

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



Διπλωματική Εργασία με τίτλο:

***«Συγκριτική μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς
υποστηριγμένων καταλυτών Ir και Ru κατά την υδρογόνωση
του CO₂ προς παραγωγή CH₄»***

Έρση Νικολαράκη

Επιβλέπων Καθηγητής:
Ιωάννης Γεντεκάκης

Τριμελής Επιτροπή:
Καθηγητής: Ιωάννης Γεντεκάκης
Καθηγητής : Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης
Διδάκτωρ: Γούλα Γραμματική

Χανιά, 2018

Ευχαριστίες

Πρώτα από όλους, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή μου κ. Γεντεκάκη Ιωάννη. Αρχικά, για την ευκαιρία που μου δόθηκε να συνεργαστώ μαζί του, για την ανάθεση του παρόντος θέματος καθώς και για τη συνεχή καθοδήγηση του κατά τη διεκπεραίωση της διπλωματικής μου εργασίας και να εκφράσω την αμέριστη εκτίμηση μου προς το πρόσωπο του. Επιπλέον, ευχαριστώ τον καθηγητή κ. Ξεκουκουλωτάκη Νικόλαο, όπως και την διδάκτωρ Γούλα Γραμματική για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στο προσωπικό του εργαστηρίου, για την άπογη συνεργασία και το φιλικό περιβάλλον που υπήρξε. Συγκεκριμένα, θα ήθελα να εκφράσω την απεριόριστη ευγνωμοσύνη και εκτίμηση μου στην διδάκτωρ Γούλα Γραμματική, για τη συνεχή καθοδήγηση της καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας και για τον χρόνο που μου αφιέρωσε όποτε τη χρειάστηκα. Ένα μεγάλο ευχαριστώ απευθύνω και στην υποψήφια διδάκτωρ Μποτζολάκη Γεωργία, για την πολύτιμη βοήθεια και τις συμβουλές που μου προσέφερε καθώς και για την εξαιρετική συνεργασία που υπήρξε ανάμεσα μας. Έπειτα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Ιωάννα Μπέτση και Ανατολή Ροντόγιαννη για την επίσης άπογη συνεργασία που είχαμε κατά τη διάρκεια της εκτέλεσης των πειραμάτων.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη και την αγάπη μου στους γονείς μου και τον αδερφό μου που με στηρίζουν όλα αυτά τα χρόνια, καθώς και στους φίλους μου που βρίσκονται πάντα δίπλα μου.

Περίληψη

Ένα μείζων θέμα της σημερινής εποχής αποτελεί η αύξηση της ρύπανσης της ατμόσφαιρας που σχετίζεται άμεσα με την ενίσχυση του ήδη υπάρχοντος φαινομένου του θερμοκηπίου, συνεπώς και με την υπερθέρμανση όλου του πλανήτη. Η ανεξέλεγκτη χρήση ορυκτών καυσίμων των τελευταίων χρόνων για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας είναι η κύρια αιτία, καθώς οδηγεί στις εκπομπές μεγάλων όγκων διοξειδίου του άνθρακα. Προσπάθειες πραγματοποιούνται κατά καιρούς με στόχο την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων με άλλα φιλικότερα προς το περιβάλλον και την ελάττωση των εκπομπών του CO₂ με τη χρήση εναλλακτικών διεργασιών. Η υδρογόνωση του CO₂ έχει αποκτήσει παγκόσμιο ενδιαφέρον όχι μόνο ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, αλλά και ως μέσο για την μείωση του εκπεμπόμενου CO₂ της ατμόσφαιρας. Η διεργασία αυτή παράγει καύσιμα όπως το μεθάνιο, το μονοξείδιο του άνθρακα και τη μεθανόλη, των οποίων η εκμεταλλευσόμενη χρήση θα έρθει να δώσει τη λύση στο πρόβλημα της ρύπανσης.

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε μελέτη της καταλυτικής διεργασίας μεθανοποίησης του CO₂ χρησιμοποιώντας καταλύτες ρουθηνίου και ιριδίου. Σκοπός ήταν να προσδιοριστεί η καταλυτική αποδοτικότητα τους σε συνθήκες αντίδρασης. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν οι εξής υποστηριγμένοι καταλύτες: 1%Ru/Al₂O₃, 1%Ru/Al₂O₃CeO₂ZrO₂, 1%Ru/CeO₂ZrO₂ και 1%Ir/Al₂O₃.

