδυναμικά σε χαμηλές θερμοκρασίες (περίπου 200–450 °C) που οδηγεί σε υψηλές τιμές εκλεκτικότητας σε CH₄. Για το λόγο αυτό η έρευνα έχει στραφεί στην ανάπτυξη καταλυτών υψηλής ενεργότητας, ικανούς να προσφέρουν υψηλή μετατροπή CO₂, στην περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών, όπου η εκλεκτικότητα σε CH₄ συνήθως προσεγγίζει το 100%.

Η παρούσα εργασία στοχεύει να διερευνήσει την καταλυτική υδρογόνωση του CO₂ σε μονομεταλλικούς καταλύτες Ni και διμεταλλικούς καταλύτες Ni και Ru, που υποστηρίζονται σε μεσοπορώδη υλικά MCM-41. Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ποροσιμετρίας, από τις οποίες εξήχθησαν συμπεράσματα σχετικά με τα δομικά χαρακτηριστικά των υπό μελέτη καταλυτών. Στην συνέχεια, μελετήθηκε η καταλυτική ενεργότητα, η εκλεκτικότητα και η σταθερότητα σε συνθήκες παρατεταμένης λειτουργίας των μονομεταλλικών (Ni) και διμεταλλικών (Ru-Ni) καταλυτών. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης, σε τροφοδοσία σταθερής σύστασης, με λόγο H₂/CO₂=4 που αντιστοιχεί στη στοιχειομετρία της αντίδρασης Sabatier. Από τα αποτελέσματα των παραπάνω πειραμάτων προκύπτει ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε Ni στους μονομεταλλικούς καταλύτες βελτιώνει τη μετατροπή CO₂ και την παραγωγή σε CH₄. Επιπλέον, βρέθηκε ότι η αλλαγή της σύστασης του καταλύτη με σταδιακή αντικατάσταση του Ni από Ru ενισχύει την απόδοση της αντίδρασης Sabatier. Τέλος, διαπιστώθηκε ότι τα υλικά αυτά παρουσιάζουν εξαιρετική σταθερότητα υπό συνθήκες παρατεταμένης λειτουργίας.

Abstract

The increasing concentration of greenhouse gases, particularly CO₂, from human activities, is significantly impacting both humans' life and various ecosystems. To address this issue, it is essential to develop and implement methods and strategies to mitigate the effects of climate change. One promising approach is Carbon Dioxide Capture and Utilization (CCU), which is a leading technology in current catalysis research. Among the various processes, the Sabatier reaction—where CO₂ is hydrogenated to produce methane (CH₄)—offers a viable method for recovering and recycling emitted CO₂. This process not only aids in reducing CO₂ levels in the atmosphere but also supports a decrease in the reliance on fossil fuels. Furthermore, the Sabatier reaction provides a safe way to store and transport hydrogen (H₂) through the Power-to-Gas (PtG) process. This solution addresses the safety challenges and high costs often associated with transporting H₂ produced from renewable energy sources.

The Sabatier reaction is thermodynamically favored at low temperatures, typically between 200–450 °C, which results in high selectivity for CH₄. As a result, research has shifted towards developing highly active catalysts that can provide significant CO₂ conversion at these low temperatures, where CH₄ selectivity usually approaches 100%.

The present thesis investigates the catalytic hydrogenation of CO₂ by monometallic nickel (Ni) catalysts and bimetallic nickel-ruthenium (Ni-Ru) catalysts, which are supported on MCM-41 mesoporous materials. Initially, porosimetry measurements were conducted to analyze the structural characteristics of the catalysts. The activity, selectivity, and stability of both monometallic (Ni) and bimetallic (Ru-Ni) catalysts were then examined under prolonged operating conditions. The experiments were performed in a fixed-bed reactor with a constant feed composition, maintaining a hydrogen to carbon dioxide ratio (H₂/CO₂) of 4, in line with the stoichiometry of the Sabatier reaction. The results indicate that increasing the Ni content in the monometallic catalysts enhances CO₂ conversion and methane (CH₄) production. Additionally, altering the catalyst composition by incrementally replacing Ni with Ru improved the efficiency of the Sabatier reaction. Ultimately, the findings demonstrate that these materials exhibit excellent stability during extended operation.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	4
Περίληψη	5
Abstract.....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1- ΚΛΙΜΑΤΙΚΗ ΑΛΛΑΓΗ & ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ ...	11
1.1 Κλιματική Αλλαγή	11
1.1.1 Ανάλυση του παρελθόντος	11
1.1.2 Πρόβλεψη του μέλλοντος.....	11
1.2 Φαινόμενο του θερμοκηπίου	12
1.3 Το διοξείδιο του άνθρακα CO ₂	14
1.3.1 Συστήματα συλλογής CO ₂	15
1.3.2 Αποθήκευση CO ₂	17
1.3.3 Τρόποι αξιοποίησης του CO ₂	19
1.4 Υδρογόνο.....	21
1.5 Τεχνολογία P2G – (Power to Gas Technology).....	26
1.6 Μεθάνιο (CH ₄)	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ SABATIER.....	30
2.1 Μεθανιοποίηση – Αντίδραση Sabatier.....	30
2.2 Παράμετροι που επηρεάζουν την αντίδραση Sabatier	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	33
3.1 Κατάλυση.....	33
3.2 Καταλύτες	34
3.3 Φορείς	36
3.3.1 MCM-41	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	39
4.1 Σύνθεση καταλυτών.....	39
- Σύνθεση φορέα MCM-41	39
- Μέθοδος Υγρού εμποτισμού	39
4.2 Μέθοδος υπολογισμού ειδικής επιφάνειας – (Brunauer, Emmett ,Teller , BET)	40

4.3 Πειραματική Διάταξη.....	41
4.4 Πειραματική διαδικασία	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	45
5.1 Εισαγωγή.....	45
5.2 Αποτελέσματα μετρήσεων ποροσιμετρίας	46
5.3 Μελέτη καταλυτικής ενεργότητας μονομεταλλικών καταλυτών Ni/MCM-41	47
5.4 Μελέτη της καταλυτικής ενεργότητας διμεταλλικών καταλυτών xRu- yNi/MCM-41	50
5.5 Μελέτη Καταλυτικής σταθερότητας	53
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	55
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	56

Περιεχόμενα διαγραμμάτων

Σχήμα 1 Διάγραμμα μετατροπής CO_2 , X_{CO_2} , σε μονομεταλλικούς καταλύτες $\gamma\text{Ni}/\text{MCM-41}$. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος $100^\circ\text{-}600^\circ\text{C}$, $m_{\text{cat}}=50\text{mg}$, $F_T=18\text{cc/min}$ (δηλ., $w\text{GHSV} = 21600\text{mL/g}\cdot\text{h}$).47

Σχήμα 2 Διάγραμμα παραγωγικότητας σε CH_4 (Y_{CH_4}) σε μονομεταλλικούς καταλύτες $\gamma\text{Ni}/\text{MCM-41}$. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος $100^\circ\text{-}600^\circ\text{C}$, $m_{\text{cat}}=50\text{mg}$, $F_T=18\text{cc/min}$ (δηλ., $w\text{GHSV} = 21600\text{mL/g}\cdot\text{h}$).48

Σχήμα 3 Διάγραμμα παραγωγικότητας σε CO (Y_{CO}) σε μονομεταλλικούς καταλύτες $\gamma\text{Ni}/\text{MCM-41}$. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος $100^\circ\text{-}600^\circ\text{C}$, $m_{\text{cat}}=50\text{mg}$, $F_T=18\text{cc/min}$ (δηλ., $w\text{GHSV} = 21600\text{mL/g}\cdot\text{h}$).49

Σχήμα 4 Διάγραμμα εκλεκτικότητας σε CH_4 και CO (S_{CH_4} & S_{CO}) σε μονομεταλλικούς καταλύτες $\gamma\text{Ni}/\text{MCM-41}$. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος $100^\circ\text{-}600^\circ\text{C}$, $m_{\text{cat}}=50\text{mg}$, $F_T=18\text{cc/min}$ (δηλ., $w\text{GHSV} = 21\ 600\text{mL/g}\cdot\text{h}$).49

Σχήμα 5 Διάγραμμα μετατροπής CO_2 , X_{CO_2} , σε διμεταλλικούς καταλύτες $x\text{Ru-}y\text{Ni}/\text{MCM-41}$. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος $100^\circ\text{-}600^\circ\text{C}$, $m_{\text{cat}}=50\text{mg}$, $F_T=18\text{cc/min}$ (δηλ., $w\text{GHSV} = 21600\text{mL/g}\cdot\text{h}$).50

Σχήμα 6 Διάγραμμα παραγωγικότητας σε CH_4 (Y_{CH_4}) σε διμεταλλικούς καταλύτες $x\text{Ru-}y\text{Ni}/\text{MCM-41}$. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος $100^\circ\text{-}600^\circ\text{C}$, $m_{\text{cat}}=50\text{mg}$, $F_T=18\text{cc/min}$ (δηλ., $w\text{GHSV} = 21600\text{mL/g}\cdot\text{h}$).51

Σχήμα 7 Διάγραμμα παραγωγικότητας σε CO (Y_{CO}) σε διμεταλλικούς καταλύτες $x\text{Ru-}y\text{Ni}/\text{MCM-41}$. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος $100^\circ\text{-}600^\circ\text{C}$, $m_{\text{cat}}=50\text{mg}$, $F_T=18\text{cc/min}$ (δηλ., $w\text{GHSV} = 21600\text{mL/g}\cdot\text{h}$).51

Σχήμα 8 Διάγραμμα εκλεκτικότητας σε CH_4 και CO (S_{CH_4} & S_{CO}) σε διμεταλλικούς καταλύτες $x\text{Ru}-y\text{Ni}/\text{MCM}-41$. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος $100^\circ\text{-}600^\circ\text{C}$, $m_{\text{cat}}=50\text{mg}$, $F_T=18\text{ cc/min}$ (δηλ., $w\text{GHSV} = 21600\text{ mL/g}\cdot\text{h}$).....52

Σχήμα 9 Συγκριτικό ραβδόγραμμα της μετατροπής σε CO_2 (X_{CO_2}) και εκλεκτικότητας σε CH_4 (S_{CH_4}) σε μονομεταλλικούς ($y\text{Ni}/\text{MCM}-41$) και διμεταλλικούς ($x\text{Ru}-y\text{Ni}/\text{MCM}-41$) καταλύτες, στους 380°C . Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm, $m_{\text{cat}}=50\text{mg}$, $F_T=18\text{ cc/min}$ (δηλ., $w\text{GHSV} = 21600\text{ mL/g}\cdot\text{h}$).....53

Σχήμα 10 Διάγραμμα σταθερότητας των καταλυτών (a) $5\text{Ni}/\text{MCM}-41$ και (b) $1.5\text{Ru}-5\text{Ni}/\text{MCM}-41$ ως προς X_{CO_2} (%) και S_{CH_4} (%) στους 380°C για 12h. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm, $m_{\text{cat}}=50\text{mg}$, $F_T=18\text{ cc/min}$ (δηλ., $w\text{GHSV} = 21600\text{ mL/g}\cdot\text{h}$).....54

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1- ΚΛΙΜΑΤΙΚΗ ΑΛΛΑΓΗ & ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ

1.1 Κλιματική Αλλαγή

1.1.1 Ανάλυση του παρελθόντος

Με την βοήθεια της επιστήμης της παλαιοκλιματολογίας είναι δυνατό να ανακατασκευαστεί το κλίμα του παρελθόντος χρησιμοποιώντας διάφορους δείκτες (ιστορικές πηγές, πάχη των δακτυλίων των δέντρων, κοράλλια, κόκκους γύρης στα ιζήματα, πυρήνες πάγου, πυρήνες ιζημάτων από λίμνες και από την θάλασσα, διάφορα ισότοπα χημικών στοιχείων). Τα μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί δείχνουν ότι το κλίμα συνεχώς αλλάζει με την μέση θερμοκρασία να υφίσταται σημαντικές αυξομειώσεις ανά τις χιλιετίες οι οποίες επηρεάζουν την σύνθεση της βιόσφαιρας [1].

Κατά το παρελθόν υπήρξε εναλλαγή παγετωνικών περιόδων με μεσοπαγετωνικές κατά τις οποίες υποχωρούν οι πάγοι. Στις μεσοπαγετωνικές περιόδους που παρουσιάζουν θερμοκρασιακές αιχμές γύρω στα 125, 240, 325, 410 χιλιάδες χρόνια πριν, φαίνεται ότι έχουν επικρατήσει θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τις σημερινές. Οι σημαντικές αυτές διακυμάνσεις αποδίδονται πρωτίστως σε αστρονομικούς παράγοντες, όπως είναι οι γεωμετρικές διακυμάνσεις της τροχιάς της γης και η αλλαγή διεύθυνσης του άξονα περιστροφής της. Υπάρχουν και άλλοι παράγοντες όπως είναι οι μεταβολές της ηλιακής δραστηριότητας, οι μετακινήσεις των ηπείρων, οι μεταβολές στην ανακλαστικότητα της γήινης επιφάνειας (σημαντικό ρόλο η εξάπλωση των πάγων), οι μεταβολές στην βιόσφαιρα και την υδρόσφαιρα κ.α. [2]. Η πιο πρόσφατη σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας κατά 8°C που η γη υπέστη, διήρκεσε 10 000 με 20 000 χρόνια πριν, οπότε και τελείωσε η τεταρτογενής εποχή των παγετώνων. Εκτιμάται ότι στις μέρες μας, βρισκόμαστε σε μία περίοδο θέρμανσης και αναμένονται μεγάλες αλλαγές σε βάθος χρόνου στις οποίες καλούμαστε να προσαρμοστούμε [3].

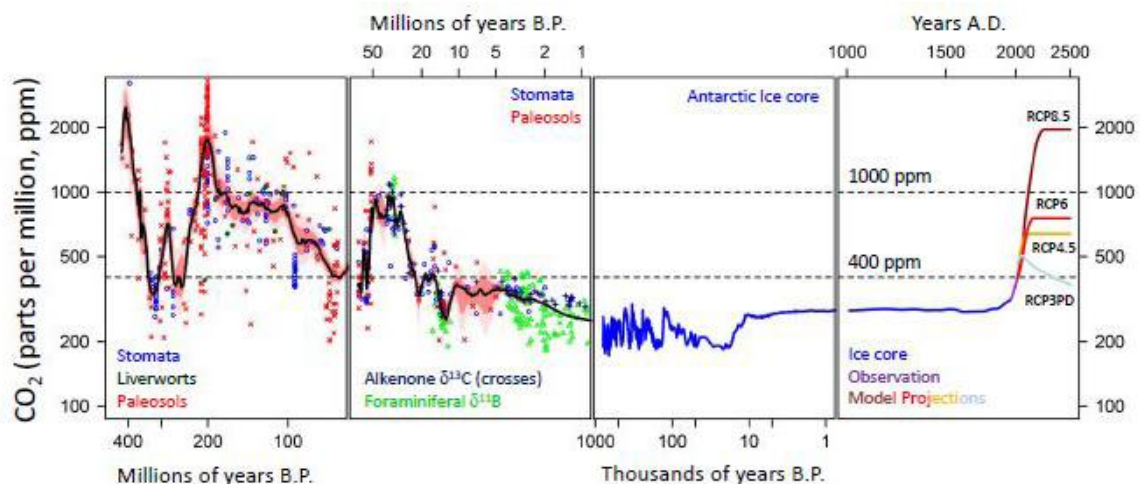
Η κατάσταση του κλίματος είναι υψίστης σημασίας για την ζωή στην γη γενικότερα και τόσο μάλλον για την ευημερία του ανθρώπου. Επιπλέον, σύμφωνα με αρχαιολόγους, ανθρωπολόγους και ιστορικούς το κλίμα συσχετίζεται με την πνευματική ανάπτυξη του ανθρώπου και την ακμή και παρακμή των πολιτισμών. Μόλις μερικές δεκαετίες πριν, διαπιστώθηκε, ότι με το παρόν μέγεθος του πληθυσμού και τις δραστηριότητες του σύγχρονου τρόπου ζωής, ο άνθρωπος μπορεί να επηρεάσει το κλίμα μέσω των εκπομπών CO₂ παρεμβαίνοντας στον φυσικό κύκλο του άνθρακα και ενισχύοντας το φαινόμενο του θερμοκηπίου.

1.1.2 Πρόβλεψη του μέλλοντος

Στο σήμερα, οι επιστήμονες έχουν αναπτύξει κλιματικά μοντέλα που βοηθούν στην πρόβλεψη της μελλοντικής εξέλιξης του κλίματος και των πιθανών επιπτώσεων της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Αυτά τα μοντέλα, βασισμένα σε ιστορικά δεδομένα και τρέχουσες μετρήσεις, υποδεικνύουν ότι χωρίς δραστική μείωση των εκπομπών αερίων

του θερμοκηπίου, οι θερμοκρασίες μπορεί να αυξηθούν κατά 1.5 έως 2 βαθμούς Κελσίου έως το τέλος του 21ου αιώνα, γεγονός που θα μπορούσε να προκαλέσει ανυπολόγιστες συνέπειες για τα οικοσυστήματα και τις ανθρώπινες κοινωνίες [4]. Οι αλλαγές αυτές περιλαμβάνουν την αύξηση της έντασης και της συχνότητας ακραίων καιρικών φαινομένων, όπως καταιγίδες, πλημμύρες και ξηρασίες, καθώς και την άνοδο της στάθμης των θαλασσών, η οποία θέτει σε κίνδυνο παράκτιες κοινότητες και χαμηλά νησιωτικά κράτη. Επίσης, η κλιματική κρίση αναμένεται να επηρεάσει τις καλλιέργειες, την παραγωγή τροφίμων και την ποιότητα του νερού, προκαλώντας πιθανές κρίσεις στον εφοδιασμό και στον τομέα της δημόσιας υγείας.

Για τους παραπάνω αυτούς λόγους, η διεθνής κοινότητα στρέφεται στην ανάπτυξη στρατηγικών για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής, που περιλαμβάνουν την προώθηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, τη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα και την προσαρμογή των κοινωνιών σε ένα πιο ασταθές κλιματικό μέλλον. Ο ρόλος της τεχνολογίας και της καινοτομίας είναι καθοριστικός στην κατεύθυνση αυτή, ενώ ταυτόχρονα η ευαισθητοποίηση και η περιβαλλοντική συνείδηση των πολιτών παίζουν κρίσιμο ρόλο στη διαμόρφωση ενός βιώσιμου μέλλοντος.

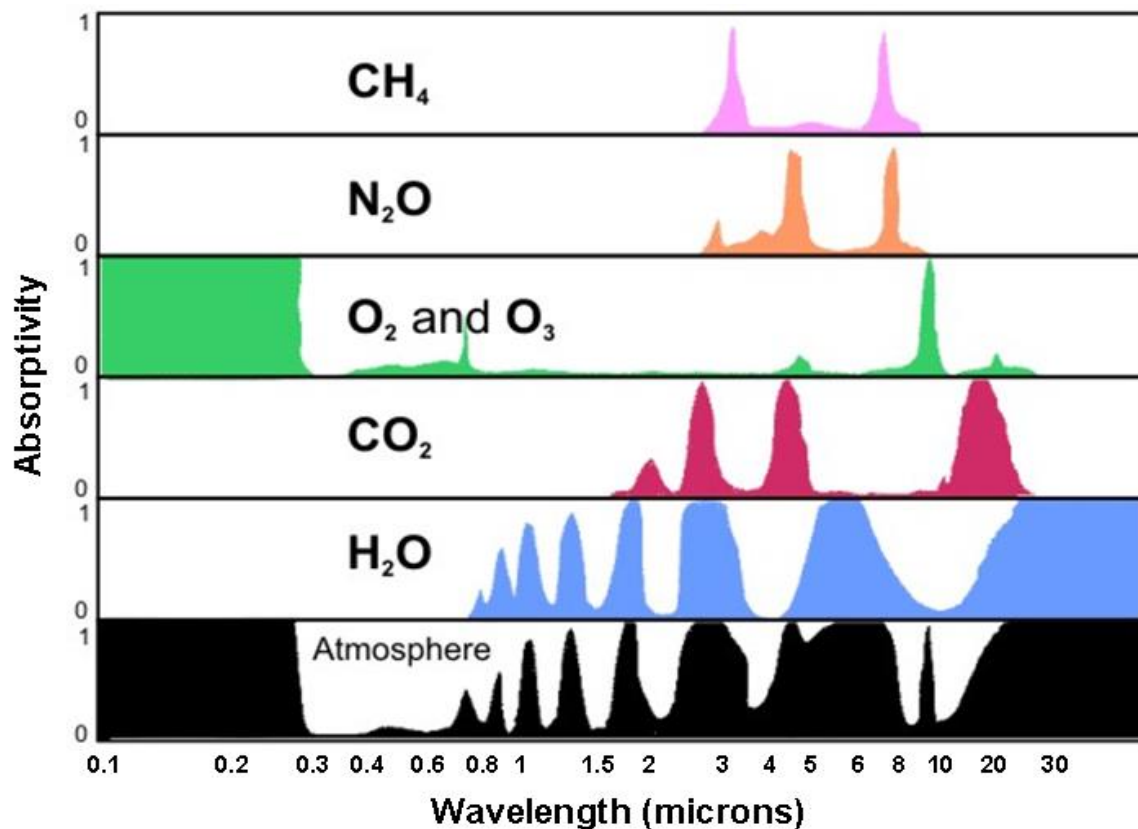


Εικόνα 1 Συγκέντρωση CO₂ τα τελευταία 500 εκατομμύρια χρόνια [45].

1.2 Φαινόμενο του θερμοκηπίου

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου, ή αλλιώς ατμοσφαιρικό φαινόμενο, είναι μία φυσική διαδικασία απορρόφησης και επανεκπομπής της ηλιακής ακτινοβολίας από την επιφάνεια και την ατμόσφαιρα της γης, αντίστοιχα. Η θεωρία για την ύπαρξη του φαινομένου εισήχθη από τον Jean Baptist Fourier το 1827 και αργότερα υποστηρίχθηκε από τον Svante Arrhenius το 1896. Πήρε την ονομασία αυτή λόγω της ομοιότητας του με τον μηχανισμό θέρμανσης ενός θερμοκηπίου από το φως του ήλιου.

Η ύπαρξη του φαινομένου αυτού, οφείλεται στην ύπαρξη ατμόσφαιρας ως μέσο μετάδοσης θερμότητας ενώ η ισχύς του εξαρτάται από την συγκέντρωση συγκεκριμένων αερίων που αναφέρονται και ως αέρια του θερμοκηπίου. Τα αέρια αυτά είναι κατά κύριο λόγο υδρατμοί, διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και μεθάνιο (CH_4) και η ιδιαιτερότητα τους έγκειται στο ότι η μοριακή τους δομή τα καθιστά επιλεκτικά στην απορρόφηση συγκεκριμένων συχνοτήτων του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Τα αέρια του θερμοκηπίου παρεμποδίζουν την άμεση διαφυγή ενός μέρους της ακτινοβολίας της γήινης επιφάνειας αντανακλώντας την πίσω. Επιπλέον, επιτρέπουν την διέλευση του μεγαλύτερου μέρους του ηλιακού φωτός, διότι αυτό εισέρχεται σε διαφορετικές συχνότητες από αυτές στις οποίες επανεκπέμπεται από το έδαφος.

