



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Σχολή Χημικών Μηχανικών και
Μηχανικών Περιβάλλοντος

Κατεύθυνση : Μηχανικών Περιβάλλοντος

**ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ CO₂ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΡΟΥΘΗΝΙΟΥ
ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΟΥΣ ΣΕ ΑΜΙΝΟ-ΑΡΓΙΛΟΥΣ**

**ΤΗΣ
ΚΑΡΓΑ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑΣ**

ΧΑΝΙΑ, ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ, 2025



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Σχολή Χημικών Μηχανικών και
Μηχανικών Περιβάλλοντος

Κατεύθυνση : Μηχανικών Περιβάλλοντος

**ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ CO₂ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΡΟΥΘΗΝΙΟΥ
ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΟΥΣ ΣΕ ΑΜΙΝΟ-ΑΡΓΙΛΟΥΣ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΗΣ
ΚΑΡΓΑ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑΣ**

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΓΕΝΤΕΚΑΚΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

ΓΟΥΡΝΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

ΔΙΑΓΓΕΛΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

Ευχαριστίες

Το πειραματικό μέρος της παρακάτω διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή μου κ. Γεντεκάκη Ιωάννη ο οποίος ήταν και ο επιβλέπων της διπλωματικής μου εργασίας και είχα την τιμή να συνεργαστώ μαζί του. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, για την προθυμία τους, τα χρήσιμα σχόλια και τις παρατηρήσεις τους στην διπλωματική μου εργασία, τον καθηγητή Δημήτριο Γουρνή και τον επίκουρο καθηγητή Νικόλαο Διαγγελάκη.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως τα μέλη του εργαστηρίου, για την άψογη συνεργασία και το υποστηρικτικό περιβάλλον που υπήρξε.

Ιδιαίτερα σημαντική ήταν η βοήθεια και η υπομονή της υποψήφιας διδάκτορος Κατερίνας Δρόσου, καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας και για τον χρόνο που μου αφιέρωσε όποτε τη χρειάστηκα, την οποία και ευχαριστώ βαθύτατα.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στους γονείς μου αλλά και τους φίλους μου, για όλη την στήριξη και συμπαράσταση που μου παρείχαν σε όλη τη διάρκεια της φοιτητικής μου πορείας.

Πίνακας περιεχομένων

Ευχαριστίες	3
Περιεχόμενα Εικόνων	6
Περιεχόμενα Διαγραμμάτων	7
Περίληψη	8
Abstract	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 -ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	10
1.1 Ατμοσφαιρική ρύπανση.....	10
1.2 Ατμοσφαιρική ρύπανση και ανθρώπινη υγεία.....	11
1.3 Ατμοσφαιρική ρύπανση και περιβάλλον.....	12
1.3.1 Φαινόμενο του θερμοκηπίου	12
1.3.2 Τρύπα του όζοντος.....	13
1.3.3 Όξινη βροχή.....	14
1.4 Διοξείδιο του άνθρακα.....	15
1.4.1 Διαχείριση του εκπεμπόμενου CO ₂	17
1.5 Υδρογόνο H ₂	18
1.6 Μεθάνιο CH ₄	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2- ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ SABATIER	23
2.1 Αντίδραση μεθανοποίησης του CO ₂	23
2.2 Παράμετροι που επηρεάζουν την αντίδραση Sabatier	25
2.2.1 Επίδραση πίεσης και θερμοκρασίας	25
2.2.2 Επίδραση λόγου H ₂ /CO ₂ στη τροφοδοσία	26
2.2.3 Επίδραση της ταχύτητας χώρου χρόνου αντιδραστήρα (WGHSV Weight Gas Hourly Space Velocity)	27
2.3 Καταλύτες	27
2.3.1 Καταλυτικά συστήματα στην αντίδραση Sabatier	29
2.3.1.1 Ενεργός φάση	30
2.3.1.2 Φορείς	31
2.3.2 Φυλλόμορφοι άργιλοι	32
2.3.2.1 Ιδιότητες αργίλων	33
2.3.2.2 Συνθετικά ανάλογα αμινοαργίλων	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	37
3.1 Σύνθεση καταλυτών	37

3.1.1 Σύνθεση φορέων	37
3.1.2 Εναπόθεση Μετάλλου.....	40
3.2 Χαρακτηρισμός καταλυτών	40
3.2.1 Περίθλαση ακτίνων Χ.....	40
3.2.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου (Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR).....	43
3.3 Πειραματική Διάταξη	44
3.4 Πειραματική διαδικασία	46
3.4.1 Πείραμα Καταλυτικής Ενεργότητας	46
3.4.2 Πείραμα Καταλυτικής Σταθερότητας.....	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	48
4.1 Αποτελέσματα τεχνικών χαρακτηρισμού καταλυτών.....	48
4.2 Αποτελέσματα πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας.....	50
4.3 Αποτελέσματα Πειραμάτων Καταλυτικής Σταθερότητας	56
5. Συμπεράσματα	59
Βιβλιογραφία.....	61

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 1 Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου του θερμοκηπίου [59].	13
Εικόνα 2 Διακύμανση του φαινομένου της τρύπας του όζοντος ανά έτος [6].	14
Εικόνα 3 Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου της όξινης βροχής [7].	15
Εικόνα 4 Παγκόσμια συγκέντρωση Διοξειδίου του Άνθρακα (ppm) [8].	16
Εικόνα 5 Λειτουργία μια μονάδας CCUS [14].	18
Εικόνα 6 Το ουράνιο τόξο του υδρογόνου [28].	21
Εικόνα 7 Κύριες ανθρωπογενείς πηγές μεθανίου [29].	22
Εικόνα 8 Συγκέντρωση του μεθανίου (ppm) [29].	22
Εικόνα 9 Αντίδραση Μεθανοποίησης [33].	23
Εικόνα 10 Κύριες και δευτερεύουσες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την μεθανοποίηση του CO ₂ [34].	24
Εικόνα 11 Τεχνολογία Power to Gas [32].	24
Εικόνα 12 Επίδραση πίεσης και θερμοκρασίας στη διεργασία μεθανοποίησης του CO ₂ α) μετατροπή CO ₂ (X _{CO2}), b) εκλεκτικότητα σε CH ₄ (S _{CH4}) και c) παραγωγή σε CH ₄ (Y _{CH4}) [35].	26
Εικόνα 13 Επίδραση του λόγου H ₂ /CO ₂ στην τροφοδοσία, στη διεργασία μεθανοποίησης του CO ₂ : a) X _{CO2} , b) S _{CH4} , c) Y _{CH4} και d) Y, C.	27
Εικόνα 14 Διάγραμμα που απεικονίζει τις διαφορετικές τιμές ενέργειας ενεργοποίησης με και χωρίς χρήση καταλύτη σε μία οποιαδήποτε αντίδραση.	28
Εικόνα 15 Παράδειγμα καταλυτικού συστήματος, Ni/γ-Al ₂ O ₃ [39].	29
Εικόνα 16 Κρύσταλλοι ρουθηνίου [47].	31
Εικόνα 17 Σχηματική αναπαράσταση της διόγκωσης ενός φυλλόμορφου αργίλου [60].	34
Εικόνα 18 Δομή “house of cards” [60].	34
Εικόνα 19 Δομή συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου (SACA) [60].	35
Εικόνα 20 Αναπαράσταση της τρι-οκταεδρικής διάταξης [60].	36
Εικόνα 21 Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου σύνθεσης sol-gel [60].	37
Εικόνα 22 Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του La-CeAC [51].	38
Εικόνα 23 Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του CeAC [51].	38
Εικόνα 24 Τελική μορφή των La/Ce-aminoclay [60].	39
Εικόνα 25 Τελική μορφή των των Ce-aminoclay [60].	39
Εικόνα 26 Διάλυμα Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, για τη σύνθεση CeO ₂ με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης.	39
Εικόνα 27 Πρόσπτωση των ακτίνων -X στον κρύσταλλο [62].	41
Εικόνα 28 Σχηματική απεικόνιση της διάταξης περιθλασίμετρου ακτίνων X [56].	42
Εικόνα 29 Περιθλασίμετρο D6 Phaser της εταιρείας Bruker.	42
Εικόνα 30 Δονήσεις τάσης και κάμψης των μοριακών δομών [60].	43
Εικόνα 31 Φασματομέτρο Nicolet, SummitX της εταιρείας ThermoScientific.	44
Εικόνα 32 Πρόσοψη πειραματικής διάταξης.	45
Εικόνα 33 Αντιδραστήρας και σύστημα ανάλυσης αποτελεσμάτων (α) ρυθμιστής θερμοκρασίας (β) αέριος χρωματογράφος (Shimadzu GC-14B) συνδεδεμένος με H/Y και (γ) φούρνος με αντιδραστήρα.	46
Εικόνα 34 Σύστημα τροφοδοσίας: (α) φιάλες αερίων τροφοδοσίας, (β) βαλβίδες και ροόμετρα μάζας συνδεδεμένα με τις φιάλες των αερίων, (γ) βαλβίδες και ροόμετρα μάζας συνδεδεμένα με τον αντιδραστήρα και το χρωματογράφο.	46

Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1 Περιθλασιγράμματα των (a) SACA με Ce και Ce/La και (b) των ομόλογων καταλυτών Ru.	49
Διάγραμμα 2 Φάσματα FTIR για τα SACA CeAC και La-CeAC και των ομόλογων καταλυτών Ru.	50
Διάγραμμα 3 Διάγραμμα μετατροπής CO ₂ (X _{CO2} , %), παραγωγικότητας σε CH ₄ (Y _{CH4} , %) και CO (Y _{CO} , %) για τον καταλύτη 3%Ru/Ce-AC σε συνάρτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Πειραματικές συνθήκες: 20% H ₂ , 5% CO ₂ σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°C - 600°C, m _{cat} = 60mg, F _T = 19 cc/min (δηλ., WGHSV = 19,000 mL/g·h).....	52
Διάγραμμα 4 Διάγραμμα μετατροπής CO ₂ (X _{CO2} , %), παραγωγικότητας σε CH ₄ (Y _{CH4} , %) και CO (Y _{CO} , %) για τον καταλύτη 3%Ru/LaCe-AC σε συνάρτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Πειραματικές συνθήκες: 20% H ₂ , 5% CO ₂ σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°C - 600°C, m _{cat} = 60mg, F _T = 19 cc/min (δηλ., WGHSV = 19,000 mL/g·h).....	53
Διάγραμμα 5 Διάγραμμα (a) μετατροπής CO ₂ (X _{CO2} ,%) και (b) & (c) παραγωγικότητας σε CH ₄ (Y _{CH4} , %) και CO (Y _{CO} %) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και (d) συγκριτικό X _{CO2} και Y _{CH4} στους 420° C. Πειραματικές συνθήκες: 20% H ₂ , 5% CO ₂ σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100 °C - 600°C, m _{cat} = 60mg, F _T = 19 cc/min (δηλ., WGHSV = 19,000 mL/g·h).....	54
Διάγραμμα 6 Διάγραμμα εκλεκτικότητας σε CH ₄ (S _{CH4} , %) και CO (S _{CO} , %) ως προς τη θερμοκρασία. Πειραματικές συνθήκες: 20% H ₂ , 5% CO ₂ σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100 °C - 600°C, m _{cat} = 60mg, F _T =19 cc/min (δηλ., WGHSV = 19,000 mL/g·h)55	55
Διάγραμμα 7 Διάγραμμα παραγωγικότητας σε CH ₄ , Y _{CH4} , και εκλεκτικότητας σε CH ₄ , S _{CH4} σε συνάρτηση με τον χρόνο αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία 380°C για 12h για τον καταλύτη Ru/Ce-AC. Πειραματικές συνθήκες: 20% H ₂ , 5% CO ₂ σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 υπό σταθερή θερμοκρασία 380°C για 12h, m _{cat} = 60mg, F _T = 19 cc/min (δηλ., WGHSV = 19,000 mL/g·h).h).	56
Διάγραμμα 8 Διάγραμμα παραγωγικότητας σε CH ₄ , Y _{CH4} , και εκλεκτικότητας σε CH ₄ , S _{CH4} σε συνάρτηση με τον χρόνο αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία 380°C για 12h για τον καταλύτη 10% Ni/CeO ₂ . Πειραματικές συνθήκες: 20% H ₂ , 5% CO ₂ σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 υπό σταθερή θερμοκρασία 380°C για 12h, m _{cat} = 60mg, F _T = 19 cc/min (δηλ., WGHSV = 19,000 mL/g·h).h).	57
Διάγραμμα 9 Διάγραμμα μετατροπής CO ₂ , X _{CO2} , σε συνάρτηση με τον χρόνο αντίδρασης, σε σταθερή θερμοκρασία 380°C, για 12h. Πειραματικές συνθήκες: 20% H ₂ , 5% CO ₂ σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 υπό σταθερή θερμοκρασία 380°C για 12h, m _{cat} = 60mg, F _T = 19 cc/min (δηλ., WGHSV = 19,000 mL/g·h).	58

Περίληψη

Το ενδιαφέρον για την αξιοποίηση του CO₂, με στόχο την μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και κατ' επέκτασιν τον περιορισμό των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου, έχει αυξηθεί σημαντικά τις τελευταίες δεκαετίες. Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες σε συνδυασμό με την έντονη εξάρτηση της ενεργειακής παραγωγής από τα ορυκτά καύσιμα δημιουργούν ένα πεδίο διατάραξης της ισορροπίας μεταξύ εκπομπών και μηχανισμών απορρόφησης στην ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα την πρόκληση κλιματικών αλλαγών. Στην προσπάθεια αναζήτησης τεχνολογιών αξιοποίησης και διαχείρισης του CO₂, κατά καιρούς έχουν χρησιμοποιηθεί μέθοδοι όπως η μείωση εκπομπών μέσω ΑΠΕ, η δέσμευση και αποθήκευση του CO₂ σε γεωλογικούς σχηματισμούς καθώς και η μετατροπή του σε χρήσιμα χημικά προϊόντα.

Μεταξύ αυτών, η καταλυτική υδρογόνωση του CO₂ για την παραγωγή CH₄, γνωστή και ως μεθανιοποίηση του CO₂ ή αντίδραση Sabatier ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\Delta H^\circ = -164,7 \text{ kJ/mol}$) θεωρείται ένας εξαιρετικός τρόπος ανακύκλωσης του CO₂. Η αντίδραση είναι εξώθερμη, θερμοδυναμικά ευνοημένη σε χαμηλές θερμοκρασίες (περίπου 200-400 °C), ωστόσο, κινητικά ελεγχόμενη (περιορισμένη) σε αυτή την θερμοκρασιακή περιοχή. Μεταξύ των διαφόρων μετάλλων, το Ni και το Ru είναι από τους πιο ενεργούς καταλύτες στην αντίδραση Sabatier και έχουν μελετηθεί εκτενώς σε μια προσπάθεια περαιτέρω ενίσχυσης της δραστηριότητάς τους μέσω αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα ή άλλων στρατηγικών.

Στην παρούσα διπλωματική, μελετήθηκε η αντίδραση Sabatier, χρησιμοποιώντας καταλύτες Ru υποστηριγμένους σε φορείς συνθετικών ανάλογων αμινοαργίλων (ή SACA). Τα SACA είναι συνθετικά υλικά, τα οποία λόγω των ιδιοτήτων τους (διόγκωση, παρεμβολή και ανταλλαγή ιόντων) έχουν βρει εφαρμογή σε πολλούς τομείς, όπως είναι η κατάλυση, η προσρόφηση αερίων, στα νανοσύνθετα, στη βιοϊατρική και πολλά άλλα. Ο μοριακός τύπος των SACA που χρησιμοποιήθηκαν ήταν $\text{R}_8\text{Si}_8\text{M}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_4$ (όπου $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ και M τα Ce και La/Ce με μοριακή αναλογία 1:1) και παρασκευάστηκαν με την τεχνική sol-gel. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε η εναπόθεση του Ru στα SACA με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού και φόρτιση 3% w/w. Η καταλυτική ενεργότητα των καταλυτών Ru σε φορείς SACA διερευνήθηκε στην αντίδραση Sabatier σε θερμοκρασιακό εύρος 100-600° C ενώ η καταλυτική τους σταθερότητα στους 380°C σε 12ώρης διάρκειας πειράματα σταθερότητας. Από την αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων, διαπιστώθηκε η καλή απόδοση των υπό μελέτη υλικών, τόσο ως προς την παραγωγικότητα όσο και την εκλεκτικότητα τους σε CH₄, με σημαντική προοπτική εφαρμογής τους στην αντίδραση Sabatier.

Abstract

Interest in utilizing CO₂ to reduce air pollution and limit greenhouse gas emissions has significantly increased in recent decades. Human activities, combined with the heavy reliance on fossil fuels for energy production, disturb the balance between emissions and absorption mechanisms in the atmosphere, resulting in climate change. In the quest for CO₂ utilization and management technologies, various methods have been employed, including reducing emissions through renewable energy sources, capturing and storing CO₂ in geological formations, and converting it into useful chemical products. One promising approach is the catalytic hydrogenation of CO₂ to produce CH₄, commonly known as CO₂ methanation or the Sabatier reaction ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\Delta H^\circ = -164.7 \text{ kJ/mol}$). This reaction is exothermic and thermodynamically favored at low temperatures (approximately 200–400 °C); however, it is kinetically limited within this temperature range. Among various metals, nickel (Ni) and ruthenium (Ru) are some of the most active catalysts in the Sabatier reaction and have been extensively studied to enhance their activity through metal-support interactions or other strategies.

This thesis investigates the Sabatier reaction using Ru catalysts supported on synthetic amino clay analogues (SACA). These synthetic materials exhibit properties such as swelling, intercalation, and ion exchange, making them suitable for various applications, including catalysis, gas adsorption, nanocomposites, and biomedicine. The molecular formula of the SACAs used in this study is $\text{R}_8\text{Si}_8\text{M}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_4$, where $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, and M is a combination of cerium (Ce) and lanthanum-cerium (La/Ce) in a 1:1 molar ratio. The SACAs were prepared using sol-gel technique. Ruthenium was deposited on the SACA supports through the wet impregnation method, achieving a loading of 3% w/w. The catalytic activity of the Ru catalysts on the SACA supports was investigated in the Sabatier reaction over a temperature range of 100–600 °C, and their catalytic stability was assessed at 380 °C during 12-hour stability tests. The evaluation of the experimental results indicated that the materials performed well in terms of both yield and selectivity for CH₄, highlighting their promising application potential in the Sabatier reaction.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 -ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Ατμοσφαιρική ρύπανση

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι σύγχρονες κοινωνίες είναι η ολοένα και αυξανόμενη ρύπανση της ατμοσφαίρας. Η ατμοσφαιρική ρύπανση αναφέρεται στην προσθήκη υλικού μοριακής ή σωματιδιακής φύσης στην ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα την μακροπρόθεσμη υποβάθμιση της ζωής.

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες καθώς και η έντονη εξάρτηση της ενεργειακής παραγωγής από ορυκτά καύσιμα αποτελούν για ακόμα μια φορά αντικείμενο έρευνας καθώς οδηγούν σε αυξημένες εκπομπές αέριων ρύπων, με το CO₂ να αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα, ενώ την ίδια στιγμή επιδεινώνουν το ήδη υφιστάμενο πρόβλημα του φαινομένου του θερμοκηπίου. Επομένως εάν το επίπεδο των αερίων του θερμοκηπίου δεν ελεγχθεί, η καταστροφή των οικοσυστημάτων αλλά και μια σειρά ακραίων καιρικών φαινομένων θα αποτελέσουν μεγάλο κίνδυνο.

Σύμφωνα με έρευνες παρατηρήθηκε ότι μέχρι το 2002 οι εκπομπές του CO₂ εμφανίζονταν σταθερές ή περιοριζόνταν σε μια σταδιακή αύξηση αλλά από το 2003 και μετά παρατηρείται απότομη αύξηση η οποία συμπίπτει και με την αύξηση των παγκόσμιων θερμοκρασιών.

Επομένως οι ρύποι μπορούν να εισέλθουν στην ατμόσφαιρα είτε μέσω φυσικών διεργασιών είτε από ανθρώπινες δραστηριότητες έχοντας άμεσα ή/και έμμεσα αποτελέσματα.

Οι κύριες πηγές της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι κυρίως τα αυτοκίνητα, τα Μέσα Μαζικής Μεταφοράς(MMM), η οικιακή θέρμανση, ο τομέας που σχετίζεται με την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και οι βιομηχανίες [1].

Οι κυριότεροι ρύποι που εκπέμπουν οι παραπάνω πηγές είναι (**Πίνακας 1**):

- Μη οργανικές ενώσεις που περιέχουν άνθρακα, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα (CO,CO₂).
- Οργανικές ενώσεις: Μεθάνιο (CH₄) και ανώτερες πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds, VOCs).
- Οξείδια του θείου (SO₂, SO₃) και ενώσεις που περιέχουν θείο (OCS, CH₃SCH₃).
- Οξείδια του αζώτου (N₂Oκαι NO_x: NO, NO₂) και αμμωνία NH₃.
- Σωματιδιακή ύλη.

Μέχρι πρότινος, δεν είχε παρουσιαστεί σημαντική πρόοδος των αντιρρυπαντικών τεχνολογιών και των τεχνολογιών απορρύπανσης, ενώ παράλληλα και ο τομέας της περιβαλλοντικής νομοθεσίας εμφάνιζε ανεπάρκεια.

Πίνακας 1 Κυριότεροι ρύποι και οι πηγές εκπομπής τους [1].

ΠΗΓΗ	ΡΥΠΟΣ (σε εκατομμύρια τόνους/έτος)					
	CO	SO ₂ , SO ₃	NO, NO ₂	H/CS	Σωματίδια	Συνολικά
ΜΕΤΑΦΟΡΕΣ						
Αυτοκίνητο	67,3	0,3	7,0	12,7	0,7	88,0
Άλλα	3,9	0,1	1,0	1,1	0,5	6,6
Σύνολο	71,2	0,4	8,0	13,8	1,2	94,6
ΚΑΥΣΕΙΣ						
Παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος	0,1	14,0	3,5	-	2,3	19,9
Βιομηχανία	0,3	5,5	3,1	0,1	3,0	12,0
Οικιακή θέρμανση	1,3	1,8	0,5	0,6	0,4	4,6
Άλλα	0,2	0,7	0,4	-	0,3	1,6
Σύνολο	1,9	22,0	7,5	0,7	6,0	38,1
Επεξεργασία στέρεων αποβλήτων	4,5	0,1	0,7	1,4	1,2	7,9
Διάφορες κατεργασίες	7,8	7,2	0,2	3,5	5,9	24,6
Διάφορα	1,2	0,6	0,2	4,2	0,4	6,6
Συνολικά	86,6	30,3	16,6	23,6	14,6	172,8

Σύμφωνα με τον **Πίνακα 1** παρατηρείται πως οι μεγαλύτερες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα και οξειδίων του αζώτου παράγονται από τα αυτοκίνητα, αντίστοιχα οι μεγαλύτερες ποσότητες των οξειδίων του θείου προέρχονται από τις μονάδες παραγωγής ενέργειας και τον τομέα της βιομηχανίας, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό σωματιδιακών εκπομπών και εκπομπών υδρογονανθράκων παρατηρείται επίσης στον τομέα των μεταφορών αλλά και σε βιομηχανικές μονάδες.

Τα σημαντικότερα προβλήματα που προκαλεί η ατμοσφαιρική ρύπανση είναι το φαινόμενο του θερμοκηπίου, η τρύπα του όζοντος και η όξινη βροχή καθώς και σοβαρά προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία [1], [2].

1.2 Ατμοσφαιρική ρύπανση και ανθρώπινη υγεία

Η ατμοσφαιρική ρύπανση αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες της περιβαλλοντικής διακινδύνευσης στην Ευρώπη. Η σωματιδιακή ύλη στην ατμόσφαιρα αποτελείται από ένα σταθερό μείγμα στερεών σωματιδίων και σταγόνων. Τα σωματίδια συνήθως είναι προϊόντα καύσης, αιώρησης εδαφικού υλικού και εκπομπής από τη θάλασσα ενώ δευτερευόντως παράγονται μέσω χημικών αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα. Σύμφωνα με επιδημιολογικές μελέτες οι ατμοσφαιρικοί ρύποι μπορεί να προκαλέσουν άμεσες και χρόνιες επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό. Ειδικότερα, η ατμοσφαιρική ρύπανση συνδέεται με προβλήματα υγείας όχι μόνο στο αναπνευστικό σύστημα αλλά με δερματολογικά και με οφθαλμολογικά προβλήματα.

Πιο αναλυτικά, το μονοξείδιο του άνθρακα, CO, μπορεί να προκαλέσει σημαντικές βλάβες ακόμα και σε μικρές ποσότητες καθώς συμβάλλει στη δημιουργία λιπαρού στρώματος στα αιμοφόρα αγγεία. Η τοξική του δράση είναι συσσωρευτική διότι επηρεάζει το κεντρικό νευρικό σύστημα ακόμα και σε συγκεντρώσεις της τάξεως των 10 ppm. Επιπλέον, η έκθεση στα οξείδια του θείου μπορεί να προσβάλει το αναπνευστικό σύστημα με την επιδείνωση χρόνιων αποφρακτικών νόσων του αναπνευστικού (COPD) καθώς και την πρόκληση βρογχίτιδας και πνευμονίας, ενώ μπορεί να προκαλέσει και ερεθισμούς στα μάτια.

Τα οξείδια του αζώτου πλήττουν και αυτά κυρίως στο αναπνευστικό σύστημα προκαλώντας ερεθισμούς στους πνεύμονες, ζάλη και κοιλιακό άλγος. Επιπλέον η πλειοψηφία των υδρογονανθράκων είναι καρκινογόνοι, επομένως συνιστάται να αποφεύγεται η είσοδος τους στον οργανισμό είτε μέσω της αναπνοής είτε μέσω άλλων τρόπων [1], [2], [4].

1.3 Ατμοσφαιρική ρύπανση και περιβάλλον

1.3.1 Φαινόμενο του θερμοκηπίου

Το 1827 ο Γάλλος Jean Baptiste Fourier αναφέρεται για πρώτη φορά σε ένα φαινόμενο το οποίο αυξάνει τη θερμοκρασία της Γης, ενώ το παρομοιάζει με τον τρόπο λειτουργίας των θερμοκηπίων. Πολύ αργότερα, το 1896, ο Σουηδός Svante Arrhenius υποστήριξε πως η θερμοκρασία της επιφάνειας της γης επηρεάζεται σημαντικά από τα αέρια που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα τα οποία και συγκρατούν την θερμότητα. Ουσιαστικά, η ατμόσφαιρα της Γης αποτελείται κυρίως από άζωτο και οξυγόνο σε ποσοστό 79% και 21% αντίστοιχα, τα οποία όμως δεν παίζουν ρόλο στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Το φαινόμενο αυτό προκαλείται από την παρουσία μικρών ποσοτήτων άλλων αερίων, γνωστών ως αέρια του θερμοκηπίου, στα οποία συγκαταλέγονται το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το μεθάνιο (CH_4), το υποξείδιο του αζώτου (N_2O), οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs), οι υδρατμοί (H_2O) καθώς και το όζον (O_3), τα οποία έχουν τη δυνατότητα να παγιδεύουν τη θερμότητα στην ατμόσφαιρα, προκαλώντας κλιματικές αλλαγές (Πίνακας 2).

Γίνεται λοιπόν εύκολα αντιληπτό ότι παρόλο που η Γη κινείται σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες του διαστήματος και κατά συνέπεια δεν θα έπρεπε να ξεπερνά τους -20°C , η θερμοκρασία βρίσκεται, στο φιλικό για τη βιόσφαιρα, επίπεδο των 15°C . Πρόκειται λοιπόν για μια διαφορά 35°C η οποία οφείλεται στην επίδραση των αερίων του θερμοκηπίου και διαμορφώνει σε γενικές γραμμές ένα περιβάλλον πιο ευνοϊκό για τη ζωή και την ανάπτυξη.