Για τον προσδιορισμό της καταλυτικής συμπεριφοράς και απόδοσης των εξεταζόμενων καταλυτών κατά την αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂ προς παραγωγή CH₄ πραγματοποιήθηκαν πειράματα καταλυτικής ενεργότητας. Τα πειράματα εκτελέστηκαν σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης σε θερμοκρασιακό εύρος 200-600°C και η ποσότητα του εκάστοτε καταλύτη που τοποθετήθηκε στον αντιδραστήρα αντιστοιχούσε σε 50mg. Αέρια CO₂, H₂ και Ar διοχετεύονταν εντός του αντιδραστήρα σε αναλογία 20% H₂, 5% CO₂ και το υπόλοιπο Ar, σε πίεση 1atm και σε ροή 100 cm³/min και 50 cm³/min. Ακολούθησαν οι λήψεις χρωματογραφήματος ανά 30°C έως ότου η θερμοκρασία φτάσει τους 600 °C.

Έπειτα ακολούθησαν πειράματα καταλυτικής σταθερότητας. Η διαδικασία είναι όμοια με αυτή της καταλυτικής ενεργότητας με τη διαφορά ότι τα πειράματα εκτελέστηκαν υπό σταθερή θερμοκρασία, στους 380°C συναρτήσει του χρόνου. Η θερμοκρασία των 380°C επιλέχθηκε με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων της καταλυτικής ενεργότητας, τα οποία έδειξαν ότι οι καταλύτες παρουσιάζουν βέλτιστη απόδοση στην εν λόγω θερμοκρασία. Στην περίπτωση αυτή, τα χρωματογραφήματα λαμβάνονται ανά μια ώρα έως ότου συμπληρωθούν οι 5 ώρες που διήρκεσαν τα πειράματα. Σκοπός είναι η εξέταση της σταθερότητας των καταλυτών ως προς την απόδοση τους στην διεργασία της μεθανοποίησης του CO₂.

Οι καταλύτες ρουθηνίου παρουσιάστηκαν αρκετά αποτελεσματικοί κατά τη διεργασία της υδρογόνωσης του CO_2 , με σταθερή και ταυτόχρονα υψηλή παραγωγή CH_4 , υψηλότερη για τους υποστηριζόμενους καταλύτες με βάση την αλούμινα, ενώ σημείωσαν χαμηλά ποσοστά παραγωγής CO . Αντιθέτως για τον καταλύτη ιριδίου υπήρξε σημαντική ποσότητα CO και μικρή απόδοση προς παραγωγή CH_4 .

Abstract

A major issue of the present era is the increase in atmospheric pollution, which is directly related to enhancing the already existing greenhouse effect and hence to overheating the whole planet. The uncontrolled use of fossil fuels in recent years for the production of electricity is the main cause, as it leads to the emission of large volumes of carbon dioxide. Efforts are being made from time to time to replace fossil fuels with others that are more environmentally friendly and reduce CO₂ emissions by using alternative processes. Hydrogenation of CO₂ has become a process of global interest not only as a renewable energy source, but also as a means of reducing the CO₂ emissions of the atmosphere. This process produces fuels such as methane, carbon monoxide and methanol, whose exploited use will come to solve the problem of pollution.

In the context of this thesis, a study of the catalytic process of CO₂ methanation was performed using Ru and Ir catalysts. The purpose was to determine their catalytic efficiency in reaction conditions. In particular, the following supported catalysts were studied and used: 1%Ru/Al₂O₃, 1%Ru/Al₂O₃CeO₂ZrO₂, 1%Ru/CeO₂ZrO₂ and 1%Ir /Al₂O₃.

To determine the catalytic behavior and performance of the tested catalysts during the hydrogenation reaction of CO₂ to produce CH₄, catalytic activity experiments were performed. The experiments were carried out in a reactor at a temperature range of 200-600°C and the amount of catalyst placed in the reactor corresponded to 50 mg. Gases, CO₂, H₂ and Ar passed into the reactor at 20% H₂, 5% CO₂ and the remaining Ar, at a pressure of 1 atm and a flow rate of 100 cm³/min and 50 cm³/min. Chromatographs were taken at 30°C until the temperature reached 600°C.

Then catalytic stability experiments followed. The procedure is similar to that of catalytic activity except that the experiments were performed at a constant temperature, at 380°C over time. The temperature of 380°C was selected based on the results of the catalytic activity experiments, which showed that the catalysts exhibited the optimum yield at that temperature. In this case, the chromatograms are taken every one hour until the 5 hours of the experiments have been completed. The purpose is to examine the stability of the catalysts in their performance in the CO₂ methanation process.

Catalysts of Ru, have been shown to be quite efficient in the CO₂ hydrogenation process, with stable and high CH₄ production, higher for supported alumina catalysts, with low CO production rates. Conversely, for the catalysts of Ir, there was a significant amount of CO and a low yield to produce CH₄.