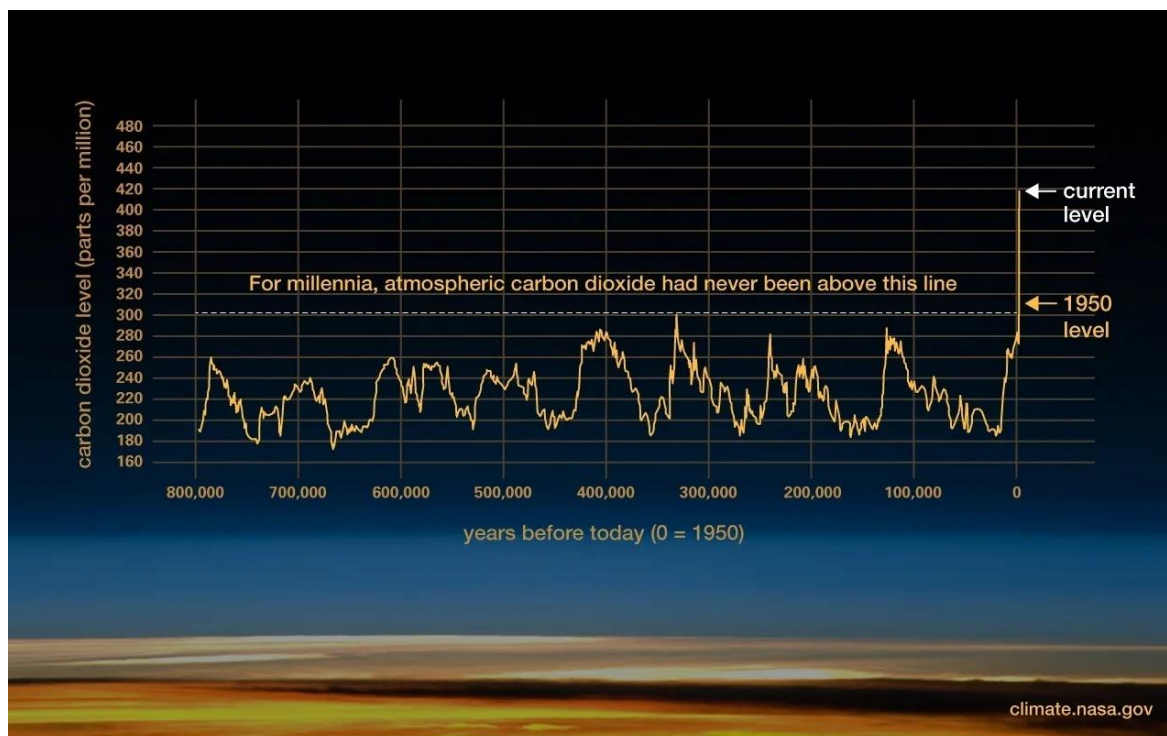


Εικόνα 2 Φάσμα απορρόφησης ακτινοβολίας αερίων της ατμόσφαιρας [46].

Εξαιτίας του φαινομένου του θερμοκηπίου, η θερμοκρασία κοντά στην επιφάνεια της γης εδώ και εκατομμύρια χρόνια κυμαίνεται μεταξύ τιμών που καθιστούν ικανή την ύπαρξη έμβιων όντων καθώς οι μεταβολές της γίνονται σχετικά ομαλά, αφήνοντας χρονικό περιθώριο στα διάφορα οικοσυστήματα να προσαρμοστούν. Χωρίς την συμβολή του φαινομένου του θερμοκηπίου η μέση θερμοκρασία στην επιφάνεια της γης θα ήταν $-18\text{ }^\circ\text{C}$ αντί για $15\text{ }^\circ\text{C}$. Είναι σαφές λοιπόν ότι πρόκειται για ένα ευεργετικό φαινόμενο [5].

Ωστόσο οι ενεργειακές απαιτήσεις του αυξανόμενου ανθρώπινου πληθυσμού συνεπάγονται και αυξανόμενη εκπομπή CO_2 όσο η παραγωγή ενέργειας βασίζεται στην καύση υδρογονανθράκων. Τους δύο τελευταίους αιώνες παρατηρείται μία εκθετική αύξηση

της συγκέντρωσης του συγκεκριμένου αερίου στην ατμόσφαιρα, που έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας στα χαμηλά αέρια στρώματα και την όλο και συχνότερη εμφάνιση ακραίων καιρικών φαινομένων. Το γεγονός αυτό προκαλεί ανησυχία και έχει ωθήσει την διεθνή επιστημονική κοινότητα στην ανάπτυξη τεχνολογιών εκμετάλλευσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας αλλά και τεχνολογιών διαχείρισης εκπομπών CO₂ και CH₄ [6].



Εικόνα 3 Συγκέντρωση CO₂ τα τελευταία 800 χιλιάδες χρόνια [47].

1.3 Το διοξείδιο του άνθρακα CO₂

Το διοξείδιο του άνθρακα CO₂ είναι ένα γραμμικό, μη-πολικό μόριο, το οποίο αποτελείται από δύο άτομα οξυγόνου ενωμένα με ομοιοπολικό δεσμό με ένα άτομο άνθρακα. Σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας είναι ένα άοσμο, άχρωμο αέριο με πυκνότητα 1.98 kg/m³. Μπορεί να υγροποιηθεί εύκολα μέσω συμπίεσης καθώς η κρίσιμη θερμοκρασία του είναι 31.1 °C. Επιπλέον στερεοποιείται σε πίεση 1 Atm μέσω ψύξης στους -78.51 °C δημιουργώντας τον γνωστό «ξηρό πάγο». Αποτελεί υποπροϊόν της καύσης και αποσύνθεσης οργανικών ενώσεων (ξύλο, πλαστικό, κάρβουνο και υδρογονάνθρακες) και είναι ένα από τα αέρια του θερμοκηπίου με την μέση συγκέντρωση του στην ατμόσφαιρα να έχει ανέλθει στα 421 ppm (η μέση αυτή τιμή του CO₂ αφορά το Μάιο του 2022) [7].

Στην προσπάθεια καταπολέμησης της κλιματικής αλλαγής, η επιστημονική κοινότητα ασχολείται με την ανάπτυξη τεχνολογιών δέσμευσης και αποθήκευσης CO₂. Το σκεπτικό των τεχνολογιών αυτών είναι η δέσμευση του αερίου στην πηγή εκπομπής του, όπου βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις, και στη συνέχεια η μεταφορά και απομόνωσή του σε αποθηκευτικούς χώρους με σκοπό την αποτροπή της διάχυσης του στην ατμόσφαιρα.

Οι πηγές ρύπανσης ποικίλουν. Οι αέριοι ρύποι που εμπεριέχουν το CO₂ έχουν διαφορετική χημική σύσταση από βιομηχανία σε βιομηχανία και για το λόγο αυτό δεν υπάρχει ένα είδος τεχνολογίας που να δίνει λύσεις σε όλες τις περιπτώσεις. Ωστόσο έχει δοθεί περισσότερη έμφαση στην ανάπτυξη συστημάτων συλλογής CO₂ που προορίζονται για εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ή διυλιστήρια πετρελαίου καθώς αυτές αποτελούν τις δύο πιο ρυπογόνες βιομηχανίες, με τις εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικού να ευθύνονται για το 40% των παγκόσμιων ανθρωπογενών εκπομπών CO₂. Θετικό είναι το γεγονός ότι το στάδιο ανάπτυξης των συστημάτων συλλογής του CO₂ των δυο προαναφερθέντων βιομηχανιών είναι αρκετά ώριμο ώστε να υλοποιηθεί η εφαρμογή τους σε μεγάλη κλίμακα σε αντίθεση με τα εργοστάσια παραγωγής τσιμέντου, χάλυβα, τις μονάδες παραγωγής βιοαερίου και άλλες ρυπογόνες βιομηχανίες [8].

1.3.1 Συστήματα συλλογής CO₂

Τα επικρατέστερα συστήματα δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα ανήκουν σε μία από τις τρεις κατηγορίες: 1) τεχνολογίες δέσμευσης μετά την καύση (post-conversion capture), 2) τεχνολογίες δέσμευσης πριν την καύση (pre-conversion capture), 3) καύση με οξυγόνο (oxy-fuel combustion) και κατατάσσονται σε αυτές ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο παράγεται το CO₂.

- Τεχνολογίες δέσμευσης μετά την καύση (post conversion capture)

Τα αέρια που προκύπτουν από την καύση υδρογονανθράκων περιέχουν CO₂ σε ποσοστό που κυμαίνεται μεταξύ 3-15% κατ' όγκο, αναλόγως το καύσιμο που χρησιμοποιείται. Ο υπόλοιπος όγκος καταλαμβάνεται κυρίως από άζωτο και υδρατμούς ενώ ένα μικρό ποσοστό είναι σωματίδια και άλλοι ρύποι. Προκειμένου να είναι εφικτή η αποθήκευση και η μεταφορά του CO₂ είναι απαραίτητη η απομόνωση του από τα υπόλοιπα προϊόντα της καύσης που αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της μάζας και του όγκου. Ένα σύστημα συλλογής post-conversion λαμβάνει τα καυσαέρια της μονάδας και τα οδηγεί στο εσωτερικό στήλης στην οποία ρέει ένας φυσικός ή χημικός διαλύτης (συνήθως monoethanolamine MEA) διαμέσου ενός πληρωτικού μέσου ώστε να αυξάνεται η επιφάνεια του. Το CO₂ απορροφάται στο διάλυμα ενώ το άζωτο εξέρχεται από την στήλη χωρίς να έχει αντιδράσει. Στην συνέχεια το διάλυμα υφίσταται θέρμανση με αποτέλεσμα το CO₂ να περάσει και πάλι στην αέρια φάση οπότε και μπορεί να αντληθεί και στην συνέχεια να συμπιεστεί όντας ικανοποιητικά καθαρό.

Η παραπάνω μέθοδος είναι και η πλέον διαδεδομένη αφού εφαρμόζεται στο 90% των περιπτώσεων. Το πλεονέκτημα αυτού του συστήματος είναι ότι μπορεί να προστεθεί σε υφιστάμενες μονάδες χωρίς αυτές να χρειαστούν τροποποίηση. Το μειονέκτημα της τεχνολογίας αυτής σε σχέση με τις δύο επόμενες είναι ότι χρειάζεται να γίνει επεξεργασία μεγάλου όγκου καυσαερίου ώστε να συλληφθεί ικανοποιητική ποσότητα CO₂ εξαιτίας της περιορισμένης περιεκτικότητας 3-15% του και της χαμηλής πίεσης (+-1 bar). Επίσης απαιτείται μεγάλη ποσότητα θερμικής ενέργειας για την ανάκτηση του διαλύτη, περίπου 3 - 4.2 MJ ανά κιλό CO₂. Επιπλέον για τις μεγάλες εγκαταστάσεις, το καυσαέριο πρέπει να υποστεί προεπεξεργασία ώστε να απαλλαχτεί από οξείδια του αζώτου και άλλες ουσίες που

μπορούν να προκαλέσουν διάβρωση στα υλικά του συστήματος καθώς και να καταστρέψουν τον χρησιμοποιούμενο διαλύτη [9].

- **Τεχνολογίες δέσμευσης πριν την καύση (Pre-conversion capture)**

Οι τεχνολογίες δέσμευσης πριν την καύση εφαρμόζονται σε μονάδες στις οποίες χρησιμοποιείται τεχνική αναμόρφωσης υδρογονανθράκων με ατμό για την παραγωγή H_2 και CO_2 είτε τεχνική αναμόρφωσης τους, μέσω μερικής οξειδωσης κατά την οποία παράγονται H_2 , CO , CO_2 & H_2O (syngas). Και στις δύο περιπτώσεις το υδρογόνο χρησιμοποιείται ως τελικό καύσιμο για την παραγωγή ενέργειας ενώ το CO_2 , που προκύπτει άμεσα κατά τη διαδικασία ή έμμεσα μέσω αντίδρασης του CO με H_2O , διαχωρίζεται από το υδρογόνο και συλλέγεται με τεχνική απορρόφησης και στην συνέχεια εκρόφησης (gas stripping) όπως και στα συστήματα post-conversion capture. Σε κάποιες περιπτώσεις ο διαχωρισμός γίνεται με χρήση μεμβρανών ή στερεών προσροφητών. Τα συστήματα αυτά βρίσκουν επίσης εφαρμογή σε διάφορα είδη εργοστασίων όπως π.χ εργοστάσιο παραγωγής αμμωνίας για την οποία το υδρογόνο αποτελεί πρώτη ύλη. Αν και η διαδικασία επεξεργασίας του καυσίμου είναι πολύπλοκη και ακριβή, επιτυγχάνονται υψηλές συγκεντρώσεις CO_2 γεγονός που καθιστά τον διαχωρισμό ευκολότερο. Αντίθετα με τα post-conversion συστήματα συλλογής άνθρακα, τα pre-conversion συστήματα δεν είναι δυνατό να εγκατασταθούν σε ήδη υπάρχουσες μονάδες αλλά πρέπει να κατασκευαστούν παράλληλα με την εκάστοτε βιομηχανική μονάδα ως μέρος αυτής [10].

- **Καύση με οξυγόνο (Oxy-fuel combustion)**

Κατά τη διαδικασία αυτή, η καύση του υδρογονάνθρακα γίνεται με χρήση καθαρού οξυγόνου το οποίο έχει προκύψει μετά την αφαίρεση του N_2 από τον αέρα συνήθως μέσω κρυογονικής απόσταξης. Το παραγόμενο καυσαέριο αποτελείται κυρίως από H_2O και CO_2 και βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία. Το νερό κατακρημνίζεται μέσω ψύξης και απομακρύνεται, ενώ το εναπομένον αέριο μίγμα έχει 70-95% περιεκτικότητα σε CO_2 ενώ το υπόλοιπο ποσοστό απαρτίζεται από Ar , O_2 και N_2 η παρουσία των οποίων οφείλεται είτε στο γεγονός ότι το O_2 που χρησιμοποιείται δεν είναι τελείως απαλλαγμένο από τα υπόλοιπα συστατικά του αέρα, είτε λόγω εισροής ατμοσφαιρικού αέρα στο σύστημα τροφοδοσίας. Πλεονέκτημα αυτής της τεχνολογίας είναι η μειωμένη εκπομπή NO_x κατά 60-70% συγκριτικά με την post-conversion λόγω μικρής περιεκτικότητας N_2 ενώ σημαντικό μειονέκτημα αυτής της τεχνολογίας είναι η ενεργοβόρα διαδικασία παραγωγής του οξυγόνου που απαιτεί ψύξη του αέρα σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες [11], [12].

- **Άλλες τεχνικές δέσμευσης**

Υπάρχουν πολλές φυσικές διεργασίες με τις οποίες μπορεί το CO_2 να απομονωθεί από τον ατμοσφαιρικό αέρα ή ένα άλλο μίγμα αερίων. Σε αυτές συμπεριλαμβάνονται οι διεργασίες διαχωρισμού με χρήση μεμβρανών, ο διαχωρισμός δια μέσου κρυογονικής απόσταξης, και ο διαχωρισμός δια μέσου απορρόφησης σε υγρό ή προσρόφησης σε πορώδες στερεό μέσο [13].

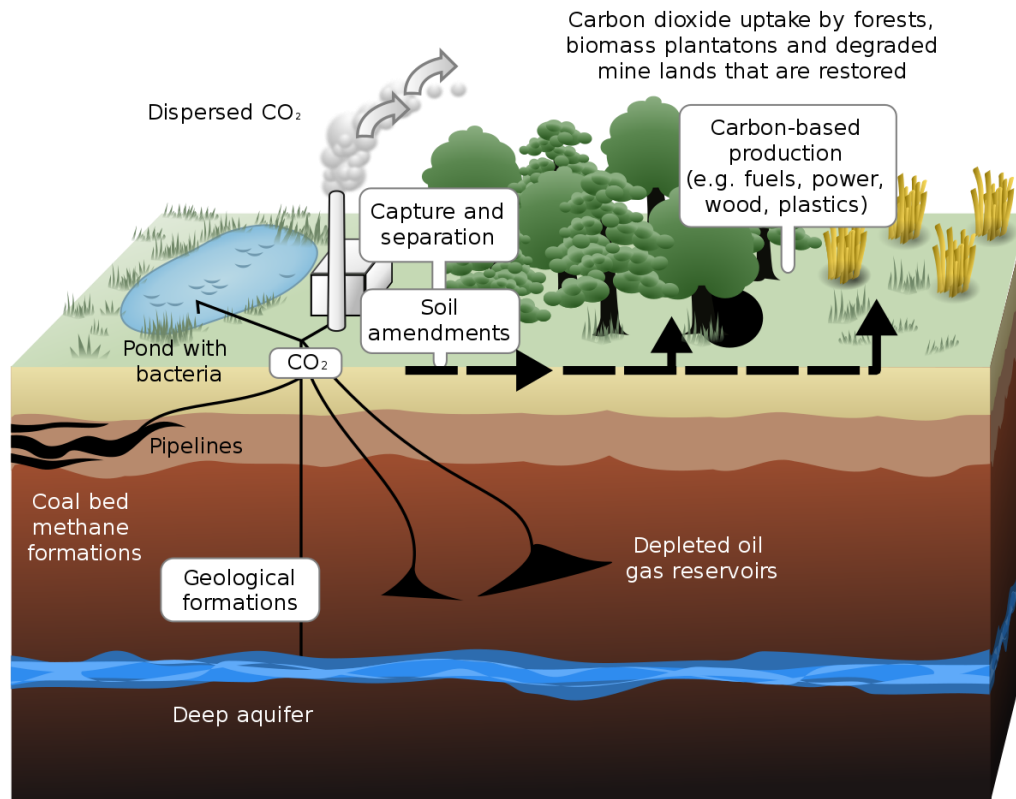
1.3.2 Αποθήκευση CO₂

Οι ποσότητες CO₂ που πρέπει να απομακρυνθούν από την ατμόσφαιρα προκειμένου να μειωθεί ικανοποιητικά η συγκέντρωση ή ακόμα και να διατηρηθεί στα επίπεδα που βρίσκεται τώρα, είναι υπερμεγέθεις. Κάθε χρόνο απελευθερώνονται δεκάδες γιγατόνοιδιοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα (37.5 Gtτο 2023). Ακόμα και συμπυκνωμένο σε υγρή μορφή το CO₂ καταλαμβάνει πολύ μεγάλο όγκο και θα απαιτούσε μεγάλες εκτάσεις και πολλά υλικά για την αποθήκευση του.

Μία αποτελεσματική λύση που έχει προταθεί και δοκιμαστεί είναι η γεωλογική αποθήκευση του αερίου σε υπόγειους γεωλογικούς σχηματισμούς. Σε αυτούς περιλαμβάνονται υφάλμυροι υδροφορείς και εξαντλημένοι ταμειυτήρες πετρελαίου ή φυσικού αερίου. Έως τώρα έχουν κριθεί κατάλληλοι 800 τέτοιοι σχηματισμοί ανά τον κόσμο και αναμένεται να ανακαλυφθούν και άλλοι.

Η αποθήκευση είναι σχετικά φθηνή περίπου, δηλ. περί τα 8 \$/ton CO₂ [14]. Οι σχηματισμοί αυτοί απαρτίζονται από διαπερατά πορώδη πετρώματα, συνήθως προϊόντα ιζηματοποίησης, ενώ είναι απαραίτητο να μεσολαβεί ένα αδιαπέρατο στρώμα μεταξύ αυτών και της επιφάνειας του εδάφους ούτως ώστε να είναι αδύνατη η διαρροή του αερίου. Η διαδικασία αποθήκευσης περιλαμβάνει την μεταφορά του CO₂ μέσω αγωγών, από το σημείο που συλλέγεται, στο σημείο που πρόκειται να αποθηκευτεί. Έπειτα εισέρχεται μέσω ένεσης σε υγρή μορφή στο πορώδες μέσο του ταμειυτήρα, σε μεγάλο βάθος (δηλ., >800m). Εκεί, λαμβάνει χώρα ένας συνδυασμός μηχανισμών φυσικής και γεωχημείας, χάριν στους οποίους το CO₂ μπορεί να παραμείνει για χιλιετίες χωρίς να έρθει σε επαφή με την ατμόσφαιρα.

Ο ταμειυτήρας, προκειμένου να κριθεί κατάλληλος για την αποθήκευση CO₂, θα πρέπει να πληροί κάποιες προϋποθέσεις όσον αφορά το πορώδες, την διαπερατότητα του και την φύση του υλικού του. Σημαντική παράμετρος αποτελεί και η ενεσιμότητα (injectivity), δηλ. ο μέγιστος ρυθμός εισροής του CO₂ μέσω ένεσης, που μπορεί να αναπτυχθεί στο πορώδες μέσο χωρίς να προκληθούν ρωγμές στο αδιαπέρατο στρώμα από την υπερπίεση. Μετά την ολοκλήρωση της αποθήκευσης του CO₂, απαιτείται μακροχρόνια παρακολούθηση του πεδίου για να διαπιστωθεί η αποτελεσματικότητα της και να αντιμετωπιστούν ενδεχόμενες διαρροές.



Εικόνα 4 Μέθοδοι δέσμευσης CO₂ [48].

Μία ακόμη μέθοδος που δύναται να συμβάλει στην απομάκρυνση CO₂ από την ατμόσφαιρα είναι η καλλιέργεια βιομάζας, η αποθήκευση της σε ειδικά διαμορφωμένους χώρους και η συντήρηση της με την προσθήκη αλάτων. Πιο συγκεκριμένα, αξιοποιώντας την φωτοσυνθετική ικανότητα των φυτών είναι δυνατή η δέσμευση του CO₂ σε μεγάλες ποσότητες υπό την μορφή κυτταρίνης ενώ η διατήρηση χαμηλών ποσοστών υγρασίας <60% με την χρήση αλάτων (MgCl₂, CaCl₂) μπορεί να αποτρέψει την αποσύνθεση της βιομάζας για χιλιετίες παρεμποδίζοντας την ανάπτυξη αποικοδομητικών αναερόβιων μικροοργανισμών. Έρευνες, σχετικά με την μέθοδο, εκτιμούν ότι πρόκειται για μία οικονομικά εφικτή λύση με το συνολικό κόστος καλλιέργειας, αποθήκευσης και συντήρησης να υπολογίζεται στα 60\$/τόνο CO₂. Επίσης η υψηλή διαθεσιμότητα εκτάσεων για καλλιέργεια φυτών που δεν προορίζονται για κατανάλωση ευνοεί την εφαρμογή της τεχνολογίας αυτής σε μεγάλη κλίμακα. Είδη φυτών όπως τα *miscanthussinensis*, *panicumvirgatum* (switchgrass), *pinustaeda* (loblollypine) δεν έχουν ιδιαίτερες απαιτήσεις σε άρδευση, προσθήκη λιπασμάτων ή ανάγκη από ιδανικό κλίμα για την ανάπτυξη τους και επιπλέον η καλλιέργεια τους μπορεί να γίνει σε εκτάσεις που δεν χρησιμοποιούνται για καλλιέργεια τροφίμων. Η ποσότητα άλατος που χρησιμοποιείται σχετίζεται με την περιεκτικότητα της βιομάζας σε νερό. Για παράδειγμα, έχει υπολογιστεί ότι για την συντήρηση ενός τόνου ξηρής φυτικής βιομάζας σε θερμοκρασία 25°C και περιεκτικότητας σε νερό 20 wt.%, απαιτείται 0.036 τόνος άλατος MgCl₂ ενώ η απαιτούμενη ποσότητα άλατος για την συντήρηση ενός τόνου ξηρής φυτικής βιομάζας περιεκτικότητας 15%wt. απαιτείται 0.016 τόνος άλατος [15].