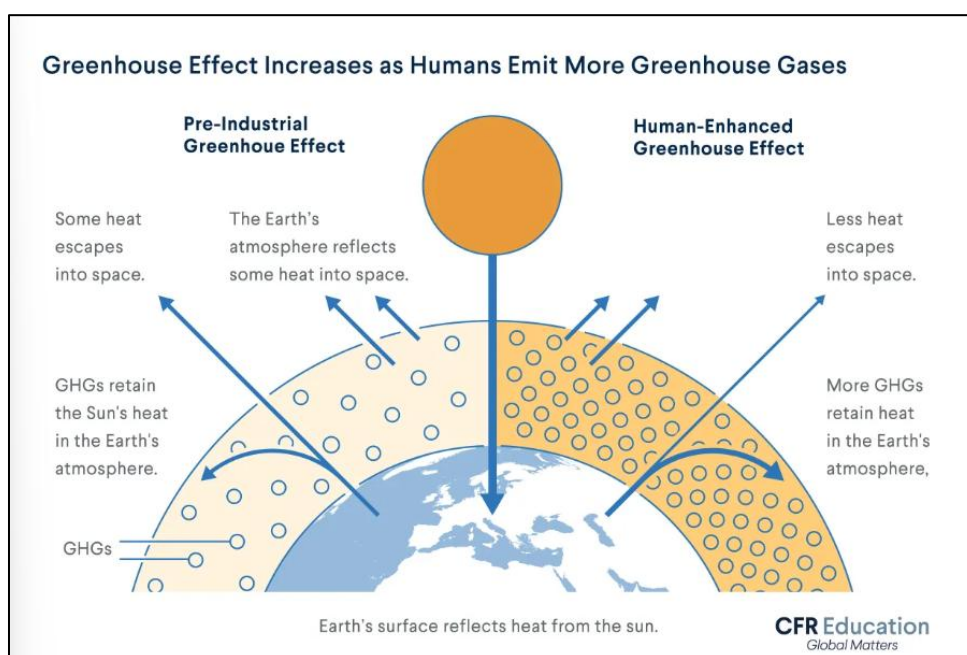
Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν τη θερμοκρασία της ατμόσφαιρας είναι και η ηλιακή ενέργεια αφού η Γη δέχεται 1366 W/m^2 στα όρια της ατμόσφαιρας. Ένα μέρος αυτής, απορροφάται από το σύστημα Γης-ατμόσφαιρας ενώ το υπόλοιπο ανακλάται και διαφεύγει στο διάστημα. Περίπου το 30% της εισερχόμενης ακτινοβολίας ανακλάται πίσω στο διάστημα με τα νέφη να συνεισφέρουν κατά 20%, την επιφάνεια της Γης κατά 4% και την ατμόσφαιρα κατά 6%. Το υπόλοιπο 70% της ακτινοβολίας, απορροφάται, με ένα ποσοστό 16% να δεσμεύεται από την ατμόσφαιρα, 3% από τα νέφη και 51% από την επιφάνεια της γης και τους ωκεανούς. Παράλληλα η Γη εκπέμπει θερμική ακτινοβολία, γνωστή ως υπέρυθρη, η οποία αντιστοιχεί σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Αυτή η διαδικασία σε συνδυασμό με την παρουσία των αερίων της ατμόσφαιρας διατηρεί μια κατάσταση θερμικής ισορροπίας στον πλανήτη.

Ωστόσο, προκειμένου να διατηρηθεί η ισορροπία του οικοσυστήματος απαιτείται η συγκέντρωση των αερίων της ατμόσφαιρας να μην παρουσιάζει αυξητική τάση. Αυτή η αύξηση προκαλείται κυρίως μέσω δραστηριοτήτων όπως η καύση ορυκτών καυσίμων, οι μεταφορές, η βιομηχανία τσιμέντου, η εξόρυξη φυσικού αερίου και η εντατική γεωργία σε συνδυασμό με την αποψίλωση των δασών. Αυτές οι πρακτικές διαταράσσουν την ισορροπία μεταξύ εκπομπών και μηχανισμών απορρόφησης διότι δημιουργούν θερμοκρασιακές μεταβολές όπου με τη σειρά τους επιφέρουν κλιματικές αλλαγές όπως η τήξη των πάγων, η άνοδος της στάθμης της θάλασσας και

άλλα πολλά [1], [4]. Το 2015, κατά τη διάρκεια της Συνόδου του Παρισιού, θεσπίστηκε ο στόχος της μείωσης των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, με σκοπό να διατηρηθεί η αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη κάτω από τους 2°C. Αυτή η απόφαση αποτελεί ένα σημαντικό βήμα στην προσπάθεια αντιμετώπισης της κλιματικής αλλαγής, στοχεύοντας στη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας και στην αποτροπή των παραπάνω σοβαρών επιπτώσεων [1], [4].

Πίνακας 2 Τα κυριότερα αέρια που συμμετέχουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και η επί τοις εκατό συνεισφορά τους [1].

Αέριο	Χρόνος ζωής	% Συμμετοχή Φ.Θ (1998)	% Συμμετοχή Φ.Θ (2040)
CO ₂	200 χρόνια	48	37
CH ₄	11 χρόνια	17	12
O ₃ και άλλα	~3 ημέρες	11	20
N ₂ O	120 χρόνια	6	9
CFC-11	65 χρόνια	18	22
CFC-12	110 χρόνια	-	-

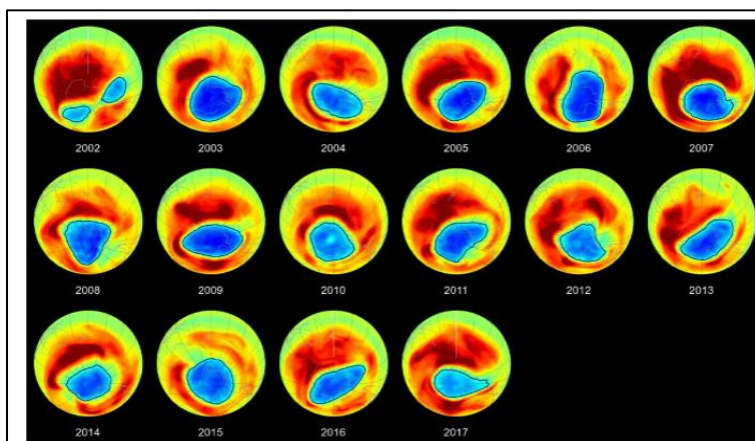


Εικόνα 1 Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου του θερμοκηπίου [59].

1.3.2 Τρύπα του όζοντος

Ακόμα ένα σημαντικό περιβαλλοντικό φαινόμενο αποτελεί και η τρύπα του όζοντος. Το όζον δημιουργείται στη στρατόσφαιρα σε ύψος περίπου 30 km ενώ είναι άχρωμο αλλά με χαρακτηριστική οσμή. Σχεδόν από τα τέλη της δεκαετίας του 1970 παρατηρείται μια σταδιακή μείωση του όζοντος, μεταξύ της περιόδου Σεπτεμβρίου-Οκτωβρίου, που εμφανίζεται κυρίως στην

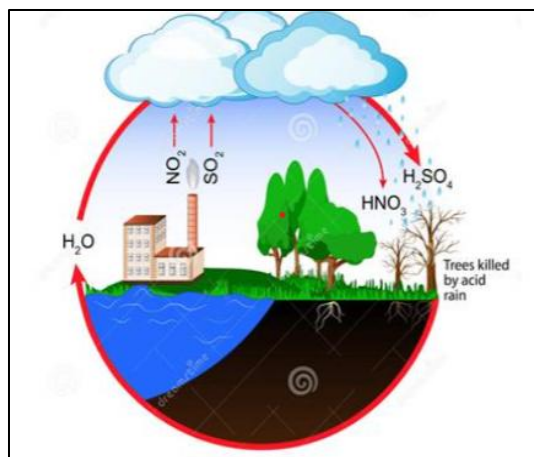
περιοχή της Ανταρκτικής. Ονομάστηκε τρύπα του όζοντος διότι επέτρεπε σαν άνοιγμα τη διέλευση μεγάλου μέρους της υπεριώδους ακτινοβολίας. Ο καθοριστικοί παράμετροι που χαρακτηρίζουν την τρύπα του όζοντος είναι το βάθος (συγκέντρωση του όζοντος) και η έκταση της. Τα καταστροφικά για το όζον αέρια μπορεί να είναι αέρια που προέρχονται είτε από φυσικές πηγές είτε από δραστηριότητες του ανθρώπου, με τα πιο σημαντικά να ανήκουν στην ομάδα των χλωροφθορανθράκων (CFC's) ενώ ενώ σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και το υποξείδιο του αζώτου (N_2O) [4], [5], [6].



Εικόνα 2 Διακύμανση του φαινομένου της τρύπας του όζοντος ανά έτος [6].

1.3.3 Όξινη βροχή

Η όξινη βροχή αποτελεί ένα σημαντικό περιβαλλοντικό ζήτημα καθώς πλήττει σε μεγάλο βαθμό την ανάπτυξη της χλωρίδας και της πανίδας αλλά και τους υδάτινους πόρους. Ουσιαστικά, προκαλείται από την απελευθέρωση ρύπων στην ατμόσφαιρα όπως το διοξείδιο του θείου αλλά και τα οξείδια του αζώτου που εκλύονται από την καύση ορυκτών καυσίμων. Τα συγκεκριμένα αέρια αντιδρούν με τους υδρατμούς, το οξυγόνο και άλλα χημικά, σχηματίζοντας θειικό οξύ (H_2SO_4) και νιτρικό οξύ (HNO_3), τα οποία αναμιγνύονται με το νερό των νεφών έχοντας ως αποτέλεσμα το νερό της βροχής που καταλήγει στη γη να έχει μειωμένο Ph ($Ph < 7$) (**Εικόνα 3**) [7].



Εικόνα 3 Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου της όξινης βροχής [7].

1.4 Διοξείδιο του άνθρακα

Το διοξείδιο του άνθρακα αν και παρουσιάζει μικρή συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα παίζει βασικό ρόλο στη θερμό-οικονομία του πλανήτη μας. Αποτελεί αέριο συστατικό της ατμόσφαιρας, του οποίου όμως η περιεκτικότητα παρουσιάζει μεταβολές χρονικά αλλά και τοπικά. Συνιστά μια άχρωμη, άγευστη, άοσμη και όχι άμεσα τοξική χημική ένωση αποτελούμενη από 2 άτομα οξυγόνου και ένα άτομο άνθρακα.

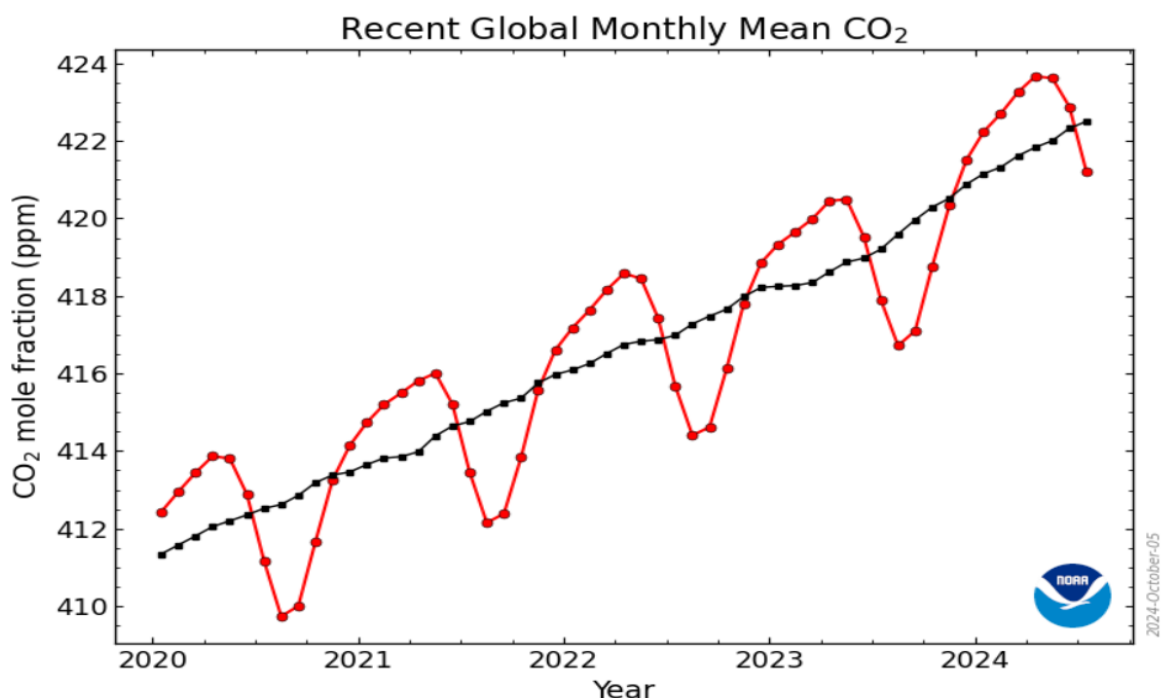
Ως φυσικές δεξαμενές του διοξειδίου του άνθρακα μπορούν να θεωρηθούν οι ωκεανοί, τα ιζηματογενή πετρώματα, η βιόσφαιρα καθώς και η ατμόσφαιρα. Το διοξείδιο του άνθρακα εισέρχεται στην ατμόσφαιρα μέσω των βιολογικών διεργασιών της αναπνοής και του μεταβολισμού που συντελούνται από οργανισμούς τόσο στην ξηρά όσο και στη θάλασσα, από την αποσύνθεση των οργανικών στοιχείων του εδάφους καθώς και μέσω της καύσης της οργανικής ύλης (ξύλα). Παράλληλα ενδέχεται επίσης μια μικρή ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα να συνιστά προϊόν φυσικών φαινομένων όπως οι εκρήξεις ηφαιστειών, η διάβρωση ανθρακικών πετρωμάτων και απελευθέρωση αερίων από θερμοπηγές. Μια σημαντική πηγή εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα αποτελεί η ανθρώπινη δραστηριότητα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η καύση ορυκτών καυσίμων, η οποία στοχεύει στην παραγωγή ενέργειας και την κάλυψη των αναγκών της θέρμανσης και της μετακίνησης καθώς και άλλων βιομηχανικών διεργασιών. Επιπλέον οι αυξανόμενες πυρκαγιές και η αποψίλωση των δασών για την εκμετάλλευση ξυλείας μειώνουν δραματικά το φωτοσυνθετικό δυναμικό του πλανήτη περιορίζοντας παράλληλα την ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που μπορεί να απορροφηθεί.

Με σκοπό να διατηρηθεί ισορροπία, ενεργοποιείται αντισταθμιστικός μηχανισμός ο οποίος ταυτόχρονα με την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα, δεσμεύει ποσότητα αυτού, κυρίως μέσω της διεργασίας της φωτοσύνθεσης. Η φωτοσύνθεση μετατρέπει το 3% της ολικής ποσότητας διοξειδίου του άνθρακα από την αέρια φάση σε στερεή οργανική ύλη. Επιπλέον ένα μέρος από το διοξείδιο του άνθρακα διαλύεται στο νερό των ωκεανών, με αυτό τον τρόπο το 1% παραμένει διαλυμένο ενώ το υπόλοιπο συμμετέχει στη δημιουργία ανθρακικών ενώσεων. Παράλληλα δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα μπορεί να προκύψει και από την μετατροπή των νεκρών οργανικών υλικών σε χούμο. Εξαιτίας λοιπόν της επίδρασής του στο θερμικό ισοζύγιο

του συστήματος Γης- ατμόσφαιρα, η συγκέντρωση του CO₂ θα πρέπει να παραμένει σε ελεγχόμενα επίπεδα.

Τα τελευταία χρόνια, έχουν παρατηρηθεί αυξανόμενες συγκεντρώσεις του διοξειδίου του άνθρακα. Η ραγδαία αυτή αύξηση παρατηρήθηκε με την έναρξη της βιομηχανικής επανάστασης αλλά σχετίζεται και με το φαινόμενο της μείωσης του φωτοσυνθετικού δυναμικού του πλανήτη (**Εικόνα 4**). Όσον αφορά την Ελλάδα, σύμφωνα με στοιχεία για την περίοδο 2010 έως 2019 η κύρια πηγή εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα αντιστοιχεί στον τομέα «παροχής ηλεκτρικής ενέργειας, φυσικού αερίου και κλιματισμού» με ποσοστό 34% επί του συνόλου των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα ενώ ακολουθεί ο τομέας «μεταφορές και αποθήκευση» με ποσοστό 28%, ο τομέας της «μεταποίησης» με 19,4% καθώς και τα «νοικοκυριά» με σημαντική συμμετοχή που αγγίζει το 15,8% [16], [27]. Η Ελλάδα αποτέλεσε μία από τις χώρες που πέτυχαν το στόχο του Κιότο. Σύμφωνα λοιπόν με το πρωτόκολλο του Κιότο, οι χώρες που συμμετείχαν είχαν υποχρέωση να μειώσουν τις αέριες εκπομπές την περίοδο 2008 έως 2012 σε σχέση με αυτές του 1990. Συγκεκριμένα, η χώρα άρχισε να εμφανίζει μείωση των εκπομπών από το 2003 μέχρι και το 2013 (με μια μεγάλη ενδιάμεση αύξηση να παρατηρείται το 2007). Από το 2013 έως και το 2020 είχε τεθεί ως στόχος η μείωση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα σε επίπεδα 4% κάτω από τις τιμές του 2005.

Γενικότερα τα τελευταία έτη η Ελλάδα συνεχίζει να ακολουθεί αυτή τη φθίνουσα πορεία, συγκριτικά με τιμές προηγούμενων ετών, κυρίως όμως εμφανίζει χαρακτηριστικές μειώσεις σε περιόδους κρίσης (από το 2015 και μετά αλλά και τις χρονιές 2019-2021 κατά την εμφάνιση της πανδημίας) [4], [9], [10], [27].



Εικόνα 4 Παγκόσμια συγκέντρωση Διοξειδίου του Άνθρακα (ppm) [8].

1.4.1 Διαχείριση του εκπεμπόμενου CO₂

Τα κυριότερα μέτρα που θα πρέπει να ληφθούν στο μέλλον για την αντιμετώπιση του φαινομένου απαιτούν μια ολοκληρωμένη προσέγγιση, η οποία θα βασίζεται κυρίως στους τρεις παρακάτω άξονες :

- 1) Μείωση των εκπομπών του CO₂
- 2) Δέσμευση και αποθήκευση του CO₂
- 3) Αξιοποίηση του CO₂

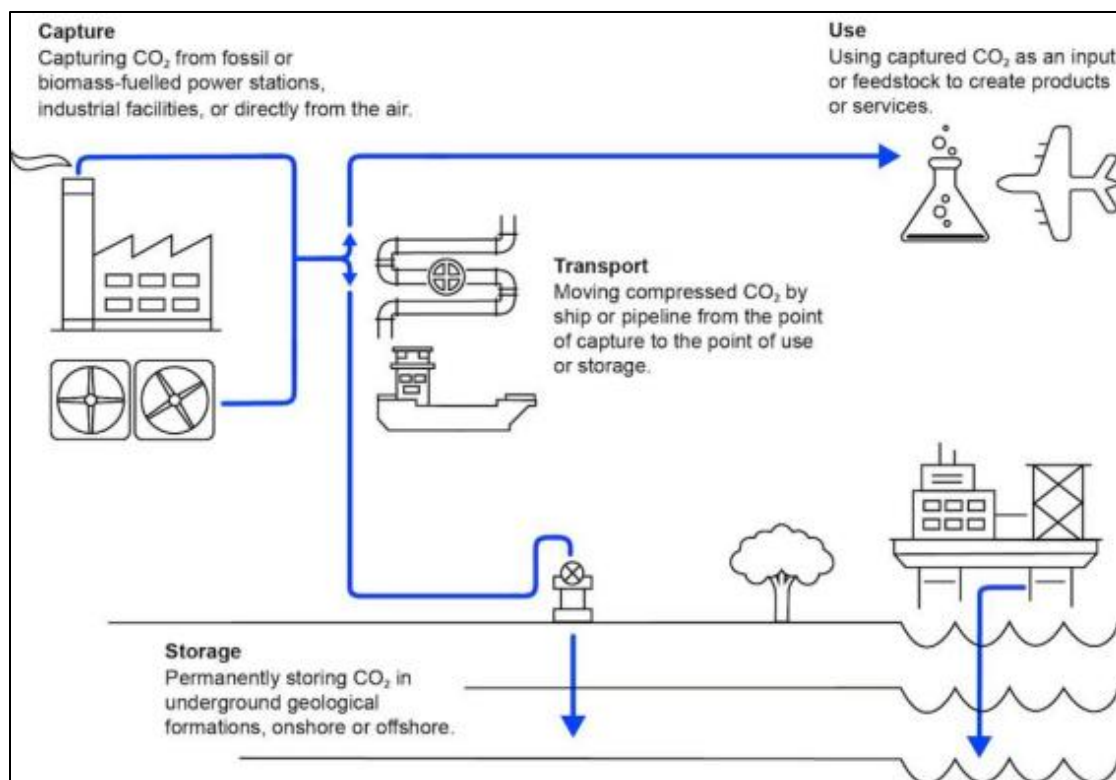
• Μείωση των εκπομπών του CO₂

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η παραγωγή του διοξειδίου του άνθρακα συνδέεται άρρηκτα με τις περισσότερες ανθρώπινες δραστηριότητες αλλά και με την ταυτόχρονη μείωση της χλωρίδας και της πανίδας, παράμετροι που εντείνουν το πρόβλημα. Μέχρι και σήμερα το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας καλύπτεται από τη χρήση ορυκτών καυσίμων τα οποία έχουν ως παράγωγα ανθρακικές ενώσεις. Επομένως κρίνεται ως επιτακτική ανάγκη ο μετασχηματισμός του ενεργειακού τομέα αλλά και η στροφή στη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας οι οποίες εκτός από τις μηδενικές εκπομπές άνθρακα έχουν τη δυνατότητα να καλύψουν τη συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση λόγω και της βιωσιμότητάς τους. Αξίζει να σημειωθεί ότι επί του παρόντος περίπου το 28,7% της παγκόσμιας ζήτησης σε ηλεκτρική ενέργεια καλύπτεται από ΑΠΕ όπως η ηλιακή, η αιολική και η υδροηλεκτρική καθώς και η βιομάζα [1], [11].

• Δέσμευση και αποθήκευση του CO₂

Η διαδικασία δέσμευσης και αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα αποτελεί μια βασική τεχνολογία μετριασμού της κλιματικής αλλαγής. Βασίζεται στη δέσμευση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα από τις βιομηχανικές εγκαταστάσεις και τη μεταφορά τους κυρίως μέσω επαναχρησιμοποίησης αγωγών φυσικού αερίου, αξιοποίηση του οδικού δικτύου ακόμα και χρήση πλοίων. Μετά τη μεταφορά, το διοξείδιο του άνθρακα αποθηκεύεται σε κατάλληλους γεωλογικούς σχηματισμούς καθώς και σε εξαντλημένα κοιτάσματα φυσικού αερίου και πετρελαίου.

Σε αντίθεση με τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας η συγκεκριμένη τεχνολογία προσφέρει την δυνατότητα άμεσης αξιοποίησης κυρίως στον βιομηχανικό τομέα χωρίς σημαντικές απαιτήσεις χώρου. Ωστόσο η δέσμευση του ρύπου αποτελεί το πιο κοστοβόρο σκέλος της διαδικασίας ενώ ταυτόχρονα και το συνολικό κόστος κατασκευής εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως ο τρόπος και ο τόπος μεταφοράς του ρύπου με αποτέλεσμα να καθίσταται δύσκολη η εφαρμογή της συγκεκριμένης τεχνολογίας. Σύμφωνα με την έκθεση του Global CCS Institute για το 2022, στο τέλος της χρονιάς υπήρχαν 194 μεγάλες εγκαταστάσεις CCS σε παγκόσμιο επίπεδο. Εξ αυτών, οι 61 ήταν νέες εγκαταστάσεις CCS που προστέθηκαν στη διαδικασία έργων το 2022. Από αυτά τα έργα, 30 είναι σε λειτουργία, 11 βρίσκονται υπό κατασκευή, ενώ τα υπόλοιπα βρίσκονται σε διάφορα στάδια ανάπτυξης [1], [13], [14].



Εικόνα 5 Λειτουργία μια μονάδας CCUS [14].

- **Αξιοποίηση του CO₂**

Το διοξείδιο του άνθρακα μέσω της τεχνολογίας δέσμευσης και αποθήκευσης του μπορεί να χρησιμοποιηθεί αυτή τη στιγμή ως πρώτη ύλη στον τομέα της βιομηχανίας. Το τελευταίο διάστημα το επιστημονικό ενδιαφέρον επικεντρώνεται στην διεύρυνση ανάλογων τεχνολογιών όπου θα επιτρέπουν την μετατροπή του CO₂ σε άλλα χημικά προϊόντα όπως είναι το μεθάνιο, η μεθανόλη και άλλοι ανώτεροι υδρογονάνθρακες. Αυτό το ζήτημα εξετάζεται και στην παρούσα διπλωματική εργασία με επίκεντρο την αξιοποίηση της αντίδρασης μεθανοποίησης (δηλαδή της αντίδρασης μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα σε μεθάνιο), η οποία μπορεί να διαδραματίσει καθοριστικό ρόλο στην αξιοποίηση του CO₂ [15].

1.5 Υδρογόνο H₂

Το υδρογόνο αποτελεί το ελαφρύτερο στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα. Στη φλοιό της Γης, είναι το δέκατο σε αφθονία στοιχείο στο σύμπαν, αποτελώντας περίπου το 75% όλης της ύλης. Αποτελεί το πιο απλό στοιχείο του σύμπαντος ενώ είναι ένα διατομικό αέριο το οποίο σε θερμοκρασία 25 °C και πίεση 1 atm είναι άχρωμο, άοσμο, μη τοξικό και εξαιρετικά εύφλεκτο [4]. Στην ατμόσφαιρα της Γης συναντάται σε εξαιρετικά μικρό ποσοστό (0,07%) καθώς η βαρυτική έλξη της Γης δεν είναι αρκετά ισχυρή ώστε να διατηρήσει τα μόρια του υδρογόνου που είναι ελαφριά. Στην πλειονότητά τους τα άτομα υδρογόνου βρίσκονται κυρίως στις χημικές ενώσεις του νερού, των υδρογονανθράκων και της βιομάζας. Έτσι λοιπόν για να αξιοποιηθεί, αφού δεν θεωρείται πρωτογενής πηγή ενέργειας, θα πρέπει να διαχωριστεί από τις χημικές ενώσεις στις

οποίες είναι δεσμευμένο, όπως είναι τα ορυκτά καύσιμα, χρησιμοποιώντας διαφορετικές τεχνολογίες.

Το υδρογόνο συγκαταλέγεται στους καθαρούς φορείς ενέργειας καθώς κατά την καύση του παράγονται αποκλειστικά νερό και θερμότητα, επομένως δεν συμβάλλει στην μόλυνση του περιβάλλοντος. Μπορεί να αξιοποιηθεί απευθείας σε κινητήρες εσωτερικής καύσης ή ως καύσιμο για κυψέλες καυσίμου, όπου η ενέργεια παράγεται μέσω ηλεκτροχημικής διαδικασίας, ενώ μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σε οικιακές και βιομηχανικές εφαρμογές θέρμανσης. Ουσιαστικά το H_2 διαθέτει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο διότι έχει την μεγαλύτερη αναλογία ενέργειας προς βάρος σε σύγκριση με τα υπόλοιπα συμβατικά καύσιμα. Συγκεκριμένα 1 kg H_2 μεταφέρει περίπου 33kWh ενέργειας δηλαδή περίπου τρεις φορές περισσότερη από τη βενζίνη. Ωστόσο, σε ατμοσφαιρική πίεση, παρουσιάζει το χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο κατ' όγκο, σχεδόν τέσσερις φορές μικρότερο από αυτό της βενζίνης [17], [19].

Με βάση όλα τα παραπάνω πλεονεκτήματα, το H_2 δικαίως θεωρείται η «απόλυτη ενέργεια» του 21^{ου} αιώνα, αφού σύμφωνα και με το Συμβούλιο του Υδρογόνου αναμένεται μέχρι το 2050 να αντιπροσωπεύει το 18% της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας, το οποίο μελλοντικά θα συνεπάγεται την μείωση του CO_2 και της υπερθέρμανσης του πλανήτη [18], [19].

Αναλόγως της τεχνολογίας παραγωγής και το είδος ενέργειας που χρησιμοποιείται, το κόστος του υδρογόνου και οι αντίστοιχες εκπομπές μπορεί να διαφέρουν σημαντικά. Γι' αυτό, οι τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου ταξινομούνται συχνά σε διάφορα χρώματα, όπως γκρι, καφέ, μαύρο, μπλε, τρκουάζ, πράσινο, μωβ, ροζ, κόκκινο, κίτρινο και λευκό (**Εικόνα 6**).