Πίνακας περιεχομένων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	8
1.Εισαγωγή	8
1.1 Φαινόμενο Θερμοκηπίου	9
1.1.1Μηχανισμός	9
1.2 Αέρια θερμοκηπίου	10
1.3 Διοξείδιο του άνθρακα	11
1.3.1 Εκπομπές CO ₂ στην Ελλάδα	12
1.4 Αντιμετώπιση εκπεμπόμενου CO ₂	13
1.4.1 Ελάττωση εκπομπών CO ₂	13
1.4.2 Δέσμευση και αποθήκευση εκπεμπόμενου CO ₂	14
1.4.3 Χρήση εκπεμπόμενου CO ₂	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	15
2.1 Υδρογόνωση	15
2.1.1 Σχετικά με το Υδρογόνο	16
2.2.Μεθανοποίηση	16
2.2.1 Μηχανισμός αντίδρασης	17
2.2.2 Επίδραση πίεσης και θερμοκρασίας	18
2.2.3 Επίδραση του λόγου H ₂ /CO ₂ στην τροφοδοσία	19
2.2.4 Επίδραση της παρουσίας H ₂ O στην τροφοδοσία	20
2.3 Καταλύτες	21
2.3.1 Μεταλλικοί Καταλύτες	21
2.3.1.1 Ρουθένιο (Ru)	22
2.3.1.2 Ιρίδιο(Ir)	23
2.4 Φορείς	23
2.4.1 Οξείδιο του αργιλίου –Αλουμίνα Al ₂ O ₃	24
2.4.2 Οξείδιο Δημητρίου CeO ₂ (Σύρια)	24

2.4.3 Οξείδιο Ζιρκονίου ZrO_2 (Ζιρκόνια).....	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	25
3.1 Παρασκευή Καταλυτών	25
3.2 Παρασκευή μικτών οξειδίων Al –CZ –ACZ	25
3.3 Παρασκευή καταλυτών με την προσθήκη μετάλλων Ir και Ru σε μικτά οξείδια	26
3.4 Χαρακτηρισμός Καταλυτών	27
3.4.1 Θερμό-προγραμματιζόμενη αναγωγή με υδρογόνο (H_2 – TPR)	27
3.4.2 Εκλεκτική Χημειορόφηση (H_2 - Titrations)	27
3.4.3 Προσδιορισμός κατανομής όγκου πόρων με εκρόφηση αζώτου (B.E.T.)	28
3.5 Πειραματική διάταξη	29
3.5.1 Σύστημα τροφοδοσίας	30
3.5.2 Αντιδραστήρας	30
3.5.3 Μονάδα ανάλυσης	30
3.6 Πειράματα Καταλυτικής Ενεργότητας.....	31
3.7 Πειράματα Καταλυτικής Σταθερότητας	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	33
4. Πειράματα και αποτελέσματα.....	33
4.1 Αποτελέσματα της ολικής ειδικής επιφάνειας BET	33
4.2 Αποτελέσματα εκλεκτικής χημειορόφησης Hydrogen-Titrations	35
4.3 Πειράματα Καταλυτικής Ενεργότητας.....	35
4.3.1 Καταλύτες Ρουθηνίου	36
4.3.2 Καταλύτες Ιριδίου	39
4.3.3 Καταλύτης ρουθηνίου - ιριδίου υποστηριγμένοι σε αλούμινα	43
4.4 Πειράματα Καταλυτικής Σταθερότητας	46
4.4.1 Καταλύτες Ρουθηνίου	47
4.4.2 Καταλύτες Ιριδίου	54
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	58
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	60

1.Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια αδιαμφισβήτητο είναι το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης του πλανήτη. Με τον όρο αυτό περιγράφεται η προσθήκη κάθε ουσίας στην ατμόσφαιρα που είναι ικανή βραχυπρόθεσμα ή μακροπρόθεσμα να “μολύνει” τη ζωή και να προκαλέσει διαταραχές στην περιβαλλοντική ισορροπία. Οι ουσίες αυτές χαρακτηρίζονται ως ρύποι και μπορούν να εισέλθουν στην ατμόσφαιρα μέσω φυσικών και ανθρωπογενών πηγών. Η ανεξέλεγκτη ωστόσο ανθρωπογενής δραστηριότητα των τελευταίων χρόνων με κύριες πηγές ρύπανσης τις βιομηχανίες, τα μέσα μεταφοράς, την παραγωγή ενέργειας με καύση υγρών καυσίμων, την οικιακή θέρμανση κ.τ.λ. έχει οδηγήσει σε έξαρση του προβλήματος κυρίως λόγω των υψηλών ποσοστών τοξικών αερίων που έχουν επιβαρύνει την ατμόσφαιρα. Η ύπαρξη των αερίων αυτών έχει σαν αποτέλεσμα την ενίσχυση του ήδη υπάρχοντος φαινομένου του θερμοκηπίου πράγμα που σημαίνει τη συμβολή του στην κλιματική αλλαγή και τις δυσμενείς επιπτώσεις που θα επιφέρει στην υπάρχουσα ζωή πάνω στον πλανήτη. Είναι ένα φαινόμενο που έχει απασχολήσει αρκετά πολλούς από τους κλάδους της επιστήμης, καθώς η αμεροληψία της κοινωνίας, ο μη περιορισμός της ανθρώπινης δραστηριότητας και η αδυναμία αυτοκαθαρισμού της ατμόσφαιρας το εμπλουτίζουν συνεχώς και οδηγούν σε μια μη αναστρέψιμη κατάσταση.