1.3.3 Τρόποι αξιοποίησης του CO₂

Μέχρι τώρα το CO₂ αποτελεί πρώτη ύλη (χωρίς προ-επεξεργασία) από την βιομηχανία τροφίμων ως μέσω ενανθράκωσης (προσθήκη ανθρακικού), ως συντηρητικό ή ως μέσο εκχύλισης ουσιών όπως είναι για παράδειγμα οι αρωματικές ουσίες και η καφεΐνη. Χρησιμοποιείται ακόμη για την παραγωγή ξηρού πάγου που έχει βιομηχανική χρήση και αποτελεί μέσο ψύξης, πυρόσβεσης και συντήρησης. Επίσης χρησιμοποιείται από την φαρμακοβιομηχανία σε διεργασίες παραγωγής φαρμάκων. Ωστόσο, στις παραπάνω χρήσεις η ποσότητα CO₂ που αξιοποιείται είναι πολύ μικρή ώστε να θεωρηθούν λύσεις, ενώ απαιτείται υψηλή καθαρότητα, δηλαδή, πρέπει το αέριο να είναι απαλλαγμένο από κάθε άλλη ένωση αυξάνοντας έτσι το κόστος παραγωγής του. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί διάφορες άλλες τεχνικές αξιοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα, μερικές εκ των οποίων αναπτύσσονται παρακάτω.

- **Ανάκτηση πετρελαίου (Enhanced Oil Recovery)**

Μία τεχνική κατά την οποία αξιοποιείται το CO₂ σε μεγάλες ποσότητες είναι η βελτιωμένη ανάκτηση πετρελαίου (Enhanced Oil Recovery, EOR) από ταμειυτήρες υδρογονανθράκων. Εφαρμόζοντας την μέθοδο αυτή δίνεται η δυνατότητα εξόρυξης έως και του 60% του περιεχομένου ενός ταμειυτήρα αντί για το 40% ενώ παράλληλα αποθηκεύεται μόνιμα το χρησιμοποιηθέν CO₂ στον εκάστοτε γεωλογικό σχηματισμό. Η διαδικασία βασίζεται στην πλήρη αναμιξιμότητα που αποκτά το CO₂ σε υπερκρίσιμη πίεση και κατάλληλη θερμοκρασία, με το πετρέλαιο. Η ανάμιξη των δύο ουσιών οδηγεί σε ένα μίγμα με μικρότερο ιξώδες κάνοντας εφικτή την άντληση 15-20% περαιτέρω ποσότητας υδρογονάνθρακα. Ιδιαίτερα στις ΗΠΑ η μέθοδος EOR αποδίδει μεγάλα οικονομικά οφέλη[16].

- **Κρυστάλλωση σε οικοδομικά υλικά**

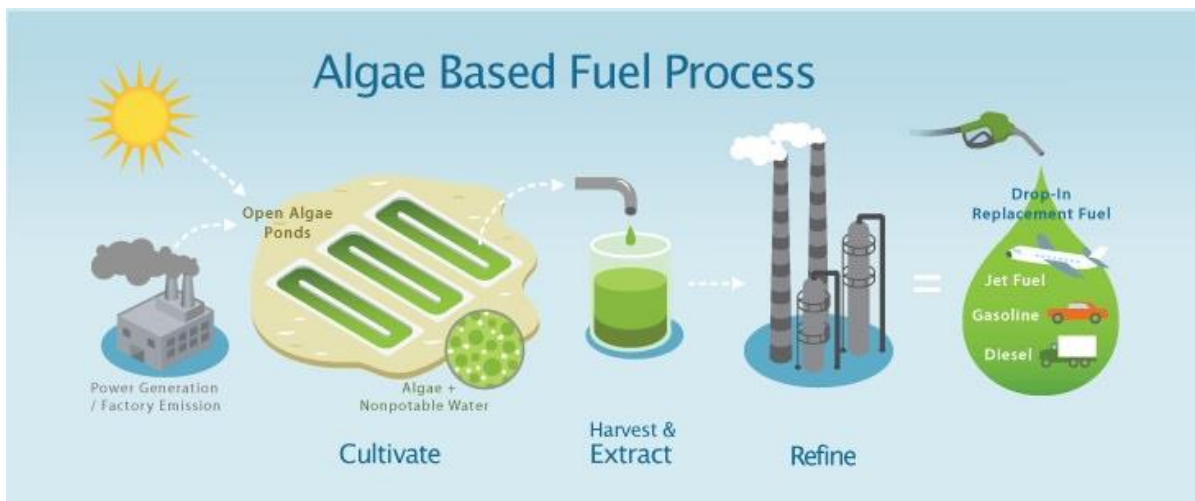
Μία ακόμη εναλλακτική μέθοδος αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα, είναι η *ex-situ*συγκρυστάλλωση του CO₂ σε μίγματα οικοδομικών υλικών, όπως είναι για παράδειγμα τοτσιμέντο. Αν και με αυτόν τον τρόπο το CO₂ δεσμεύεται μόνιμα εντός των υλικών, αποτελώντας συστατικό τους, η ενσωμάτωσή του είναι οικονομικά ασύμφορη λόγω των πολύ αργών χημικών αντιδράσεων παραγωγής των υλικών και της μεγάλης απαίτησης σε ενέργεια για την επεξεργασία των πυριτικών ορυκτών (εξόρυξη, άλεση). Βεβαίως μία τέτοια πρακτική δεν μπορεί να αποτελέσει ικανοποιητική λύση π.χ. έχει υπολογιστεί ότι για την δέσμευση των ημερησίων εκπομπών ενός εργοστασίου ηλεκτρικής ενέργειας λιγνίτη, με ισχύ 1 GW, απαιτούνται 55000 τόνοι πυριτικών ορυκτών. Παρόλα αυτά συνεχίζεται η έρευνα με στόχο την μείωση του κόστους ενσωμάτωσης αλλά και την αύξηση της σύστασης CO₂ στα υλικά. Έως τώρα το κόστος ενσωμάτωσης κυμαίνεται στα 50-300 \$/ton CO₂ ενώ καταφέρνουν να ενσωματωθούν περίπου 70 kg CO₂ ανά τόνοτσιμέντου [17].

- **Αξιοποίηση CO₂ στην παραγωγή καυσίμων και άλλων χημικών προϊόντων**

Με στόχο την ελαχιστοποίηση των εκπομπών, μέρος της επιστημονικής κοινότητας διερευνά παράλληλα τρόπους αξιοποίησης του CO₂ ως πρώτη ύλη για την παραγωγή καυσίμων και άλλων χημικών προϊόντων (μεθάνιο, προπάνιο, μεθανόλη, προπανόλη, αιθέρες, εστέρες, οξέα). Αυτό το πεδίο έρευνας είναι ιδιαίτερα ουσιώδες διότι μπορούν να προκύψουν οικονομικά οφέλη από την διάθεση των οργανικών προϊόντων στην αγορά, δίνοντας έτσι κίνητρο σε εταιρείες και άλλους οργανισμούς, να συμβάλουν στην ελαχιστοποίηση των εκπομπών. Η χρήση του CO₂ στην παραγωγή χημικών προϊόντων στην πραγματικότητα δεν αποτρέπει αλλά επιβραδύνει την απελευθέρωσή του στην ατμόσφαιρα. Ο χρόνος καθυστέρησης εξαρτάται από την χρήση του εκάστοτε προϊόντος, για παράδειγμα αν πρόκειται για καύσιμο τότε η εκπομπή του ενσωματωμένου αερίου θα καθυστερήσει το πολύ 6 μήνες. Το όφελος που προκύπτει από την αξιοποίηση του CO₂ στην σύνθεση καυσίμων είναι ότι με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η ανακύκλωση του άνθρακα χωρίς να προστίθεται επιπλέον ποσότητα στην ατμόσφαιρα [18].

- Καλλιέργεια άλγης

Η ανάπτυξη συστημάτων καλλιέργειας άλγης δύναται να αποτελέσει μια κερδοφόρο μέθοδο αξιοποίησης περιβαλλοντικών ρύπων. Τέτοιες μονάδες παραγωγής χρησιμοποιούν το CO₂ ως πρώτη ύλη για την σύνθεση μίας μεγάλης ποικιλίας προϊόντων (βιοκαύσιμα, λιπάσματα, ζωοτροφές, συμπληρώματα διατροφής, καλλυντικά, φαρμακευτικές και χρωστικές ουσίες). Βασίζεται στην ισχυρή φωτοσυνθετική ικανότητα της άλγης, δηλαδή την διαδικασία μετατροπής του CO₂ και H₂O με την βοήθεια του φωτός σε οργανικές ενώσεις (λιπίδια, πρωτεΐνες, ζάχαρα) (**Εικόνα 5**). Τα τελευταία χρόνια έχουν υλοποιηθεί συστήματα επεξεργασίας υγρών λυμάτων και καυσαερίων τα οποία χρησιμοποιούν την άλγη ως μέσο καθαρισμού. Τόσο οι ουσίες που εμπεριέχονται στα λύματα όσο και το CO₂ από τα καυσαέρια αποτελούν τροφή για την άλγη με αποτέλεσμα να γίνεται αξιοποίηση των ρύπων στην παραγωγή προϊόντων. Οι διάφορες εφαρμογές δείχνουν ότι το κόστος επεξεργασίας λυμάτων μπορεί να ελαχιστοποιηθεί έως και 80% από την παραγωγή άλγης. Μεγάλα πλεονεκτήματα που έχει ένα τέτοιο σύστημα είναι αφενός ότι τα λύματα και τα καυσαέρια δεν χρειάζονται ιδιαίτερη προ-επεξεργασία και μπορούν τροφοδοτηθούν απευθείας στο σύστημα και αφετέρου ότι για την καλλιέργεια του δεν απαιτούνται εύφορες εκτάσεις οι οποίες προορίζονται για την παραγωγή τροφίμων [19].

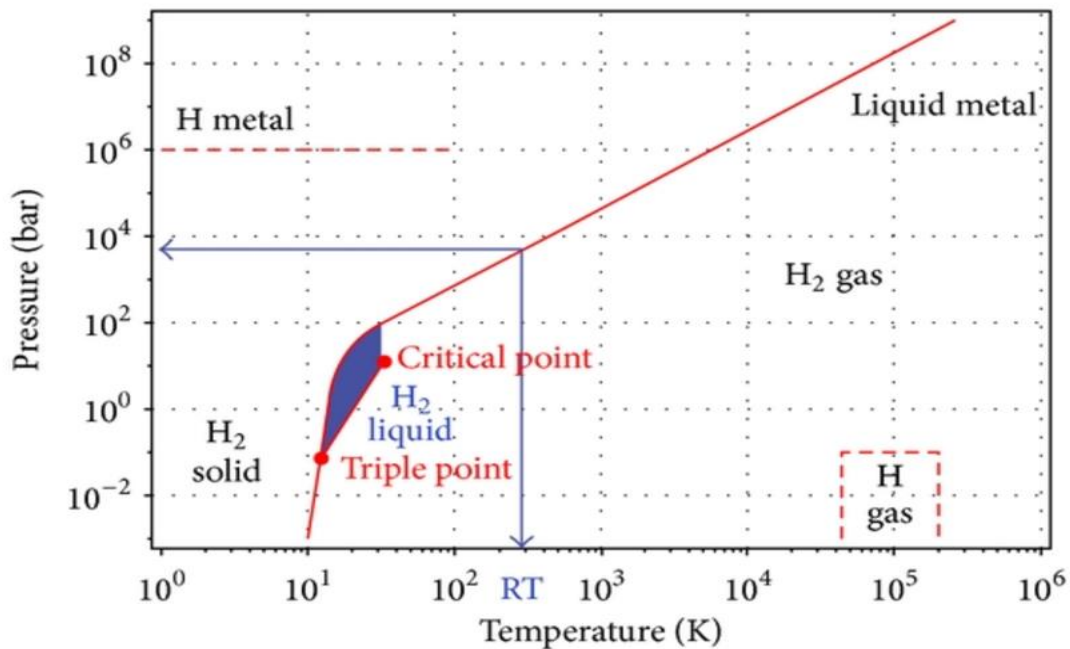


Εικόνα 5 Διαδικασία παραγωγής βιοκαυσίμου από άλγη [49].

1.4 Υδρογόνο

Το υδρογόνο είναι το πρωταρχικό και θεμελιώδες στοιχείο της ύλης στο σύμπαν. Σύμφωνα με τους κοσμολόγους ήταν η πρώτη μορφή ύλης που σχηματίστηκε ύστερα από την μεγάλη έκρηξη. Υπολογίζεται ότι αποτελεί περίπου το 75% της συνολικής μάζας της ορατής ύλης ενώ από αυτό παρήχθησαν και συνεχίζονται να παράγονται από 200 εκατομμύρια χρόνια μετά την μεγάλη έκρηξη έως και σήμερα, και τα υπόλοιπα στοιχεία κατά τη φυσική διαδικασία της σύντηξης στο εσωτερικό των αστέρων [20].

Το υδρογόνο έχει την μικρότερη μάζα σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία καθώς αποτελείται από ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο (μάζα) και για αυτό είναι και το πρώτο στοιχείο στον περιοδικό πίνακα. Στην μοριακή του μορφή (H_2), υπό κανονικές συνθήκες είναι ένα άοσμο, άγευστο και μη τοξικό αέριο. Το τριπλό σημείο όπου συναντάται σε τρεις φάσεις βρίσκεται σε εξαιρετικά χαμηλή θερμοκρασία, μόλις 13.81 K και σε πίεση 7.042 kPa (**Εικόνα 6**) [21].



Εικόνα 6 Διάγραμμα φάσεων υδρογόνου [50].

Παρά την αφθονία του στο σύμπαν, στη Γη δεν συναντάται σαν μεμονωμένο άτομο ή στην μοριακή, διατομική του μορφή, αλλά ως τμήμα κάποιου μορίου όπως π.χ στο μόριο του νερού ή στα μόρια υδρογονανθράκων, της αμμωνίας κλπ. Η σπανιότητα του σε αέρια μορφή οφείλεται αφενός στο γεγονός ότι το μόριο του υδρογόνου είναι τόσο ελαφρύ και η συγκέντρωσή του σε μορφή πλουμίου-νέφους είναι εξαιρετικά χαμηλή με συνέπεια η άνωση να το ωθεί προς τα υψηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας και αφετέρου είναι εξαιρετικά δραστικό με αποτέλεσμα να σχηματίζει ενώσεις με τις ουσίες που συναντά. Μπορεί ωστόσο να εξαχθεί από τις ουσίες που το φέρουν και να απομονωθεί ως αέριο με ποικίλους τρόπους (όπως είναι η ηλεκτρόλυση του νερού και η αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό).

Το καθαρό υδρογόνο αποτελεί ένα υψηλής ποιότητας καύσιμο με την μεγαλύτερη ενέργεια ανά μάζα (περί τα 120 kJ/mol) συγκριτικά με τα υπόλοιπα ορυκτά καύσιμα και η καύση του με χρήση καθαρού οξυγόνου έχει ως μοναδικό προϊόν το νερό, καθιστώντας το έτσι πολύ φιλικό προς το περιβάλλον.

Οι πιο συνήθεις τρόποι παραγωγής H₂ είναι η αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό και η μερική οξειδωση τους. Λιγότερο συχνά παράγεται μέσω θερμοχημικής διάσπασης, ηλεκτρόλυσης και φωτόλυσης H₂O καθώς και με την καλλιέργεια μικροοργανισμών οι οποίοι το απελευθερώνουν κατά τον μεταβολισμό της οργανικής ύλης που καταναλώνουν. Γενικά για την παραγωγή του υδρογόνου απαιτείται ενέργεια προκειμένου να διασπαστούν οι δεσμοί με τους οποίους είναι συνδεδεμένο πάνω στα μόρια που το φέρουν. Οι μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου φιλικές προς το περιβάλλον, όπως για παράδειγμα είναι η ηλεκτρόλυση του H₂O με ρεύμα παραγόμενο από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, είναι αντικείμενο συνεχούς έρευνας και βελτίωσης. Στο μέλλον αναμένεται να

αυξηθεί το ποσοστό υδρογόνου που παράγεται κατά αυτόν τον τρόπο. Είναι ενδεικτικό ότι ήδη η ενεργειακή απόδοση μίας σύγχρονης μονάδας ηλεκτρόλυσης μπορεί να φτάσει σχεδόν το 80% [22].

Το αέριο H_2 χρησιμοποιείται κυρίως στην διύλιση πετρελαίου, στην επεξεργασία τροφίμων και για την παραγωγή χημικών ουσιών όπως π.χ. παρασκευή αμμωνίας με την μέθοδο Haber-Bosch. Η αξιοποίηση της εμπεριεχόμενης στο H_2 ενέργειας μπορεί να επιτευχθεί με αρκετούς τρόπους. Αρχικά με την χρήση κυψελών καυσίμου μπορεί από το υδρογόνο να παραχθεί ηλεκτρικό ρεύμα μέσω της ηλεκτροχημικής αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στο εσωτερικό των συσκευών με μοναδικό παραπροϊόν το νερό (H_2O). Η ενεργειακή απόδοση της ηλεκτροχημικής αντίδρασης μπορεί να φτάσει το 70% με την παρούσα τεχνολογία ενώ υπάρχουν περιθώρια βελτίωσης. Ωστόσο, το υδρογόνο είναι ένα ιδιαίτερα αραιό αέριο και ακόμη και στην περίπτωση όπου αυτό υγροποιηθεί και άρα μεγιστοποιηθεί η πυκνότητά του, περιέχει μόλις 2.36 kWh/L ενώ για να επιτευχθεί η υγροποίηση-συμπύκνωση του απαιτείται ενέργεια 0.85kWh/L που συνιστά το 36% του ενεργειακού περιεχομένου. Ακόμα, η υψηλή διαχυτότητα του (συντ. διάχυσης = 0.61 cm^3/sec) καθιστά την μεταφορά και την αποθήκευση του δύσκολη και ακριβή, προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η πιθανότητα διαρροής του. Στην περίπτωση δε, που διαρρεύσει, ο κίνδυνος έκρηξης είναι υψηλός διότι είναι ένα εξαιρετικά εύφλεκτο αέριο [23].

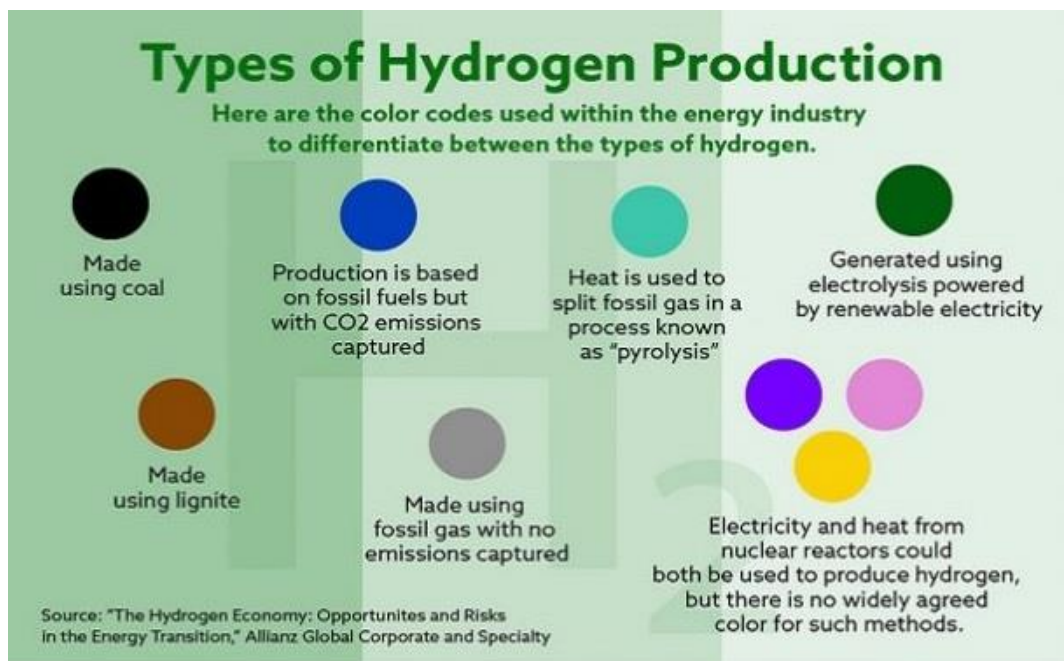
Η περιβαλλοντική επίδραση του υδρογόνου εξαρτάται από τον τρόπο παραγωγής του. Ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής του, το υδρογόνο κατατάσσεται σε διάφορες κατηγορίες, που διακρίνονται με βάση το χρώμα: καφέ, μαύρο, γκρι, μπλε, πράσινο, καφέ, ροζ, κόκκινο, κίτρινο, λευκό και τρκουάζ υδρογόνο. Κάθε μία από αυτές τις κατηγορίες αντιπροσωπεύει διαφορετικές τεχνολογίες και περιβαλλοντικές επιπτώσεις (Εικόνα 7).

- **Καφέ Υδρογόνο (Brown Hydrogen)**

Το καφέ υδρογόνο παράγεται μέσω της αεριοποίησης του άνθρακα, μια διαδικασία κατά την οποία ο άνθρακας θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσία οξυγόνου και νερού, με αποτέλεσμα την παραγωγή υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα (CO). Η διαδικασία αυτή παράγει σημαντικές ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), καθιστώντας το καφέ υδρογόνο ένα από τα λιγότερο βιώσιμα περιβαλλοντικά είδη. Παρόλο που η παραγωγή καφέ υδρογόνου είναι οικονομικά αποδοτική λόγω της διαθεσιμότητας του άνθρακα, οι επιπτώσεις της στο περιβάλλον είναι σημαντικές, καθώς εκπέμπει μεγάλες ποσότητες αερίων θερμοκηπίου [24], [25].