- **Γκρι υδρογόνο**

Επί του παρόντος, η μεγαλύτερη ποσότητα υδρογόνου που παράγεται είναι το γκρι υδρογόνο, το οποίο προέρχεται από την αναμόρφωση του φυσικού αερίου ή την αεριοποίηση άνθρακα, χωρίς χρήση τεχνολογιών δέσμευσης, αξιοποίησης και αποθήκευσης άνθρακα CCUS. Περίπου το 40% του γκρι υδρογόνου είναι υποπροϊόν άλλων χημικών διεργασιών ενώ συναντάται κυρίως στην πετροχημική βιομηχανία αλλά και στις διεργασίες παραγωγής αμμωνίας [20], [21], [22], [23].

- **Μπλε υδρογόνο**

Το μπλε υδρογόνο παράγεται μέσω αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό (SMR) και τη χρήση τεχνολογιών δέσμευσης, αξιοποίησης και αποθήκευσης άνθρακα CCUS, αξιοποιώντας φυσικό αέριο ή βιομάζα. Στην συγκεκριμένη περίπτωση το διοξείδιο του άνθρακα δεσμεύεται μέχρι και σε ποσοστό 90% συμπεριλαμβανομένης της δέσμευσης CO_2 μετά την καύση και έτσι προκύπτουν χαμηλότερες εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου [20], [22], [24].

- **Πράσινο υδρογόνο**

Το πράσινο υδρογόνο συχνά στην βιβλιογραφία αναφέρεται και ως "καθαρό υδρογόνο", "ανανεώσιμο υδρογόνο" ή ακόμα και "υδρογόνο χαμηλού άνθρακα". Παράγεται από νερό μέσω ηλεκτρόλυσης, χρησιμοποιώντας ηλεκτρική ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές, και αποτελεί βασικό παράγοντα στη μετάβαση προς ένα πιο βιώσιμο ενεργειακό σύστημα καθότι δεν παράγει εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα σε κανένα στάδιο. Αποτελεί μια από τις πιο υποσχόμενες εναλλακτικές που θα συμβάλλει στην υλοποίηση των σχεδίων για μηδενικές εκπομπές άνθρακα [18].

Πέρα από τα βασικά χρώματα του υδρογόνου, στην βιβλιογραφία υπάρχουν πληροφορίες και για άλλα χρώματα, τα οποία περιγράφονται στη συνέχεια.

- **Τιρκουάζ υδρογόνο**

Το τιρκουάζ υδρογόνο, αποτελεί προϊόν μεθανίου, καθώς προκύπτει μέσω της αντίδρασης της πυρόλυσης αυτού. Η πυρόλυση του μεθανίου μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω τριών προσεγγίσεων: θερμικής διάσπασης, διάσπασης μέσω πλάσματος (γνωστή ως διαδικασία Kvaerner) και καταλυτικής διάσπασης. Σε αντίθεση με τη διαδικασία SMR, το παραπροϊόν είναι στερεός άνθρακας που εμφανίζεται ως νηματώδης άνθρακας ή ανθρακονήματα. Ο συγκεκριμένος τύπος παραπροϊόντος μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα ενώ η διαδικασία της αποθήκευσης είναι πιο εύκολη, γεγονός που του προσδίδει μικρότερο αποτύπωμα άνθρακα [20], [22].

- **Ροζ υδρογόνο**

Το ροζ υδρογόνο, παράγεται μέσω της διαδικασίας ηλεκτρόλυσης του νερού, χρησιμοποιώντας ηλεκτρική ενέργεια πυρηνικών μονάδων [20], [22].

- **Μωβ υδρογόνο**

Επίσης το μωβ υδρογόνο προκύπτει μέσω συνδυασμένης ηλεκτρόλυσης και θερμώ χημικής διάσπασης αξιοποιώντας πυρηνική ενέργεια και θερμότητα [20], [22].

- **Κόκκινο υδρογόνο**

Το κόκκινο υδρογόνο παράγεται μέσω της καταλυτικής διάσπασης του νερού σε υψηλές θερμοκρασίες με τη βοήθεια πυρηνικής θερμικής ενέργειας. Μερικοί υποστηρίζουν ότι το ροζ, το μωβ και το κόκκινο υδρογόνο θα μπορούσαν να ενταχθούν σε μια κατηγορία [20], [22].

- **Κίτρινο υδρογόνο**

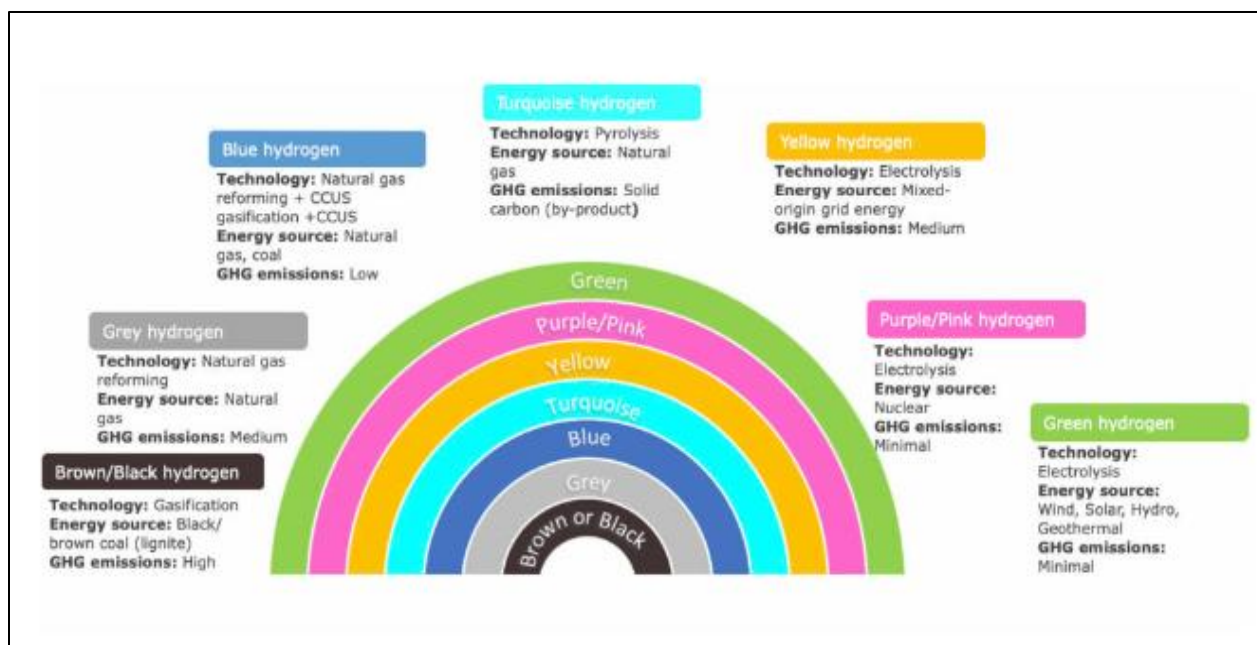
Το κίτρινο υδρογόνο προκύπτει μέσω ηλεκτρόλυσης, χρησιμοποιώντας ηλεκτρική ενέργεια από το ενεργειακό δίκτυο. Ανάλογα λοιπόν με τις πηγές ενέργειας του δικτύου αλλά και με την πάροδο του χρόνου οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις. Το δίκτυο αποτελεί αποτέλεσμα της τροφοδοσίας ηλεκτρικής ενέργειας από πληθώρα διαθέσιμων πηγών ενέργειας όπως αιολική ενέργεια, πυρηνική ενέργεια και ηλιακά φωτοβολταϊκά [25].

- **Καφέ και το μαύρο υδρογόνο**

Η μέθοδος παραγωγής του καφέ και του μαύρου υδρογόνου θεωρείται η λιγότερο φιλική προς το περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα, στη διαδικασία παραγωγής υδρογόνου από άνθρακα, τα χρώματα καφέ και μαύρου υδρογόνου αντιστοιχούν στον λιγνίτη (καφέ) και τον πτητικό άνθρακα (μαύρο), ενώ το αξιοσημείωτο είναι ότι παράγεται η ίδια ποσότητα CO₂ με αυτήν που θα είχε παραχθεί από την καύση του καύσιμου υλικού στην αρχή, περίπου δηλαδή 20 κιλά CO₂ για κάθε κιλό καφέ/μαύρου υδρογόνου που παράγεται [18], [20].

- **Λευκό υδρογόνο**

Τέλος, το λευκό υδρογόνο αναφέρεται στο φυσικά εμφανιζόμενο υδρογόνο, το οποίο βρίσκεται στη φύση ως ελεύθερο αέριο σε στρώματα στα βάθη του ηπειρωτικού και ωκεάνιου φλοιού της γης ή σε ηφαιστειακά αέρια, γεωθερμικές πηγές και υδροθερμικά συστήματα [26].

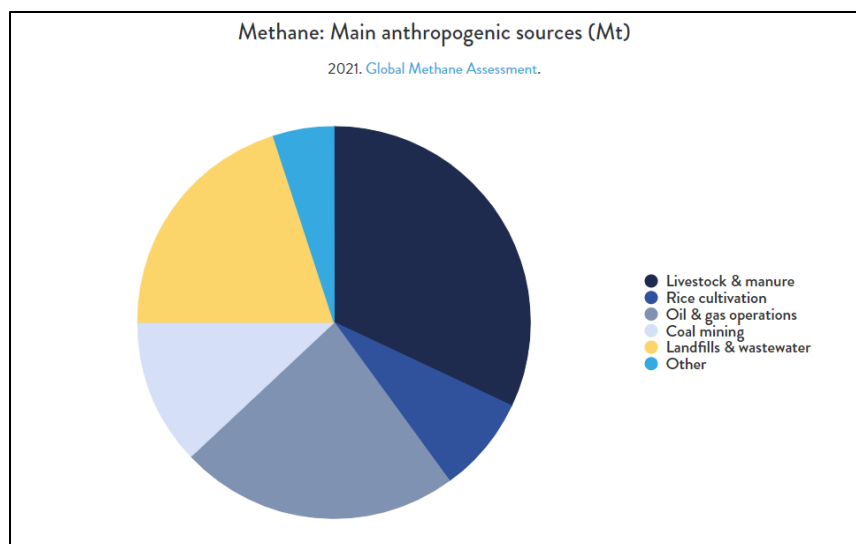


Εικόνα 6 Το ουράνιο τόξο του υδρογόνου [28].

1.6 Μεθάνιο CH₄

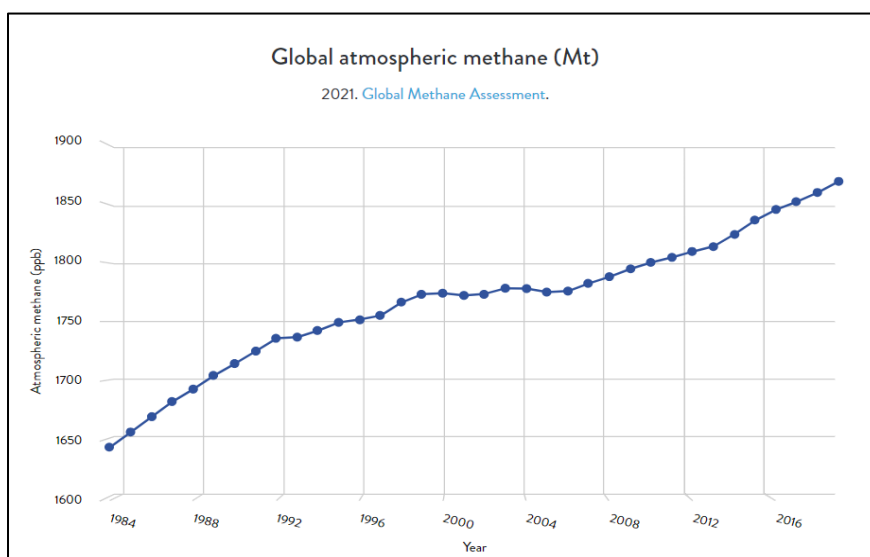
Το μεθάνιο αποτελεί την απλούστερη οργανική ένωση και ανήκει στην κατηγορία των αλκανίων, καθιστώντας το, το πιο απλό αλκάνιο. Το μόριο του αποτελείται από ένα άτομο άνθρακα και τέσσερα άτομα υδρογόνου (CH₄). Το μεθάνιο είναι ισχυρό αέριο του θερμοκηπίου και αποτελεί τον δεύτερο ισχυρότερο παράγοντα της κλιματικής θέρμανσης μετά το διοξείδιο του άνθρακα. Προέρχεται τόσο από φυσικές πηγές όσο και από ανθρώπινες δραστηριότητες, με το 60% των σημερινών εκπομπών μεθανίου να οφείλεται κυρίως σε ανθρώπινες δραστηριότητες. Οι κυριότερες πηγές εκπομπών μεθανίου είναι η γεωργία, τα ορυκτά καύσιμα και η αποσύνθεση των απορριμμάτων στους χώρους υγειονομικής ταφής (**Εικόνα 7**) ενώ το υπόλοιπο 40% των εκπομπών που οφείλεται σε φυσικές διεργασίες προέρχεται κυρίως από τους υγρότοπους.

Το μεθάνιο επιδεινώνει σοβαρά την κλιματική κρίση, αλλά έχει επίσης μια σειρά έμμεσων επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία και στις αποδόσεις των καλλιεργειών, καθώς συμβάλλει στον σχηματισμό τροποσφαιρικού όζοντος. Αν και έχει πολύ μικρότερη διάρκεια ζωής (12 χρόνια) από το διοξείδιο του άνθρακα, εντούτοις, το μεθάνιο εμφανίζεται πολύ πιο αποδοτικό στη «δέσμευση» της ακτινοβολίας, καθώς ανά μονάδα μάζας έχει 86 φορές ισχυρότερο θερμαντικό αποτέλεσμα από το CO₂, σε μια χρονική περίοδο διάρκειας 20 ετών. Το 2021 καταγράφηκε η μεγαλύτερη ετήσια αύξηση εκπομπών μεθανίου από τότε που ξεκίνησε η καταγραφή των συγκεντρώσεων του σε παγκόσμιο επίπεδο, πριν από τέσσερις δεκαετίες. Η ποσότητα μεθανίου στην ατμόσφαιρα αυξάνεται με ρυθμούς-ρεκόρ (**Εικόνα 8**) και προβλέπεται να αυξηθεί έως και 13% μέχρι το 2030.



Εικόνα 7 Κύριες ανθρωπογενείς πηγές μεθανίου [29].

Το μεθάνιο αποτελεί το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου (50-90%) αποτελώντας μια σημαντική επιλογή καυσίμου, καθώς προσφέρει υψηλή ενεργειακή απόδοση με χαμηλές εκπομπές ρύπων. Είναι επίσης βασικό συστατικό του βιοαερίου, αέριο μίγμα που περιλαμβάνει μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και μικρές ποσότητες άλλων στοιχείων [29], [30]. Το βιοαέριο παράγεται μέσω της βιοαποδόμησης της οργανικής ύλης υπό αναερόβιες συνθήκες. Ωστόσο, το βιοαέριο συνήθως χρειάζεται αναβάθμιση (δηλ., προσαρμογή της αναλογίας διοξειδίου του άνθρακα/μεθανίου) για να μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, σε κυψελίδες καυσίμου, να διοχετευτεί στο δίκτυο φυσικού αερίου (μετά από αναμόρφωση) και να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για οχήματα [29], [30].



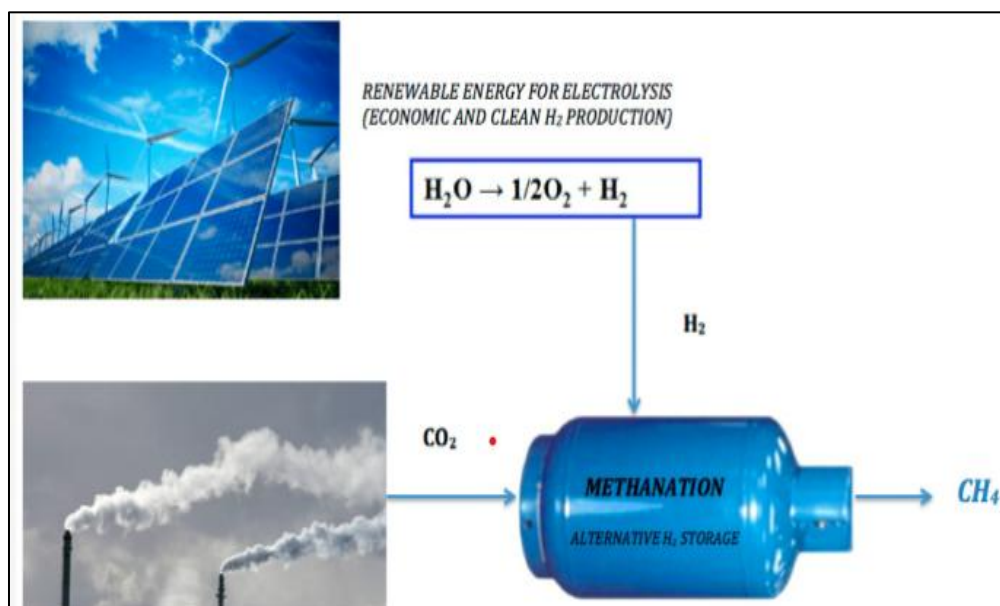
Εικόνα 8 Συγκέντρωση του μεθανίου (ppm) [29].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2- ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ SABATIER

2.1 Αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂

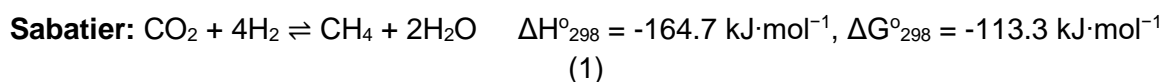
Ανάμεσα στις καταλυτικές αντιδράσεις του CO₂, η υδρογόνωση του CO₂, γνωστή και ως αντίδραση μεθανοποίησης ή αντίδραση Sabatier θεωρείται μια από τις πιο αποδοτικές τεχνολογίες ως προς τη δέσμευση και ανακύκλωση του CO₂. Ανακαλύφθηκε το 1897 από του Γάλλους χημικούς Paul Sabatier και Jean-Baptiste Senderens και φαίνεται να αποτελεί ένα εξαιρετικά χρήσιμο εργαλείο στον δρόμο προς την μείωση της χρήσης των ορυκτών καυσίμων, μέσω της αξιοποίησης του μεθανίου ως πηγή καθαρής ενέργειας και ως πρώτη ύλη για βιομηχανίες αλλά και τη μείωση των αντίστοιχα μεγάλων εκπομπών του CO₂ στην ατμόσφαιρα [61]. Παράλληλα, έρευνες έχουν διεξαχθεί ακόμα και από τη NASA σχετικά με την εφαρμογή της στον πλανήτη Άρη, προς αναγωγή του CO₂ σε μεθάνιο και νερό, ως καύσιμο για συστήματα υποστήριξης των αστροναυτών.

Πρόκειται για μια εξώθερμη αντίδραση, η οποία ενώ ευνοείται θερμοδυναμικά σε χαμηλές θερμοκρασίες (200°C – 400°C) και υψηλές πιέσεις (1 bar – 30 bar) που εξασφαλίζουν υψηλές τιμές εκλεκτικότητας του μεθανίου, η αντίδραση περιορίζεται κινητικά σε αυτήν την περιοχή θερμοκρασιών [31], [33], [34], [52].



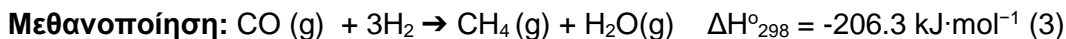
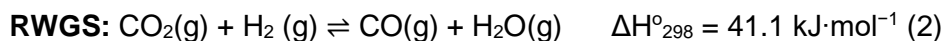
Εικόνα 9 Αντίδραση Μεθανοποίησης [33].

Η στοιχειομετρική **αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂** είναι η εξής:



Ουσιαστικά, η παραπάνω αντίδραση προκύπτει από 2 αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται διαδοχικά, την Reverse Water-Gas Shift Reaction (RWGS), μέσω της οποίας

παράγεται μονοξείδιο του άνθρακα, ακολουθούμενη από την αντίδραση μεθανοποίησης του παραγόμενου CO, κατά την οποία παράγεται μεθάνιο.

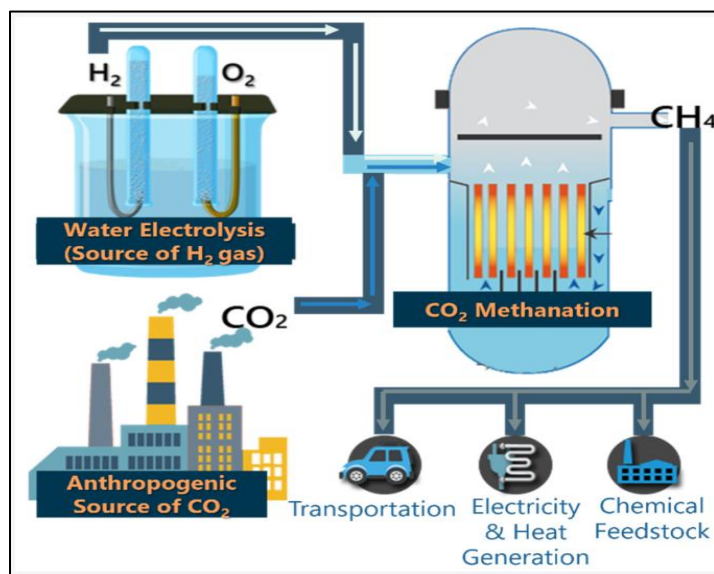


Επιπλέον ενδιάμεσες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την μεθανοποίηση του CO₂, παρουσιάζονται στην **Εικόνα 10**, που ακολουθεί.

Reaction Equation	$\Delta H^\circ_{298} \text{ K/kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Response Type
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	41	reverse water gas shift
$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206	CO methanation
$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-247	reverse dry reforming
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-165	CO ₂ methanation
$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	-172	Boudouard reaction
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	-131	CO reduction
$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	-90	CO ₂ reduction
$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$	-75	Methane pyrolysis

Εικόνα 10 Κύριες και δευτερεύουσες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την μεθανοποίηση του CO₂ [34].

Η αντίδραση Sabatier μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως ένας ασφαλής τρόπος αποθήκευσης και μεταφοράς υδρογόνου μέσω της διαδικασίας Power-to-Gas (PtG) (**Εικόνα 11**).



Εικόνα 11 Τεχνολογία Power to Gas [32].

Η συγκεκριμένη τεχνολογία έχει τη δυνατότητα να ξεπερνά τα προβλήματα ασφαλείας και το υψηλό κόστος υλικών που συνδέονται με τη μεταφορά του παραγόμενου υδρογόνου από συστήματα διάσπασης νερού με αξιοποίηση της ηλιακής ή της αιολικής ενέργειας. Επομένως, η ανάπτυξη της τεχνολογίας PtG συμβάλλει στη βελτίωση της βιωσιμότητας και της περιβαλλοντικής απόδοσης της μεθανοποίησης του CO₂ μέσω της επαναχρησιμοποίησης των εκπομπών CO₂ και την ασφαλή διανομή της πράσινης ενέργειας από το υδρογόνο. Το παραγόμενο μεθάνιο (είτε ως ανανεώσιμο είτε ως συνθετικό φυσικό αέριο, SNG), διαθέτει 3,5 φορές υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα ανά όγκο από το υδρογόνο και έτσι μπορεί να διοχετευθεί απευθείας στο δίκτυο διανομής φυσικού αερίου για διάφορες χρήσεις (**Εικόνα 11**) [31].

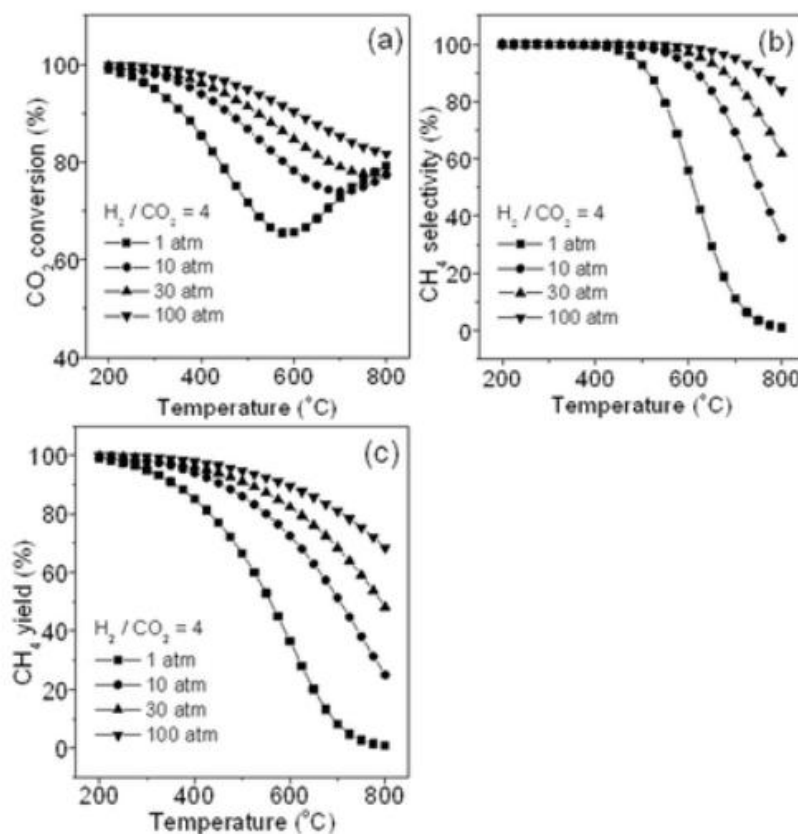
2.2 Παράμετροι που επηρεάζουν την αντίδραση Sabatier

2.2.1 Επίδραση πίεσης και θερμοκρασίας

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ είναι εξώθερμη. Ως εκ τούτου, ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε εύρος 200°C-400°C. Παρ' όλα αυτά, οι πολύ χαμηλές θερμοκρασίες επιβραδύνουν τους ρυθμούς της αντίδρασης ενώ αντίστοιχα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες πάνω από τους 600°C, λόγω της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, η παραγωγή μεθανίου μειώνεται. Επομένως στην πρώτη περίπτωση κρίνεται αναγκαία η χρήση καταλυτών οι οποίοι θα επιταχύνουν την αντίδραση, θα βελτιώσουν το ποσοστό μετατροπής του CO₂ και την εκλεκτικότητα σε CH₄. Γενικότερα, η μέγιστη θερμοκρασία των 500 °C αποτελεί το ανώτατο όριο που χρησιμοποιείται, ώστε να αποφεύγεται η Reverse Water-Gas Shift αντίδραση και ταυτόχρονα να ξεπεραστούν οι θερμοδυναμικοί και κινητικοί περιορισμοί.

Ο τρόπος που επηρεάζει η πίεσης, μπορεί να ερμηνευτεί με βάση την αρχή Le Chatelier. Πιο συγκεκριμένα, η αντίδραση της μεθανοποίησης του CO₂ όπως φαίνεται και από την στοιχειομετρία της, καθώς έχουμε 5 mol αντιδρώντων που μετατρέπονται σε 3 mol προϊόντων, θα κινηθεί προς την κατεύθυνση που οδηγεί σε μείωση του συνολικού αριθμού των μορίων αερίων, ευνοώντας τα προϊόντα. Καθότι η πίεση αυξάνεται λογαριθμικά, επιλέγεται ένα εύρος πιέσεων μεταξύ 1 atm έως 30 atm, η αύξηση της πίεσης στον αντιδραστήρα προκαλεί αύξηση του lnK με την τιμή του K να αντανakλά υψηλότερη απόδοση CH₄ και πιο αποτελεσματική μετατροπή του CO₂ έως και 30 atm. Αντίθετα σε περίπτωση που επιλεγεί υψηλότερη πίεση, δεν παρατηρείται κάποια αύξηση της αποδοτικότητας ενώ συγχρόνως η αντίδραση κρίνεται ως μη συμφέρουσα, λόγω των υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων [32], [38].