- **Μαύρο Υδρογόνο (Black Hydrogen)**

Το μαύρο υδρογόνο παράγεται μέσω της ίδιας διαδικασίας αεριοποίησης όπως το καφέ υδρογόνο, αλλά προέρχεται από την καύση λιγνίτη ή άλλων τύπων άνθρακα χαμηλής ποιότητας. Το μαύρο υδρογόνο χαρακτηρίζεται από τις υψηλές εκπομπές CO_2 και άλλων ρύπων που προκύπτουν κατά την παραγωγή του, γεγονός που το καθιστά μία από τις πλέον επιβλαβείς για το περιβάλλον μορφές υδρογόνου. Λόγω της φύσης των καυσίμων που χρησιμοποιούνται, η διαδικασία παραγωγής μαύρου υδρογόνου συνδέεται με σημαντικά αρνητικά περιβαλλοντικά και κοινωνικά προβλήματα, όπως η μόλυνση της ατμόσφαιρας και η υποβάθμιση των εδαφών [24], [25].



Εικόνα 7 Χρωματική κατηγοριοποίηση του H₂ ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής του [51].

- Γκρι Υδρογόνο (Grey Hydrogen)

Το γκρι υδρογόνο είναι το πιο διαδεδομένο είδος υδρογόνου που παράγεται σήμερα και προέρχεται από φυσικό αέριο ή άνθρακα μέσω της διαδικασίας της αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό (SteamMethaneReforming - SMR). Σε αυτήν τη διαδικασία, το μεθάνιο (CH₄) θερμαίνεται με ατμό σε υψηλή θερμοκρασία για να παράγει υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Στη συνέχεια, το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με νερό, παράγοντας επιπλέον υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Το γκρι υδρογόνο έχει το μειονέκτημα ότι η παραγωγή του συνοδεύεται από υψηλές εκπομπές CO₂, καθιστώντας το περιβαλλοντικά επιβαρυντικό. Παρά τη χαμηλότερη τιμή του σε σχέση με άλλα είδη υδρογόνου, η συμβολή του στις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου αποτελεί σημαντικό εμπόδιο για την ευρεία χρήση του στο πλαίσιο της ενεργειακής μετάβασης [24], [26].

- Μπλε Υδρογόνο (Blue Hydrogen)

Το μπλε υδρογόνο παράγεται επίσης μέσω της αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό, όπως και το γκρι υδρογόνο, αλλά με τη διαφορά ότι το παραγόμενο CO₂ δεν απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. Αντίθετα, το διοξείδιο του άνθρακα δεσμεύεται και αποθηκεύεται ή χρησιμοποιείται σε βιομηχανικές διεργασίες (Carbon Capture and Storage - CCS). Έτσι, μειώνονται σημαντικά οι εκπομπές CO₂, καθιστώντας το μπλε υδρογόνο πιο φιλικό προς το περιβάλλον από το γκρι. Αν και η χρήση της τεχνολογίας CCS βελτιώνει την περιβαλλοντική αποδοτικότητα, η ευρεία εφαρμογή της αντιμετωπίζει προκλήσεις, όπως το υψηλό κόστος και οι ανησυχίες για τη μακροπρόθεσμη ασφάλεια της αποθήκευσης CO₂ [24].

- Πράσινο Υδρογόνο (Green Hydrogen)

Το πράσινο υδρογόνο είναι το πιο βιώσιμο και καθαρό είδος υδρογόνου, καθώς παράγεται μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού, χρησιμοποιώντας ηλεκτρική ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως ηλιακή ή αιολική ενέργεια. Κατά τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης, το νερό (H_2O) διασπάται σε υδρογόνο και οξυγόνο (O_2) χωρίς την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα. Το πράσινο υδρογόνο θεωρείται η πιο περιβαλλοντικά φιλική λύση, ιδανική για την υποστήριξη της μετάβασης σε μια οικονομία χαμηλών εκπομπών άνθρακα. Ωστόσο, το υψηλό κόστος παραγωγής και οι τεχνικές προκλήσεις που σχετίζονται με την αποθήκευση και τη μεταφορά του πράσινου υδρογόνου αποτελούν σημαντικά εμπόδια για την ευρεία εφαρμογή του. Η μείωση του κόστους της ανανεώσιμης ενέργειας και οι τεχνολογικές εξελίξεις μπορούν να ενισχύσουν την ανάπτυξη του πράσινου υδρογόνου στο μέλλον [24].

- Ροζ Υδρογόνο (Pink Hydrogen)

Το ροζ υδρογόνο παράγεται μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού, όπως και το πράσινο υδρογόνο, αλλά η διαφορά έγκειται στην πηγή ενέργειας που χρησιμοποιείται για την ηλεκτρόλυση. Στην περίπτωση του ροζ υδρογόνου, η απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια προέρχεται από πυρηνική ενέργεια. Αν και η παραγωγή του δεν παράγει άμεσα εκπομπές CO_2 , η περιβαλλοντική επίδραση του ροζ υδρογόνου εξαρτάται από τη συνολική αξιολόγηση του κύκλου ζωής της πυρηνικής ενέργειας, συμπεριλαμβανομένης της εξόρυξης ουρανίου, της διαχείρισης αποβλήτων και των κινδύνων που σχετίζονται με την πυρηνική ασφάλεια. Το ροζ υδρογόνο μπορεί να αποτελεί βιώσιμη επιλογή σε χώρες με ανεπτυγμένη πυρηνική υποδομή, αλλά παραμένει αντικείμενο συζήτησης σε σχέση με τις άλλες μορφές υδρογόνου [24].

- Κόκκινο Υδρογόνο (Red Hydrogen)

Το κόκκινο υδρογόνο παράγεται μέσω ηλεκτρόλυσης χρησιμοποιώντας ηλεκτρική ενέργεια από πυρηνικούς αντιδραστήρες, παρόμοια με το ροζ υδρογόνο. Η διαφορά μεταξύ των δύο είναι ότι ο όρος "κόκκινο υδρογόνο" αναφέρεται συγκεκριμένα σε ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούν θερμική ενέργεια από πυρηνικούς αντιδραστήρες, ενώ το ροζ υδρογόνο περιλαμβάνει την ηλεκτρική ενέργεια από το δίκτυο που μπορεί να περιλαμβάνει και άλλες πηγές. Το κόκκινο υδρογόνο θεωρείται καθαρό, εφόσον δεν εκπέμπει CO_2 κατά την παραγωγή του, αλλά όπως και με το ροζ υδρογόνο, η ευρύτερη χρήση του εξαρτάται από τις πολιτικές και κοινωνικές αντιλήψεις για την πυρηνική ενέργεια [24].

- Κίτρινο Υδρογόνο (Yellow Hydrogen)

Το κίτρινο υδρογόνο παράγεται μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού χρησιμοποιώντας ηλεκτρική ενέργεια από το δίκτυο ηλεκτροδότησης, χωρίς όμως να γίνεται διάκριση ως προς την προέλευση αυτής της ενέργειας. Δηλαδή, η ενέργεια μπορεί να προέρχεται από ένα μείγμα πηγών, συμπεριλαμβανομένων των ανανεώσιμων πηγών, αλλά και των συμβατικών πηγών όπως οι σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα ή φυσικού αερίου. Λόγω αυτού, το περιβαλλοντικό αποτύπωμα του κίτρινου υδρογόνου μπορεί να ποικίλλει, ανάλογα με τη σύνθεση του ενεργειακού μίγματος. Όταν η ενέργεια προέρχεται

κυρίως από ανανεώσιμες πηγές, το κίτρινο υδρογόνο μπορεί να θεωρηθεί σχετικά καθαρό, αλλά όταν η ενέργεια προέρχεται από μη ανανεώσιμες πηγές, οι εκπομπές CO₂ μπορεί να είναι σημαντικές [24], [27].

- **Λευκό Υδρογόνο (White Hydrogen)**

Το λευκό υδρογόνο αναφέρεται στο φυσικό υδρογόνο που βρίσκεται σε μικρές ποσότητες στον φλοιό της γης και σε υπογείους θύλακες. Πρόκειται για μια φυσική μορφή υδρογόνου που δεν έχει υποστεί ανθρωπίνη επεξεργασία ή παραγωγή. Η εκμετάλλευση του λευκού υδρογόνου είναι ακόμη σε πειραματικό στάδιο, καθώς οι ποσότητες είναι περιορισμένες και η εξόρυξή του δεν είναι ακόμη οικονομικά βιώσιμη. Ωστόσο, η ανακάλυψη και η αξιοποίηση αυτών των φυσικών αποθεμάτων θα μπορούσε στο μέλλον να προσφέρει μια νέα πηγή καθαρού υδρογόνου, με ελάχιστο περιβαλλοντικό αποτύπωμα [24].

- **Τιρκουάζ Υδρογόνο (Turquoise Hydrogen)**

Το τιρκουάζ υδρογόνο παράγεται μέσω της θερμικής αποσύνθεσης του μεθανίου (μεθανόλυση), μια διαδικασία που ονομάζεται πυρόλυση. Σε αυτή τη διαδικασία, το μεθάνιο (CH₄) διασπάται σε υδρογόνο και στερεό άνθρακα, αντί για διοξείδιο του άνθρακα. Ο παραγόμενος στερεός άνθρακας μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία, μειώνοντας τις εκπομπές CO₂. Το τιρκουάζ υδρογόνο θεωρείται ότι έχει χαμηλότερο περιβαλλοντικό αντίκτυπο σε σύγκριση με το γκρι και το μπλε υδρογόνο, εφόσον η ενέργεια που χρησιμοποιείται στη διαδικασία προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές. Η τεχνολογία της πυρόλυσης είναι ακόμα υπό ανάπτυξη, αλλά η δυνατότητα παραγωγής υδρογόνου χωρίς εκπομπές CO₂ την καθιστά μια ελκυστική επιλογή για το μέλλον [24].

1.5 Τεχνολογία P2G – (Power to Gas Technology)

Η ιδέα πίσω από την τεχνολογία Power to Gas αναπτύχθηκε πρόσφατα (1999) στην προσπάθεια επίλυσης του προβλήματος αποθήκευσης ενέργειας προερχόμενης από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Βασίζεται στην χρήση ηλεκτρικής ενέργειας για την παραγωγή καυσίμου. Πρόκειται για μία ιδέα που αποβλέπει στην ταυτόχρονη αντιμετώπιση δύο προβλημάτων:

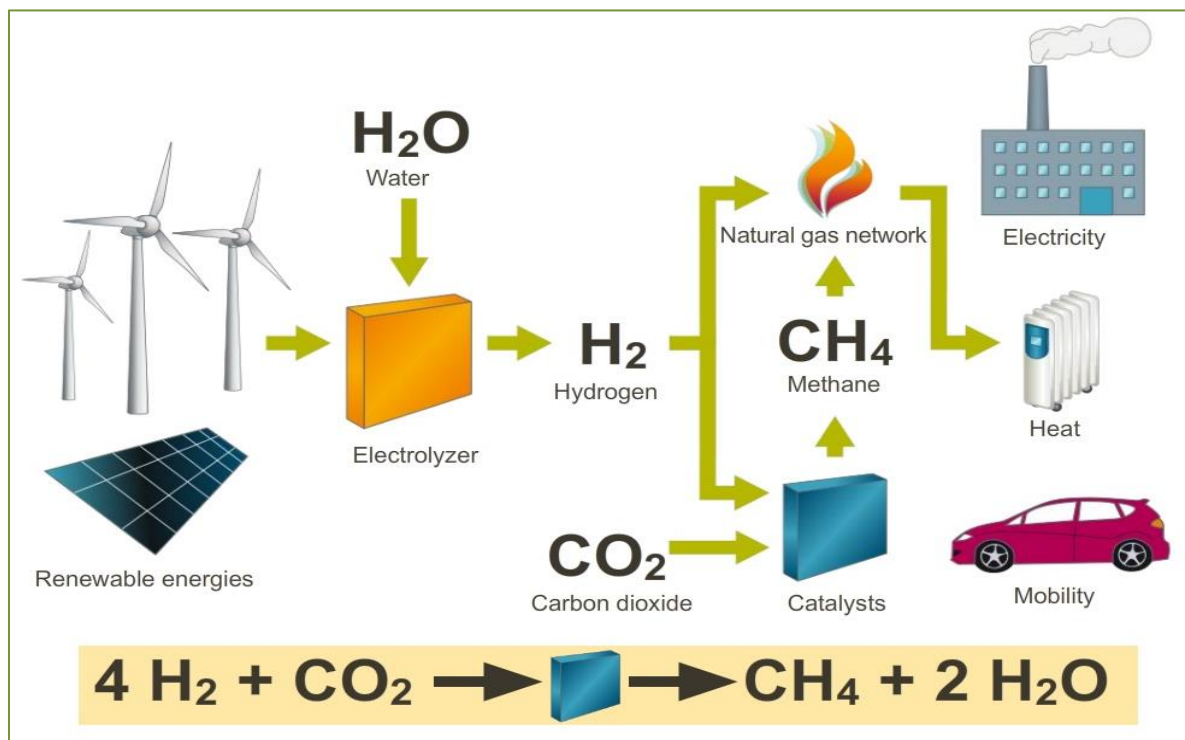
1) την αποθήκευση περίσσειας ηλεκτρικής ενέργειας προερχόμενης από ανανεώσιμες πηγές σε περιόδους υψηλής παραγωγής και χαμηλής ζήτησης.

2) Την αξιοποίηση ενός αερίου ρύπου που παράγεται σε αφθονία (CO₂).

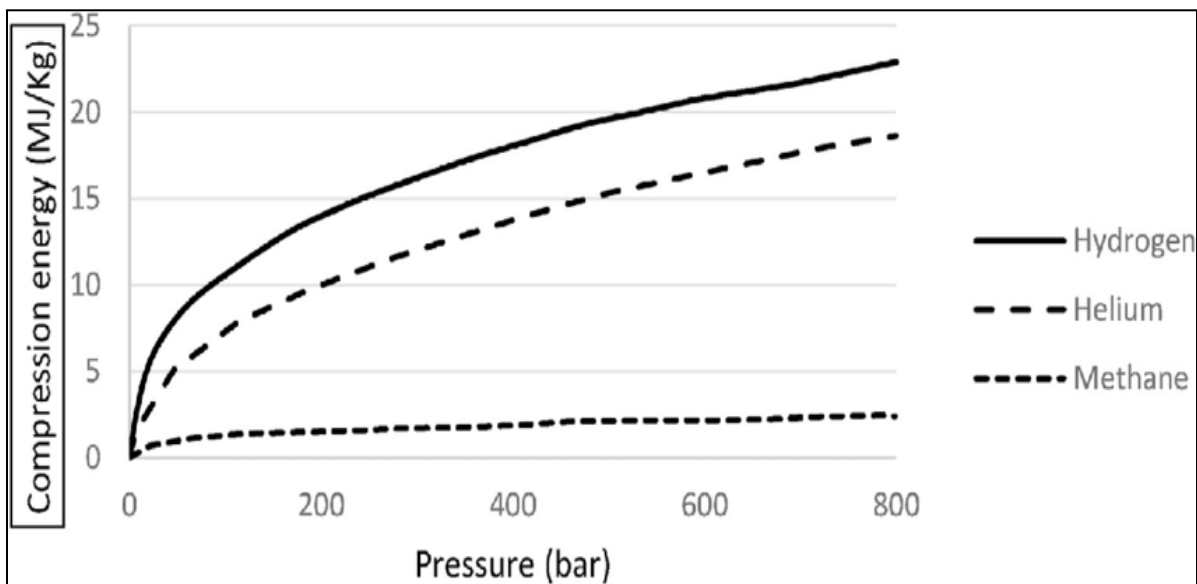
Έως τώρα έχουν υλοποιηθεί συνδυαστικά συστήματα με απόδοση έως και 75% μετατροπής, που χρησιμοποιούν την θερμότητα της εξώθερμης αντίδρασης μεθανιοποίησης CO₂ για την παραγωγή H₂ μέσω ηλεκτρόλυσης υψηλής θερμοκρασίας. Ο συνδυασμός των δύο διεργασιών έχει ως αποτέλεσμα την εξοικονόμηση ενέργειας και την αύξηση της απόδοσης. Ένα τέτοιο σύστημα που έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του χρηματοδοτούμενου από την Ευρωπαϊκή Ένωση, ερευνητικού προγράμματος HELMETH μπορεί να επιτύχει θεωρητικά έως και 85% απόδοση ενώ είναι πρακτικά εφικτό το 80% σε περίπτωση εφαρμογής σε μεγάλη κλίμακα [28].

Σε πολλά συστήματα Power to Gas το υδρογόνο είναι και το τελικό προϊόν. Ωστόσο η μεθανιοποίηση CO₂ ως επιπλέον βήμα παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της ευκολότερης χρήσης και αποθήκευσης του CH₄. Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, δύο από τα βασικά μειονεκτήματα του υδρογόνου είναι η πολύ χαμηλή του πυκνότητα και η υψηλή διαχυτότητα που καθιστά την αποθήκευση του ασύμφορη. Ενδεικτικά, για να επιτευχθεί πυκνότητα υδρογόνου 70 kg/m³ απαιτείται συμπίεση του αερίου στα 2000 bar ενώ για την ίδια πυκνότητα στο μεθάνιο απαιτείται συμπίεση μόλις 95 bar σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επίσης λόγω του μεγαλύτερου μοριακού όγκου του CH₄ το πρόβλημα της διαρροής ελαχιστοποιείται. Επιπλέον η διαθεσιμότητα των υφιστάμενων υποδομών αποθήκευσης και αγωγών διανομής φυσικού αερίου επιλύει μεγάλο μέρος του προβλήματος [29].

Ωστόσο η τεχνολογία βρίσκεται ακόμα στα αρχικά στάδια ανάπτυξης και παρουσιάζει σημαντικά μειονεκτήματα. Το υψηλό κόστος εγκατάστασης αλλά και λειτουργίας μιας τέτοιας μονάδας αποτελεί βασικό εμπόδιο στην κατασκευή συστημάτων μεγάλης κλίμακας. Προς το παρόν λειτουργούν μόνο πιλοτικές μονάδες με σκοπό την έρευνα και βελτιστοποίηση της συγκεκριμένης τεχνολογίας .



Εικόνα 8 Σύστημα Power to Gas [52].



Εικόνα 9 Ενέργεια που απαιτείται για την συμπίεση υδρογόνου [44].

1.6 Μεθάνιο (CH₄)

Το μεθάνιο είναι η απλούστερη οργανική ένωση και αποτελείται από ένα άτομο άνθρακα και τέσσερα άτομα υδρογόνου. Όταν βρίσκεται απομονωμένο από άλλες ουσίες και σε κανονικές συνθήκες είναι ένα άοσμο, άχρωμο και εξαιρετικά εύφλεκτο αέριο. Είναι το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου το οποίο αποτελεί ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο καύσιμο καθώς από αυτό καλύπτεται το 25% των παγκόσμιων ενεργειακών αναγκών. Εξορύσσεται από τον φλοιό της γης και μεταφέρεται από το σημείο εξόρυξης του μέσω δικτύου αγωγών ή με πλοία εξοπλισμένα με ειδικές δεξαμενές στις οποίες φυλάσσεται συμπιεσμένο σε υγρή μορφή. Το μεθάνιο είναι το κύριο συστατικό του βιοαερίου και του φυσικού αερίου. Η αναλογία του CH₄ στο φυσικό αέριο κυμαίνεται μεταξύ 75-95% και το ενεργειακό του περιεχόμενο αγγίζει τα 54 MJ ανά κιλό [30].

Τα ορυκτά αποθέματα φυσικού αερίου και συνεπώς μεθανίου σχηματίζονται με βιολογικές και γεωλογικές διεργασίες που διαρκούν εκατομμύρια χρόνια. Υπάρχουν πολλά αποθέματα σε σύγκριση με τον λιγνίτη και το πετρέλαιο. Είναι επίσης προϊόν της αποσύνθεσης οργανισμών και της χώνευσης για αυτό και συναντάται σε κτηνοτροφικές εγκαταστάσεις και συστήματα βιολογικού καθαρισμού. Η παραγωγή μεθανίου από βιολογικές διεργασίες, όπως η αποσύνθεση οργανικών υλικών, οδηγεί σε νέες μορφές ενέργειας, όπως το βιοαέριο, το οποίο παράγεται σε εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού και σε βιομηχανίες επεξεργασίας οργανικών αποβλήτων.

Αποτελεί αέριο του θερμοκηπίου καθώς απορροφά μεγάλο μέρος της ανακλώμενης, από την επιφάνεια της γης, ακτινοβολία. Έχει διαπιστωθεί ότι μία ποσότητα CH₄ έχει 25 φορές μεγαλύτερη επίδραση από την ίδια ποσότητα CO₂. Η συγκέντρωση του στην ατμόσφαιρα αν και αυξανόμενη τις τελευταίες δεκαετίες είναι σχετικά μικρή. Παράλληλα όμως είναι και το καθαρότερο καύσιμο συγκριτικά με τους υπόλοιπους

υδρογονάνθρακες καθώς παράγει το λιγότερο CO₂ ανά ποσότητα ενέργειας που απελευθερώνει. Η χρήση του βιοαερίου μπορεί να συμβάλλει στη μείωση των εκπομπών άνθρακα και στην αξιοποίηση των οργανικών αποβλήτων, προσφέροντας μία πιο βιώσιμη εναλλακτική για την ενεργειακή παραγωγή. Επιπλέον, το μεθάνιο χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και στην οικιακή θέρμανση. Με τον αυξανόμενο παγκόσμιο πληθυσμό και τη ζήτηση ενέργειας, η αναζήτηση νέων αποθεμάτων και τεχνολογιών για τη βιώσιμη εκμετάλλευση του μεθανίου καθίσταται όλο και πιο σημαντική [30].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ SABATIER

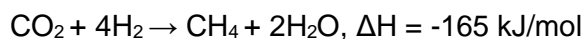
2.1 Μεθανιοποίηση – Αντίδραση Sabatier

Η αντίδραση Sabatier είναι μια χημική διεργασία κατά την οποία το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) αντιδρά με υδρογόνο (H₂) παρουσία ενός καταλύτη για την παραγωγή μεθανίου (CH₄) και νερού (H₂O). Η αντίδραση αυτή ανακαλύφθηκε από τον Γάλλο χημικό Paul Sabatier το 1897, και αποτελεί τη βάση για πολλές σύγχρονες εφαρμογές, όπως η παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου και η αποθήκευση ενέργειας.

Ο πιο ευρέως αποδεκτός μηχανισμός απαρτίζεται από την ενδόθερμη Reverse Water Gas Shift κατά την οποία παράγεται μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και έπειτα από την εξώθερμη αντίδραση μεθανιοποίησης του μονοξειδίου προς την παραγωγή CH₄ [31].



Από τα δύο βήματα προκύπτει η κάτωθι χημική εξίσωση που περιγράφει την συνολική αντίδραση:



Η αντίδραση Sabatier είναι εξώθερμη, δηλαδή παράγει θερμότητα, και αυτό την καθιστά ενεργειακά αποδοτική. Παράλληλα, επειδή η διαδικασία αυτή καταναλώνει διοξείδιο του άνθρακα, είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα ως προς την εφαρμογή της για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής, καθώς προσφέρει έναν τρόπο μείωσης των εκπομπών CO₂.

Σε βιομηχανικές εφαρμογές, η αντίδραση Sabatier χρησιμοποιείται για τη μετατροπή του CO₂ σε μεθάνιο, το οποίο μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο ή να αποθηκευτεί για μελλοντική χρήση. Αυτή η διαδικασία είναι ιδιαίτερα σημαντική για τη διαχείριση των αποβλήτων CO₂ από βιομηχανικές εγκαταστάσεις ή για την παραγωγή καυσίμων σε αποστολές στο διάστημα, όπως στον Άρη, όπου το CO₂ είναι άφθονο στην ατμόσφαιρα. Η απόδοση και η αποτελεσματικότητα της αντίδρασης εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, η πίεση, η καθαρότητα των αντιδρώντων και η επιλογή του κατάλληλου καταλύτη. Συνήθως, χρησιμοποιούνται καταλύτες νικελίου λόγω της υψηλής τους δραστηριότητας και του χαμηλού κόστους τους, αλλά και άλλοι καταλύτες, όπως το ρουθίνιο, μπορούν να βελτιώσουν την απόδοση της αντίδρασης.

2.2 Παράμετροι που επηρεάζουν την αντίδραση Sabatier

Οι κύριες παράμετροι που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα και την απόδοση της αντίδρασης είναι οι ακόλουθες:

- **Θερμοκρασία**

Η θερμοκρασία είναι μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν την αντίδραση Sabatier. Η αντίδραση είναι εξώθερμη, που σημαίνει ότι παράγει θερμότητα. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, η αντίδραση τείνει να είναι πιο επιλεκτική προς την παραγωγή μεθανίου, αλλά η ταχύτητα της μπορεί να είναι περιορισμένη. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η κινητική της αντίδρασης αυξάνεται, αλλά η ισορροπία μπορεί να μετατοπιστεί, οδηγώντας σε χαμηλότερη επιλεκτικότητα για το μεθάνιο και μεγαλύτερη παραγωγή παραπροϊόντων. Συνεπώς, η βέλτιστη θερμοκρασία είναι ένας συμβιβασμός μεταξύ της επιλεκτικότητας και της ταχύτητας της αντίδρασης [32].

- **Πίεση**

Η πίεση διαδραματίζει επίσης κρίσιμο ρόλο στη διεργασία. Η αντίδραση Sabatier περιλαμβάνει μείωση του αριθμού των μορίων αερίου, καθώς από τα τέσσερα μόρια αντιδρώντων (ένα CO_2 και τέσσερα H_2) παράγονται δύο μόρια προϊόντων (ένα CH_4 και δύο H_2O). Σύμφωνα με την αρχή LeChatelier, η αύξηση της πίεσης τείνει να ευνοεί την κατεύθυνση της αντίδρασης προς την παραγωγή μεθανίου. Ωστόσο, η υπερβολική πίεση μπορεί να προκαλέσει τεχνικά προβλήματα, όπως αυξημένη φθορά του καταλύτη και ανάγκη για πιο ανθεκτικό εξοπλισμό.

- **Αναλογία αερίων αντιδρώντων**

Η αναλογία των αερίων αντιδρώντων, δηλαδή η αναλογία CO_2 προς H_2 , είναι κρίσιμη για την επιτυχία της αντίδρασης. Η ιδανική αναλογία είναι περίπου 1:4 (ένα μόριο CO_2 για τέσσερα μόρια H_2), καθώς αυτή η αναλογία εξασφαλίζει τη μέγιστη μετατροπή του CO_2 σε CH_4 χωρίς να παραμένουν υπολείμματα H_2 . Αποκλίσεις από αυτή την αναλογία μπορεί να οδηγήσουν είτε σε χαμηλότερη απόδοση μεθανίου είτε σε απώλεια υδρογόνου, καθιστώντας τη διαδικασία λιγότερο αποδοτική [32].

- **Τύπος και ιδιότητες καταλύτη**

Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται στην αντίδραση Sabatier έχει σημαντική επίδραση στην απόδοση και την επιλεκτικότητα της αντίδρασης. Οι καταλύτες νικελίου είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι λόγω της υψηλής τους δραστηριότητας και του σχετικά χαμηλού κόστους τους. Ωστόσο, η χρήση άλλων μετάλλων, όπως το ρουθίνιο, μπορεί να προσφέρει βελτιωμένη απόδοση και μεγαλύτερη ανθεκτικότητα. Εκτός από την επιλογή του μετάλλου, η μορφολογία και η επιφάνεια του καταλύτη, καθώς και το υλικό του φορέα, μπορούν να επηρεάσουν την καταλυτική δραστηριότητα και την αντοχή στον χρόνο [33].

- **Χρόνος παραμονής και ταχύτητα χώρου-χρόνου**

Ο χρόνος παραμονής των αερίων αντιδρώντων στον αντιδραστήρα είναι επίσης σημαντικός για την απόδοση της αντίδρασης. Η ταχύτητα χώρου-χρόνου (WGHSV) αναφέρεται στον όγκο του αερίου που διέρχεται από τον αντιδραστήρα ανά μονάδα όγκου του καταλύτη και ανά μονάδα χρόνου. Μια υψηλή τιμή WGHSV μπορεί να οδηγήσει σε ανεπαρκή χρόνο επαφής των αερίων με τον καταλύτη, μειώνοντας έτσι την απόδοση της αντίδρασης. Από την άλλη, μια χαμηλή τιμή WGHSV μπορεί να αυξήσει τον χρόνο

παραμονής και να βελτιώσει τη μετατροπή του CO₂, αλλά ενδέχεται να οδηγήσει σε υπερθέρμανση και μείωση της διάρκειας ζωής του καταλύτη [31].

- **Καθαρότητα Αντιδρώντων**

Η παρουσία ακαθαρσιών στα αέρια αντιδρώντα μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την αντίδραση Sabatier. Αέρια όπως το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το υδρόθειο (H₂S), το διοξείδιο του θείου (SO₂) και το υδροχλωρίδιο (HCl) μπορούν να δηλητηριάσουν τον καταλύτη, μειώνοντας την αποτελεσματικότητά του. Για αυτόν τον λόγο, η καθαρότητα των αντιδρώντων πρέπει να διασφαλίζεται πριν από την είσοδο στον αντιδραστήρα, ιδιαίτερα σε βιομηχανικές εφαρμογές όπου η μακροχρόνια απόδοση του καταλύτη είναι κρίσιμη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΚΑΤΑΛΥΣΗ

3.1 Κατάλυση

«Καταλύτης» ονομάζεται μία ουσία που έχει την ικανότητα να μεταβάλλει τον ρυθμό μίας χημικής αντίδρασης χωρίς η ίδια να καταναλώνεται κατά την διεξαγωγή της και χωρίς να μεταβάλει το σημείο ισορροπίας. Με τον συγκεκριμένο όρο αναφερόμαστε κατά κανόνα στις ουσίες που επιταχύνουν τις αντιδράσεις και οι οποίες ενδέχεται να είναι απλά ιόντα, σύμπλοκα ιόντα, μεγάλα οργανικά μόρια ή ανόργανα στερεά (μέταλλα, οξείδια) [34], [35].

- Εφαρμογές

Η διεργασία της κατάλυσης χρησιμοποιείται ευρέως στην χημική βιομηχανία, την φαρμακοβιομηχανία και την βιομηχανία τροφίμων. Μερικές ακόμη εφαρμογές είναι η δημιουργία καταλυτικών φίλτρων για την αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, η βελτίωση της ποιότητας παραδοσιακών καυσίμων και η παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων [34], [35].

- Ομογενής και Ετερογενής κατάλυση

Η διεργασία της κατάλυσης διακρίνεται σε ομογενή, όταν τα αντιδρώντα και ο καταλύτης βρίσκονται σε ρευστή φάση υπό την μορφή διαλυμάτων και σε ετερογενή, όταν ο καταλύτης είναι στερεό σώμα και τα αντιδρώντα βρίσκονται στην υγρή ή στην αέρια φάση [34], [35].

- Μηχανισμός

Με την παρουσία τους, οι καταλύτες παρεμβαίνουν στο μηχανισμό των αντιδράσεων παρέχοντας μία εναλλακτική πορεία με διαφορετικά ενδιάμεσα στάδια (στοιχειώδεις αντιδράσεις) τα οποία έχουν χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Κατά τον τρόπο αυτό, για την ίδια δεδομένη θερμοκρασία, ο αριθμός των επιτυχών συγκρούσεων που οδηγούν στο σχηματισμό των επιθυμητών ενώσεων αυξάνεται [34], [35].

- Ιδιότητες καταλυτών

Κάποιες από τις πιο βασικές ιδιότητες των καταλυτών είναι οι ακόλουθες [34], [35]:

- **Εξειδίκευση:** Συνήθως οι καταλύτες παρουσιάζουν εξειδίκευση υπό την έννοια ότι ένας καταλύτης μπορεί να έχει καταλυτική επίδραση σε λίγες ή ακόμα και μία μόνο χημική αντίδραση.
- **Ενεργότητα:** Η ικανότητα αυτή του καταλύτη να επιταχύνει μία αντίδραση ονομάζεται καταλυτική ενεργότητα ή αλλιώς δραστικότητα και εξαρτάται από την φύση του υλικού αλλά και τις ιδιότητες της επιφάνειάς του. Συνήθως, μία συγκεκριμένη ποσότητα καταλύτη μπορεί να γίνει πιο δραστική εφόσον διασπαρθεί σε περισσότερα και μικρότερα σωματίδια αυξάνοντας έτσι την ενεργή επιφάνεια.
- **Εκλεκτικότητα:** Στα πλαίσια μιας συνολικής αντίδρασης, είναι η ιδιότητα ενός καταλύτη να ευνοεί τις στοιχειώδεις αντιδράσεις που παράγουν τις επιθυμητές ουσίες χωρίς να ευνοεί εκείνες που αποδίδουν ανεπιθύμητα παραπροϊόντα.

- **Σταθερότητα:** Είναι η ικανότητα του καταλύτη να διατηρεί την δομή του υπό συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας χωρίς υφίσταται φθορά για μεγάλο χρονικό διάστημα.

- **Απενεργοποίηση – Δηλητηρίαση**

Θεωρητικά, μία ποσότητα καταλύτη δύναται να χρησιμοποιείται επ' άπειρον αφού δεν καταναλώνεται στην αντίδραση. Στην πράξη όμως, η δραστηριότητά του, τείνει να ελαττώνεται με τον χρόνο. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της συσσώρευσης διάφορων ουσιών στην ενεργό επιφάνεια του καταλύτη που έχει ως συνέπεια την παρεμπόδιση της διεργασίας. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται καταλυτική δηλητηρίαση και διακρίνεται σε εκλεκτική και μη εκλεκτική [34][35].

- **Εκλεκτική δηλητηρίαση:** Στην περίπτωση εκλεκτικής δηλητηρίασης, η προσρόφηση ανεπιθύμητων ουσιών περιορίζεται αποκλειστικά στις ενεργές θέσεις του καταλύτη.
- **Μη εκλεκτική δηλητηρίαση:** Στην περίπτωση αυτή αντιθέτως, τα διάφορα υπολείμματα εναποτίθενται σε ολόκληρη την επιφάνεια [34], [35].

- **Κατάλυση αντίδρασης Sabatier**

Η έκταση των εφαρμογών της αντίδρασης Sabatier περιορίζεται από θερμοδυναμικά μεγέθη όπως η υψηλή απαίτηση σε ενέργεια για την επίτευξη των κατάλληλων συνθηκών και ο χαμηλός ρυθμός αντίδρασης. Για την βελτιστοποίηση της αντίδρασης έχει κριθεί απαραίτητη η χρήση καταλυτών. Οι έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί γύρω από το θέμα της κατάλυσης της αντίδρασης έχουν αναδείξει πολλά διαφορετικά μέταλλα ικανά να επιταχύνουν την διεργασία. Σε δημοσίευση του ερευνητή Albert Vannice (1976) έχουν διατυπωθεί οι ακόλουθες ιεραρχήσεις μετάλλων ως προς την ενεργότητα και την εκλεκτικότητα στην αντίδραση Sabatier [36]:

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

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

3.2 Καταλύτες

- **Νικέλιο (Ni)**

Όπως προαναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος καταλύτης της συγκεκριμένης αντίδρασης είναι το νικέλιο (Ni → ομάδα VIII B – στοιχείο μετάπτωσης). Η επιλογή του μετάλλου αυτού σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας οφείλεται στην συγκριτικά υψηλή ενεργότητα του, στην ικανοποιητική εκλεκτικότητα του ως προς την παραγωγή CH₄ και στο χαμηλό του κόστος εξαιτίας της υψηλής διαθεσιμότητάς του στο περιβάλλον. Έχει αποδειχτεί ότι καταλύτες Ni με υψηλή διασπορά, παρουσιάζουν εξαιρετική καταλυτική ενεργότητα [37]. Σημαντικό μειονέκτημα του μετάλλου αυτού, κατά την κατάλυση της Sabatier, είναι το γεγονός ότι σε υψηλές θερμοκρασίες ευνοεί την παραγωγή ανθρακούχων υπολειμμάτων κωκ τα οποία στην συνέχεια εναποτίθενται στην επιφάνεια του και απενεργοποιούν τον καταλύτη [38]. Επιπλέον, σε υψηλές θερμοκρασίες, οι καταλύτες νικελίου είναι επίσης ευπρόσβλητοι από το φαινόμενο της πυροσυσσωμάτωσης κατά το οποίο τα μικρά, διεσπαρμένα σωματίδια ρευστοποιούνται

και στη συνέχεια συσσωματώνονται σε μεγαλύτερα, μειώνοντας έτσι την συνολική ενεργή επιφάνεια.



Εικόνα 10 Νικέλιο [54].

- **Ρουθίνιο**

Το ρουθίνιο (Ruthenium, Ru) είναι ένα σπάνιο και πολύτιμο μέταλλο που ανήκει στην ομάδα των πλατινοειδών, με ατομικό αριθμό 44 στον περιοδικό πίνακα. Ανακαλύφθηκε το 1844 από τον Ρώσο χημικό Καρλ Κλάους, και το όνομά του προέρχεται από τη λατινική λέξη *Ruthenia*, η οποία ήταν παλιότερη ονομασία για τη Ρωσία. Έχει ασημένιο-λευκό χρώμα, είναι σκληρό και εύθραυστο μέταλλο, και διατηρεί την αντοχή του ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Έχει εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση, ακόμη και σε οξέα. Ως προς τις χημικές του ιδιότητες, είναι σχετικά αδρανές, αλλά μπορεί να αντιδράσει με ορισμένα χημικά, όπως τα αλογόνα (φθόριο, χλώριο). Διαθέτει αρκετές καταστάσεις οξειδωσης, γεγονός που το καθιστά ιδιαίτερα χρήσιμο σε χημικές αντιδράσεις. Συνήθως βρίσκεται σε μορφή προσμείξεων σε κοιτάσματα πλατίνας και σε άλλα μέταλλα της ομάδας των πλατινοειδών, όπως το παλλάδιο και το ιρίδιο. Το ρουθίνιο παρουσιάζει υψηλή δραστηριότητα στην αντίδραση Sabatier, όμως η χρήση του περιορίζεται λόγω του απαγορευτικού του κόστους. Πρόκειται για ένα από τα πιο σπάνια και ακριβά μέταλλα και για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται συνήθως σε συνδυασμό με άλλα μέταλλα υπό την μορφή κράματος. Οι καταλύτες ρουθινίου παρουσιάζουν επίσης αυξημένη αντοχή και σταθερότητα σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες και αντιστέκονται πιο αποτελεσματικά στο φαινόμενο της πυροσυσσωμάτωσης. Ένα σημαντικό ακόμα πλεονέκτημα τους είναι η υπό την παρουσία τους, χαμηλή παραγωγή κωκ [39].



Εικόνα 11 Ρουθίνιο [55].

- **Διμεταλλικοί καταλύτες Ni/Ru**

Η προσθήκη μικρών ποσοτήτων ρουθηνίου σε καταλύτες νικελίου έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνει τη δραστικότητα, την εκλεκτικότητα και τη σταθερότητα του καταλύτη χωρίς να αυξάνει δραματικά το κόστος παραγωγής. Ένας από τους βασικούς λόγους αυτής της βελτίωσης, είναι το γεγονός ότι το ρουθίνιο βοηθά στη διασπορά των ενεργών κέντρων νικελίου, αυξάνοντας τον αριθμό των διαθέσιμων θέσεων για την προσρόφηση του CO₂. Επιπλέον, η παρουσία του μεταβάλλει την ηλεκτρονιακή δομή των ενεργών κέντρων νικελίου, ενισχύοντας την ικανότητά τους να δεσμεύουν και να διασπούν το μόριο του υδρογόνου σε ενεργά άτομα που είναι απαραίτητα για την μεθανιοποίηση του CO₂. Φέροντας αρκετές από τις ιδιότητες του ρουθηνίου, οι διμεταλλικοί καταλύτες Ru/Ni είναι ανθεκτικότεροι από τους μονομεταλλικούς νικελίου σε υψηλές θερμοκρασίες και μπορούν να χρησιμοποιούνται για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα χωρίς να ελαττώνεται σημαντικά η δραστικότητά τους [40].

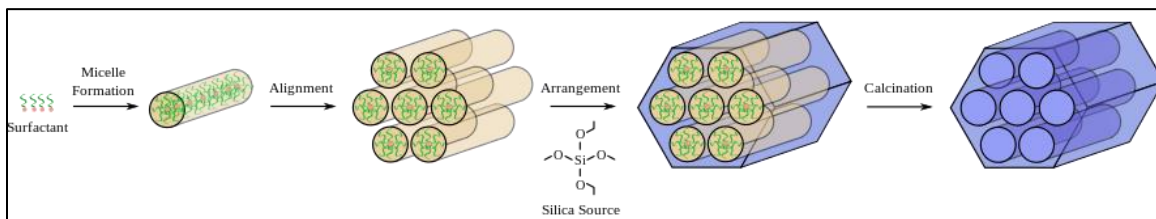
3.3 Φορείς

Ο φορέας είναι το πορώδες υλικό υπόστρωμα πάνω στο οποίο είναι διεσπαρμένα τα σωματίδια του μετάλλου που αποτελούν τα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Συνήθως πρόκειται για δομές πυριτίου ή διάφορα μεταλλικά οξειδία (Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, CeO₂) με υψηλή ολική επιφάνεια της τάξης των εκατοντάδων ή ακόμα και χιλιάδων τετραγωνικών μέτρων ανά γραμμάριο (m²). Η μορφολογία και η διασπορά της ενεργού φάσης που

προσδίδει ο κάθε φορέας, συσχετίζεται άμεσα με την αποδοτικότητα του εκάστοτε καταλύτη [16.1]. Συνήθως πρόκειται για αδρανές υλικό, ωστόσο έχει διαπιστωθεί ότι η αλληλεπίδραση υποστρώματος και μετάλλου της ενεργού φάσης στην περίπτωση υποστρώματος οξειδίων στοιχείων μετάπτωσης επηρεάζει θετικά τις τελικές ιδιότητες του καταλύτη, συμπεριλαμβανομένης της ενεργότητας και της εκλεκτικότητας. Οι φορείς είναι σημαντικό να έχουν υψηλή μηχανική αντοχή και σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες ώστε αφενός να μην φθείρονται και αφετέρου να μπορούν να συγκρατούν τους κρυστάλλους της ενεργού φάσης σε επαρκή απόσταση μεταξύ τους αποτρέποντας την μεταξύ τους συσσωμάτωση (πυρροσυσσωμάτωση) [41].

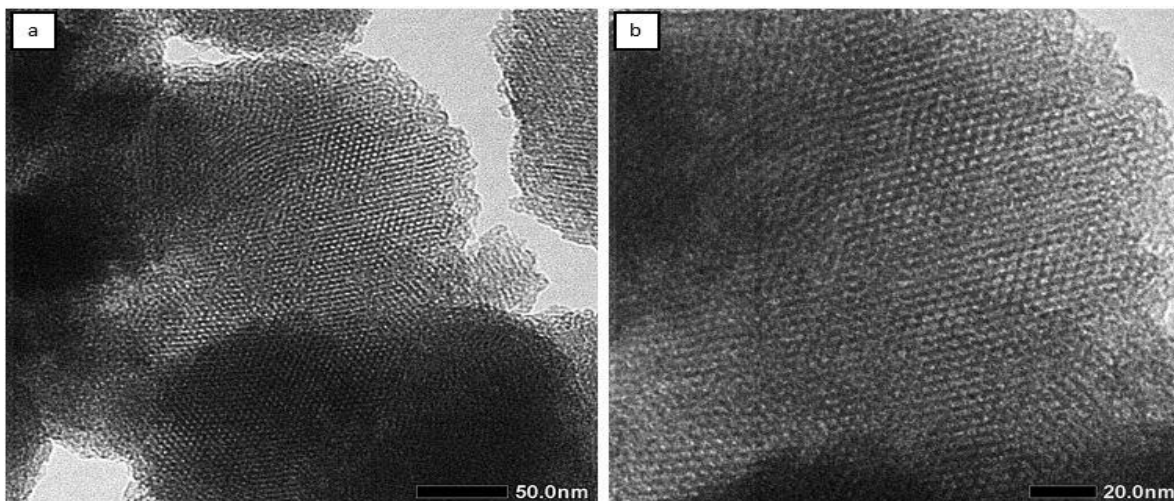
3.3.1 MCM-41

Ο φορέας που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι τομεσοπορώδες πυριτικό υλικό MCM-41 (Mobile Composition of Matter). Είναι υλικό που συγκροτείται από ομοιόμορφους και ισομεγέθεις αυλωτούς μεσοπόρους μήκους 2-10nm οι οποίοι είναι οργανωμένοι παράλληλα μεταξύ τους σε μία συμμετρική εξαγωνική διάταξη (βλ. εικόνα 12).



Εικόνα 12 – MCM-41 [56].

Το MCM-41 αναπτύχθηκε από ερευνητές της εταιρείας Mobil Oil Corporation με σκοπό την χρήση του ως υπόστρωμα καταλυτών. Η μεγάλη ειδική του επιφάνεια $\sim 1100 \text{ m}^2/\text{g}$ το καθιστά κατάλληλο για την χρήση αυτή, ωστόσο το υψηλό κόστος παραγωγής του περιορίζει την χρήση του σε μικρή κλίμακα. Για την μείωση του κόστους ερευνάται η παραγωγή του μέσω ανακύκλωσης γυαλιού από αντικείμενα που προορίζονται για απόρριψη [42], [43].



Εικόνα 13 Μορφή MCM-41 στο μικροσκόπιο [57].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο Κεφάλαιο 4 περιγράφεται η διαδικασία σύνθεσης και χαρακτηρισμού των καταλυτών $\gamma\text{Ni}/\text{MCM-41}$ & $x\text{Ru-}\gamma\text{Ni}/\text{MCM-41}$. Επιπλέον, παρουσιάζονται η πειραματική διάταξη και η μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη τους.