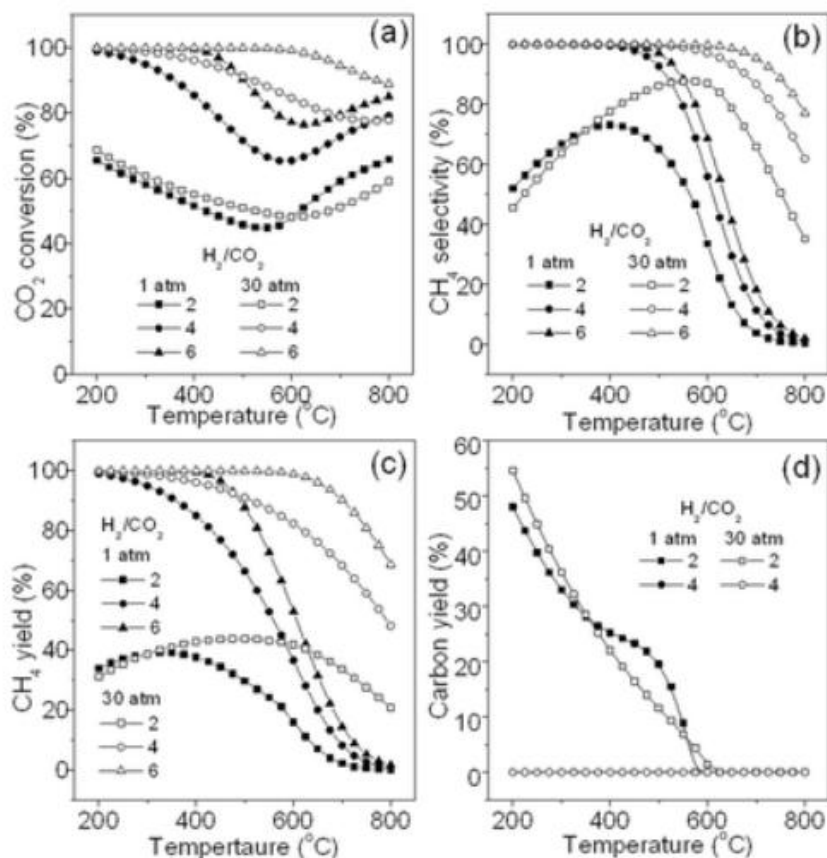
Στην **Εικόνα 12** που ακολουθεί, παρουσιάζεται η επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας στη διεργασία μεθανοποίησης. Πιο αναλυτικά, η μετατροπή του CO₂ μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης σε θερμοκρασίες κάτω από 600 °C.



Εικόνα 12 Επίδραση πίεσης και θερμοκρασίας στη διεργασία μεθανοποίησης του CO₂ α) μετατροπή CO₂ (X_{CO_2}), β) εκλεκτικότητα σε CH₄ (S_{CH_4}) και γ) παραγωγή σε CH₄ (Y_{CH_4}) [35].

2.2.2 Επίδραση λόγου H₂/CO₂ στη τροφοδοσία

Η επίδραση του λόγου H₂/CO₂ στην αντίδραση Sabatier έχει μελετηθεί εκτενώς, καθώς διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο στην απόδοση του προϊόντος (**Εικόνα 13**). Ο ιδανικός λόγος H₂/CO₂ θεωρητικά θα πρέπει να είναι ίσος ή μεγαλύτερος του στοιχειομετρικού αριθμού. Οι περισσότερες μελέτες μεθανοποίησης επιλέγουν λοιπόν αναλογία 4/1 καθώς παρατηρείται σημαντική αύξηση στην εκλεκτικότητα του μεθανίου (CH₄) αλλά και μεγάλη μετατροπή CO₂ καθώς και μείωση στον σχηματισμό παραπροϊόντων μονοξειδίου του άνθρακα (CO), όταν η αναλογία είναι σχετικά υψηλή. Δεδομένου ότι οι συνθήκες γίνονται ευνοϊκότερες για την αντίδραση, αυτό σημαίνει ότι η αναλογία αυτή διευκολύνει την επιφανειακή αντίδραση ανάμεσα στο προσροφημένο CO₂ και το πλεονάζον υδρογόνο. Πιο αναλυτικά, όπως φαίνεται και στα παρακάτω διαγράμματα, στην περίπτωση που ο λόγος H₂/CO₂ είναι ίσος με 2, τότε η μετατροπή του CO₂ αγγίζει σχετικά χαμηλές τιμές, μεταξύ 50–70% -τόσο σε πίεση 1 atm όσο και σε 30 atm- με τη μέγιστη εκλεκτικότητα ως προς το CH₄ να φτάνει το 73% και 88% αντίστοιχα ενώ παρατηρείται αντίστοιχα και σημαντική εναπόθεση άνθρακα σε θερμοκρασίες κάτω των 500°C, ανεξαρτήτως πίεσης [35], [36], [38].



Εικόνα 13 Επίδραση του λόγου H_2/CO_2 στην τροφοδοσία, στη διεργασία μεθανοποίησης του CO_2 : a) X_{CO_2} , b) S_{CH_4} , c) Y_{CH_4} και d) Y_c .

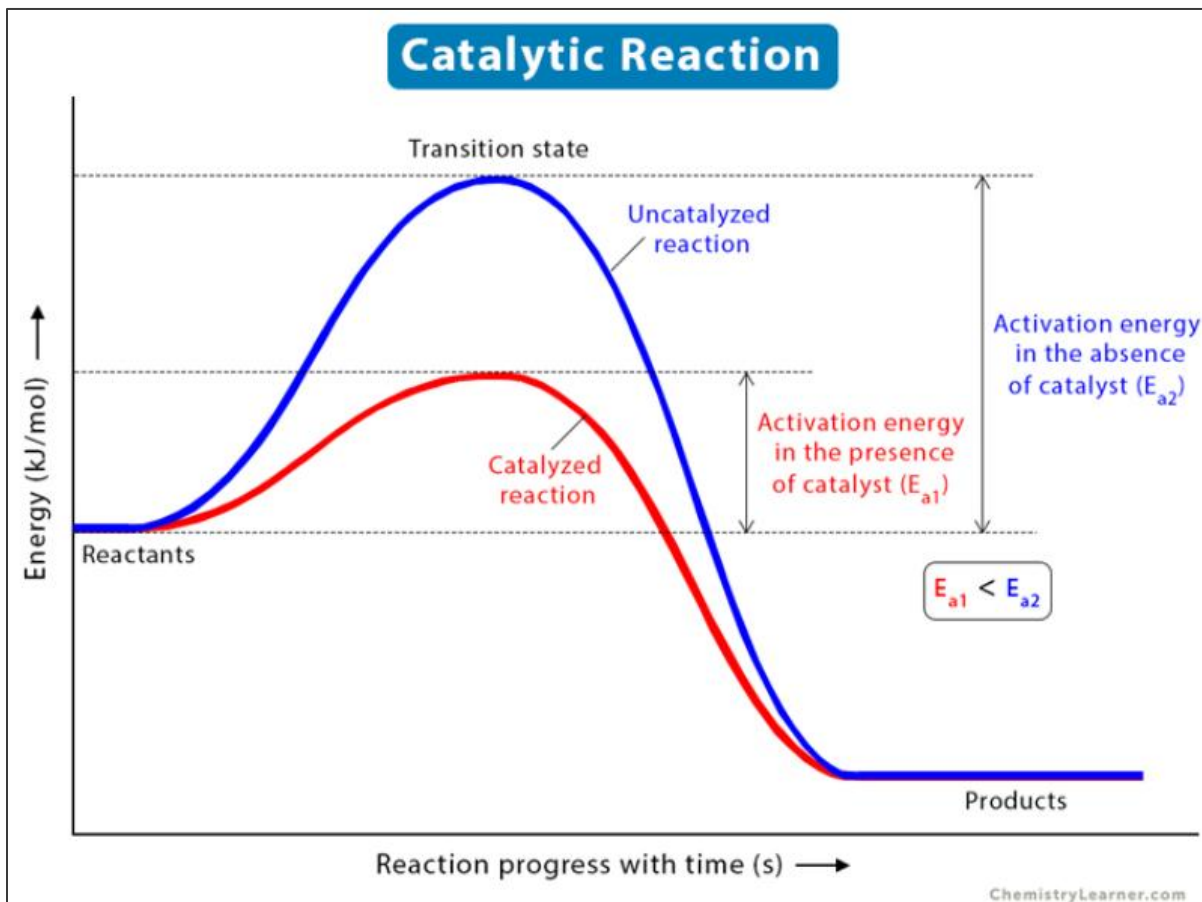
2.2.3 Επίδραση της ταχύτητας χώρου χρόνου αντιδραστήρα (WGHSV Weight Gas Hourly Space Velocity)

Η WGHSV (Weight Gas Hourly Space Velocity) αναφέρεται στον λόγο της ογκομετρικής παροχής των αντιδρώντων προς τη μάζα του καταλύτη και εκφράζει τη διάρκεια επαφής των μορίων των αντιδρώντων με τον καταλύτη. Η καταλυτική δραστηριότητα και το ποσοστό μετατροπής του CO_2 μειώνονται σημαντικά, με την αύξηση της WGHSV, καθώς, ο χρόνος επαφής των αντιδρώντων με τον καταλύτη περιορίζεται, γεγονός που οδηγεί ταυτόχρονα και σε περιορισμένη προσρόφηση των αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη [38].

2.3 Καταλύτες

Οι καταλύτες είναι χημικές ουσίες που επηρεάζουν τον ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης, επιταχύνοντάς τον στις περισσότερες περιπτώσεις. Η παραπάνω διαδικασία γίνεται χωρίς οι ίδιοι οι καταλύτες να καταναλώνονται αλλά και δίχως αυτοί να αλλάζουν ή να μεταβάλλουν το σημείο της χημικής ισορροπίας που προβλέπεται από τη χημική θερμοδυναμική, υπό συγκεκριμένες συνθήκες.

Ουσιαστικά, η νέα πορεία της αντίδρασης έχει μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης οπότε σε συνθήκες ίδιας θερμοκρασίας περισσότερα μόρια ξεπερνούν το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης. Με αυτό τον τρόπο αυξάνεται και ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων και συνεπώς και η ταχύτητα της αντίδρασης (**Εικόνα 14**).



Εικόνα 14 Διάγραμμα που απεικονίζει τις διαφορετικές τιμές ενέργειας ενεργοποίησης με και χωρίς χρήση καταλύτη σε μία οποιαδήποτε αντίδραση.

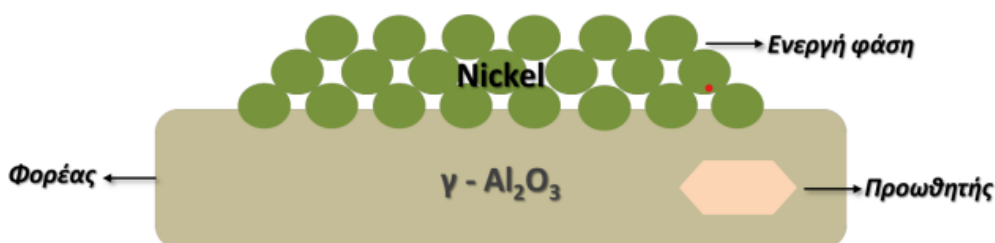
Με την επιτάχυνση της παραγωγής προϊόντων, οι καταλύτες συνεισφέρουν στη μείωση της ενέργειας που απαιτείται και του συνολικού κόστους. Περίπου το 90% των χημικών βιομηχανιών χρησιμοποιεί καταλύτες, οι οποίοι εφαρμόζονται σε τομείς που καταπιάνονται με τη μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, τη βελτίωση της ποιότητας των συμβατικών καυσίμων αλλά και την παραγωγή εναλλακτικών πηγών ενέργειας. Τα τελευταία χρόνια, όπως αποδεικνύεται και από την αύξηση του αριθμού των δημοσιεύσεων, η ανάπτυξη θερμικά σταθερών καταλυτών που θα συμβάλλουν στην ανοδική τάση της απόδοσης του μεθανίου, βρίσκεται στο επίκεντρο. Οι καταλύτες θα πρέπει να εμφανίζουν αντοχή στον χρόνο γεγονός που θα συμβάλλει στη μείωση των δαπανών, παράλληλα με το χαμηλό κόστος παραγωγής τους, ενώ σημαντικό ρόλο παίζει η εύκολη ανάκτηση - αναγέννησή τους, παράγοντες που δικαιολογούν την εκτεταμένη χρήση τους τα τελευταία χρόνια στην βιομηχανία. Σημαντική παράμετρος είναι η τοξικότητα καθώς και η διαχείριση ενός καταλύτη σε περίπτωση απόρριψής του μετά την χρήση

του, καθώς θα πρέπει να ληφθεί υπόψιν ο παράγοντας της περιβαλλοντικής συμβατότητας, δηλαδή η δυνατότητα ανακύκλωσής του.

Η κατάλυση διακρίνεται σε δύο βασικές κατηγορίες, την ομογενή και την ετερογενή. Στην πρώτη περίπτωση ο καταλύτης και τα αντιδρώντα βρίσκονται στην ίδια φάση, συνήθως μέσα σε διαλύματα. Στην ετερογενή κατάλυση, αντίθετα, ο καταλύτης είναι συνήθως στερεό σώμα, ενώ οι αντιδρώντες ουσίες βρίσκονται στην υγρή ή στην αέρια κατάσταση. Επειδή στην περίπτωση αυτή η αντίδραση διεξάγεται στην επιφάνεια του στερεού, η ετερογενής κατάλυση ονομάζεται αλλιώς και επιφανειακή κατάλυση. Οι καταλύτες κατατάσσονται στους οργανικούς και στους ανόργανους. Οι οργανικοί καταλύτες αποτελούνται από πολύπλοκες χημικές ενώσεις με σύνθετους χημικούς τύπους. Από την άλλη οι ανόργανοι καταλύτες περιλαμβάνουν μέταλλα (π.χ. Rh, Ru, Pt, Ni, Fe, Co κλπ.) τα οποία μπορούν να διασπείρονται στην επιφάνεια του εκάστοτε φορέα (π.χ. Al_2O_3).

Πιο συγκεκριμένα, ένας καταλύτης αποτελείται από τα εξής παρακάτω μέρη (**Εικόνα 15**):

- **Φορέας:** Χρησιμοποιούνται στις καταλυτικές διεργασίες ως υπόστρωμα πάνω στο οποίο διασπείρεται η ενεργός φάση. Οι φορείς των καταλυτών είναι κυρίως οξείδια μετάλλων (όπως Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2) αλλά και ζεόλιθοι ή άλλα υλικά με πορώδη δομή και μεγάλη ολική επιφάνεια.
- **Καταλυτικά ενεργός φάση:** η οποία αποτελείται από μέταλλα (όπως Ru, Ni, Pd, Rh, Ir, Fe, Co) που δημιουργούν τα ενεργά κέντρα της αντίδρασης.
- **Πρωθητής:** Σε ορισμένες περιπτώσεις, προστίθεται κάποιο αλκάλιο (συνήθως Na, K, Li, Cs ή Rb) σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, με σκοπό την αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης αλλά και την ενίσχυση της εκλεκτικότητας του καταλύτη [39].



Εικόνα 15 Παράδειγμα καταλυτικού συστήματος, Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [39].

Τα κυριότερα κριτήρια αξιολόγησης των καταλυτικών συστημάτων για οποιαδήποτε διεργασία μπορούν να περιοριστούν στα παρακάτω τρία [39]:

- **Εκλεκτικότητα:** περιγράφει την ικανότητα του καταλύτη να επιταχύνει την διαδικασία παραγωγής ενός συγκεκριμένου προϊόντος.
- **Ενεργότητα:** χρησιμοποιείται για να περιγράψει τον ρυθμό με τον οποίο επιταχύνεται η αντίδραση.
- **Σταθερότητα:** περιγράφει τη δραστηριότητα σε συνάρτηση με το χρόνο της αντίδρασης.

2.3.1 Καταλυτικά συστήματα στην αντίδραση Sabatier

2.3.1.1 Ενεργός φάση

Τα τελευταία χρόνια, διάφορα καταλυτικά συστήματα έχουν μελετηθεί ως προς την απόδοση τους στην αντίδραση Sabatier. Γενικότερα, από τα αποτελέσματα προγενέστερων ερευνητικών μελετών, προκύπτει ότι τόσο το ρουθίνιο όσο και το νικέλιο αλλά και το ρόδιο, ξεχωρίζουν για την εξαιρετική τους καταλυτική συμπεριφορά. Με βάση τις παρατηρήσεις των παραπάνω εργασιών, έχουν προκύψει οι εξής κατατάξεις ως προς την καταλυτική ενεργότητα και την εκλεκτικότητα που αφορούν κυρίως μια σειρά μετάλλων που ανήκουν στις ομάδες 8 έως 11 του περιοδικού πίνακα [40].

- **Ενεργότητα :** Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt > Ir
- **Εκλεκτικότητα :** Pd > Pt > Ir > Ni > Rh > Co > Fe > Ru

- Νικέλιο(Ni)

Από τους παραπάνω μεταλλικούς καταλύτες δίνεται ιδιαίτερη έμφαση ερευνητικά, στο Νικέλιο (Ni) κατά την αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ καθότι είναι αισθητά πιο οικονομικός σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες. Ωστόσο, η διαδικασία αναγέννησης του καταλύτη είναι κοστοβόρα και δημιουργεί επιπλέον εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Παράλληλα, είναι πιθανό να προκύψει απώλεια δραστηριότητας λόγω της εναπόθεσης του άνθρακα και δηλητηρίασης από θείο, ενώ ενδέχεται και σε χαμηλές θερμοκρασίες να προκύψει αντίστοιχη απενεργοποίησή του [41].

Αν και οι καταλύτες με υψηλή φόρτιση νικελίου (Ni) παρουσιάζουν υψηλές μετατροπές CO₂, τείνουν να ενισχύουν την αντίδραση RWGS, με αποτέλεσμα χαμηλότερα ποσοστά εκλεκτικότητας μεθανίου. Μία προσέγγιση για την εξάλειψη των παραπάνω μειονεκτημάτων του νικελίου είναι η χρήση ενός δεύτερου μετάλλου, προκειμένου να δημιουργηθεί ένας διμεταλλικός καταλύτης [41].

- Παλλάδιο (Pd)

Άλλο ένα ευγενές μέταλλο το οποίο έχει μελετηθεί είναι και το παλλάδιο (Pd). Ωστόσο, οι καταλύτες παλλαδίου στην πλειονότητα τους έχουν υψηλό κόστος, ενώ μια σχετικά αποδεκτή απόδοση τους παρατηρείται σε υψηλές θερμοκρασίες, συνήθως πάνω από τους 400 °C, γεγονός που δεν ευνοεί συνολικά την αντίδραση Sabatier. Επιπλέον, εμφανίζουν μικρότερη εκλεκτικότητα ως προς το CH₄ και υψηλότερη ως προς την μεθανόλη και άλλους υδρογονάνθρακες [42].

- Ρόδιο (Rh)

Το ρόδιο (Rh) έχει αναδειχθεί ως ένας από τους πιο δραστικούς καταλύτες όσον αφορά την αντίδραση Sabatier. Το βασικό πλεονέκτημα των καταλυτών με βάση το Rh είναι η χαμηλή θερμοκρασία αναγωγής τους, σε σύγκριση με άλλους καταλύτες, ενώ συγχρόνως στην περίπτωση που υποστηρίζονται σε οξειδία μετάλλων, παρουσιάζουν υψηλή εκλεκτικότητα ως προς το μεθάνιο [42].

- Κοβάλτιο (Co)

Δεδομένου ότι το κοβάλτιο (Co), αποτελεί ενεργό καταλύτη σε πολλές αντιδράσεις, έχει μελετηθεί στην αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂. Σύμφωνα με μελέτες στον χώρο της κατάλυσης, υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα του Co επιτυγχάνεται με διασπορά μικρών σε μέγεθος σωματιδίων Co και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την επιλογή του φορέα. Το Co όπως και ο σίδηρος (Fe) όταν συνδυάζονται με Ni, επιτρέπουν τη δημιουργία κραμάτων. Αυτή η

διαδικασία μπορεί είτε να οδηγήσει σε αύξηση της δραστηριότητας και της σταθερότητας είτε σε πλήρη απενεργοποίηση του καταλύτη [43].

- **Πλατίνα (Pt)**

Οι καταλύτες με βάση την πλατίνα (Pt) φαίνεται να ενισχύουν την παραγωγή CO μέσω της αντίδρασης water-gas shift (WGS). Παράλληλα, μέσα από διάφορα ερευνητικά άρθρα, φαίνεται πως η ενσωμάτωση της πλατίνας μπορεί να βελτιώσει την απόδοση της αντίδρασης και να αυξήσει την παραγωγή CH₄, εάν προστεθεί σε ενεργούς καταλύτες όπως το Rh, υπό την προϋπόθεση της κατάλληλης φόρτισης [42].

- **Ρουθénιο (Ru)**

Ανάμεσα στους διάφορους καταλύτες που αναφέρθηκαν παραπάνω, οι καταλύτες ρουθénιου (Ru) ξεχωρίζουν ως μια από τις καταλληλότερες επιλογές για την μεθανοποίηση του CO₂ σε συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών [44].



Εικόνα 16 Κρύσταλλοι ρουθénιου [47].

Το ρουθénιο ανήκει στα ευγενή μέταλλα και είναι εξαιρετικά σπάνιο καθώς απαντάται σε περιορισμένες ποσότητες στη φύση. Αναφορικά με την δράση του στην αντίδραση της μεθανοποίησης του CO₂, φαίνεται πως σε κάθε περίπτωση, λόγω της υψηλής καταλυτικής απόδοσης και της μακροχρόνιας σταθερότητάς τους, οι καταλύτες με ενεργό φάση ρουθénιου, είναι αρκετά ελκυστικοί. Συγκεκριμένα, παρουσιάζουν εξαιρετική σταθερότητα και εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή CH₄ (που φτάνει μέχρι και 95%) ενώ η παραγωγή του CO είναι περιορισμένη. Επιπλέον, σε διάφορες περιπτώσεις, η αύξηση της φόρτισης σε ρουθénιο μπορεί να οδηγήσει σε ακόμη μεγαλύτερη μετατροπή του CO₂ [45], [40]. Ταυτόχρονα, συγκριτικά με τους υπόλοιπους καταλύτες έχει αναφερθεί πως εμφανίζει λιγότερες πιθανότητες απενεργοποίησης αλλά και μεγαλύτερη αντοχή στη δηλητηρίαση που μπορεί να προκληθεί λόγω του θείου. Ειδικότερα με βάση την βιβλιογραφία, τα πιο πιθανά αίτια που μπορούν να προκαλέσουν κάποια απενεργοποίηση είναι κυρίως η εναπόθεση άνθρακα, η συσσωμάτωση μικρών σωματιδίων ρουθénιου αλλά και ο σχηματισμός πτητικών ενώσεων [45], [46]. Παρά τη εξαιρετική καταλυτική δραστηριότητα, το ρουθénιο δεν εμφανίζει εκτεταμένη χρήση μέχρι στιγμής στην βιομηχανία, όπως το νικέλιο, κυρίως λόγω του υψηλού κόστους του [44].

2.3.1.2 Φορείς

Οι φορείς είναι υλικά, συνήθως οξείδια μετάλλων, κάποιος ζεόλιθος ή πορώδη μέσα, με υψηλή ολική επιφάνεια που χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα για την ενεργό φάση. Ουσιαστικά ο βασικός τους ρόλος είναι να αυξάνουν την διαθέσιμη επιφάνεια του εκάστοτε καταλύτη βελτιώνοντας έτσι την απόδοσή του. Ερευνητές υποστηρίζουν πως μέσω αυτής της λειτουργίας του, ο φορέας βελτιώνει τη διασπορά των ενεργών κέντρων, επηρεάζοντας τα χαρακτηριστικά προσρόφησης και τον μηχανισμό της αντίδρασης και κατ' επέκτασιν την εκλεκτικότητα και την ενεργότητα του [48], [49].

- Φορείς οξειδίων και μεικτών οξειδίων

Οι περισσότερες μελέτες εστιάζουν κυρίως στους φορείς οξειδίων και μεικτών οξειδίων όπως είναι μεταξύ άλλων τα ακόλουθα: γ - Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO , ZrO_2 , CeO_2 , LaOx , PrOx , Al_2O_3 - CeO_2 , Al_2O_3 - MgO , CeO_2 - ZrO_2 , Al_2O_3 - CeO_2 - ZrO_2 και Y_2O_3 - ZrO_2 [31]. Με βάση την βιβλιογραφία, οι αναγωγικοί φορείς παρουσιάζουν σημαντικά μεγαλύτερη ενεργότητα και εκλεκτικότητα σε σχέση με τους αδρανείς φορείς. Η αποτελεσματικότητα τους λοιπόν πηγάζει από την δυνατότητα να δημιουργούν συνεργιστικές σχέσεις μεταξύ του κέντρου του μετάλλου και του φορέα μέσω ενός διηλεκτρικού μηχανισμού αντίδρασης ενισχύοντας την προσρόφηση και ενεργοποίηση των μορίων του CO_2 . Επομένως για την αποδοτικότερη μεθανοποίηση του CO_2 , η ύπαρξη δύο βασικών ενεργών κέντρων, το ένα υπεύθυνο για τη διάσπαση του H_2 , που συνήθως βρίσκεται στις ανοιγμένες μεταλλικές θέσεις, και το άλλο για την ενεργοποίηση του CO_2 , το οποίο εντοπίζεται στις θέσεις του φορέα που αλληλεπιδρούν με το μέταλλο είναι καθοριστικής σημασίας [50]. Παρόλο που τα οξείδια μετάλλων να είναι ευρέως χρησιμοποιούμενα ως φορείς, τα τελευταία χρόνια τα υλικά με πορώδη δομή έχουν αρχίσει να κερδίζουν έδαφος. Πλήθος μελετών που εστιάζουν ιδιαίτερα στην αντίδραση Sabatier έχουν καταδείξει το αυξανόμενο ενδιαφέρον για την αξιοποίηση μεσοπορώδων υλικών, όπως τα MCM-41, SBA-15 και SBA-16, ως φορείς σε διάφορα καταλυτικά συστήματα [31].

- Μεσοπορώδη υλικά

Τα μεσοπορώδη υλικά χαρακτηρίζονται από την μεγάλη επιφάνειά τους και τον όγκο των πόρων τους, αλλά και από την ιδιαίτερα οργανωμένη δομή τους. Για παράδειγμα το υλικό MCM-41 έχει συνήθως επιφάνεια $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET), όγκο πόρων περίπου $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ και μέση διάμετρο πόρου 3.0 nm . Αντίστοιχα, το υλικό SBA-15 παρουσιάζει επιφάνεια περίπου $800 \text{ m}^2/\text{g}$, όγκο πόρων $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ και διάμετρο πόρου 7.0 nm . Σε κάθε περίπτωση, τα παραπάνω υλικά λειτουργούν ως κατάλληλοι φορείς για την αντίδραση Sabatier κυρίως γιατί προσφέρουν την δυνατότητα προσθήκης προωθητών σε μεγάλες ποσότητες αλλά και γιατί επιτρέπουν την τροποποίηση των μεθόδων παρασκευής των καταλυτών [31].

2.3.2 Φυλλόμορφοι άργιλοι

Η άργιλος σχηματίζεται μέσω της φθοράς πετρωμάτων που προκαλείται κυρίως από ανθρακικά οξέα και άλλους διαλύτες και ανιχνεύεται είτε στο υπέδαφος με τη μορφή κοιτασμάτων είτε στην επιφάνεια [60]. Οι άργιλοι αποτελούν μια από τις σημαντικότερες πρώτες ύλες της χώρας μας. Η ιδέα της αξιοποίησης της άργιλου για πρακτικές εφαρμογές χρονολογείται εδώ και πάρα πολλά χρόνια. Σήμερα η Ελλάδα είναι η τρίτη μεγαλύτερη παραγωγός χώρα στον κόσμο μετά τις Η.Π.Α. και τη Ρωσία [60]. Στις σύγχρονες κοινωνίες η άργιλος έχει βρει εφαρμογές σε τομείς όπως η κατάλυση, τα νανοσυνθετικά αλλά και η βιοιατρική. Η σύνθεση υλικών με υψηλή διασπορά και

αποτελεσματική αλληλεπίδραση με συγκεκριμένα μόρια και υποστρώματα ξεπερνά τους περιορισμούς των κοινών αργιλικών υλικών που σχετίζονται με την μειωμένη ικανότητα διασποράς τους στο νερό. Μεταξύ αυτών των σύνθετων υλικών συγκαταλέγονται οι φυλλόμορφοι αμινοάργιλοι [54]. Η δομική μονάδα των φυλλόμορφων αργίλων αποτελείται από φύλλα τετραέδρων πυριτίου, $\text{Si}(\text{O},\text{OH})_4$ και οκταέδρων ενός μετάλλου $\text{M}(\text{O},\text{OH})_6$ με $\text{M}=\text{Al}^{3+}$, Mg^{2+} ή $\text{Fe}^{2+,3+}$ [60].

2.3.2.1 Ιδιότητες αργίλων

Τα αργιλικά υλικά έχουν ορισμένες ιδιότητες, οι οποίες τους επιτρέπουν να έχουν μεγαλύτερη εφαρμογή σε βιομηχανίες και χημικές διεργασίες και οφείλονται συνήθως στο μικρό μέγεθος των σωματιδίων και στην κρυσταλλική τους δομή.