4.1 Σύνθεση καταλυτών

- Σύνθεση φορέα MCM-41

Οι φορείς MCM παρασκευάστηκαν στο Τμήμα Επιστήμης & Μηχανικής Υλικών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η μέθοδος σύνθεσης τους αναφέρεται σε προγενέστερη μελέτη [44]. Πιο συγκεκριμένα, ποσότητα $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ (3,6 g) προστέθηκε σε υδατικό διάλυμα μεθανόλης (12,5 g μεθανόλης σε 65,7 g Milli-Q νερό), ακολουθούμενο από την προσθήκη (9-12 σταγόνες) υδατικού διαλύματος NaOH 50%. Στη συνέχεια 6,5 g $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ σε 10 g διαλύματος μεθανόλης, προστέθηκαν στο παραπάνω διάλυμα. Ένα λευκό ίζημα σχηματίζεται αμέσως, στο οποίο προστέθηκαν 10 mL αιθανόλης υπό ανάδευση και διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για 3 ώρες. Το εναιώρημα φυγοκεντρήθηκε και πλύθηκε για 7-8 φορές με νερό Milli-Q και στη συνέχεια ξηράνθηκε σε γυάλινη πλάκα. Το υλικό στην συνέχεια πυρώθηκε για 2 ώρες στους 550°C .

- Μέθοδος Υγρού εμποτισμού

Η σύνθεση των καταλυτών έγινε με την μέθοδο υγρού εμποτισμού κατά τηνοποίηση φορέας εμποτίζεται σε διάλυμα πρόδρομων ενώσεων Ru και Ni, σύμφωνα με προγενέστερη μελέτη του εργαστηρίου [44] (Εικόνα 14).



Εικόνα 14 – Μέθοδος υγρού εμποτισμού [58].

Για τη σύνθεση των μονομεταλλικών καταλυτών νικελίου ($\gamma\text{Ni}/\text{MCM-41}$), αρχικά έγινε εμποτισμός του φορέα MCM-41 σε υδατικό διάλυμα της πρόδρομης ένωσης $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), υπό συνεχή ανάδευση, σε ποτήρι ζέσεως. Στη συνέχεια, το δείγμα ξηράνθηκε στους 110°C για 12 ώρες. Μετά την ξήρανση, ακολούθησε θερμική κατεργασία με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ έως τους 500°C , θερμοκρασία στην οποία το δείγμα παρέμεινε για 4 ώρες. Τέλος, το δείγμα υπέστη

αναγωγή σε δύο στάδια: αρχικά, υπό συνεχή ροή 50 mL/min αέριου μίγματος 25% H₂/He στους 400°C για 2 ώρες, και στη συνέχεια υπό συνεχή ροή 50 mL/min αέριου μίγματος 1% H₂/He στους 650°C για 1 ώρα [44].

Οι μονομεταλλικοί καταλύτες Ni που παρασκευάστηκαν ήταν οι παρακάτω:

- 4Ni/MCM-41
- 5Ni/MCM-41
- 6Ni/MCM-41

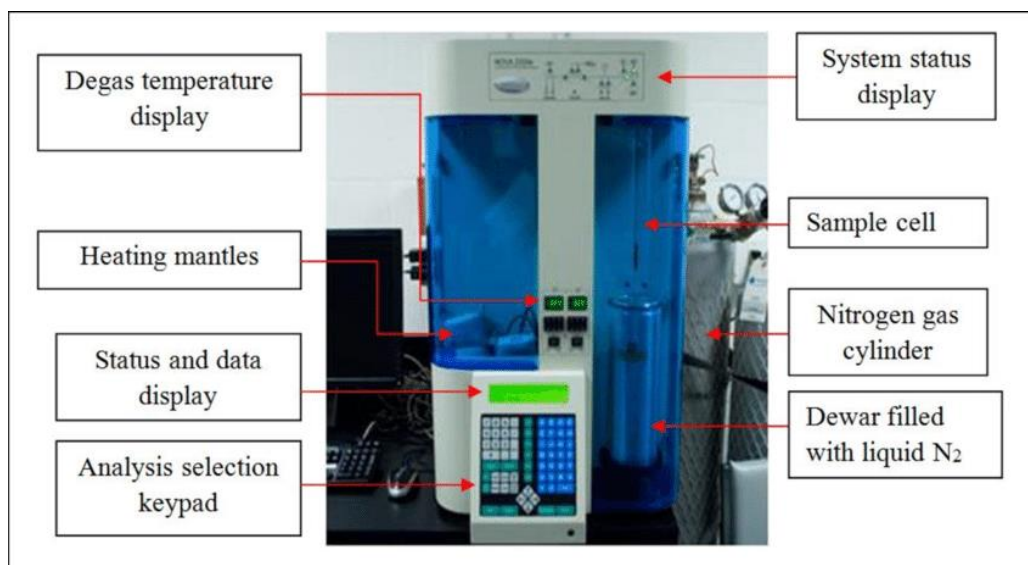
Για τους διμεταλλικούς καταλύτες (xRu-yNi/MCM-41), ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία, με επιπλέον συν-εμποτισμό των δειγμάτων των μονομεταλλικών καταλυτών Ni σε υδατικό διάλυμα πρόδρομης ένωσης RuCl₃·H₂O (Reagent Plus) πριν την ξήρανση, έτσι ώστε να εναποτεθούν ταυτόχρονα τα δύο μέταλλα (Ru και Ni) στο MCM-41.

Κατά αυτόν τον τρόπο παρασκευάστηκαν οι παρακάτω διμεταλλικοί καταλύτες Ru/Ni:

- 1.5Ru-5Ni/MCM-41
- 3Ru-4Ni/MCM-41

4.2 Μέθοδος υπολογισμού ειδικής επιφάνειας – (Brunauer, Emmett, Teller, BET)

Ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας του υλικού του φορέα MCM-41 πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας την μέθοδο BET με την εισαγωγή δείγματος προζυγισμένης μάζας στον ειδικό αναλυτή 2200e Nova (Quantachrome). Η συσκευή αυτή είναι σχεδιασμένη να διεξάγει μετρήσεις οι οποίες στην συνέχεια εισάγονται στην αντίστοιχη εξίσωση BET.



Εικόνα 15–Συσκευή Nova (Quantachrome) [59].

Η εξίσωση BET αποτελεί μία επέκταση του μοντέλου προσρόφησης Langmuir και βασίζεται στις ίδιες παραδοχές. Ανακαλύφθηκε το 1938 από τους Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett και Edward Teller και παίρνει την ονομασία της από τα αρχικά των ονομάτων τους. Το σκεπτικό της μεθόδου είναι η εκτίμηση της ειδικής επιφάνειας εκτιμώντας την προσροφώμενη ποσότητα αζώτου που απαιτείται για την μονοστοιβαδική κάλυψη του φορέα έχοντας ως δεδομένο το εμβαδό της επιφάνειας ενός μεμονωμένου μορίου N_2 .

4.3 Πειραματική Διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε απαρτίζεται από τα ακόλουθα επιμέρους μέρη:

- Σύστημα τροφοδοσίας
- Βαλβίδα By-Pass
- Αντιδραστήρας
- Φούρνος
- Αέριος Χρωματογράφος
- Ηλεκτρονικός Υπολογιστής

- Σύστημα τροφοδοσίας

Το σύστημα τροφοδοσίας απαρτίζεται από τρεις φιάλες υψηλής πίεσης (~200 bar) κάθε μία από τις οποίες εμπεριέχει κάποιο από τα τρία αέρια H_2 , CO_2 και Ar σε 100% καθαρότητα. Για την επίτευξη του επιθυμητού λόγου αερίων $H_2:CO_2 = 4:1$, η παροχή ρυθμίζεται με βαλβίδα και ροόμετρο μάζας που βρίσκεται στην έξοδο της κάθε φιάλης. Στην προκειμένη περίπτωση η σύσταση του μίγματος ήταν 20% H_2 5% CO_2 και 75% Ar.

- Βαλβίδα By-Pass

Η εισαγωγή των αντιδρώντων αερίων στους αγωγούς γίνεται μέσω βαλβίδας δύο θέσεων. Το άνοιγμα της βαλβίδας επιτρέπει την είσοδο καθορισμένης ποσότητας των αντιδρώντων αερίων H_2 και CO_2 , σε ισορροπία με το φέρον αέριο, Ar. Τα τρία αέρια δημιουργούν μίγμα, συγκεκριμένης σύστασης, το οποίο ανάλογα με την θέση της βαλβίδας που θα επιλεγεί, είτε θα ρέει προς τον αντιδραστήρα και στη συνέχεια στην μονάδα ανάλυσης είτε θα παρακάμψει τον αντιδραστήρα και θα κατευθυνθεί απευθείας στη μονάδα ανάλυσης. Ο λόγος που υπάρχει η επιλογή παράκαμψης (By-pass) του αντιδραστήρα είναι για να μπορεί να ελεγχθεί η σύσταση του μίγματος των αντιδρώντων αερίων.

- Αντιδραστήρας

Ο αντιδραστήρας είναι αυλωτός, στερεάς κλίνης και συνεχούς ροής. Πρόκειται για ένα μικρό, διαφανή κύλινδρο από χαλαζία με εσωτερική διάμετρο 3mm ο οποίος αποτελεί συνδετικό τμήμα του αγωγού τροφοδοσίας. Στο εσωτερικό του εμπεριέχονται 50 mg καταλύτη. Ο καταλύτης συγκρατείται μεταξύ δύο τεμαχίων υαλοβάμβακα τα οποία

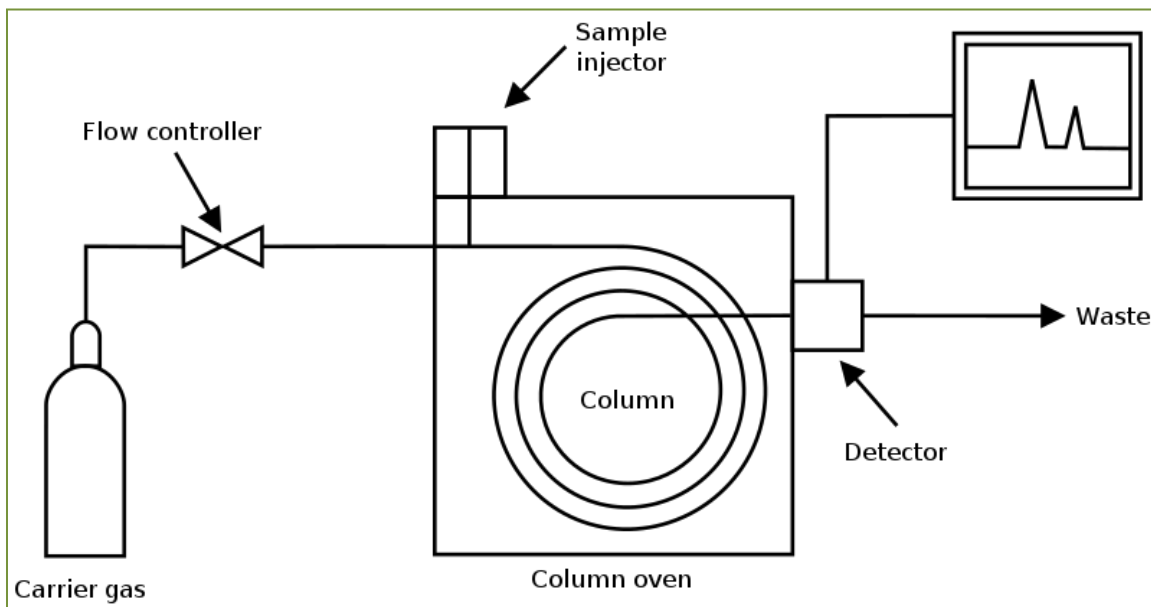
αποτρέπουν τη μετακίνηση του υλικού από την ροή των αερίων κατά μήκος του αντιδραστήρα.

- Φούρνος

Ο αντιδραστήρας είναι τοποθετημένος στο εσωτερικό ενός φούρνου μεγάλου θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας και υψηλής ακρίβειας . Η μετάδοση της θερμότητας επιτυγχάνεται με την χρήση μεταλλικού θερμοστοιχείου που περικλείει τον αντιδραστήρα ώστε η μεταφορά να είναι όσο τον δυνατό πιο άμεση. Προκειμένου να είναι εφικτή η ρύθμιση των επιθυμητών συνθηκών, η τιμή της θερμοκρασίας την εκάστοτε στιγμή μετράται από ειδικό θερμόμετρο και μπορεί να αυξομειωθεί με ποτενσιόμετρο που ελέγχει την αντίσταση του θερμοστοιχείου.

- Μονάδα Ανάλυσης

Για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των αντιδρώντων και των προϊόντων της αντίδρασης, χρησιμοποιείται η τεχνική της αέριας χρωματογραφίας (Shimadzu, GC-2014, TCD, χρωματογραφική στήλη HaysSepD). Η στήλη του χρωματογράφου είναι συνδεδεμένη με τον αγωγό εξόδου του αντιδραστήρα. Καθώς τα αέρια του μίγματος διέρχονται διαμέσου της χρωματογραφικής στήλης, υφίστανται προσρόφηση στο υλικό των τοιχωμάτων της . Τα λιγότερο πτητικά αέρια αλληλοεπιδρούν για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα με την στατική φάση και έχουν βραδύτερο ρυθμό εκρόφησης από τα περισσότερα πτητικά. Η διαφοροποίηση αυτή καθιστά εφικτό τον προσδιορισμό και την ποσοτικοποίηση των επιμέρους αερίων του μίγματος από το σύστημα ανίχνευσης και ανάλυσης του χρωματογράφου. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων πραγματοποιείται μέσω κατάλληλου λογισμικού.



Εικόνα 16 – Αέριος χρωματογράφος [60].

4.4 Πειραματική διαδικασία

- Πείραμα Καταλυτικής Ενεργότητας

Κάθε καταλύτης υπεβλήθη σε πείραμα καταλυτικής ενεργότητας ή αλλιώς πείραμα light off προκειμένου να μελετηθεί η καταλυτική συμπεριφορά των υλικών συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η πειραματική διαδικασία ξεκινά με την τοποθέτηση προζυγισμένου δείγματος 50mg από τον εκάστοτε καταλύτη, στον αυλωτό αντιδραστήρα στερεάς κλίνης (3mm ID, χαραζία) εντός του εργαστηριακού φούρνου. Ακολουθεί το άνοιγμα του αερίου χρωματογράφου και η σταδιακή θέρμανση της χρωματογραφικής στήλης από τους 30 °C στους 130 °C θερμοκρασία στην οποία και παραμένει για περίπου 1 ώρα προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν υδρατμοί. Στην συνέχεια ανοίγονται οι φιάλες του φέροντος και των αντιδρώντων αερίων (Ar, H₂, CO₂) τα οποία ρέουν υπό πίεση 1 atm. Η ροή του κάθε αερίου είναι εκ των προτέρων ρυθμισμένη ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή αναλογία αερίων (20% H₂, 5% CO₂) και η επιθυμητή ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα wGHSV = 21600 mL/g·h. Ακολουθεί η λήψη μίας μέτρησης by-pass κατά την οποία το ρέον αέριο μίγμα παρακάμπτει των αντιδραστήρα οδεύοντας απευθείας στην χρωματογραφική στήλη. Η μέτρηση αυτή λαμβάνεται προκειμένου να επαληθευτεί η αναλογία των αντιδρώντων αερίων. Εφόσον ελεγχθεί η σύσταση, ακολουθεί η λήψη της πρώτης πειραματικής μέτρησης με την διεξαγωγή ένεσης αερίου μίγματος το οποίο στη συνέχεια διέρχεται από τον αντιδραστήρα όπου και λαμβάνει χώρα η αντίδραση μεθανιοποίησης. Τα αντιδρώντα και τα προϊόντα της αντίδρασης ανιχνεύονται από τον χρωματογράφο. Οι υπόλοιπες μετρήσεις λαμβάνονται ανά 30°C έως τους 600°C και για κάθε καταλύτη προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:

- Μετατροπή CO₂ (X_{CO2}) ως προς τη θερμοκρασία, T,
- Παραγωγικότητα CH₄ (Y_{CH4}) ως προς τη θερμοκρασία, T,
- Παραγωγικότητα CO (Y_{CO}) ως προς τη θερμοκρασία, T,
- Εκλεκτικότητα ως προς CH₄ (S_{CH4}) ως προς τη θερμοκρασία, T, και
- Εκλεκτικότητα ως προς CO (S_{CO}) ως προς τη θερμοκρασία, T.

- Πείραμα Καταλυτικής Σταθερότητας

Ο σκοπός του πειράματος σταθερότητας είναι να εξετασθεί η απόδοση και αντοχή των καταλυτών κατά τη συνεχή χρήση τους υπό συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Η πειραματική διαδικασία των πειραμάτων σταθερότητας είναι παρόμοια με αυτήν του πειράματος καταλυτικής ενεργότητας με την διαφορά ότι σε αυτήν την περίπτωση επιλέγεται μία τιμή θερμοκρασίας η οποία διατηρείται σταθερή καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος και για κάθε καταλύτη και οι μετρήσεις λαμβάνονται ανά 1 ώρα για 12 ώρες. Η θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος σταθερότητας επιλέγεται βάσει των αποτελεσμάτων των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας (light-off) και είναι η θερμοκρασία στην οποία μεγιστοποιείται η παραγωγή CH₄. Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε η T=380°C και οι καταλύτες που μελετήθηκαν ήταν οι 5Ni/MCM-41 και 1.5Ru-5Ni/MCM-41.



Εικόνα 17 Πειραματική διάταξη

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 Εισαγωγή

Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων ποροσιμετρίας, καταλυτικής ενεργότητας και σταθερότητας που πραγματοποιήθηκαν για την μελέτη μονομεταλλικών καταλυτών νικελίου και διμεταλλικών καταλυτών νικελίου-ρουθηνίου υποστηριγμένων σε μεσοπορώδη πυριτία MCM-41.

Πίνακας 1 Συγκεντρωτικός πίνακας πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν.

Καταλύτης	Πείραμα	Πειραματικές Συνθήκες
4%Ni/MCM-41	Πείραμα καταλυτικής ενεργότητας	20% H ₂ /5%CO ₂ /75% Ar, 1 atm T(°C) = 100°-600°C, m _{cat} =50mg, F _T = 18 cc/min (δηλ., wGHSV = 21600mL/gh)
5%Ni/MCM-41	Πείραμα καταλυτικής ενεργότητας	20% H ₂ /5%CO ₂ /75% Ar, 1 atm T(°C) = 100°-600°C, m _{cat} =50mg, F _T = 18 cc/min (δηλ., wGHSV = 21600mL/gh)
	Πείραμα σταθερότητας	20% H ₂ /5%CO ₂ /75% Ar, 1 atm T(°C) = 380°C m _{cat} =50mg, F _T = 18 cc/min (δηλ., wGHSV = 21600mL/gh), 12hr
6%Ni/MCM-41	Πείραμα καταλυτικής ενεργότητας	20% H ₂ /5%CO ₂ /75% Ar, 1 atm T(°C) = 100°-600°C, m _{cat} =50mg, F _T = 18 cc/min (δηλ., wGHSV = 21600mL/gh)
1.5%Ru-5%Ni/MCM-41	Πείραμα καταλυτικής ενεργότητας	20% H ₂ /5%CO ₂ /75% Ar, 1 atm T(°C) = 100°-600°C, m _{cat} =50mg, F _T = 18 cc/min (δηλ., wGHSV = 21600mL/gh)
	Πείραμα σταθερότητας	20% H ₂ /5%CO ₂ /75% Ar, 1 atm T(°C) = 380°C m _{cat} =50mg, F _T = 18 cc/min (δηλ., wGHSV = 21600mL/gh), 12hr
3%Ru-4%Ni/MCM-41	Πείραμα καταλυτικής ενεργότητας	20% H ₂ /5%CO ₂ /75% Ar, 1 atm T(°C) = 100°-600°C, m _{cat} =50mg, F _T = 18 cc/min (δηλ., wGHSV = 21600mL/gh)

Από τις μετρήσεις των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας, για κάθε καταλύτη κατασκευάστηκαν διαγράμματα που εξετάζουν τις ακόλουθες παραμέτρους συναρτήσει της θερμοκρασίας:

- **Μετατροπή Διοξειδίου του Άνθρακα (X_{CO2})**

$$X_{CO_2} (\%) = 100 * \frac{[CH_4]_{out} + [CO]_{out}}{[CH_4]_{out} + [CO]_{out} + [CO_2]_{out}}$$

- **Παραγωγικότητα Μεθανίου (Y_{CH4})**

$$Y_{CH_4} (\%) = 100 * \frac{[CH_4]_{out}}{[CH_4]_{out} + [CO]_{out} + [CO_2]_{out}}$$

- Παραγωγικότητα Μονοξειδίου του Άνθρακα (Y_{CO})

$$Y_{CO} (\%) = 100 * \frac{[CO]_{out}}{[CH_4]_{out} + [CO]_{out} + [CO_2]_{out}}$$

- Εκλεκτικότητα ως προς Μεθάνιο (S_{CH_4})

$$S_{CH_4} (\%) = 100 * \frac{[CH_4]_{out}}{[CH_4]_{out} + [CO]_{out}}$$

- Εκλεκτικότητα ως προς Μονοξείδιο του Άνθρακα (S_{CO})

$$S_{CO} (\%) = 100 * \frac{[CO]_{out}}{[CH_4]_{out} + [CO]_{out}}$$

Από τις μετρήσεις των πειραμάτων καταλυτικής σταθερότητας (stability) που πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή θερμοκρασία $T=380^{\circ}C$ και σταθερή ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα $wGHSV = 21600 \text{ mL/g} \cdot \text{h}$, κατασκευάστηκαν διαγράμματα της εκλεκτικότητας ως προς μεθάνιο S_{CH_4} και της μετατροπής διοξειδίου του άνθρακα X_{CO_2} συναρτήσει του χρόνου $t(\text{h})$.

5.2 Αποτελέσματα μετρήσεων ποροσιμετρίας

Σε πρώτη φάση πραγματοποιήθηκαν πειράματα ποροσιμετρίας μέσω των οποίων υπολογίστηκε α) η ειδική επιφάνεια (m^2/gr), β) ο συνολικός όγκος πόρων (cm^3/gr) και γ) το μέσο μέγεθος της διαμέτρου των πόρων (nm) για τον κάθε καταλύτη. Οι μετρήσεις παρατίθενται στον **Πίνακα 2**.

Πίνακας 2 Φυσικά χαρακτηριστικά καταλυτών

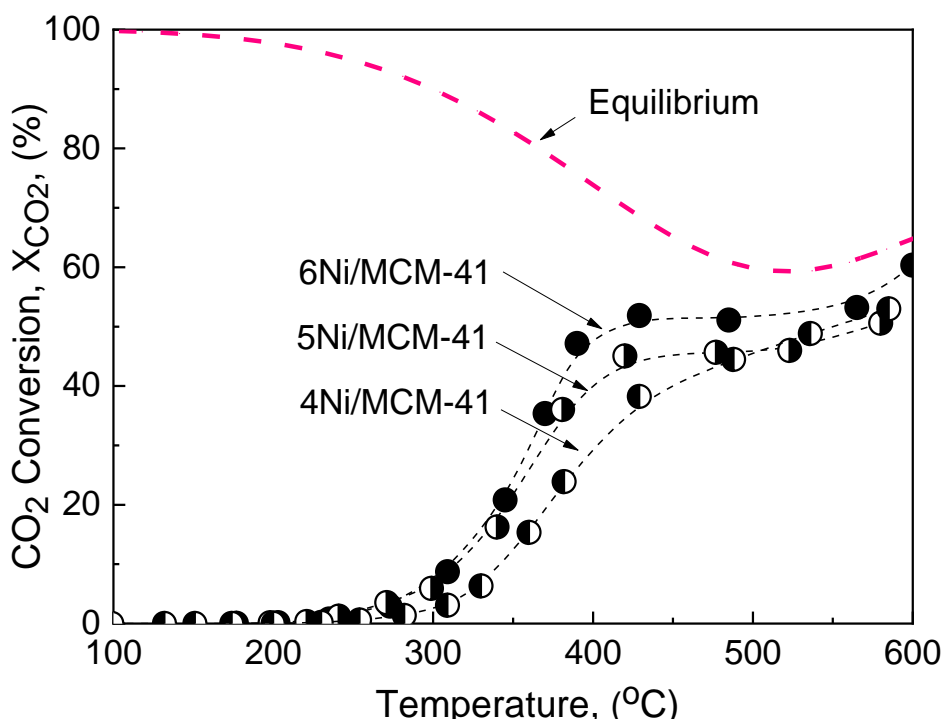
Καταλύτης	$S_{BET} (m^2/\text{gr})$	Συνολικός Όγκος Πόρων (cm^3/gr)	Μέσο Μέγεθος Διαμέτρου Πόρων (nm)
MCM-41 (φορέας)	985	0.97	4
4%Ni/MCM-41	821	0.67	3.3
5%Ni/MCM-41	822	0.68	3.3
6%Ni/MCM-41	858	0.71	3.3
1.5%Ru-5%Ni/MCM-41	848	0.65	3.1
3%Ru-4%Ni/MCM-41	826	0.65	3.2

Από τα δεδομένα του **Πίνακα 2** παρατηρούμε ότι όλοι οι καταλύτες έχουν παρόμοιες τιμές επιφάνειας, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 821 και 858 m^2/g . Οι τιμές αυτές είναι χαμηλότερες από την τιμή του καθαρού MCM-41 (985 m^2/g), αλλά η διαφορά δεν είναι σημαντική. Αυτό δείχνει ότι η βασική δομή του MCM-41 δεν έχει επηρεαστεί σε μεγάλο βαθμό από την προσθήκη των μετάλλων. Η μικρή μείωση στην επιφάνεια αποδίδεται στο μερικό «φράξιμο» των πόρων από τα νανοσωματίδια του Ni και Ru. Το ίδιο συμπέρασμα

προκύπτει και από τη σύγκριση των τιμών του όγκου και της μέσης διαμέτρου των πόρων των καταλυτών με τις αντίστοιχες τιμές του καθαρού MCM-41.

5.3 Μελέτη καταλυτικής ενεργότητας μονομεταλλικών καταλυτών Ni/MCM-41

Αρχικά μελετήθηκε η καταλυτική ενεργότητα τριών διαφορετικών μονομεταλλικών καταλυτών νικελίου, γ Ni-MCM-41, με φόρτιση σε Ni $y = 4.13\%$, 5.00% και 5.87% , σε θερμοκρασιακό εύρος $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C} - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ με ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα $w\text{GHSV} = 21\text{ }600\text{ mL/g}\cdot\text{h}$. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα **Σχήματα 1, 2, 3** και **4**.

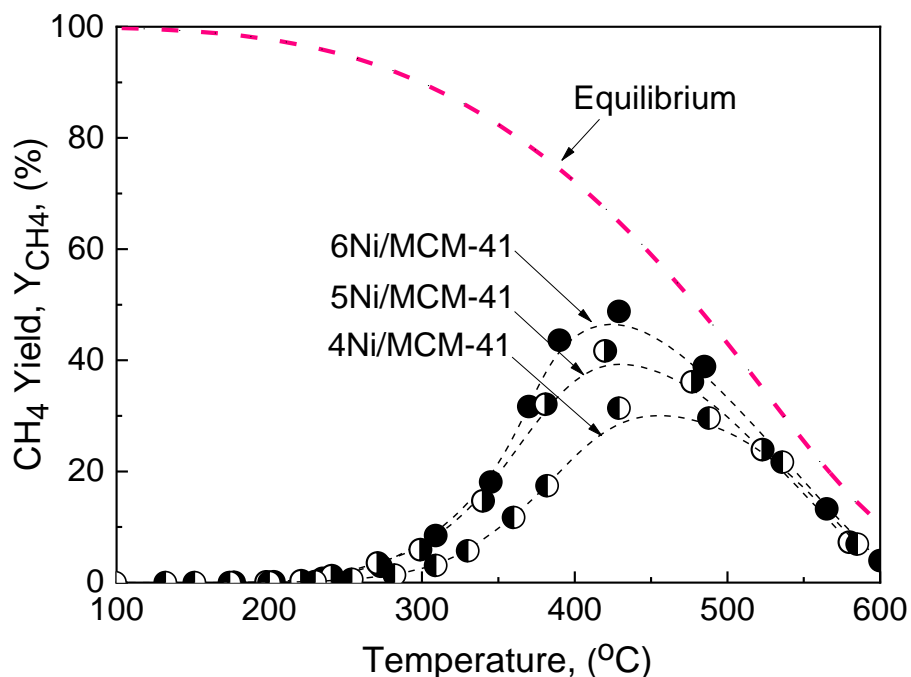


Σχήμα 1 Διάγραμμα μετατροπής CO_2 , X_{CO_2} , σε μονομεταλλικούς καταλύτες γ Ni/MCM-41. Πειραματικές συνθήκες: $20\% \text{ H}_2$, $5\% \text{ CO}_2$ σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος $100^{\circ}\text{C}-600^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{cat}}=50\text{ mg}$, $F_T=18\text{ cc/min}$ (δηλ., $w\text{GHSV} = 21600\text{ mL/g}\cdot\text{h}$).

Όπως φαίνεται στα **Σχήματα 1, 2, 3** και **4**, οι καταλύτες Ni είναι αποτελεσματικοί ως προς τη μεθανοποίηση του CO_2 και ιδιαίτερα εκλεκτικοί ως προς την παραγωγή CH_4 . Επιπλέον, παρατηρείται ότι η παραγωγικότητα, Y_{CH_4} , (**Σχήμα 2**) αυξάνεται με την αύξηση της φόρτισης σε Ni.

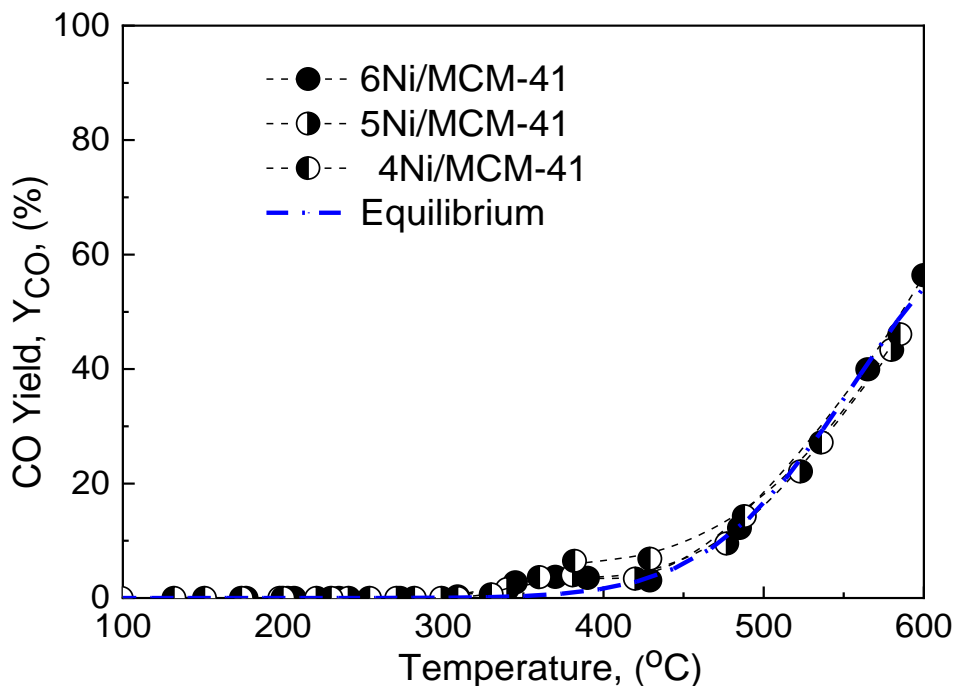
Πιο συγκεκριμένα, από το **Σχήμα 1** φαίνεται ότι ο καταλύτης 6Ni/MCM-41 παρουσιάζει την μεγαλύτερη μετατροπή CO_2 σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος μελέτης συγκριτικά με τους υπόλοιπους, κάνοντας σαφές ότι υψηλότερη φόρτιση νικελίου οδηγεί σε υψηλότερη μετατροπή. Σε θερμοκρασία $T = 430^{\circ}\text{C}$ η μετατροπή του καταλύτη

6Ni/MCM-41 φτάνει τη μέγιστη τιμή, δηλ. $X_{CO_2} \sim 50\%$, η οποία όμως απέχει από την μέγιστη επιτρεπόμενη απόδοση, όπως φαίνεται από την καμπύλη θερμοδυναμικής ισορροπίας.

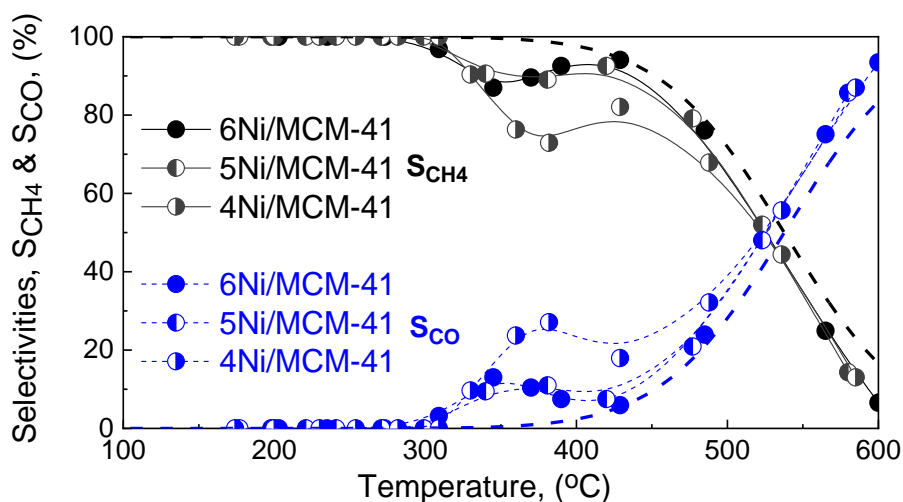


Σχήμα 2 Διάγραμμα παραγωγικότητας σε CH₄ (Y_{CH_4}) σε μονομεταλλικούς καταλύτες γNi/MCM-41. Πειραματικές συνθήκες: 20% H₂, 5% CO₂ σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°-600°C, $m_{cat} = 50\text{mg}$, $F_T = 18\text{ cc/min}$ (δηλ., $wGHSV = 21600\text{ mL/g}\cdot\text{h}$).

Ομοίως, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 2**, παρατηρείται μια αρκετά υψηλή απόδοση σε CH₄, Y_{CH_4} , στον καταλύτη με τη μεγαλύτερη φόρτιση σε Ni, επιτυγχάνοντας $Y_{CH_4} \sim 50\%$ στους 420° C, προσεγγίζοντας ικανοποιητικά την μέγιστη τιμή ($Y_{CH_4} \sim 68\%$), σύμφωνα με την καμπύλη ισορροπίας, ενώ ταυτόχρονα η παραγωγικότητα σε CO, Y_{CO} , ενεργοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες (**Σχήμα 3**).



Σχήμα 3 Διάγραμμα παραγωγικότητας σε CO (Y_{CO}) σε μονομεταλλικούς καταλύτες γ Ni/MCM-41. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°-600°C, m_{cat} = 50mg, F_T = 18 cc/min (δηλ., wGHSV = 21600 mL/gh).

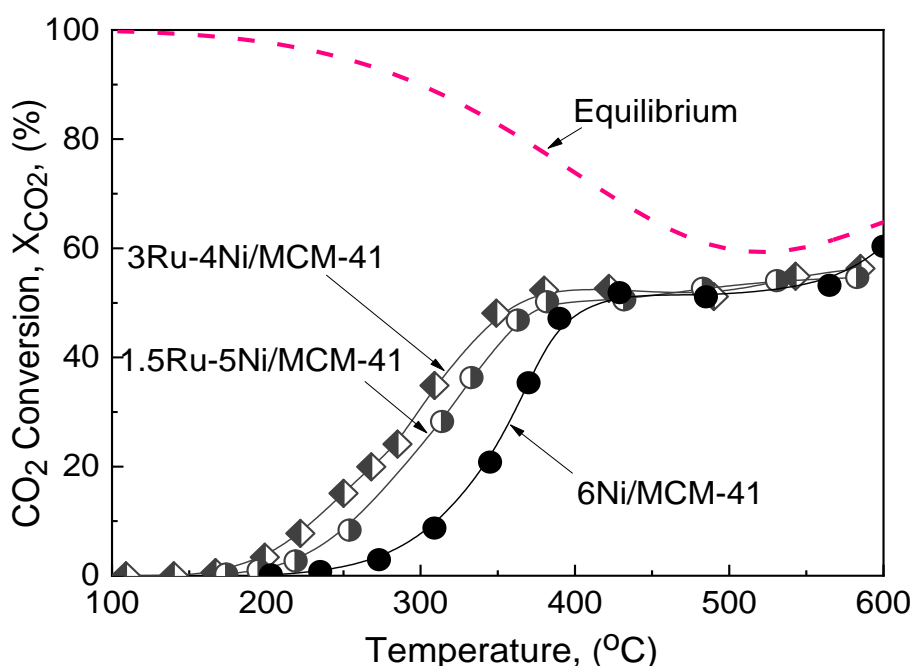


Σχήμα 4 Διάγραμμα εκλεκτικότητας σε CH_4 και CO (S_{CH_4} & S_{CO}) σε μονομεταλλικούς καταλύτες γ Ni/MCM-41. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°-600°C, m_{cat} = 50mg, F_T = 18 cc/min (δηλ., wGHSV = 21 600 mL/g·h).

Τέλος, η εκλεκτικότητα, S_{CH_4} (**Σχήμα 4**), σε CH_4 , αυξάνεται με την αύξηση της φόρτισης σε Ni, ωστόσο, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 4**, παρατηρείται μία απόκλιση (φθίνουσα) στην καμπύλη του S_{CH_4} , στη θερμοκρασιακή περιοχή των 300- 400°C.

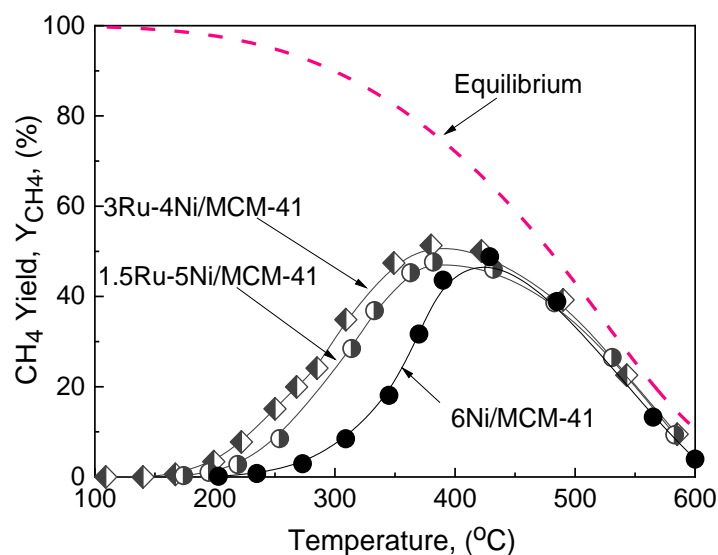
5.4 Μελέτη της καταλυτικής ενεργότητας διμεταλλικών καταλυτών xRu-yNi/MCM-41

Μετά την μελέτη των μονομεταλλικών καταλυτών γNi/MCM-41, ακολούθησε η μελέτη των διμεταλλικών καταλυτών xRu-yNi/MCM-41. Όλοι οι διμεταλλικοί καταλύτες είχαν την ίδια φόρτιση σε μέταλλο ($Me = Ru + Ni$), η οποία ήταν ίση με 1 mmol Me/g_{cat}. Στα ακόλουθα διαγράμματα περιλαμβάνονται και οι καμπύλες του μονομεταλλικού 6Ni/MCM-41 για λόγους σύγκρισης.

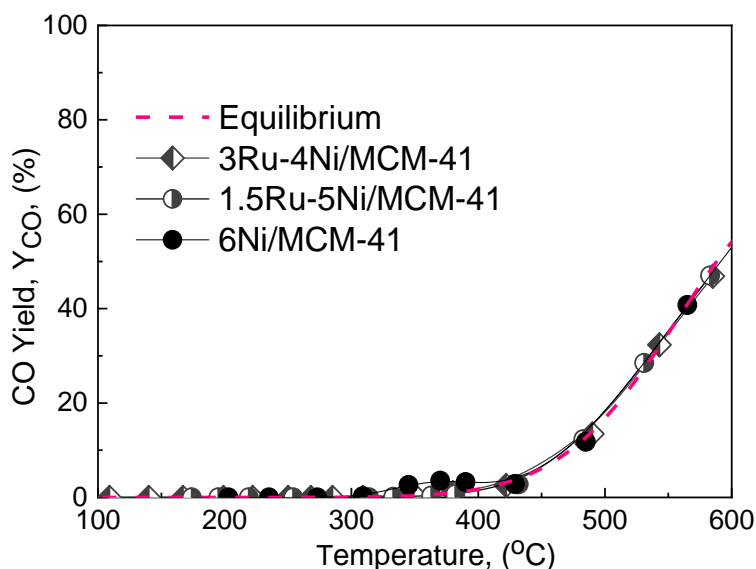


Σχήμα 5 Διάγραμμα μετατροπής CO_2 , X_{CO_2} , σε διμεταλλικούς καταλύτες xRu-yNi/MCM-41. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°-600°C, m_{cat} = 50mg, F_T = 18 cc/min (δηλ., $wGHSV$ = 21600 mL/g·h).

Ως προς την μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα, X_{CO_2} (**Σχήμα 5**) και την παραγωγικότητα σε CH_4 , Y_{CH_4} (**Σχήμα 6**), οι διμεταλλικοί καταλύτες Ru-Ni, 1.5Ru-5Ni/MCM-41 και 3Ru-4Ni/MCM-41, εμφανίζουν την μέγιστη μετατροπή CO_2 και αντίστοιχως και παραγωγή σε CH_4 , σε θερμοκρασία $T=380^\circ C$ δηλαδή σε χαμηλότερη θερμοκρασία σε σύγκριση με τον μονομεταλλικό 6Ni/MCM-41, με ποσοστά X_{CO_2}, Y_{CH_4} 47% και 51%, αντίστοιχα, με τον καταλύτη με την μεγαλύτερη φόρτιση σε Ru να παρουσιάζεται ελαφρώς καλύτερος. Ωστόσο, απέχουν από τα μέγιστα επιτρεπτά ποσοστά X_{CO_2}, Y_{CH_4} , σύμφωνα με την καμπύλη ισορροπίας, όπως φαίνεται στα **Σχήματα 5** και **6**.

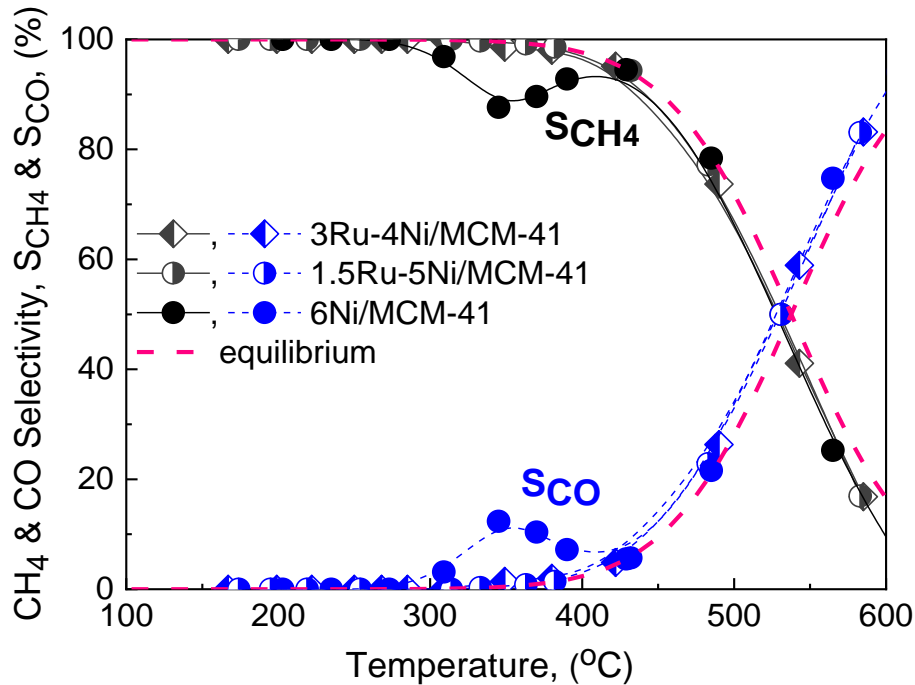


Σχήμα 6 Διάγραμμα παραγωγικότητας σε CH_4 (Y_{CH_4}) σε διμεταλλικούς καταλύτες $x\text{Ru}-y\text{Ni}/\text{MCM}-41$. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°-600°C, $m_{\text{cat}}= 50\text{mg}$, $F_T= 18 \text{ cc}/\text{min}$ (δηλ., $w\text{GHSV} = 21600 \text{ mL}/\text{g}\cdot\text{h}$).



Σχήμα 7 Διάγραμμα παραγωγικότητας σε CO (Y_{CO}) σε διμεταλλικούς καταλύτες $x\text{Ru}-y\text{Ni}/\text{MCM}-41$. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°-600°C, $m_{\text{cat}}= 50\text{mg}$, $F_T= 18 \text{ cc}/\text{min}$ (δηλ., $w\text{GHSV} = 21600 \text{ mL}/\text{g}\cdot\text{h}$).