- **Κατιοντοανταλλακτική ικανότητα (Cation Exchange Capacity, CEC)**

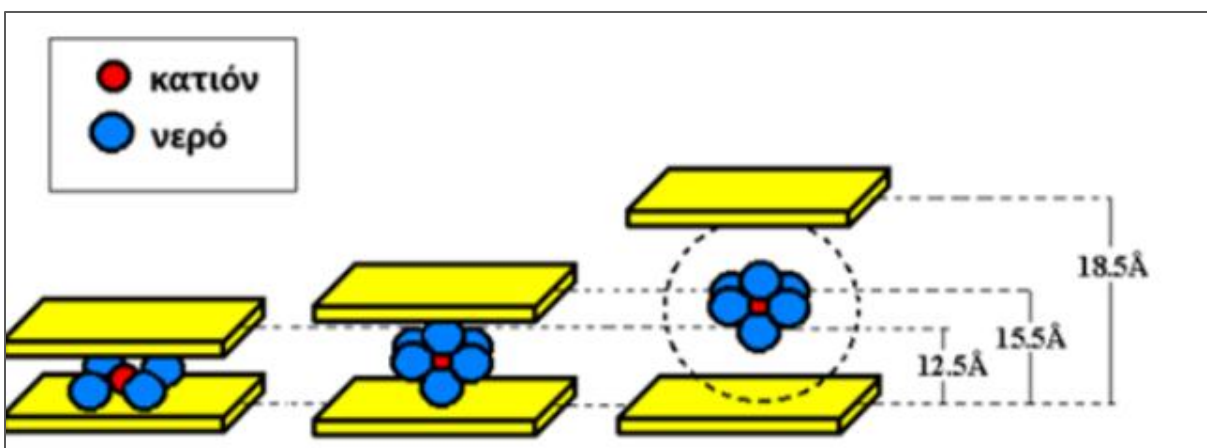
Η κατιονανταλλακτική ικανότητα αποδίδεται κυρίως στο χαρακτηριστικό φορτίο στα φύλλα του αργίλου. Δεν εξαρτάται μόνο από την ισόμορφη αντικατάσταση στα αργιλοπυριτικά φύλλα, αλλά και από τους σπασμένους δεσμούς στις άκρες των φύλλων, καθώς και από την προσθήκη ή απομάκρυνση πρωτονίων στις υδροξυλομάδες του κρυσταλλικού πλέγματος. Γενικά, η CEC ενός αργίλου εξαρτάται από τον τύπο του αργίλου, το μέγεθος και το σχήμα του κρυστάλλου, το pH, την θερμοκρασία, τον τύπο των αντισταθμιστικών κατιόντων και επίσης από τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της. Εκφράζεται σε m_{eq} των ανταλλάξιμων κατιόντων ανά ποσότητα του φορτίου που βρίσκεται στα φύλλα του αργίλου [60], [61].

- **Πλαστική συμπεριφορά**

Μια από τις βασικές μηχανικές ιδιότητες των υλικών είναι η πλαστικότητα. Οι άργιλοι παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα πλαστικότητας, το οποίο οφείλεται στην περιεκτικότητά τους σε νερό. Όταν η άργιλος είναι αρκετά υγρή, με ελάχιστη περιεκτικότητα σε νερό (που ονομάζεται όριο πλαστικότητας) τότε χαρακτηρίζεται ως εξαιρετικά πλαστική. Αντίθετα όταν η άργιλος έχει μέγιστη περιεκτικότητα σε νερό (που ονομάζεται όριο υγρού) τότε ο πηλός είναι αρκετά στεγνός για να κρατήσει το σχήμα του [60], [61].

- **Συμπεριφορά διόγκωσης**

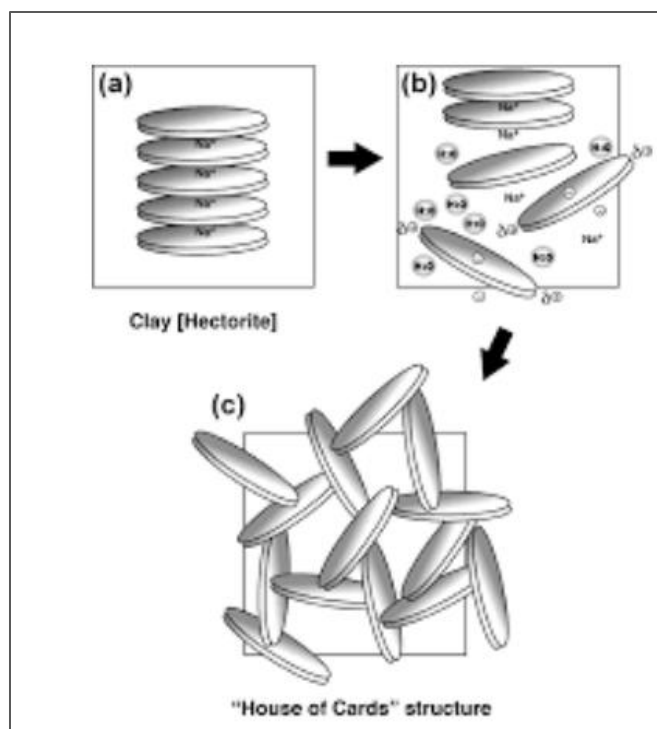
Η διόγκωση ορυκτών αργίλου εξαρτάται από τον τύπο ορυκτού αργίλου, τη συγκέντρωση ηλεκτρολυτών και τη φύση των κατιόντων στο διάλυμα. Όταν η άργιλος έρθει σε επαφή με έναν πολικό διαλύτη π.χ. νερό, τα πολικά μόρια του διαλύτη εισέρχονται στον ενδοστρωματικό χώρο της αργίλου προκαλώντας ενυδάτωση των κατιόντων με αποτέλεσμα την διόγκωση (swelling) της αργίλου (**Εικόνα 17**) [60], [61].



Εικόνα 17 Σχηματική αναπαράσταση της διόγκωσης ενός φυλλόμορφου αργίλου [60].

- **Θιξοτροπία**

Σε ορισμένες περιπτώσεις, όταν η άργιλος αναμειγνύεται με περίσσεια νερού και το μέγεθος των αργιλικών ορυκτών είναι μικρό, σχηματίζεται ένα αιώρημα το οποίο μετά από κάποιο χρονικό διάστημα μετατρέπεται σε πήκτωμα. Στην περίπτωση που το πήκτωμα ανακινηθεί, μετατρέπεται ξανά στην αρχική μορφή του αιωρήματος. Η συγκεκριμένη ιδιότητα ονομάζεται θιξοτροπία και οφείλεται στα αιωρούμενα αργιλικά σωματίδια τα οποία εγκλωβίζουν τα μόρια του νερού στα κενά που δημιουργούνται ανάμεσα στ' αργιλικά ορυκτά και δεν μπορούν να κινηθούν ελεύθερα. Αυτό δημιουργεί τη λεγόμενη "house of cards" δομή (**Εικόνα 18**), όπου τα αργιλικά σωματίδια συνδέονται σε ένα τρισδιάστατο δίκτυο [60].



Εικόνα 18 Δομή "house of cards" [60].

- **Οξύτητα**

Η εμφάνιση της οξύτητας στην επιφάνεια των αργίλων οφείλεται στα άτομα αργίλου που βρίσκονται στο αργιλοπυριτικό πλέγμα των αργίλων [60].

- **Υδατοπερατότητα**

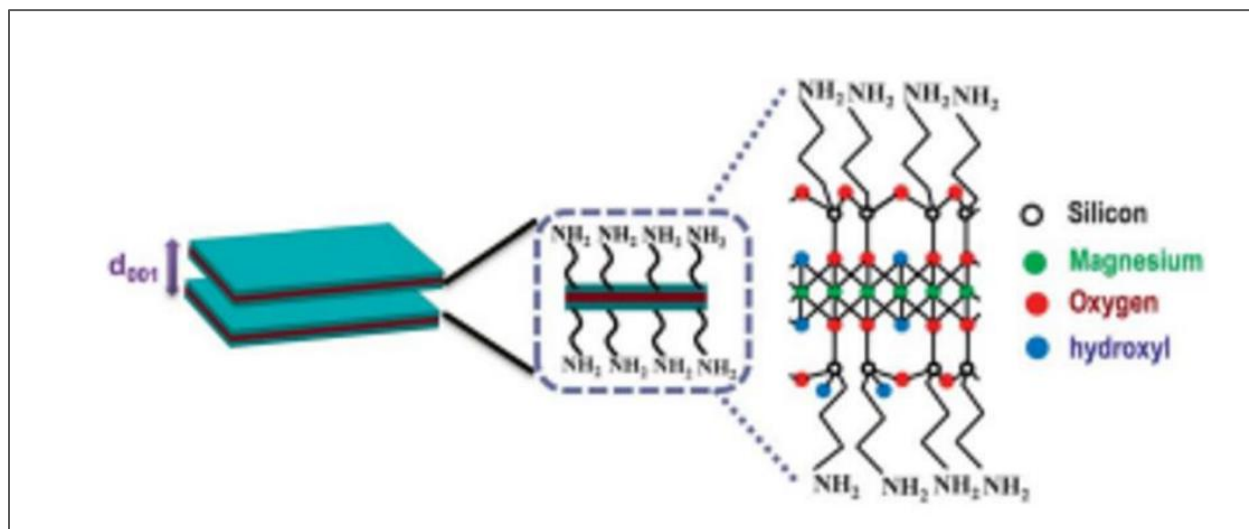
Τα στρώματα των αργιλικών ορυκτών θεωρούνται μη υδατοπερατά καθότι χαρακτηρίζονται από πολύ μικρού μεγέθους κόκκους, αλλά και λόγω της διόγκωσης που δημιουργείται σ' αυτά έπειτα από προσρόφηση νερού [60].

- **Διασπορά και θρόμβωση**

Με την προσθήκη ορισμένων ηλεκτρολυτών είναι δυνατό, ένα αιώρημα αργιλικών ορυκτών να διατηρηθεί σε διασπορά, ή να θρομβωθεί και να καθιζήσει ως ίζημα [60].

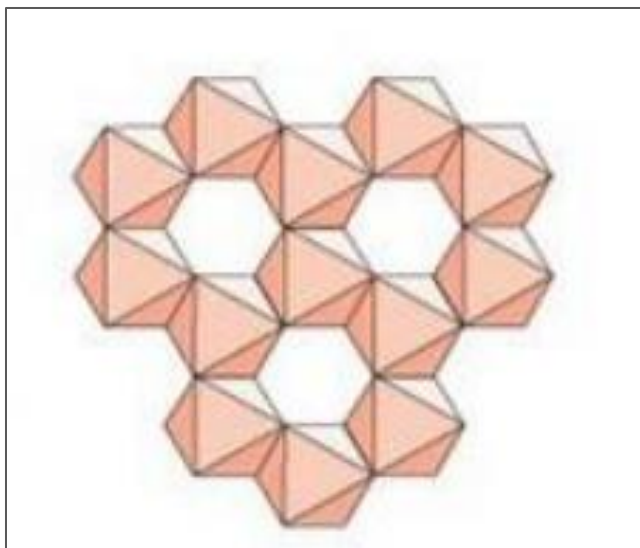
2.3.2.2 Συνθετικά ανάλογα αμινοαργίλων

Τα συνθετικά ανάλογα αμινοαργίλων (Synthetic Aminoclay Analogue, SACA), (**Εικόνα 19**) αποτελούν νέα οργανοπυριτικά φυλλόμορφα υλικά τα οποία παράγονται *in situ* και αναπτύσσουν τερματικές λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια των φύλλων τους. Καθώς οι οργανικές λειτουργικές ομάδες είναι αμινομάδες προκύπτει η ονομασία "aminoclay".



Εικόνα 19 Δομή συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου (SACA) [60].

Πρόκειται, για μία αρκετά ελκυστική κατηγορία φυλλόμορφων, η οποία χάριν των μοναδικών χαρακτηριστικών της, (όπως π.χ., η ισχυρή έλξη προς το νερό, η ικανότητα διόγκωσης, η ένθεση, η ικανότητα κατιοντοανταλλαγής, καθώς και η πολύ χαμηλή τοξικότητά τους) έχει προκαλέσει το ερευνητικό ενδιαφέρον. Το 1995 δημιουργήθηκε για πρώτη φορά ένα νέο στρωματοποιημένο ανόργανο/οργανικό πολυμερές. Με βάση αυτό αναπτύχθηκε μετέπειτα ένα συνθετικό δισδιάστατο φυλλόμορφο οργανοπυριτικό υλικό με δομή παρόμοια των φυσικών σμεκτιτών, δηλαδή τριοκταεδρική με αναλογία 2:1, με την μόνη διαφορά ότι τα συνθετικά ανάλογα έχουν ομοιοπολικά συνδεδεμένες οργανοπυριτικές δομές [51], [54].



Εικόνα 20 Αναπαράσταση της τρι-οκταεδρικής διάταξης [60].

Ως βασικό οξείδιο τις περισσότερες φορές χρησιμοποιείται αυτό του Μαγνησίου, όμως λόγω της ευκολίας της μεθόδου παρασκευής μπορούν επίσης να προκύψουν διαφορετικά συνθετικά φυλλόμοφα οργανοπυριτικά ανάλογα. Ο μοριακός τύπος του MgAC κατά προσέγγιση είναι ο εξής: $R_8Si_8Mg_6O_{16}(OH)_4$, ενώ το R εκφράζει την λειτουργική οργανική ομάδα όπου στην συγκεκριμένη περίπτωση συμβολίζεται ως $R = -CH_2CH_2CH_2NH_2$ [51].

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετήθηκε η εφαρμογή των SACA ως φορείς για την εναπόθεση νανοσωματιδίων Ru. Ο μοριακός τύπος των SACA που χρησιμοποιήθηκαν για τις ανάγκες της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν $R_8Si_8M_6O_{16}(OH)_4$, όπου το R αντιπροσωπεύει τη λειτουργική ομάδα προπυλαμίνης $R = -CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ ενώ το M τα Ce και La-Ce με μοριακή αναλογία 1:1 [51]. Η καταλυτική ενεργότητα των καταλυτών Ru σε φορείς SACA διερευνήθηκε στην αντίδραση Sabatier σε θερμοκρασιακό εύρος 100-600° C ενώ η καταλυτική τούς σταθερότητα στους 380°C σε 12ώρης διάρκειας πειράματα σταθερότητας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Σύνθεση καταλυτών

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, μια από τις πιο κρίσιμες παραμέτρους για την αξιολόγηση της καταλυτικής συμπεριφοράς αποτελεί η μέθοδος σύνθεσης του καταλύτη. Η σύνδεση μετάλλου και φορέα επηρεάζει κατά βάση την κρυσταλλική δομή, την ποσότητα μετάλλου που μπορεί να εναποτεθεί στον φορέα αλλά και την διασπορά του.

Στο επόμενο στάδιο θα παρουσιαστεί αναλυτικά η διαδικασία που ακολουθήθηκε, η οποία εκπονήθηκε από το πανεπιστήμιο Ιωαννίνων από την υποψήφια διδάκτορα Αγγελική Καλούδη. Οι καταλύτες Ru που παρασκευάσαμε και μελετήσαμε είναι οι εξής:

- 3%Ru/CeAC
- 3%Ru/La-CeAC

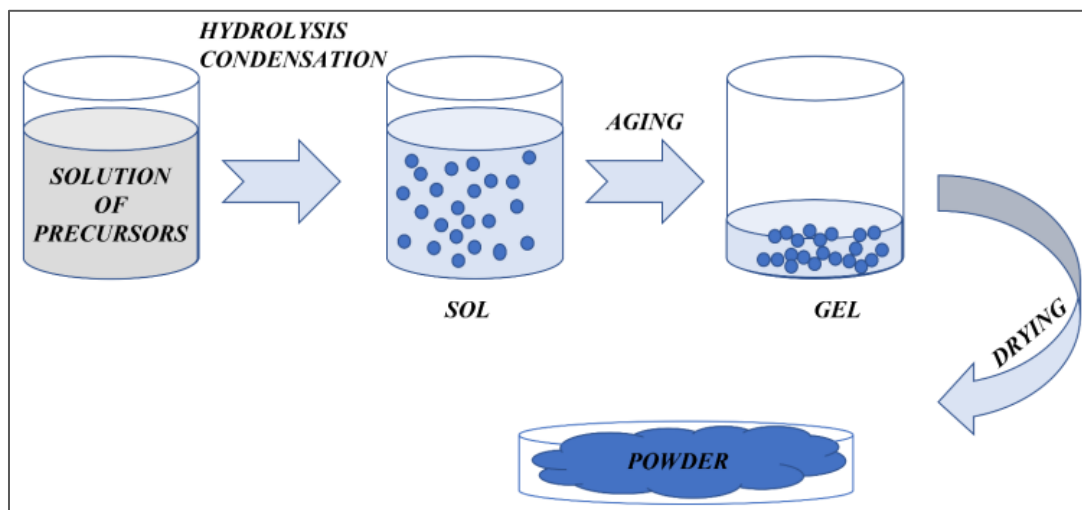
Παράλληλα παρασκευάστηκε ο καταλύτης 10%Ni/CeO₂ με σκοπό την σύγκριση του με τους καταλύτες και ρουθηνίου σε φορείς αμινοαργίλων.

3.1.1 Σύνθεση φορέων

Η διαδικασία παρασκευής του φορέα που εφαρμόζεται είναι η μέθοδος λύματος-πηκτώματος ή αλλιώς sol-gel. Αποτελεί μια οικολογικά βιώσιμη και οικονομικά συμφέρουσα μέθοδο η οποία πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου [51].

Η μέθοδος sol-gel απαρτίζεται από τα εξής στάδια (**Εικόνα 21**):

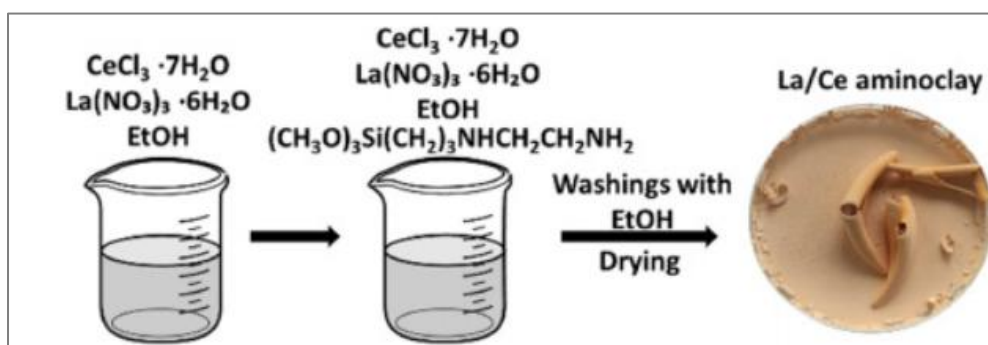
- Την δημιουργία ενός ομογενούς διαλύματος μιας πρόδρομης ένωσης (μονομερές) σε ένα μίγμα οργανικού διαλύτη και νερού.
- Την μετατροπή του διαλύματος μονομερούς σε sol με την προσθήκη καταλύτη.
- Την τελική μετατροπή του sol σε gel.



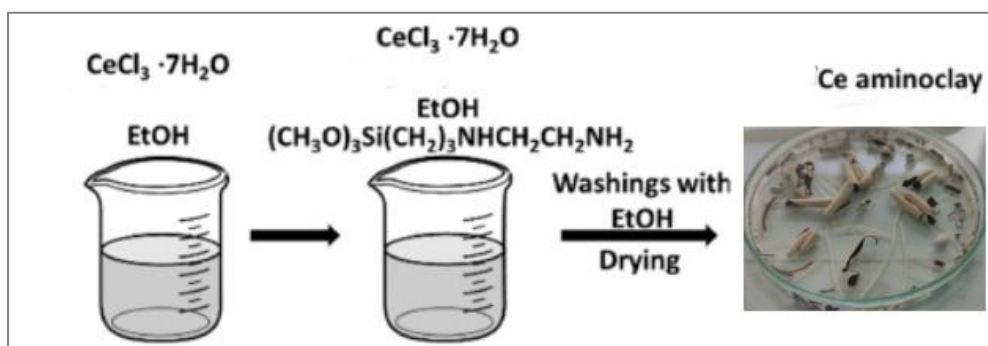
Εικόνα 21 Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου σύνθεσης sol-gel [60].

Η σύνθεση των φορέων, που χρησιμοποιήθηκαν για τις ανάγκες της παρούσας διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκε στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, από την υποψήφια διδάκτορα Αγγελική Καλούδη. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την σύνθεσή τους είναι η ακόλουθη:

Για την σύνθεση του διμεταλλικού φορέα αρχικά 1.81 mmol (0.67 g) χλωριούχου Δημητρίου $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, και 1.81 mmol (0.78 g) νιτρικού λανθανίου ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, προστέθηκαν σε 20 ml αιθανόλης EtOH, ενώ στη συνέχεια ακολούθησε ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 10 λεπτά ανάδευσης, προστέθηκαν σταγόνα-σταγόνα 5.85 mmol (1.26 ml) N-[3-(Trimethoxy silyl) propyl] ethylenediamine ($(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (**Εικόνα 22**). Στην πορεία, το διάλυμα που δημιουργήθηκε παρέμεινε υπό συνεχή ανάδευση για τις επόμενες 24 ώρες έως ότου να προκύψει ένα κολλοειδές υλικό. Τέλος το υλικό που σχηματίστηκε, ανακτήθηκε μέσω της διαδικασίας της φυγοκέντρισης, ενώ ακολούθησε πλύση με αιθανόλη καθώς και ξήρανση στους 40°C για όλη τη διάρκεια της νύχτας (**Εικόνα 24**). Για την σύνθεση του CeAC, ακολούθηθηκε η ίδια διαδικασία. Δηλαδή, 3.62 mmol χλωριούχου Δημητρίου $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ προστέθηκαν σε 20 ml αιθανόλης EtOH και πραγματοποιήθηκε ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου (**Εικόνα 23**). Μετά από 10 λεπτά συνεχούς ανάδευσης προστέθηκαν σταγόνα-σταγόνα 5.85 mmol (1.26 ml) N- [3- (Trimethoxy silyl) propyl] ethylenediamine ($(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$. Το προκύπτον διάλυμα παρέμεινε σε ανάδευση για 24 ώρες, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός υλικού τύπου gel, το οποίο ανακτήθηκε με φυγοκέντρωση, ακολούθησαν πλύσεις με αιθανόλη και ξήρανση στους 40°C για όλη τη διάρκεια της νύχτας (**Εικόνα 25**) [51].



Εικόνα 22 Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του La-CeAC [51].



Εικόνα 23 Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του CeAC [51].



Εικόνα 24 Τελική μορφή των La/Ce-aminoclay [60].



Εικόνα 25 Τελική μορφή των των Ce-aminoclay [60].

Για την σύνθεση του φορέα CeO_2 ακολουθήθηκε μια διαφορετική μέθοδος, αυτή της συγκαταβύθισης η οποία αποτελεί μια πιο απλή, οικονομική και γρήγορη τεχνική σύνθεσης. Για την σύνθεση του φορέα CeO_2 με την μέθοδο της συγκαταβύθισης, παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα του πρόδρομου νιτρικού άλατος $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ACROS, 99.5%), συγκέντρωσης 0.5 M. Το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, μέχρι να ομοιογενοποιηθεί. Στην συνέχεια- και πάντα υπό συνεχή ανάδευση- ρυθμίζεται η τιμή του pH σε 10 με την προσθήκη διαλύματος αμμωνίας, συγκέντρωσης 1M. Το διάλυμα αναδεύεται για 3h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ενώ ανά τακτά χρονικά διαστήματα ελέγχεται η τιμή του pH να είναι σταθερά στο 10. Μόλις σχηματισθεί ένα «γαλάκτωμα» κιτρινωπού χρώματος (**Εικόνα 26**), διηθείται και το προκύπτον διήθημα τοποθετείται σε ξηραντήρα στους 100°C (overnight) ενώ στην συνέχεια ακολουθεί πύρωσή του, στους 750° για 2h (με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 5°C/min).



Εικόνα 26 Διάλυμα $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, για τη σύνθεση CeO_2 με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης.

3.1.2 Εναπόθεση Μετάλλου

Στη συγκεκριμένη μελέτη, παρασκευάστηκαν μεταλλικοί καταλύτες Ru, οι οποίοι υποστηρίζονται στους προαναφερθέντες φορείς. Η σύνθεσή τους πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Πιο συγκεκριμένα, κατάλληλη ποσότητα του φορέα Ce-AC προστίθεται σε συγκεκριμένο όγκο διαλύματος πρόδρομης ένωσης Ruthenium (III) nitrosyl nitrate solution, ($\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Ru}$, 1.5% w/v/ Ru της εταιρείας Alfa Aesar) ώστε να επιτευχθεί φόρτιση 3% w/w σε Ru. Παράλληλα με την προσθήκη διαλύματος αμμωνίας NH_3 , το pH ρυθμίζεται, ώστε σταδιακά να σταθεροποιηθεί στην τιμή 6. Στην συνέχεια, ο πολτός που έχει δημιουργηθεί, αναδεύεται στους 80°C σε θερμαινόμενη πλάκα και ξηραίνεται περαιτέρω στους 100°C καθ' όλη τη διάρκεια της νύχτας. Τέλος η διαδικασία ολοκληρώνεται με αναγωγή του καταλύτη στους 400°C για 2h, υπό ροή 20% H_2/Ar , 50 cc/min και γρήγορη αναγωγή στους 750°C .

Ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία, παρασκευάστηκαν δυο καταλύτες ρουθηνίου υποστηριζόμενοι σε συνθετικά ανάλογα αμινοαργίλων: **Ru/CeAC** και **Ru/La-CeAC**.

Παρομοίως η εναπόθεση του μετάλλου Ni (10 w.t. %) πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού και προέκυψε ο καταλύτης 10%Ni/CeO₂, προς σύγκριση.

Αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα των πρόδρομων ενώσεων Ni ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck, 99%) συγκέντρωσης 10mg/mL. Στη συνέχεια, κατάλληλος όγκος διαλύματος αναμειγνύεται υπό συνεχή ανάδευση ενώ παράλληλα ρυθμίζεται το pH με προσθήκη διαλύματος αμμωνίας, 1M, ώστε η τιμή του να είναι 6. Υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση, και αύξηση της θερμοκρασίας στους $\sim 70\text{-}150^\circ\text{C}$, προστίθεται κατάλληλη ποσότητα φορέα (CeO₂). Το μίγμα αναδεύεται μέχρι να πάρει την μορφή πάστας και στην συνέχεια ξηραίνεται στους 100°C (overnight). Τελευταίο στάδιο επεξεργασίας του καταλύτη αποτελεί η αναγωγή, αρχικά στους 400°C για 2h, και έπειτα για λίγο ως τους 750°C , υπό ροή 20% H_2/Ar , 50 cc/min

3.2 Χαρακτηρισμός καταλυτών

Για τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των υπό μελέτη υλικών εφαρμόστηκαν οι εξής τεχνικές χαρακτηρισμού: (α) η περίθλαση ακτίνων X (XRD), (β) η φασματοσκοπία υπέρυθρου (Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR) στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης και τέλος (γ) πειράματα ποροσιμετρίας από το τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

3.2.1 Περίθλαση ακτίνων X

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD) αποτελεί μια από τις κυριότερες τεχνικές, καθώς μέσω της αξιοποίησης των ακτίνων X, μπορεί να προσδιορίσει τη φάση ενός κρυσταλλικού υλικού και την διατομική απόσταση [60],[62]. Η περίθλαση ακτίνων X (XRD) βασίζεται στο γεγονός ότι τα μήκη κύματος των ακτίνων X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά, με αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι να δρουν σαν φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες X. Ένα μέρος τους σκεδάζεται από μια σειρά ατόμων στο πρώτο επιφανειακό στρώμα ενώ ένα άλλο μέρος σκεδάζεται από το δεύτερο και συνεχίζεται

η διαδικασία, με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα φαινόμενα συμβολής, όταν οι συνθήκες ικανοποιούν τον νόμο του Bragg [56]:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

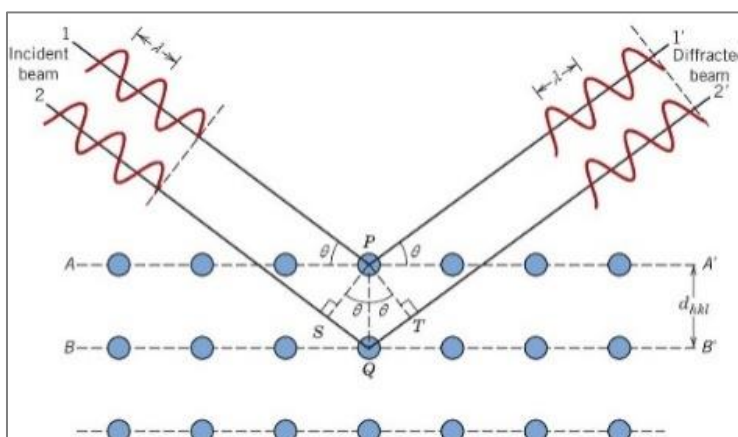
Όπου

n: ακέραιος που παριστάνει στην τάξη της ανάκλασης

λ : το προσπίπτον μήκος κύματος της ακτινοβολίας X

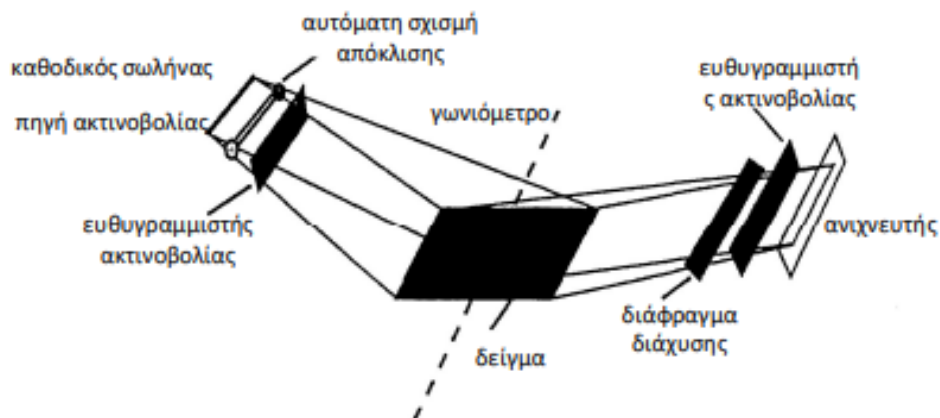
θ : κρυσταλλογραφική διεύθυνση

d: η απόσταση μεταξύ επιπέδων περίθλασης



Εικόνα 27 Πρόσπτωση των ακτίνων -X στον κρύσταλλο [62].

Ο νόμος του Bragg συσχετίζει το μήκος κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τη γωνία περίθλασης και την απόσταση του πλέγματος σε ένα κρυσταλλικό δείγμα, όπως παρουσιάζεται και στην **Εικόνα 27**. Πιο αναλυτικά, οι ακτίνες-X παράγονται από έναν καθοδικό σωλήνα ακτινών, φιλτράρονται για να παράγουν μονοχρωματική ακτινοβολία και στη συνέχεια μια θυρίδα μέσα στο θάλαμο επιτρέπει την πρόσπτωση της ευθυγραμμισμένης ακτινοβολίας στο δείγμα [56], [60], [62]. Το δείγμα κονιορτοποιείται, ομογενοποιείται και τοποθετείται σε δειγματοφορέα. Στη συνέχεια τοποθετείται στο όργανο περιστρέφεται με τη χρήση γωνιομέτρου, ώστε κάθε φορά να σχηματίζεται διαφορετική γωνία πρόσπτωσης (**Εικόνα 28**). Η περιθλώμενη ακτινοβολία περνά από ένα διάφραγμα και μια επιπλέον διάταξη ευθυγράμμισης έτσι ώστε να καταλήξει τελικά στον ανιχνευτή. Τα δεδομένα συλλέγονται μέσω λογισμικού, το οποίο αποτυπώνει το φάσμα του δείγματος, δηλαδή μας δίνει το διάγραμμα που απεικονίζει την ένταση της ακτινοβολίας η οποία περιθλάται συναρτήσει των γωνιών στις οποίες παρατηρείται [56], [51].



Εικόνα 28 Σχηματική απεικόνιση της διάταξης περιθλασίμετρου ακτίνων Χ [56].

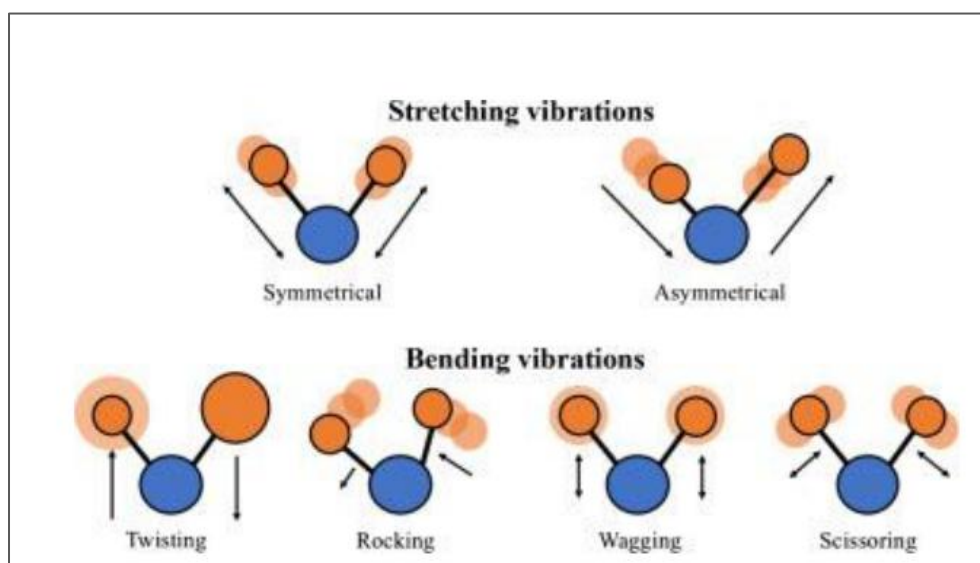
Για τον χαρακτηρισμό των υλικών που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων Χ, χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο D6 Phaser της εταιρείας Bruker (**Εικόνα 29**) του Εργαστηρίου «Φυσικοχημείας και Χημικών διεργασιών» της σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος. Στη συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε σύστημα μονοχρωμάτορα περιθλόμενης δέσμης και ακτινοβολία Cu με $\lambda_{\text{Cu}} = 1.54 \text{ \AA}$. Τα διαγράμματα περίθλασης που προκύπτουν αναφέρονται σε εύρος γωνιών (2θ) από $2^\circ - 80^\circ$, βήμα 0.02° και χρόνο 2 sec ανά βήμα. Τα δείγματα που μελετήθηκαν βρίσκονταν υπό μορφή σκόνης, συνολικής μάζας περί τα 250 mg και τοποθετήθηκαν σε γυάλινο δειγματοφορέα. Η ανάλυση και επεξεργασία των διαγραμμάτων περίθλασης έγινε μέσω της χρήσης λογισμικού EVA V7.2 και των βάσεων δεδομένων Crystallography Open Database (COD) και PDF-2 2004.



Εικόνα 29 Περιθλασίμετρο D6 Phaser της εταιρείας Bruker.

3.2.2 Φασματοσκοπία υπέρυθρου (Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR)

Η Φασματοσκοπία υπέρυθρου FT-IR αποτελεί μια τεχνική η οποία χρησιμοποιήθηκε με στόχο την διερεύνηση της φύσης διαφόρων ειδών που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη. Οι θέσεις των ατόμων δεν είναι απόλυτα καθορισμένες αλλά αλλάζουν συνεχώς λόγω των διαφόρων δονητικών και περιστροφικών κινήσεων που εκτελεί ένα μόριο. Τα άτομα δονούνται με απορρόφηση κβάντων δημιουργώντας έτσι το υπέρυθρο φάσμα. Τα φάσματα απορρόφησης υπέρυθρου αποδίδονται σε μια πληθώρα ενεργειακών μεταβολών. Οι μεταβολές αυτές είναι αποτέλεσμα μεταπτώσεων από μια δονητική και περιστροφική ενεργειακή κατάσταση σε μια άλλη. Οι δονήσεις αυτές, που εμφανίζονται σε ένα φάσμα υπέρυθρου μπορούν να μας δώσουν την ταυτότητα των χημικών στοιχείων, που υπάρχουν στο δείγμα. Οι δονήσεις ενός μορίου χωρίζονται σε δονήσεις τάσης (stretching) και σε δονήσεις κάμψης (bending). Οι δονήσεις τάσης, αφορούν τη μεταβολή της αποστάσεως μεταξύ των ατόμων κατά μήκος του άξονα του δεσμού τους και μπορεί να είναι δύο ειδών, συμμετρική και ασύμμετρη. Στις δονήσεις κάμψης παρατηρείται αλλαγή στη γωνία μεταξύ δύο δεσμών η οποία μπορεί να είναι ψαλιδοειδής (scissoring), λικνιζόμενη (rocking), παλλόμενη (wagging) και συστρεφόμενη (twisting) (**Εικόνα 30**). Στην περίπτωση των συνθετικά ανάλογων αμινοαργίλων, το φάσμα αποδίδει όλες εκείνες τις κορυφές κάμψης και διάταξης τους [51], [57], [60].



Εικόνα 30 Δονήσεις τάσης και κάμψης των μοριακών δομών [60].

Για της ανάγκες της παρούσας διπλωματικής, για τον χαρακτηρισμό των υλικών με την τεχνική φασματοσκοπίας υπέρυθρου, χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο Nicolet, SummitX της εταιρείας ThermoScientific του Εργαστηρίου «Φυσικοχημείας και Χημικών διεργασιών» της σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος (**Εικόνα 31**). Τα τελικά φάσματα τα οποία παρουσιάζονται, μετρήθηκαν στην περιοχή $650\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ με διακριτική ικανότητα 2 cm^{-1} .



Εικόνα 31 Φασματοόμετρο Nicolet, SummitX της εταιρείας ThermoScientific.

3.3 Πειραματική Διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας και σταθερότητας περιλαμβάνει: το σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων αερίων, τον αντιδραστήρα και τη μονάδα καταγραφής και ανάλυσης των αποτελεσμάτων. Αναλυτικότερα:

- Σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων αερίων

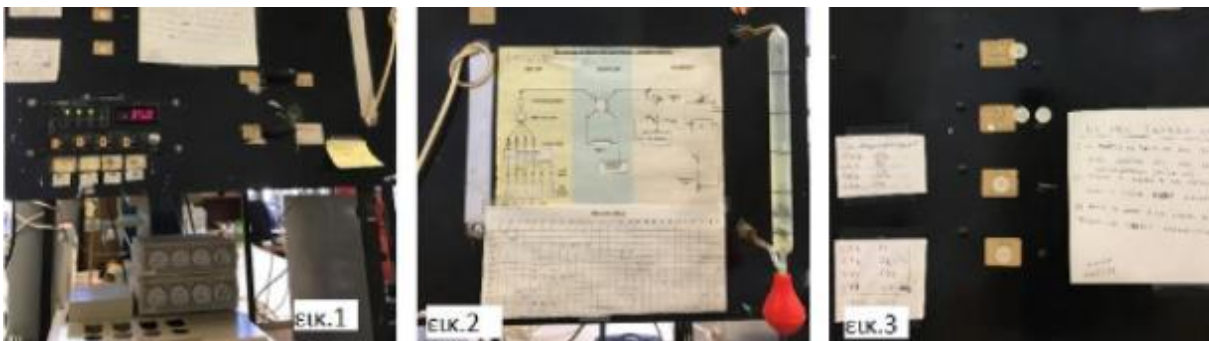
Το σύστημα τροφοδοσίας που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από φιάλες υψηλής πίεσης των αντιδρώντων αερίων, H_2 , CO_2 καθώς και του φέροντος αερίου όπου στην εν λόγω περίπτωση είναι Αργό (Ar) σε πίεση 1 bar. Παράλληλα για την εποπτεία των αερίων τροφοδοσίας η μονάδα φέρει εκτονωτές πίεσης και μανόμετρα. Σε κάθε φιάλη ξεχωριστά αντιστοιχεί μια βαλβίδα καθώς και ρυθμιστές ροής μάζας ούτως ώστε να ρυθμίζεται η παροχή των αερίων στο σύστημα. Ταυτόχρονα οι ενδείξεις των ροόμετρων ρυθμίζονται αναφορικά με την καταλληλότερη σύσταση των αερίων και της επιθυμητής συνολικής παροχής τους. Η σύσταση της τροφοδοσίας στην εν λόγω πειραματική διεργασία διαμορφώθηκε ως εξής: 20% H_2 , 5% CO_2 , 75% Ar ενώ η συνολική ροή του μίγματος είναι $F_T=19$ cc/min ($WGHSV=19,000$ mL/g·h).

- Αντιδραστήρας

Ο αντιδραστήρας αποτελεί την κεντρική μονάδα του συνολικού συστήματος. Στον αντιδραστήρα συνεχούς ροής, ο οποίος είναι ένας κυλινδρικός σωλήνας από χαλαζία με εσωτερική διάμετρο 6 mm, τοποθετείται ο καταλύτης (60 mg). Για τη συγκράτηση του καταλύτη, έχουν τοποθετηθεί δύο φράγματα από υαλοβάμβακα. Παράλληλα ο αντιδραστήρας είναι εγκατεστημένος εντός φούρνου κυλινδρικής διατομής, ο οποίος διαθέτει μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας. Η επιθυμητή θερμοκρασία ρυθμίζεται μέσω ενός θερμοστάτη και εμφανίζεται σε οθόνη στην πρόσοψη της πειραματικής διάταξης.

- Μονάδα καταγραφής και ανάλυσης των αποτελεσμάτων

Η παρούσα μονάδα χρησιμοποιείται για τη διαρκή παρακολούθηση και ανάλυση των αντιδρώντων και των παραγόμενων προϊόντων αερίων που εμπλέκονται στην εκάστοτε αντίδραση, (στην συγκεκριμένη περίπτωση την αντίδραση Sabatier). Το σύστημα ανάλυσης αποτελείται από έναν αέριο χρωματογράφο (Shimatzu GC-14B), ο οποίος χρησιμοποιεί φέρον αέριο Ar και είναι εξοπλισμένος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector, TCD) και χρωματογραφική στήλη Porapak N, PN, όπου εξάγονται τα ποσοστά των συστάσεων. Η χρωματογραφική στήλη PN χρησιμοποιείται για την ανίχνευση και την ποσοτικοποίηση των αντιδρώντων και των προϊόντων κατά την ανάλυση των απαερίων. Η καταγραφή του χρωματογραφήματος γινόταν μετά από “ένεση” για λήψη αερίου μείγματος, ανά 20°-30°C. Τα αποτελέσματα στη συνέχεια αποτυπώνονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή ο οποίος είναι εξοπλισμένος με κατάλληλο λογισμικό (CLASS VP, Version 4.3) και είναι συνδεδεμένος με τον αέριο χρωματογράφο. Επιπλέον η πειραματική διάταξη αποτελείται από το ροόμετρο φυσαλίδας (**Εικόνα 32**) τοποθετημένο στην πρόσοψη της διάταξης μέσω του οποίου υπολογίζεται η συνολική ογκομετρική παροχή των προϊόντων και των αντιδρώντων του συστήματος. Η λειτουργία του ροόμετρου βασίζεται στη δημιουργία φυσαλίδας (με χρήση σαπουνοδιαλύματος) στο κάτω μέρος του σωλήνα ο οποίος ανεβαίνει σταδιακά προς τα πάνω. Κατά αυτόν τον τρόπο υπολογίζεται το χρονικό διάστημα που διανύει η φυσαλίδα μεταξύ των 2 σταθερών σημείων του κυλινδρικού σωλήνα ($V=10\text{mL}$) και υπολογίζεται η ογκομετρική παροχή σε cc/min. Τέλος αξίζει να αναφερθεί η ύπαρξη βαλβίδας 2 θέσεων (through ή bypass reactor) η οποία συνδέεται με το σύστημα τροφοδοσίας και καθορίζει εάν το αέριο μίγμα θα εισέλθει ή όχι στον αντιδραστήρα και έπειτα στον χρωματογράφο.



Εικόνα 32 Πρόσοψη πειραματικής διάταξης



Εικόνα 33 Αντιδραστήρας και σύστημα ανάλυσης αποτελεσμάτων (α) ρυθμιστής θερμοκρασίας (β) αέριος χρωματογράφος (Shimadzu GC-14B) συνδεδεμένος με Η/Υ και (γ) φούρνος με αντιδραστήρα.



Εικόνα 34 Σύστημα τροφοδοσίας: (α) φιάλες αερίων τροφοδοσίας, (β) βαλβίδες και ροόμετρα μάζας συνδεδεμένα με τις φιάλες των αερίων, (γ) βαλβίδες και ροόμετρα μάζας συνδεδεμένα με τον αντιδραστήρα και το χρωματογράφο.

3.4 Πειραματική διαδικασία

3.4.1 Πείραμα Καταλυτικής Ενεργότητας

Στα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας σκοπός είναι η μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς του καταλύτη σε συνάρτηση με την μεταβολή της θερμοκρασίας κατά το χρονικό διάστημα που πραγματοποιείται η αντίδραση. Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία :

Αρχικά, ζυγίζουμε 60 mg από τον καταλύτη που θα μελετηθεί στην κάθε περίπτωση και έπειτα τον τοποθετούμε στον αντιδραστήρα στερεάς κλίνης από χαλαζία διαμέτρου 6 mm, όπου και τον σταθεροποιούμε με τη βοήθεια φραγμάτων υαλοβάμβακα. Βάζουμε σε λειτουργία τον χρωματογράφο ο οποίος είναι συνδεδεμένος με τον Η/Υ και αυξάνουμε σταδιακά την θερμοκρασία της στήλης από τους 30 °C στους 160 °C για 1 ώρα, προκειμένου να απομακρυνθούν ενδεχόμενα υπολείμματα υδρατμών ενώ με το πέρας της μίας ώρας η θερμοκρασία επανέρχεται στην αρχική της τιμή. Στη συνέχεια, ακολουθεί το άνοιγμα των φιαλών των αντιδρώντων αερίων της αντίδρασης Sabatier, τα οποία διοχετεύονται στον αντιδραστήρα με

σύνθεση 20% H₂, 5% CO₂, 75% Ar, δηλαδή αναλογία H₂/CO₂=4, πίεση 1bar και συνολική ροή 19 cc/min, WGHSV=19.000 mL/g·h. Πριν ξεκινήσει η πειραματική διαδικασία, πραγματοποιείται μία μέτρηση by-pass, η οποία ελέγχει την σύσταση του αντιδρώντος μείγματος, χωρίς αυτό να διέρχεται από τον αντιδραστήρα και να πραγματοποιείται η αντίδραση. Παράλληλα με την προετοιμασία του αέριου χρωματογράφου, πραγματοποιείται ένα επιπλέον στάδιο, η διαδικασία προετοιμασίας του καταλύτη (pre-treatment). Πριν την έναρξη της αντίδρασης, κάθε καταλύτης υποβάλλεται σε *in situ* προ-επεξεργασία στους 400 °C, σε ροή 50 cc/min με αναλογία 20% H₂/Ar για 1 ώρα, και στην συνέχεια υπό ροή του αντιδρώντος μείγματος (20% H₂, 5% CO₂, 75% Ar) για ακόμα 1 ώρα, με την θερμοκρασία να παραμένει σταθερή στους 400°C. Εφόσον έχουν πραγματοποιηθεί όλα τα παραπάνω βήματα, και η θερμοκρασία του αντιδραστήρα έχει προσεγγίσει τους 100°C, ξεκινάει η διαδικασία του πειράματος. Τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας πραγματοποιούνται σε θερμοκρασιακό εύρος 100-600°C. Η θερμοκρασία ρυθμίζεται χειροκίνητα μέσω θερμορυθμιστή, έως ότου φτάσει βαθμιαία τους 600°C. Οι λήψεις χρωματογραφήματος εκτελούνται συνήθως ανά 30°C, όπου και λαμβάνονται τα σχετικά αποτελέσματα συγκεντρώσεων των αντιδρώντων CO₂, H₂ και των αντιδρώντων CO, CH₄ από τα απαέρια του αντιδραστήρα.

3.4.2 Πείραμα Καταλυτικής Σταθερότητας

Στόχος των πειραμάτων καταλυτικής σταθερότητας (πειράματα stability) είναι η μελέτη της συμπεριφοράς του καταλύτη σε συνθήκες παρατεταμένης λειτουργίας σε σταθερή θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα για τα πειράματα σταθερότητας ακολουθήσαμε την ίδια πειραματική διαδικασία με τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας. Ωστόσο, η αντίδραση πραγματοποιείται σε σταθερή θερμοκρασία, στους 380°C, και ολοκληρώνεται μετά από 12 ώρες. Η λήψη χρωματογραφήματος στα πειράματα σταθερότητας πραγματοποιείται ανά μια ώρα. Γενικότερα, η θερμοκρασία που επιλέγεται δεν είναι πάντοτε η ίδια καθώς βασίζεται στην απόδοση του καταλύτη κατά τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας που έχουν προηγηθεί, επομένως επιλέγεται η εκάστοτε θερμοκρασία στην οποία εμφανίζονται τα μεγαλύτερα ποσοστά παραγωγής CH₄. Η θερμοκρασία που επιλέχθηκε ήταν αυτή των 380°C, διότι σε αυτήν παρατηρήθηκε σημαντική απόδοση στην παραγωγή CH₄.

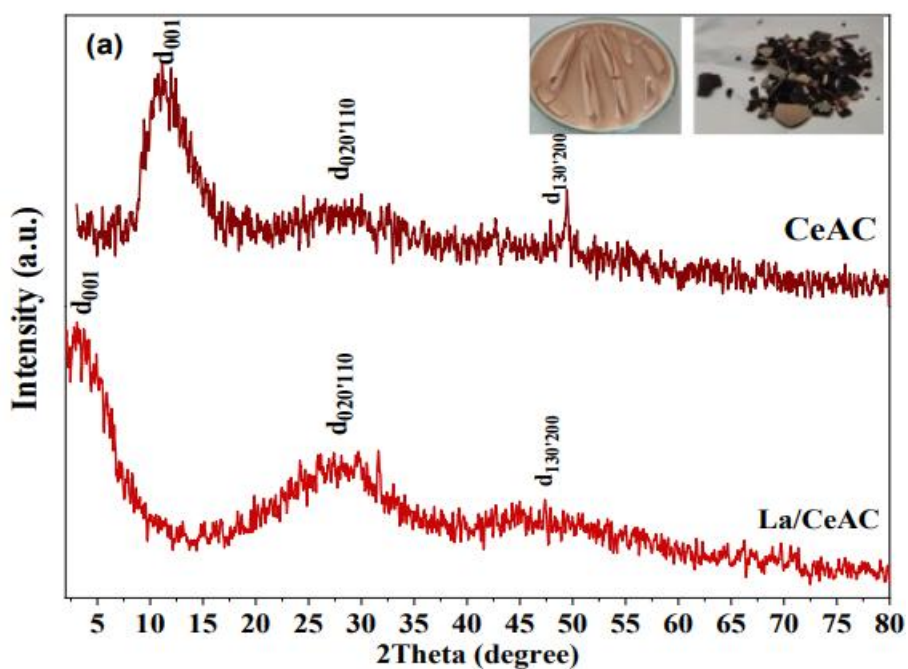
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ | ΣΥΖΗΤΗΣΗ

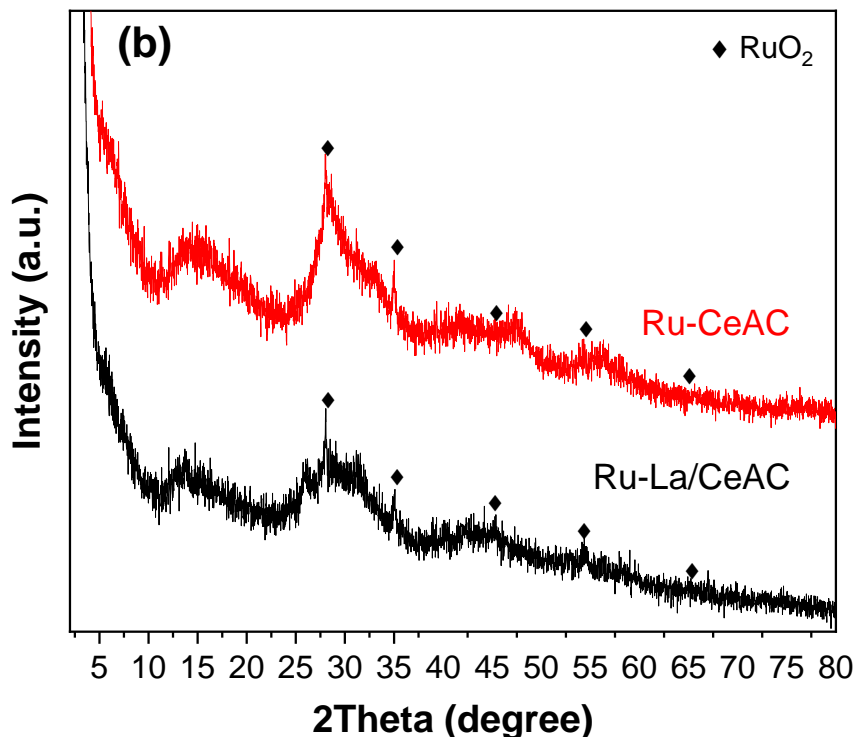
Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα σχετικά με τον χαρακτηρισμό των καταλυτών καθώς και τα αποτελέσματα των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας και σταθερότητας που διεξήχθησαν στα πλαίσια μελέτης καταλυτών ρουθινίου υποστηριγμένων σε φορείς αμινοαργίλων (La-CeAC, CeAC).

4.1 Αποτελέσματα τεχνικών χαρακτηρισμού καταλυτών

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν πειράματα χαρακτηρισμού των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική. Από πειράματα ποροσιμετρίας, που πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Επιστήμης & Μηχανικής Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, υπολογίστηκε η ειδική επιφάνεια των SACA, με τιμές στα 28 m²/g για τον φορέα La Ce-AC και στα 33 m²/g για τον φορέα Ce-AC.

Επιπλέον, από μετρήσεις περίθλασης ακτίνων Χ, προκύπτουν τα ακόλουθα περιθλασιγράμματα (Διάγραμμα 1).



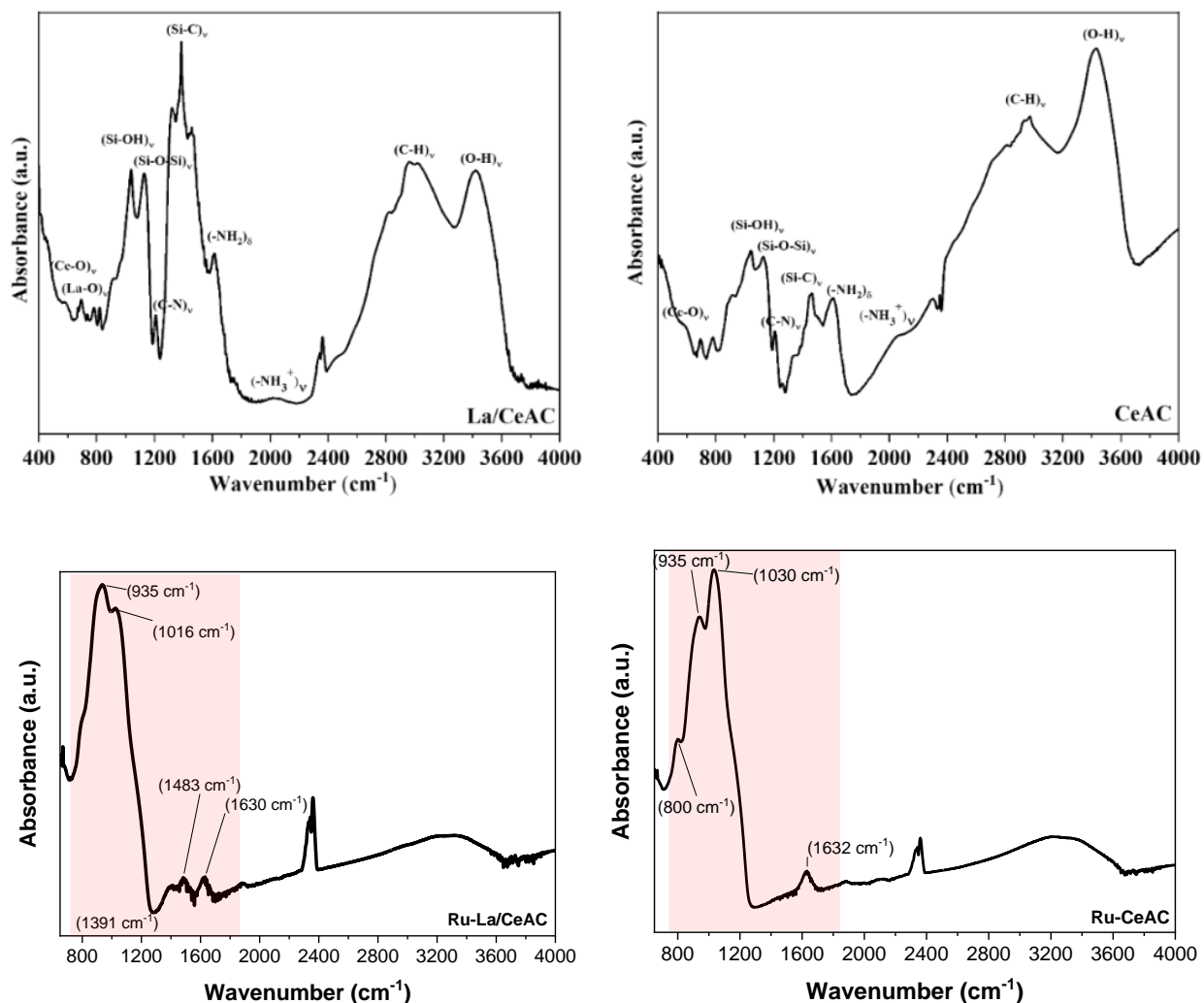


Διάγραμμα 1 Περιθλασιγράμματα των (a) SACA με Ce και Ce/La και (b) των ομόλογων καταλυτών Ru.