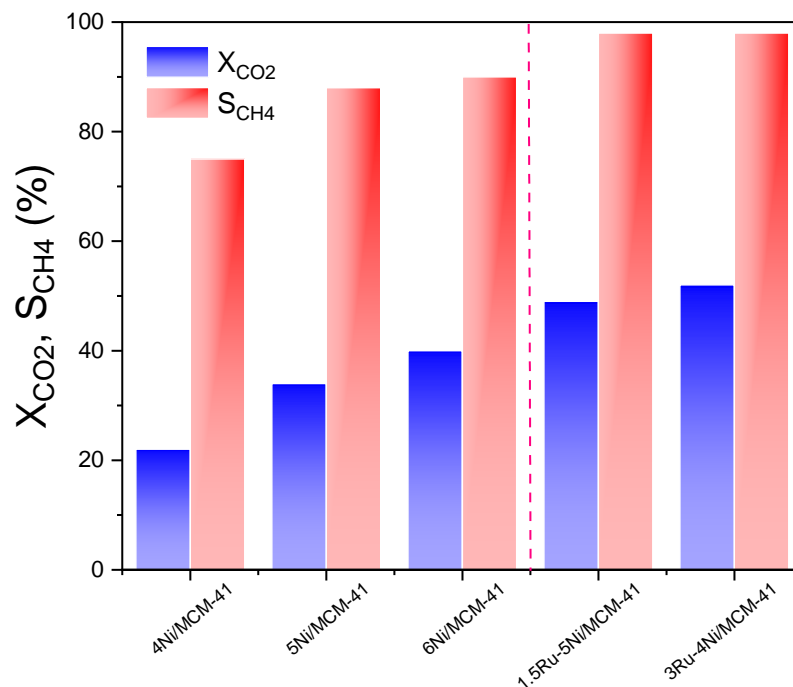
Όπως και στην περίπτωση των μονομεταλλικών καταλυτών Ni (**Σχήμα 3**) έτσι και στους διμεταλλικούς καταλύτες $\text{Ru}-\text{Ni}$, η παραγωγικότητα σε CO , Y_{CO} , ενεργοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες (**Σχήμα 7**).



Σχήμα 8 Διάγραμμα εκλεκτικότητας σε CH_4 και CO (S_{CH_4} & S_{CO}) σε διμεταλλικούς καταλύτες $x\text{Ru}-y\text{Ni}/\text{MCM}-41$. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°-600°C, $m_{\text{cat}}=50\text{mg}$, $F_T=18\text{ cc/min}$ (δηλ., $w\text{GHSV} = 21600\text{ mL/g}\cdot\text{h}$).

Τέλος, οι διμεταλλικοί καταλύτες $\text{Ru}-\text{Ni}$ παρουσιάζουν εξαιρετική εκλεκτικότητα ως προς το CH_4 , με ποσοστό $S_{\text{CH}_4}\sim 100\%$, για θερμοκρασιακό εύρος 100-350°C, ακολουθώντας την καμπύλη ισορροπίας (**Σχήμα 8**).

Συγκρίνοντας όλους τους μονομεταλλικούς και διμεταλλικούς καταλύτες που μελετήθηκαν, στους $T=380^\circ\text{C}$ (**Σχήμα 9**), φαίνεται ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε Ni - στην περίπτωση των μονομεταλλικών καταλυτών-ενισχύει στην μετατροπή σε CO_2 , με τον καταλύτη $6\text{Ni}/\text{MCM}-41$ να επιτυγχάνει $X_{\text{CO}_2}\approx 40\%$. Ομοίως, η ίδια τάση παρατηρείται και στην εκλεκτικότητα σε παραγωγή CH_4 , S_{CH_4} . Από το ραβδόγραμμα συμπεραίνουμε αρχικά ότι στην περίπτωση των μονομεταλλικών, η αύξηση της περιεκτικότητας Ni αυξάνει την μετατροπή CO_2 αλλά και την εκλεκτικότητα παραγωγής CH_4 . Οι καταλύτες $1.5\text{Ru}-5\text{Ni}/\text{MCM}-41$ και $3\text{Ru}-4\text{Ni}/\text{MCM}-41$ παρουσιάζουν μετατροπή CO_2 , $X_{\text{CO}_2} = 47\%$ και $X_{\text{CO}_2} = 51\%$, αντίστοιχα, ενώ όσον αφορά την εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή CH_4 εμφανίζουν και οι δύο υψηλή τιμή, δηλ., $S_{\text{CH}_4}\sim 100\%$. Στην περίπτωση των διμεταλλικών, παρατηρείται ότι η περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε Ru δεν επιφέρει σημαντική βελτίωση στην καταλυτική συμπεριφορά τους.

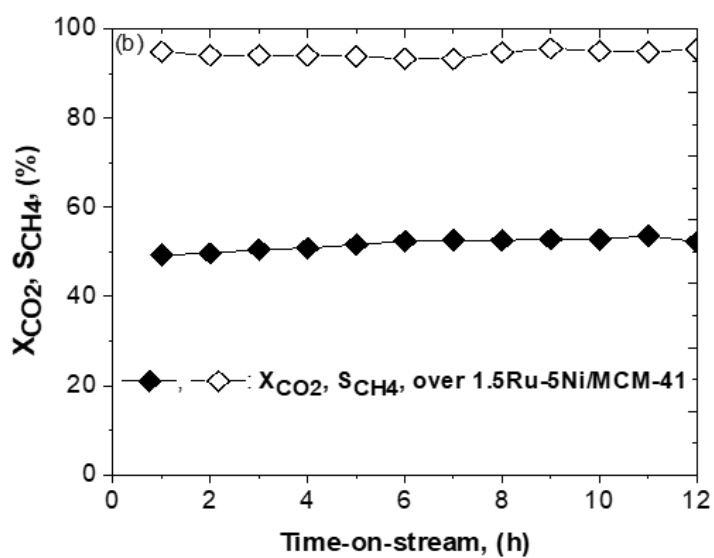
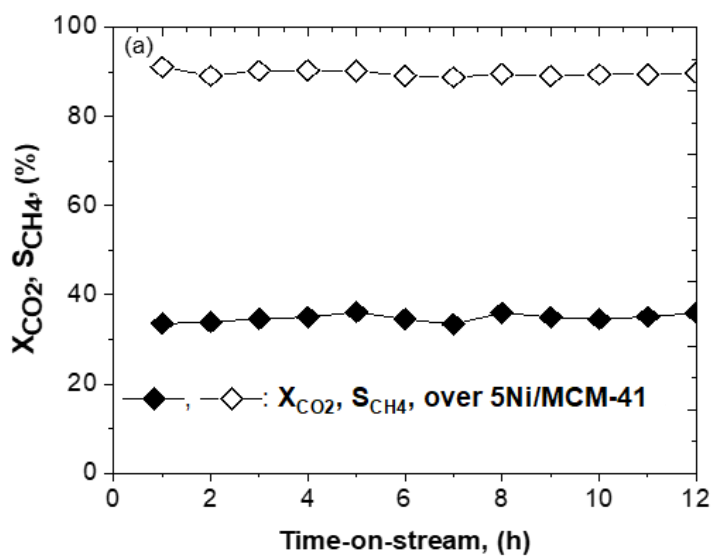


Σχήμα 9 Συγκριτικό ραβδόγραμμα της μετατροπής σε CO₂ (X_{CO_2}) και εκλεκτικότητας σε CH₄ (S_{CH_4}) σε μονομεταλλικούς (γNi/MCM-41) και διμεταλλικούς (xRu-γNi/MCM-41) καταλύτες, στους 380°C. Πειραματικές συνθήκες: 20% H₂, 5% CO₂ σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm, m_{cat} = 50mg, F_T = 18 cc/min (δηλ., $wGHSV$ = 21600 mL/g·h).

5.5 Μελέτη Καταλυτικής σταθερότητας

Στην συνέχεια και προκειμένου να μελετηθεί η σταθερότητα των καταλυτών 5Ni/MCM-41 και 1.5Ru-5Ni/MCM-41 μετά από παρατεταμένη χρήση, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σταθερότητας σε σταθερή θερμοκρασία ($T = 380^\circ C$) και σταθερή ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα ($wGHSV = 21600 \text{ mL/g} \cdot \text{h}$) για 12 ώρες. Τα αποτελέσματα των παραπάνω πειραμάτων απεικονίζονται στο **Σχήμα 10**, σε όρους X_{CO_2} και S_{CH_4} συναρτήσει του TOS (Time On Stream, h).

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 10**, τόσο ο μονομεταλλικός 5Ni/MCM-41 όσο και ο διμεταλλικός 1.5Ru-5Ni/MCM-41 παρουσιάζουν σταθερή απόδοση κατά την διάρκεια των 12 ωρών. Ωστόσο, ο καταλύτης 1.5Ru-5Ni/MCM-41 εμφανίζει καλύτερη απόδοση από τον 5Ni/MCM-41. Συγκεκριμένα ο διμεταλλικός καταλύτης 1.5Ru-5Ni/MCM-41 παρουσιάζει σταθερή μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα, $X_{CO_2} \approx 50\%$, και σταθερή εκλεκτικότητα σε μεθάνιο, $S_{CH_4} > 95\%$, καθ' όλη την διάρκεια του δωδεκάωρου ενώ ο 5Ni/MCM-41 παρουσιάζει μετατροπή CO₂, $X_{CO_2} \approx 35\%$ και $S_{CH_4} \approx 90\%$.



Σχήμα 10 Διάγραμμα σταθερότητας των καταλυτών (a) 5Ni/MCM-41 και (b) 1.5Ru-5Ni/MCM-41 ως προς X_{CO_2} (%) και S_{CH_4} (%) στους 380°C για 12h. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm, m_{cat} = 50mg, F_T = 18cc/min (δηλ., $wGHSV$ = 21600 mL/g·h).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η καταλυτική ενεργότητα και σταθερότητα μονομεταλλικών καταλυτών Ni και διμεταλλικών καταλυτών Ni-Ru υποστηριγμένων σε φορείς MCM-41, στην αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂ προς παραγωγή μεθανίου, σε θερμοκρασιακό εύρος 100-600°C. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων είναι τα εξής:

- Από τα πειράματα ποροσιμετρίας προέκυψε ότι οι καταλύτες έχουν σχετικά παρόμοιες τιμές ειδικής επιφάνειας $S_{BET} = 821-858 \text{ m}^2/\text{g}$, οι οποίες είναι ελαφρώς χαμηλότερες από την τιμή του καθαρού φορέα MCM-41, $S_{BET} = 985 \text{ m}^2/\text{g}$, γεγονός που υποδηλώνει ότι η δομή του υποστρώματος διατηρήθηκε επαρκώς.
- Η αύξηση της περιεκτικότητας σε Ni στους μονομεταλλικούς καταλύτες βελτίωσε τη μετατροπή CO₂ και την παραγωγή CH₄ και ταυτόχρονα μείωσε την παραγωγή CO. Από τους μονομεταλλικούς καταλύτες Ni, την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά παρουσίασε ο καταλύτης 6Ni/MCM-41 ($Y_{CH_4} \sim 50\%$, στους 420°C), ο οποίος είχε και την μεγαλύτερη φόρτιση σε νικέλιο ενώ αντίστοιχα ο μονομεταλλικός 4Ni/MCM-41 με την μικρότερη φόρτιση παρουσίασε τις χαμηλότερες τιμές X_{CO_2} , S_{CH_4} , Y_{CH_4} και τις μεγαλύτερες τιμές S_{CO} και Y_{CO} . Επιπλέον, η εκλεκτικότητα σε CH₄, αυξήθηκε με την αύξηση της φόρτισης σε Ni, ωστόσο παρατηρήθηκε μία απόκλιση (φθίνουσα) στην καμπύλη του S_{CH_4} , στη θερμοκρασιακή περιοχή των 300- 400°C.
- Οι διμεταλλικοί καταλύτες Ru-Ni παρουσίασαν βελτιωμένη καταλυτική συμπεριφορά σε σύγκριση με τους μονομεταλλικούς καταλύτες Ni, επιτυγχάνοντας $Y_{CH_4} \sim 50\%$ σε χαμηλότερη θερμοκρασία, στους 380°C. Επιπλέον, επέδειξαν εξαιρετική εκλεκτικότητα ως προς το CH₄, με ποσοστό $S_{CH_4} \sim 100\%$, για θερμοκρασιακό εύρος 100-350° C, ακολουθώντας την καμπύλη ισορροπίας.
- Τέλος, τα υπό μελέτη υλικά παρουσίασαν σταθερή απόδοση μετά από παρατεταμένη χρήση 12 ωρών, γεγονός που τα καθιστά κατάλληλα για την χρήση τους στην αντίδραση Sabatier.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ευάγγελος Α. Μπαλτάς, "Εφαρμοσμένη μετεωρολογία", σελ. 212.
2. Jones, P. D., and M. E. Mann (2004), Climate over past millennia, *Rev. Geophys.*, 42, 2002 <https://doi.org/10.1029/2003RG000143>
3. Kutzbach, J. E., and P. J. Guetter. "The Influence of Changing Orbit on Climate: The Role of Milankovitch Cycles." *Journal of Climate*. <https://doi.org/10.1029/RG026i004p00624>
4. Solomon, S., et al. "Climate Change: The Physical Science Basis." Cambridge University Press
5. Thomas R. Anderson, Ed Hawkins, & Philip D. Jones (2016). "CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models." *Endeavour*, 40(3), Pages 178-187 <https://doi.org/10.1016/j.endeavour.2016.07.002>
6. Lacis, A.A., Schmidt, G.A., Rind, D., & Ruedy, R.A. (2010). "Atmospheric CO₂: Principal control knob governing Earth's temperature." *Science*, Pages 356-359 <https://doi.org/10.1126/science.1190653>
7. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In: *Climate Change 2013 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press; 2014, Pages 659-740. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324>
8. <https://www.c2es.org/document/addressing-emissions-from-coal-use-in-power-generation/>
9. Chao, C., Deng, Y., Dewil, R., Baeyens, J., & Fan, X. (2021). Post-combustion carbon capture. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Article 110490. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110490>
10. Daniel Jansen, Matteo Gazzani, Giampaolo Manzolini, Eric van Dijk, Michiel Carbo, Pre-combustion CO₂ capture, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015, Volume 40, Pages 167-187 <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.05.028>
11. Eliane Blomen, Chris Hendriks, & Filip Neele. "Capture technologies: Improvements and Promising Developments." *Energy Procedia*, Volume 1, Issue 1, 2009, Pages 1505-1512. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.197>
12. Rosa M. Cuéllar-Franca & Adisa Azapagic. "Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts." *Journal of CO₂ Utilization*, Volume 9, 2015, Pages 82-102. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.12.001>
13. Arshad Raza, Raof Gholami, Reza Rezaee, Vamegh Rasouli, & Minou Rabiei. "Significant aspects of carbon capture and storage." *Science of The Total Environment*, Volume 571, 2016, Pages 750-767. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2018.12.007>

14. Romanov, V., Soong, Y., Carney, C., Rush, G., Nielsen, B., & O'Connor, W. (2018). "Mineralization of Carbon Dioxide." *Environmental Science & Technology*, 52(1), Pages 267-278 <https://doi.org/10.1002/cben.201500002>
15. Eli Yablonovitch & Harry Deckman. "Scalable, Economical, and Stable Sequestration of Agricultural Fixed Carbon." *Frontiers in Environmental Science*, Volume 6, Article 5, 2018 <https://doi.org/10.1073/pnas.2217695120>
16. Hope McLaughlin, Anna A. Littlefield, Maia Menefee, Austin Kinzer, Tobias Hull, Benjamin K. Sovacool, Morgan D. Bazilian, Jinsoo Kim, Steven Griffiths, Carbon capture utilization and storage in review: Sociotechnical implications for a carbon reliant world, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 177, 2023 <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113215>
17. Lijie Guo, Xiaopeng Peng, Qianqian Wang, Yue Zhao, Linglin Xu, Shan Wu, Research progress on carbon dioxide mineralization Green and Smart Mining Engineering, sequestration technology by tailings, Volume 1, Issue 3, 2024, Pages 307-321 <https://doi.org/10.1016/j.gsme.2024.08.005>
18. Ikhlas Ghiat, Tareq Al-Ansari, A review of carbon capture and utilisation as a CO₂ abatement opportunity within the EWF nexus, *Journal of CO₂ Utilization*, Volume 45, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101432>
19. Brennan, L., & Owende, P. (2010). "Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(2), Pages 557-577 <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.009>
20. Peebles, P.J.E. (1993). *Principles of Physical Cosmology*. Princeton University Press.
21. Weinberg, S. (1977). *The First Three Minutes: A Modern View of the Origin of the Universe*. Basic Books.
22. S. Shiva Kumar, V. Himabindu, Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review, *Materials Science for Energy Technologies*, Volume 2, Issue 3, 2019, Pages 442-454 <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>
23. Rostrup Nielsen, Jens K. Norskov "Hydrogen and Synthesis Gas by steam and CO₂ reforming" *Advances in Catalysis* Volume 47, 2002, Pages 65-139 [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(02\)47006-X](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)47006-X)
24. Arcos, J.M.M.; Santos, D.M.F. The Hydrogen Color Spectrum: Techno-Economic Analysis of the Available Technologies for Hydrogen Production. *Gases* 2023, Pages 25-46. <https://doi.org/10.3390/gases3010002>
25. The Colors of Hydrogen, *Hydrogen Europe* <https://hydrogeneurope.eu/in-a-nutshell/>
26. Yukesh Kannah, R.; Kavitha, S.; Preethi; Parthiba Karthikeyan, O.; Kumar, G.; Dai-Viet, N.V.; Rajesh Banu, J. Technoeconomic assessment of various hydrogen production methods—A review. *Bioresour. Technol.* 2021. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124175>
27. Clifford, C. Hydrogen Power is Gaining Momentum, but Critics Say It's Neither Efficient nor Green Enough, *CNBC* <https://www.cnbc.com/2022/01/06/what-is-green-hydrogen-vs-blue-hydrogen-and-why-it-matters.html>

28. Götz, M., et al. (2016). "Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review." *Renewable Energy*, 85, Pages 1371-1390.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.066>
29. Bailera, M., et al. (2017). "Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO₂ recycling." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 89, Pages 151-167 <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.130>
30. <https://www.ccacoalition.org/en/slcps/methane>
31. Stangeland, K., Kalai, D., Li, H., & Yu, Z. (2021). "CO₂ methanation: The effect of catalysts and reaction conditions." *Chemical Engineering Journal*, Pages 426-431.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.577>
32. N.D. Mohd Ridzuan, M.S. Shaharun, M.A. Anawar, I. Ud-Din, Ni-Based Catalyst for Carbon Dioxide Methanation: A Review on Performance and Progress, *Catalysts* 12 (2022) 469. <https://doi.org/10.3390/catal12050469>
33. Kokka, A., Ramantani, T., Yentekakis, I.V., & Panagiotopoulou, P. (2022). "Catalytic performance and in situ DRIFTS studies of propane and simulated LPG steam reforming reactions on Rh nanoparticles dispersed on composite MxOy-Al₂O₃ (M: Ti, Y, Zr, La, Ce, Nd, Gd) supports." *Journal of Catalysis*, Pages 212-224. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121668>
34. Bartholomew, C. H. (2001). "Mechanisms of catalyst deactivation." *Applied Catalysis A: General*, Pages 17-60 [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00843-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7)
35. I. Chorkendorff & J. W. Niemantsverdriet, "Concepts of Modern Catalysis and Kinetics "Introduction to Catalysis" <https://doi.org/10.1002/3527602658.ch1>
36. M.A. Vannice, The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂CO mixtures over the group VIII metals: I. The specific activities and product distributions of supported metals, *Journal of Catalysis*, Volume 37, Issue 3, 1975, Pages 449-461, [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90181-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(75)90181-5)
37. Muroyama, H., Tsuda, Y., Asakoshi, T., Masitah, H., Okanishi, T., Matsui, T., & Eguchi, K. (2022). "Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides." *Journal of Catalysis*, 414, Pages 198-207.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.07.018>
38. Charisiou, N.D., Iordanidis, A., Polychronopoulou, K., Yentekakis, I.V., & Goula, M.A. (2021). "Studying the stability of Ni supported on CeO₂-alumina catalysts for the biogas dry reforming reaction." *Catalysts*, 11(6), 690.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.09.081>
39. Wang, W., Qin, J., Fang, X., Meng, F., Deng, C., & Li, C. (2020). "Ruthenium nanoparticles supported on reduced graphene oxide for the Sabatier reaction." *Catalysis Science & Technology*, 10(1), Pages 258-266.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.059>
40. Tsiotsias, A. I., Charisiou, N. D., Yentekakis, I. V., & Goula, M. A. (2021). "Bimetallic Ni-Based Catalysts for CO₂ Methanation." *Catalysts*, 11(4), 450.
<https://doi.org/10.3390/nano11010028>
41. Boudart, M., and M. D. Katz. "Kinetics of Chemical Processes."

42. Bhattacharyya, S., G. Lelong, and M.L. Saboungi, Recent progress in the synthesis and selected applications of MCM-41: a short review. Journal of Experimental Nanoscience, 2006. 1(3): p. 375-395 <https://doi.org/10.1080/17458080600812757>
43. N. A. A, F., et al., CO₂ Methanation over Mesoporous Silica Based Catalyst: A Comprehensive Study <https://doi.org/10.11113/jest.v2n2.51>
44. A. Rontogianni, N. Chalmpes, E. Nikolaraki, G. Botzolaki, A. Androurakis, A. Stratakis, P. Zygouri, D. Moschovas, A. Avgeropoulos, M.A. Karakassides, D.P. Gournis, S. Tsatsos, G. Kyriakou, N.K. Boukos, P. Panagiotopoulou, I.V. Yentekakis, Efficient CO₂ hydrogenation over mono- and bi-metallic RuNi/MCM-41 catalysts: Controlling CH₄ and CO products distribution through the preparation method and/or partial replacement of Ni by Ru, Chemical Engineering Journal, Volume 474, 2023 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145644>

Links

45. https://earth.org/data_visualization/a-brief-history-of-co2
46. https://www.e-education.psu.edu/meteo3/l2_p7.html
47. https://earth.org/data_visualization/a-brief-history-of-co2/
48. <https://www.brocklandscaping.com/carbon-sequestration/>
49. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969719327524>
50. https://www.researchgate.net/figure/Primitive-phase-diagram-for-hydrogen-Liquid-hydrogen-only-exists-between-the-solid-line_fig1_8618603
51. <https://enerdatix.com/blog/types-of-hydrogen/>
52. <https://medienportal.siemens-stiftung.org/en/power-to-gas-109481>
53. https://www.researchgate.net/figure/e-Energy-required-for-hydrogen-compression-as-a-percentage-of-its-energy-content-HHV_fig5_349917776
54. <https://geologyscience.com/ore-minerals/nickel-ore/>
55. <https://periodic-table.com/ruthenium/>
56. <https://en.wikipedia.org/wiki/MCM-41>
57. https://www.researchgate.net/figure/a-SEM-image-of-MCM-41-mesoporous-silica-nanoparticles-b-d-TEM-image-of-b-MCM-41_fig2_51979052
58. https://www.researchgate.net/figure/Typical-steps-in-catalyst-synthesis-via-impregnation-Note-that-some-steps-in-particular_fig2_264805953
59. <https://www.igic.bas.bg/en/apparatus-for-automatic-determination-of-specific-surface-and-pores/>
60. <https://www.differencebetween.com/difference-between-gas-solid-chromatography-and-gas-liquid-chromatography/>