Με βάση τα περιθλασιγράμματα των SACA (**Διάγραμμα 1(a)**) με Ce και La/Ce αποκαλύπτεται πως εμφανίζεται μια ισχυρή κορυφή και για τους δύο φορείς σε χαμηλές γωνίες, $<12^\circ$, που αποδίδεται στην ανάκλαση 001. Πιο συγκεκριμένα για το δείγμα LaCeAC, το διάγραμμα αποκαλύπτει μια έντονη κορυφή σε χαμηλή γωνία ($2\theta \approx 3,1^\circ$), ενώ για το δείγμα CeAC η κορυφή αντιστοιχεί σε μεγαλύτερη γωνία ($2\theta \approx 11^\circ$). Παράλληλα, από τις πληροφορίες που εξάγουμε μέσω του διαγράμματος, η βασική απόσταση και των δύο αργίλων υπολογίζεται ως $d_{001} = 27 \text{ \AA}$ για το δείγμα La/CeAC και $d_{001} = 8 \text{ \AA}$ για το CeAC, γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία δυο διαδοχικών στρωμάτων με διάταξη διπλής στοιβάδας της προπυλαμίνης. Επιπρόσθετα, οι διευρυμένες, εντός επιπέδου, κορυφές περιθλασης σε μεγαλύτερες γωνίες $d_{020'110} = 3 \text{ \AA}$ και $d_{130'200} = 2 \text{ \AA}$, που προκύπτουν από τα δυο περιθλασιγράμματα επιβεβαιώνουν την άμορφη δομή των συνθετικών ανάλογων αμινοαργίλων. Γενικότερα, η ευρύτερη απουσία, σε μεγαλύτερες γωνίες, διακριτών κορυφών στα περιθλασιγράμματα των SACA, δείχνει ότι δεν υπάρχει σχηματισμός μεταλλικών οξειδίων, γεγονός που επιβεβαιώνει την επιτυχή σύνθεση του υλικού [60]. Επιπλέον, στα περιθλασιγράμματα των ομόλογων καταλυτών Ru (**Διάγραμμα 1 (b)**), ανιχνεύονται κορυφές στις 2θ , 28° , 35.1° , 45.1° , 54.3° και 65.5° , οι οποίες αποδίδονται σε RuO_2 .

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με την τεχνική FTIR, και τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο **Διάγραμμα 2**. Από τα φάσματα FTIR, απεικονίζονται αρχικά, οι κορυφές δονήσεων τάσης και κάμψης των SACA, επιβεβαιώνοντας με αυτό τον τρόπο την επιτυχημένη διαδικασία σχηματισμού των συνθετικών ανάλογων αμινοαργίλων. Πιο αναλυτικά και στα δύο

φάσματα, σημειώνονται κορυφές στα 3415 cm^{-1} , 2960 cm^{-1} , 2030 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} , 1207 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} και 1030 cm^{-1} που αντιστοιχούν σε δονήσεις έκτασης των δεσμών O-H, C-H, -NH_3^+ , Si-C, C-N, Si-O-Si και Si-OH αντίστοιχα, ενώ παράλληλα σημειώθηκε και μια κορυφή απορρόφησης στα 1067 cm^{-1} η οποία οφείλεται στην ύπαρξη δονήσεων κάμψης του δεσμού -NH_2 . Επιπλέον στο φάσμα του δείγματος CeAC αντιστοιχεί ακόμα μια κορυφή στα 576 cm^{-1} και οφείλεται σε δονήσεις τάσης του δεσμού Ce-O αλλά και στο δείγμα La/CeAC, οι κορυφές που εντοπίζονται στα 583 cm^{-1} και 686 cm^{-1} αντιστοιχούν σε δονήσεις τάσης του Ce-O και La-O [60]. Από τα φάσματα FTIR των καταλυτών Ru-CeAC και Ru-La/CeAC, παρατηρείται αισθητή μείωση (ή ακόμα και απουσία) των κορυφών κυρίως στο εύρος $800\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ και $2800\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$. Η παρατήρηση αυτή οφείλεται στην απομάκρυνση των οργανικών των πρόδρομων ουσιών των SACA, λόγω της επεξεργασίας που υφίσταται το υλικό κατά την εναπόθεση του μετάλλου.



Διάγραμμα 2 Φάσματα FTIR για τα SACA CeAC και La-CeAC και των ομόλογων καταλυτών Ru.

4.2 Αποτελέσματα πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα καταλυτικής ενεργότητας με σκοπό να μελετηθεί η απόδοση των παραπάνω υλικών στην αντίδραση Sabatier συναρτήσει της θερμοκρασίας. Αναφορικά με τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας, κατασκευάστηκαν τα σχετικά διαγράμματα για τους δύο καταλύτες SACA Ru/CeAC και Ru/La-CeAC με φόρτιση 3% w.t Ru και ροή WGHSV=19.000 mL/g·h στα οποία αποτυπώνονται οι παρακάτω πέντε παράμετροι συναρτήσει της θερμοκρασίας του πειράματος .

1. Μετατροπή Διοξειδίου του Άνθρακα (X_{CO_2})

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

2. Παραγωγικότητα Μεθανίου (Y_{CH_4})

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

3. Παραγωγικότητα Μονοξειδίου του Άνθρακα (Y_{CO})

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

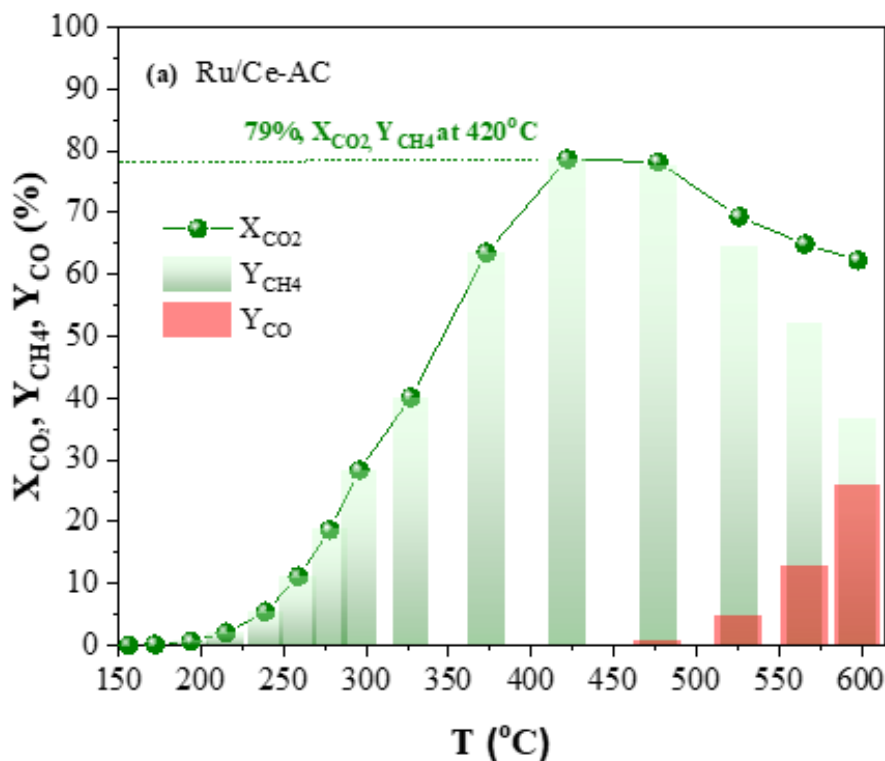
4. Εκλεκτικότητα ως προς Μεθάνιο (S_{CH_4})

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

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

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

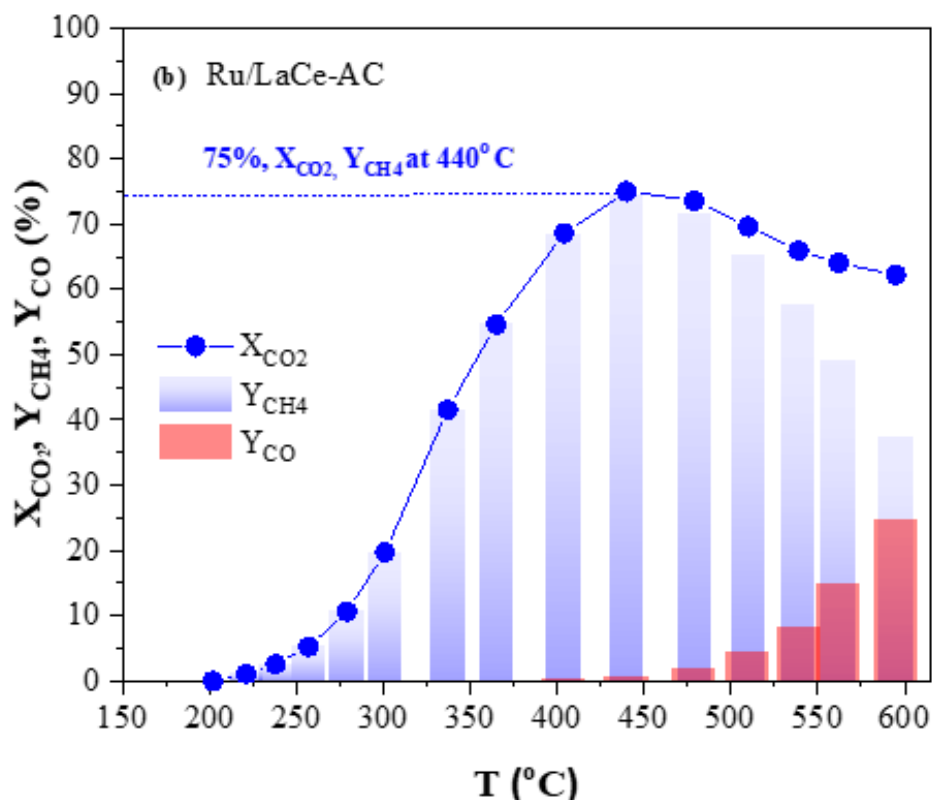
Αρχικά μελετήθηκε η καταλυτική ενεργότητα του καταλύτη Ru/CeAC και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο **Διάγραμμα 3**.



Διάγραμμα 3 Διάγραμμα μετατροπής CO_2 (X_{CO_2} , %), παραγωγικότητας σε CH_4 (Y_{CH_4} , %) και CO (Y_{CO} , %) για τον καταλύτη 3%Ru/Ce-AC σε συνάρτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης. **Πειραματικές συνθήκες:** 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°C - 600°C, m_{cat} = 60mg, F_T = 19 cc/min (δηλ., WGHSV = 19,000 mL/g·h).

Το **Διάγραμμα 3** απεικονίζει συγκεντρωτικά την μετατροπή του CO_2 (X_{CO_2} , %) καθώς και την παραγωγικότητα σε CH_4 (Y_{CH_4} , %) και του CO (Y_{CO} , %) σε θερμοκρασιακό εύρος 100°C - 600°C, όπου πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας για την αντίδραση Sabatier. Σύμφωνα με το **Διάγραμμα 3**, ο καταλύτης 3% Ru/Ce-AC είναι ιδιαίτερα αποδοτικός καθώς παρατηρούνται υψηλά ποσοστά μετατροπής CO_2 και παραγωγικότητας σε CH_4 (σε ποσοστά που κυμαίνονται ~80%) στους 420°C. Πιο συγκεκριμένα, η παραγωγή του CH_4 ξεκινάει από τους 220°C και μεγιστοποιείται στους 420°C, ενώ η παραγωγή του CO αρχίζει να ενεργοποιείται σε υψηλότερη θερμοκρασία, περίπου στους 475°C. Καθώς η αντίδραση Sabatier, είναι θερμοδυναμική ευνοούμενη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, θεωρούμε ότι ο καταλύτης Ru/CeAC υποδεικνύει καλή καταλυτική συμπεριφορά και αποτελεί έναν πολλά υποσχόμενο καταλύτη για την υπό μελέτη αντίδραση.

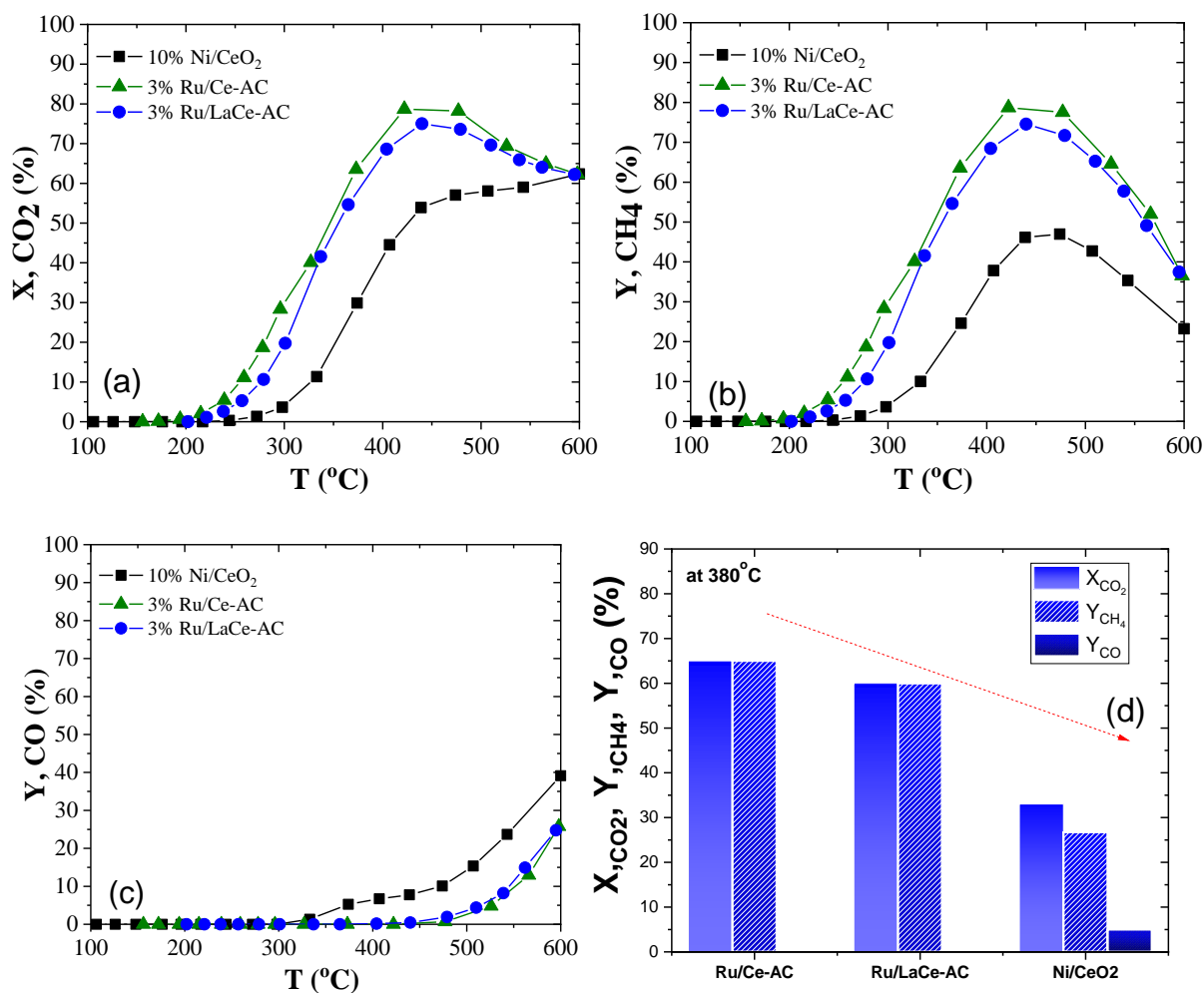
Στη συνέχεια μελετήθηκε ως προς την καταλυτική ενεργότητά του ο καταλύτης Ru/LaCeAC και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο **Διάγραμμα 4**.



Διάγραμμα 4 Διάγραμμα μετατροπής CO_2 (X_{CO_2} , %) , παραγωγικότητας σε CH_4 (Y_{CH_4} , %) και CO (Y_{CO} , %) για τον καταλύτη 3%Ru/LaCe-AC σε συνάρτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης. **Πειραματικές συνθήκες:** 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°C - 600°C, m_{cat} = 60mg, F_T = 19 cc/min (δηλ., WGHSV = 19,000 mL/g·h).

Όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 4**, ο καταλύτης Ru/LaCe-AC, εμφανίζει αρκετά υψηλά ποσοστά μετατροπής CO_2 και παραγωγικότητας σε CH_4 (σε ποσοστά που κυμαίνονται ~75%) στους 420° C. Πιο συγκεκριμένα, η παραγωγή του CH_4 ξεκινάει από τους 220°C και μεγιστοποιείται στους 440°C, ωστόσο η παραγωγή του CO αρχίζει να ενεργοποιείται περίπου στους 400°C. Αν και ο καταλύτης Ru/LaCe-AC παρουσίασε σημαντικά ποσοστά παραγωγής CO_2 και παραγωγικότητας σε CH_4 , εντούτοις εμφανίζεται ελαφρά χειρότερος από τον καταλύτη Ru/Ce-AC. Από τα παραπάνω, διαπιστώνεται ότι η υποκατάσταση του Ce από La δεν βελτιώνει την απόδοση του καταλύτη, αλλά την χειροτερεύει ελαφρώς.

Στην συνέχεια οι παραπάνω καταλύτες συγκρίνονται με έναν τυπικό καταλύτη που χρησιμοποιείται στην αντίδραση Sabatier, τον Ni/CeO₂ με φόρτιση σε Ni, 10%. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στα **Διαγράμματα 5** και **6**.



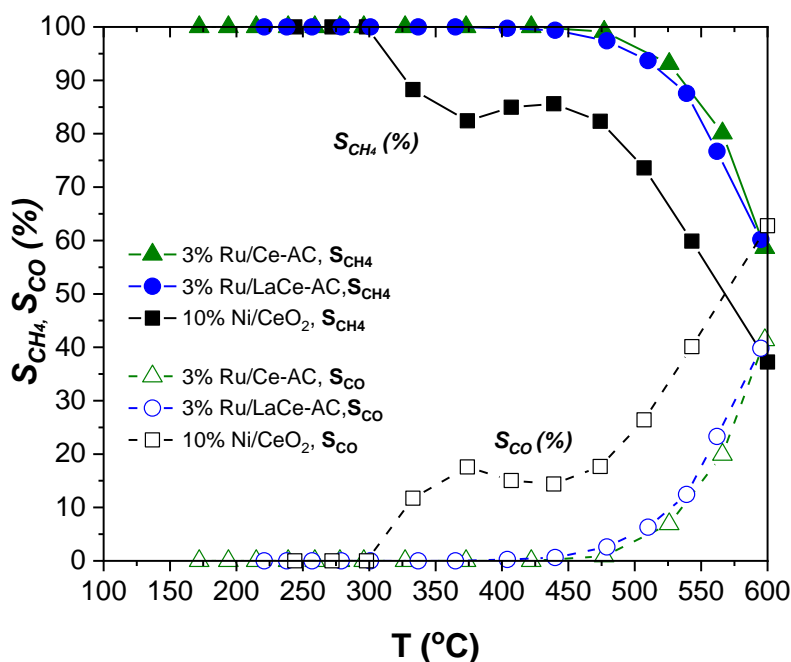
Διάγραμμα 5 Διάγραμμα (a) μετατροπής CO₂ (X_{CO_2} ,%) και (b) & (c) παραγωγικότητας σε CH₄ (Y_{CH_4} , %) και CO (Y_{CO} %) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και (d) συγκριτικό X_{CO_2} και Y_{CH_4} στους 420° C. Πειραματικές συνθήκες: 20% H₂, 5% CO₂ σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100 °C - 600°C, m_{cat} = 60mg, F_T = 19 cc/min (δηλ., WGHSV = 19,000 mL/g·h).

Από το **Διάγραμμα 5 (a)** παρατηρείται ότι η μετατροπή του CO₂ είναι μεγαλύτερη για τον καταλύτη Ru/Ce-AC, σε σχέση με τον καταλύτη Ru/LaCe-AC, ενώ και οι δύο εμφανίζουν σημαντικά μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με τον καταλύτη Ni/CeO₂. Ομοίως και στο **Διάγραμμα 5 (b)** παρατηρούνται υψηλές τιμές παραγωγικότητας σε CH₄ για τους καταλύτες Ru. Πιο συγκεκριμένα, οι καταλύτες Ru/Ce-AC και Ru/LaCe-AC εμφανίζουν ποσοστά παραγωγικότητας σε CH₄ της τάξης του 79% και 75% αντίστοιχα, με την μέγιστη απόδοση να εμφανίζεται κοντά στους 420 °C. Αντίθετα, ο καταλύτης 10%Ni/CeO₂ εμφανίζει μέγιστο ποσοστό μετατροπής 45% στην υψηλή θερμοκρασία των 470 °C. Αξίζει να σημειωθεί πως για τους καταλύτες Ru που μελετήθηκαν, η παραγωγή του CH₄ ξεκινά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (~220° C) ενώ ο καταλύτης 10%Ni/CeO₂ εμφανίζει παραγωγή CH₄ σε σχετικά υψηλότερες τιμές θερμοκρασίας

(~300° C). Επιπλέον, από το **Διάγραμμα 5 (c)** παρατηρείται ότι και οι δύο καταλύτες Ru σε φορείς SACA, παρουσιάζουν μικρές διαφοροποιήσεις ως προς την παραγωγικότητα σε CO. Όπως φαίνεται η παραγωγή του CO ξεκινάει σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες, > 400° C. Αντιθέτως, στον καταλύτη Ni/CeO₂, φαίνεται η παραγωγή του CO να ενεργοποιείται σε μικρότερες θερμοκρασίες >320° C ενώ συγκριτικά με τους άλλους καταλύτες παρουσιάζει την μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε CO ($Y_{CO,max} \sim 40\%$), για το θερμοκρασιακό εύρος των 350° – 600° C, αποτέλεσμα που υποδηλώνει ότι πιθανών ο καταλύτης Ni/CeO₂ ευνοεί την αντίδραση Reverse Water Gas Shift (RWGS), δηλ. την αντίδραση του CO₂ με H₂ προς παραγωγή CO.

Ακολουθως, στο **Διάγραμμα 5 (d)** γίνεται σύγκριση των τριών καταλυτών σε μία κοινή θερμοκρασία, στους 380°C. Σύμφωνα με το **Διάγραμμα 5 (d)** παρατηρείται η ανωτερότητα των καταλυτών Ru. Επιπλέον, το γεγονός ότι δεν παρατηρείται η παραγωγή CO, τους καθιστά πολλά υποσχόμενα υλικά για την αντίδραση Sabatier, σε μεσαίες προς χαμηλές τιμές θερμοκρασίας.

Στην συνέχεια απεικονίστηκε η εκλεκτικότητα των υπό μελέτη καταλυτών σε CH₄ και CO, (**Διάγραμμα 6**). Για λόγους σύγκρισης στο γράφημα συμπεριλαμβάνεται και ο καταλύτης Ni/CeO₂.



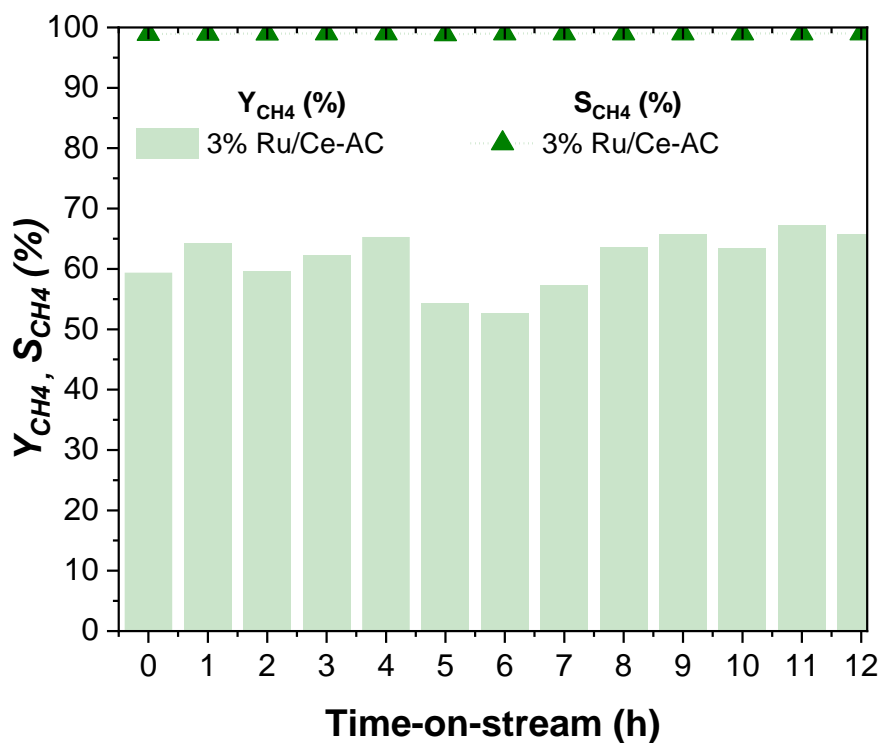
Διάγραμμα 6 Διάγραμμα εκλεκτικότητας σε CH₄ (S_{CH4}, %) και CO (S_{CO}, %) ως προς τη θερμοκρασία. **Πειραματικές συνθήκες:** 20% H₂, 5% CO₂ σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100 °C - 600 °C, m_{cat}=60mg, F_T=19 cc/min (δηλ., WGHSV = 19,000 mL/g·h)

Όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 6**, οι καταλύτες Ru εναποθετημένοι σε φορείς SACA, παρουσιάζουν εξαιρετική εκλεκτικότητα σε CH₄, δηλ. 100% έως τους 400° C, η οποία αρχίζει και μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία και ενεργοποιείται η παραγωγή του CO. Για τον καταλύτη Ni/CeO₂, για θερμοκρασίες >320°C παρατηρείται συνεχής αύξηση της εκλεκτικότητας σε CO, γεγονός που υποδηλώνει ότι ο καταλύτης Ni/CeO₂ ενδεχομένως να ευνοεί την αντίδραση RWGS, όπως προαναφέρθηκε και παραπάνω.

4.3 Αποτελέσματα Πειραμάτων Καταλυτικής Σταθερότητας

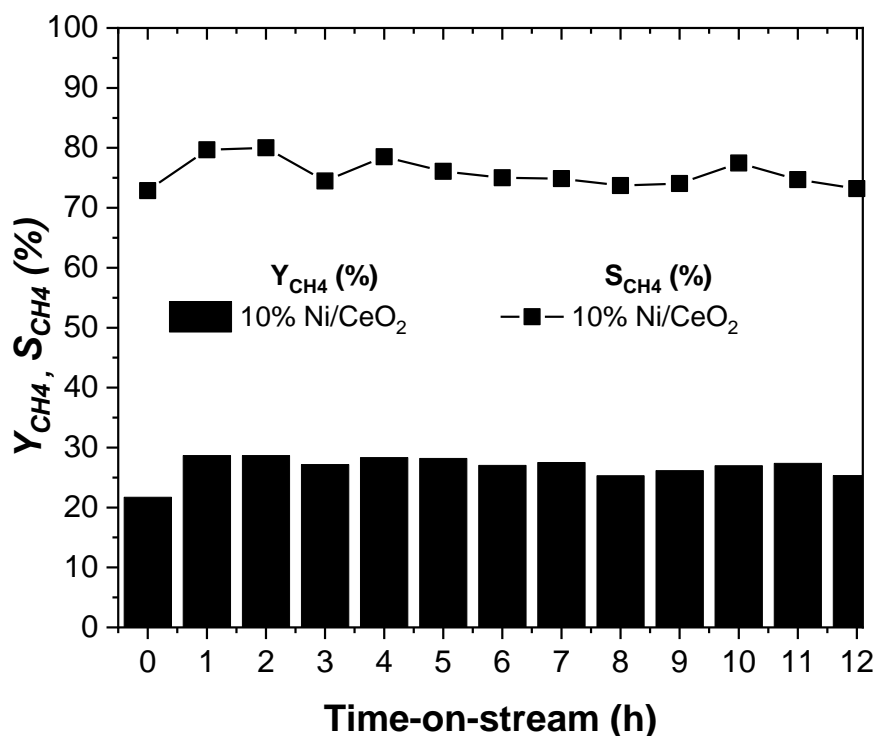
Ακολούθως, για τα πειράματα καταλυτικής σταθερότητας (stability), κατασκευάστηκαν τα αντίστοιχα διαγράμματα, μετατροπής διοξειδίου του άνθρακα (X_{CO_2}), παραγωγικότητας σε CH_4 (Y_{CH_4}) και εκλεκτικότητας ως προς μεθάνιο (S_{CH_4}) συναρτήσει του χρόνου, σε σταθερή θερμοκρασία στους $380^\circ C$ αλλά και σε σταθερή ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα, $WGHSV = 19,000 \text{ mL/g}\cdot\text{h}$.

Ακολουθώντας την παραπάνω μεθοδολογία, μελετήθηκε η καταλυτική σταθερότητα του καταλύτη Ru/Ce-AC και του Ni/CeO₂ και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα **Διαγράμματα 7, 8 και 9**.



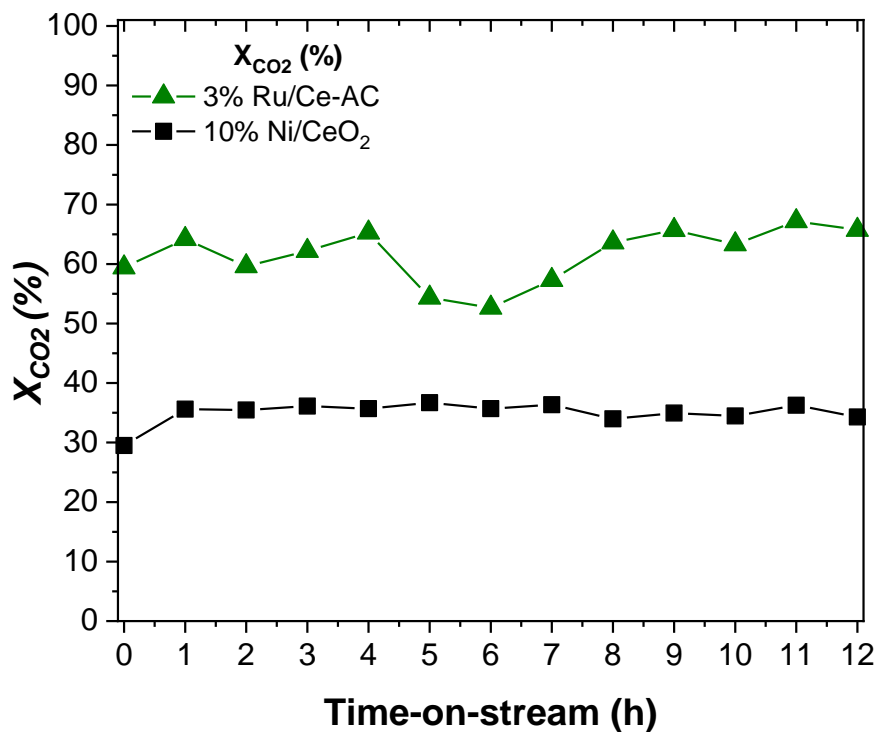
Διάγραμμα 7 Διάγραμμα παραγωγικότητας σε CH_4 , Y_{CH_4} , και εκλεκτικότητας σε CH_4 , S_{CH_4} σε συνάρτηση με τον χρόνο αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία $380^\circ C$ για 12h για τον καταλύτη Ru/Ce-AC. **Πειραματικές συνθήκες:** 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 υπό σταθερή θερμοκρασία $380^\circ C$ για 12h, $m_{cat} = 60\text{mg}$, $F_T = 19 \text{ cc/min}$ (δηλ., $WGHSV = 19,000 \text{ mL/g}\cdot\text{h}$).

Όπως φαίνεται στα **Διαγράμματα 7 και 9**, ο καταλύτης Ru/Ce-AC, παρουσιάζεται ικανοποιητικά σταθερός, με ποσοστά μετατροπής σε CO_2 και παραγωγικότητας σε CH_4 ~65%, ενώ η εκλεκτικότητά του σε CH_4 παραμένει σταθερά στο 100%, καθ' όλη τη διάρκεια του 12ωρου πειράματος στους $380^\circ C$. Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι ο καταλύτης Ru/Ce-AC πέραν της καλής καταλυτικής δραστηριότητας, διατηρεί σε γενικές γραμμές την σταθερότητα του και την εκλεκτικότητα του σε CH_4 μετά από 12 ώρες συνεχούς λειτουργίας.



Διάγραμμα 8 Διάγραμμα παραγωγικότητας σε CH_4 , Y_{CH_4} , και εκλεκτικότητας σε CH_4 , S_{CH_4} σε συνάρτηση με τον χρόνο αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία 380°C για 12h για τον καταλύτη 10% Ni/CeO₂. **Πειραματικές συνθήκες:** 20% H₂, 5% CO₂ σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 υπό σταθερή θερμοκρασία 380°C για 12h, m_{cat} = 60mg, F_T = 19 cc/min (δηλ., WGHSV = 19,000 mL/g·h·h).

Ομοίως, και ο καταλύτης Ni/CeO₂, όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 8**, παρουσιάζει εξαιρετική σταθερότητα μετά από 12 ώρες συνεχούς λειτουργίας στους 380 °C. Ωστόσο, το ποσοστό μετατροπής σε CO₂ (X_{CO_2}) κυμαίνεται περίπου στο ~35% (**Διάγραμμα 10**), με το ποσοστό εκλεκτικότητας σε CH₄ (S_{CH_4}) να κυμαίνεται αρκετά χαμηλότερα συγκριτικά με τον καταλύτη Ru/Ce-AC, περίπου ~75%.



Διάγραμμα 9 Διάγραμμα μετατροπής CO_2 , X_{CO_2} , σε συνάρτηση με τον χρόνο αντίδρασης, σε σταθερή θερμοκρασία $380^\circ C$, για 12h. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 υπό σταθερή θερμοκρασία $380^\circ C$ για 12h, $m_{cat} = 60mg$, $F_T = 19$ cc/min (δηλ., $WGHSV = 19,000$ mL/g·h).

Από τα παραπάνω πειράματα σταθερότητας προκύπτει ότι ο καταλύτης Ru/Ce-AC, πέραν της καλής καταλυτικής ενεργότητας παρουσιάζεται αρκετά σταθερός μετά από παρατεταμένη λειτουργία στην αντίδραση Sabatier, διατηρώντας σταθερά τόσο τα ποσοστά μετατροπής του CO_2 όσο και τα υψηλά ποσοστά εκλεκτικότητας σε CH_4 .

5. Συμπεράσματα

Η παρούσα διπλωματική επικεντρώθηκε στην μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας και σταθερότητας καταλυτών Ru υποστηριγμένων σε φορείς αμινοαργίλων LaCe-AC και Ce-AC για την αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂.

Αρχικά από τα πειράματα χαρακτηρισμού των καταλυτών εξετάστηκαν τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των καταλυτών ενώ πραγματοποιήθηκε μια αναλυτική περιγραφή της δομής και των ιδιοτήτων των υλικών που συντέθηκαν, μέσω διαφόρων τεχνικών (XRD, FTIR).

Οι καταλύτες Ru/La-CeAC και Ru/CeAC για τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας εμφάνισαν πολύ καλή απόδοση στην αντίδραση Sabatier. Συγκεκριμένα:

- Οι καταλύτες Ru/LaCe-AC και Ru/Ce-AC καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων σε σταθερές συνθήκες τροφοδοσίας 20% H₂, 5% CO₂ 75% Ar και παροχή F_T = 19 cc/min (δηλ., WGHSV = 19,000 mL/g·h) παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά μετατροπής CO₂, με τον καταλύτη Ru/Ce-AC να δίνει συγκριτικά μεγαλύτερη τιμή στους 420 °C.
- Η παραγωγικότητα σε CH₄, για τον καταλύτη Ru/Ce-AC παρατηρείται σε υψηλά ποσοστά της τάξης του ~80%, σε θερμοκρασία 420°C, μια θερμοκρασία σχετικά χαμηλή για την αντίδραση Sabatier. Ομοίως ο καταλύτης Ru/LaCe-AC εμφανίζει παραπλήσια ποσοστά παραγωγικότητας σε CH₄, με ποσοστό ~75% στους 450° C.
- Η διατήρηση της εκλεκτικότητας και για τους δυο καταλύτες Ru/LaCe-AC και Ru/Ce-AC στο 100% παρατηρείται μέχρι την θερμοκρασία των 400 °C.
- Οι καταλύτες Ru/LaCe-AC και Ru/Ce-AC υπερτερούν της απόδοσης του καταλύτη 10%Ni/CeO₂ όσον αφορά την μετατροπή του CO₂, την παραγωγικότητα και εκλεκτικότητα σε CH₄.
- Η μερική υποκατάσταση της Ce από La δεν φαίνεται να ενισχύει την απόδοση των καταλυτών.
- Στα πειράματα καταλυτικής σταθερότητας, στους 380°C, ο καταλύτης Ru/Ce-AC παρουσιάζεται αρκετά σταθερός καθώς εμφανίζει υψηλές τιμές μετατροπής CO₂, οι οποίες κυμαίνονται στο 60% ενώ αντίθετα ο καταλύτης Ni/CeO₂ περιορίζεται στο 30%. Παράλληλα και η παραγωγικότητα σε CH₄ παρουσιάζει την ίδια τάση, αφού για τον καταλύτη Ru/Ce-AC εμφανώς υψηλότερες τιμές της τάξης του 60-65% συγκριτικά με τον καταλύτη Ni/CeO₂ ο οποίος παρουσιάζει εμφανώς χαμηλότερα ποσοστά που αγγίζουν το 24-30%. Ομοίως εξαιρετικά σταθερή φαίνεται και η εκλεκτικότητα ως προς το CH₄ του Ru/Ce-AC, με ποσοστό 100% έναντι του Ni/CeO₂ που κυμαίνεται μεταξύ 75-80%.

Η ερευνητική δραστηριότητα γύρω από τον τομέα της κατάλυσης σίγουρα δεν σταματά εδώ. Η εύρεση νέων διεργασιών αξιοποίησης και μετατροπής της ενέργειας κερδίζει συνεχώς έδαφος, με την αντίδραση μεθανοποίησης να αποτελεί μια από τις πιο αναπτυσσόμενες τεχνολογίες, η οποία σε συνδυασμό με την ανάπτυξη καινοτόμων καταλυτικών υλικών θα αποκτήσει μεγαλύτερη αποδοτικότητα.

Προτάσεις για μελλοντική έρευνα προσανατολίζεται σε :

- Σε ολοκλήρωση του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού των υπό μελέτη υλικών, όπως SEM και TEM που παρέχουν πολύτιμες πληροφορίες για την κατανομή, τη μορφολογία και τη δομή τους. Η τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (TPR) θα μπορούσε να δώσει επιπρόσθετες πληροφορίες για την αναγωγιμότητα του υλικού και τον

προσδιορισμό του Oxygen Storage Capacity (OSC). Επίσης, η τεχνική της εκλεκτικής χημειορόφησης, μπορεί να δώσει στοιχεία για την ειδική επιφάνεια του καταλύτη, που σχετίζεται άμεσα με την διασπορά του μετάλλου στους φορείς SACA .

- Τροποποίηση της σύστασης του φορέα, με μερική υποκατάσταση του Ce με άλλα μέταλλα αντί του La, π.χ με προσθήκη Zr. Ουσιαστικά, η τροποποίηση του φορέα ενδεχομένως να βελτιώσει την αλληλεπίδραση φορέα-μετάλλου, επιτυγχάνοντας καλύτερη καταλυτική δραστικότητα και σταθερότητα του καταλύτη στην αντίδραση Sabatier.
- Η μελλοντική έρευνα μπορεί να εστιάσει επίσης στην αλλαγή του ευγενούς μετάλλου που χρησιμοποιήθηκε στο παρόν καταλυτικό σύστημα με ένα εξίσου δραστικό μέταλλο για την αντίδραση Sabatier αλλά πιο οικονομικό, όπως είναι το Ni .
- Η μελέτη της καταλυτικής δραστικότητας των υπό μελέτη υλικών σε άλλες αντιδράσεις όπως είναι η αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου γνωστή και ως DRM (Dry reforming of methane).

Βιβλιογραφία

- [1] Ιωάννης Β. Γεντεκάκης, «Ατμοσφαιρική Ρύπανση: επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες», Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2010, Αθήνα.
- [2] Κωνσταντοπούλου Σοφία, ΕΚΠΑ, Τμήμα Ιατρικής, 2019, Διδακτορική διατριβή, «Επίδραση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην υγεία των παιδιών».
<https://pergamos.lib.uoa.gr/uoa/dl/object/2917017/file.pdf>
- [3] Τσακμακίδου Αικατερίνη, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, 2013, Σχολή Περιβάλλοντος, Τμήμα Περιβάλλοντος «Κλιματική αλλαγή: η αντίληψη του περιβαλλοντικού κινδύνου από εκπροσώπους ΟΤΑ, έρευνα σε δημοτικούς συμβούλους του νησιού της Ρόδου».
<https://freader.ekt.gr/eadd/index.php?doc=38133&lang=el#p=1>
- [4] Λαζαρίδης Μιχάλης, «Ατμοσφαιρική ρύπανση με στοιχεία μετεωρολογίας», Εκδόσεις Τζιόλα, 2010, Αθήνα.
- [5] Σαρηγιαννίδου Βαρβάρα, Μεταπτυχιακό Φυσικής Περιβάλλοντος Τμήμα Φυσικής, ΑΠΘ 2011 «Συμβολή στη μελέτη της ανάκαμψης της ολικής στήλης όζοντος για το διάστημα 1979-2009». <https://ikee.lib.auth.gr/record/128306/files/GRI-2012-7832.pdf>
- [6] <https://atmosphere.copernicus.eu/smaller-ozone-hole-observed-september-2017>
- [7] <https://www.internetgeography.net/topics/what-is-acid-rain/>
- [8] <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/global.html>
- [9] Thomas R.Anderson, EdHawkins, Philip D.Jones CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models (2016). <https://doi.org/10.1016/j.endeavour.2016.07.002>
- [10] A.N. Antzaras, A.A. Lemonidou, Recent advances on materials and processes for intensified production of blue hydrogen, Renew. Sustain. Energy Rev. 155 (2022) 111917. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111917>.
- [11] IEA, Renewable Electricity, Paris, 2022. <https://www.iea.org/reports/renewable-electricity>.
- [12] Συμφωνία του Παρισιού.
<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A3%CF%85%CE%BC%CF%86%CF%89%CE%BD%CE%AF%CE%B1%CF%84%CE%BF%CF%85%CE%A0%CE%B1%CF%81%CE%B9%CF%83%CE%B9%CE%BF%CF%8D>
- [13] <https://herema.gr/el/ccs-ugs/carbon-capture-and-storage/>

- [14] <https://www.iea.org/reports/ccus-in-clean-energy-transitions/a-new-era-for-ccus>
- [15] R.-P. Ye, J. Ding, W. Gong, M.D. Argyle, Q. Zhong, Y. Wang, C.K. Russell, Z. Xu, A.G. Russell, Q. Li, M. Fan, Y.-G. Yao, CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis, *Nature Communications* 10 (2019) 5698. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13638-9>
- [16] ΛΟΓΑΡΙΑΣΜΟΙ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ: έτος 2020.
<https://www.statistics.gr/documents/20181/37c0ea94-e2c7-378d-7136-e39bd3331f2e>
- [17] M.H. McCay, S. Shafiee, Hydrogen: An Energy Carrier, in: *Futur. Energy*, Elsevier, 2020: pp. 475–493. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102886-5.00022-0>.
- [18] F. Razi, I. Dincer, Challenges, opportunities and future directions in hydrogen sector development in Canada, *Int. J. Hydrogen Energy*. 47 (2022) 9083–9102.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.014>
- [19] Οι χρήσεις του υδρογόνου - Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα έναντι συμβατικών πηγών ενέργειας.
<https://hydrogenonline.gr/nea-gia-to-ydrogono/34-oi-xriseis-touydrogonou-pleonektimata-kai-meionektimata-enanti-symvatikon-pigon-energeias>.
- [20] IRENA, Geopolitics of the Energy Transformation: The Hydrogen Factor, Abu Dhabi, 2022.
<https://www.irena.org/publications/2022/Jan/Geopolitics-of-the-EnergyTransformation-Hydrogen>
- [21] B.E. Lebrouhi, J.J. Djoupo, B. Lamrani, K. Benabdelaziz, T. Kousksou, Global hydrogen development - A technological and geopolitical overview, *Int. J. Hydrogen Energy*. 47 (2022) 7016–7048. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.076>.
- [22] A. Ajanovic, M. Sayer, R. Haas, The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy*. 47 (2022) 24136–24154.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.094>.
- [23] M. Hermesmann, T.E. Müller, Green, Turquoise, Blue, or Grey? Environmentally friendly Hydrogen Production in Transforming Energy Systems, *Prog. Energy Combust. Sci.* 90 (2022) 100996. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.100996>.
- [24] M. Noussan, P.P. Raimondi, R. Scita, M. Hafner, The Role of Green and Blue Hydrogen in the Energy Transition—A Technological and Geopolitical Perspective, *Sustainability*. 13 (2020) 298. <https://doi.org/10.3390/su13010298>
- [25] J. Dodgshun, Hydrogen: Clearing Up the Colours, (2020).
<https://www.enapter.com/newsroom/hydrogen-clearing-up-the-colours>.

[26] Arcos, J.M.M.; Santos, D.M.F. The Hydrogen Color Spectrum: Techno-Economic Analysis of the Available Technologies for Hydrogen Production. *Gases* 2023, 3, 25-46.
<https://doi.org/10.3390/gases3010002>

[27] Sema Z. Baykara, Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact, *International Journal of Hydrogen Energy* Volume 43, Issue 23, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.022>.

[28] The hydrogen rainbow, (2022). <https://www.tecnicasreunidas.es/articulo/hydrogen-presentand-future-part-2/>

[29] Climate & clean air coalition. <https://www.ccacoalition.org/short-lived-climate-pollutants/methane>

[30] <https://climate.nasa.gov/vital-signs/methane/?intent=121>

[31] Rontogianni, Anatoli & Chalmes, Nikolaos & Nikolaraki, Ersi & Botzolaki, Georgia & Androulakis, A. & Stratakis, Antonios & Zygouri, Panagiota & Moschovas, D. & Avgeropoulos, Apostolos & Karakassides, M.A & Gournis, D.P. & Tsatsos, Sotirios & Kyriakou, Georgios & Boukos, N.K. & Panagiotopoulou, Paraskevi & Yentekakis, I.. (2023). 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*. 145644. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145644>

[32] Mohd Ridzuan ND, Shaharun MS, Anawar MA, Ud-Din I. Ni-Based Catalyst for Carbon Dioxide Methanation: A Review on Performance and Progress. *Catalysts*. 2022; 12(5):469.
<https://doi.org/10.3390/catal12050469>

[33] Frontera, P.; Macario, A.; Ferraro, M.; Antonucci, P. Supported Catalysts for CO₂ Methanation: A Review. *Catalysts* 2017, 7, 59. <https://doi.org/10.3390/catal7020059>

[34] Y. Xing, Z. Ma, W. Su, Q. Wang, X. Wang, H. Zhang, Analysis of Research Status of CO₂ Conversion Technology Based on Bibliometrics, *Catalysts*, 10 (2020) 370. <https://doi.org/10.3390/catal10040370>

[35] Jiajian, Gao & Wang, Yingli & Ping, Yuan & Hu, Dacheng & Xu, Guangwen & Gu, Fangna & Su, Fabing. (2012). A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *RSC Adv.* 2. 2358-2368.
<https://doi.org/10.1039/C2RA00632D>

[36] 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>

[37] M.M. Jaffar, M. Nahil, P. Williams, Parametric Study of CO₂ Methanation for Synthetic Natural Gas Production, *Energy Technology* 7 (2019). <https://doi.org/10.1002/ente.201900795>

[38] Han, D.; Kim, Y.; Byun, H.; Cho, W.; Baek, Y. CO₂ Methanation of Biogas over 20 wt% Ni-Mg-Al Catalyst: on the Effect of N₂, CH₄, and O₂ on CO₂ Conversion Rate. *Catalysts* **2020**, 10, 1201. <https://doi.org/10.3390/catal10101201>

[39]<https://eclass.uowm.gr/modules/document/file.php/CHEMENG218/01.%20%CE%9A%CE%B1%CF%84%CE%AC%CE%BB%CF%85%CF%83%CE%B7/%CE%A0%CE%B1%CF%81%CE%BF%CF%85%CF%83%CE%AF%CE%B1%CF%83%CE%B7%2C%20%CE%9C%CE%AC%CE%B8%CE%B7%CE%BC%CE%B1%201%CE%BF%20%CE%9A%CE%B1%CF%84%CE%AC%CE%BB%CF%85%CF%83%CE%B7.pdf>

[40] Paraskevi Panagiotopoulou Hydrogenation of CO₂ over supported noble metal catalysts (2017) 542 63-70 <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.05.026>.

[41] Tsiotsias, A.I.; Charisiou, N.D.; Yentekakis, I.V.; Goula, M.A. Bimetallic Ni-Based Catalysts for CO₂ Methanation: A Review. *Nanomaterials* **2021**, 11, 28. <https://doi.org/10.3390/nano11010028>

[42] Elvira M. Mendoza-Núñez, Juan C. Fierro-Gonzalez, Trino A. Zepeda, Alfredo Solis-Garcia, Effect of platinum addition on the reaction mechanism of the CO₂ methanation catalyzed by ZrO₂-supported Rh, *Molecular Catalysis*, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112801>.

[43] Wei Keen Fan, Muhammad Tahir, Recent trends in developments of active metals and heterogenous materials for catalytic CO₂ hydrogenation to renewable methane: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105460>.

[44] Yangyang Li, Zhisong Liu, Zhiqiang Rao, Feng Yu, Wentao Bao, Ying Tang, Huanhuan Zhao, Jie Zhang, Zijun Wang, Jiangbing Li, Zeai Huang, Ying Zhou, Yongsheng Li, Bin Dai, Experimental and theoretical insights into an enhanced CO₂ methanation mechanism over a Ru-based <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121903>.

[45] Leonardo Falbo, Carlo G. Visconti, Luca Lietti, János Szanyi, The effect of CO on CO₂ methanation over Ru/Al₂O₃ catalysts: a combined steady-state reactivity and transient DRIFT spectroscopy study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117791>.

[46] Jangam Ashok, Subhasis Pati, Plaifa Hongmanorom, Zhang Tianxi, Chen Junmei, Sibudjing Kawi, A review of recent catalyst advances in CO₂ methanation processes. *Catalysis Today*, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.023>.

[47]<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A1%CE%BF%CF%85%CE%B8%CE%AE%CE%BD%CE%B9%CE%BF>

[48] Shen, LiangXu, JingZhu, MinghuiHan, Yi- Fan Essential Role of the Support for Nickel-Based CO₂ Methanation Catalysts, 2020. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03471>

[49] Dharmendra Pandey, Goutam Deo, Effect of support on the catalytic activity of supported Ni-Fe catalysts for the CO₂ methanation reaction. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.09.019>.

[50] Sergio López-Rodríguez, Arantxa Davó-Quíñero, Esther Bailón-García, Dolores Lozano-Castelló, Agustín Bueno-López, Effect of Ru loading on Ru/CeO₂ catalysts for CO₂ methanation. Molecular Catalysis, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111911>.

[51] Angela S. Kaloudi, Antrea M. Athinodorou, Konstantinos Spyrou, Yannis V. Simos, Panagiota Zygouri, Mohamed A. Hammami, K.K.R. Datta, Patra Vezyraki, Dimitrios Peschos, Konstantinos Tsamis, Dimitrios P. Gournis. Synthesis, characterization, and biocompatibility studies of a new lanthanum-cerium synthetic aminoclay analogue. Applied Materials Today, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.102006>

[52] Botzolaki, G.; Goula, G.; Rontogianni, A.; Nikolaraki, E.; Chalmpes, N.; Zygouri, P.; Karakassides, M.; Gournis, D.; Charisiou, N.; Goula, M.; et al. CO₂ Methanation on Supported Rh Nanoparticles: The combined Effect of Support Oxygen Storage Capacity and Rh Particle Size. *Catalysts* **2020**, *10*, 944. <https://doi.org/10.3390/catal10080944>

[53] Datta K.K.R., Achari A., Eswaramoorthy M. (2013). J. Mater. Chem. A 1(23), 6707-6718 <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/ta/c3ta00100h#!divCitation>

[54] Vu Khac Hoang Bui, Duckshin Park, Young-Chul Lee, Aminoclays for biological and environmental applications: An updated review. Chemical Engineering Journal, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.052>

[55] ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΣΤΗΝ ΜΕΘΑΝΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ CO₂ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ Ru ΔΙΕΣΠΑΡΜΕΝΩΝ ΣΕ ΚΑΙΝΟΤΟΜΟΥΣ ΦΟΡΕΙΣ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΩΝ ΑΜΙΝΟΑΡΓΙΛΩΝ (AC) ΜΕ ΠΡΟΣΘΕΤΟ Ce K. Δρόσου, Α. Καλούδη, Π. Ζυγούρη, Κ. Σπύρου, Δ.Π. Γουρνής*, Ι. Γεντεκάκης <https://websites.auth.gr/pesxm14/wp-content/uploads/sites/282/2024/08/61.-5430.pdf>

[56] Π. Παναγιωτοπούλου, Χανιά: Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, , πανεπιστημιακές διαλέξεις <<Περιβαλλοντική κατάλυση >>.

[57] Π. Παναγιωτοπούλου, Κ. Τυροβολά, Γ.Μποτζολάκη, Χανιά: Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, , πανεπιστημιακές διαλέξεις, Ανάλυση και Σχεδιασμός Χημικών Διεργασιών II.

[58] <https://rdcu.be/dYQJS>

[59] <https://world101.cfr.org/global-era-issues/climate-change/greenhouse-effect>.

[60] Καλούδη Αγγελική, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ, ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2022, ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ (Μ.Δ.Ε.) « Ανάπτυξη και μελέτη μεταλλο-υποκατεστημένων συνθετικών ανάλογων αμινοαργίλων»

<https://olympias.lib.uoi.gr/jspui/bitstream/123456789/31839/1/%CE%9C.%CE%95.%20%CE%9A%CE%91%CE%9B%CE%9F%CE%A5%CE%94%CE%97%20%CE%91%CE%93%CE%93%CE%95%CE%9B%CE%99%CE%9A%CE%97%202022.pdf>

[61] Ngo, S.I., GarcíaBordejé,E., Catalytic CO₂ Methanation Reactors and Processes. *Catalysts* **2023**, 13, 1422. <https://doi.org/10.3390/catal13111422>

[62] Μ. Α. Καρακασίδης. Σημειώσεις και Παρουσιάσεις μαθήματος Τεχνικών Χαρακτηρισμού Υλικών, ΤΜΕΥ, Παν/μιο Ιωαννίνων.

[63] Farahmandjou, M., Zarinkamar, M., & Firoozabadi, T.P. (2016). Synthesis of Cerium Oxide (CeO₂) nanoparticles using simple CO-precipitation method. *Revista mexicana de física*, 62 (5), 496-499. Recuperado en 28 de noviembre de 2024,

http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0035-001X2016000500496&lng=es&tlng=en.

[64] <https://www.chemistrylearner.com/activation-energy.html>