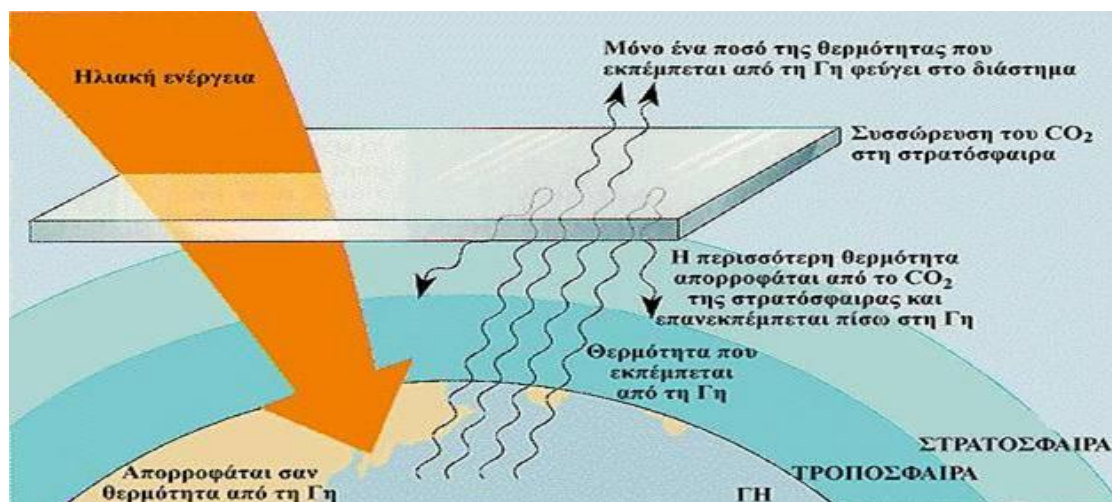
1.1 Φαινόμενο Θερμοκηπίου

Η φυσική ατμοσφαιρική διεργασία που καθιστά τον πλανήτη ευνοϊκό και φιλόξενο για ζωή καλείται φαινόμενο του θερμοκηπίου. Παρόλο που η Γη κινείται σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες του διαστήματος και η θερμοκρασία της δε θα έπρεπε να ξεπερνά τους -20°C , η μέση τιμή της κυμαίνεται στους 15°C . Η διαφορά αυτή των 35°C οφείλεται στη λειτουργία του φαινομένου του θερμοκηπίου που δημιουργεί ένα περιβάλλον πιο φιλικό για τη ζωή και την ανάπτυξη. Ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά από τον Joseph Fourier το 1824 και μελετήθηκε περαιτέρω από το Svante Arrhenius το 1896.

Ο μηχανισμός αυτός, όπως θα αναλυθεί και παρακάτω, παρουσιάζει σημαντική ομοιότητα με αυτόν ενός θερμοκηπίου, για αυτό το λόγο αποδόθηκε και το όνομα φαινόμενο του θερμοκηπίου.

1.1.1 Μηχανισμός

Διάφοροι παράγοντες επηρεάζουν τη θερμοκρασία της ατμόσφαιρας. Ένας από αυτούς και ίσως ο σημαντικότερος είναι η ηλιακή ενέργεια. Η Γη δέχεται ηλιακή ακτινοβολία 1366 W ανά m^2 επιφάνειας, στα όρια της ατμοσφαιράς. Ένα μέρος αυτής απορροφάται από το σύστημα Γης-ατμόσφαιρας, ενώ ένα άλλο ανακλάται και διαφεύγει στο διάστημα. Το 30% περίπου της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας ανακλάται μέσω των νεφών που συνεισφέρουν στη διαδικασία αυτή κατά 20%, της επιφάνειας της Γης κατά 4% και της ατμόσφαιρας κατά 6%. Το εναπομείναν 70% απορροφάται μέσω της ατμόσφαιρας, των νεφών, της επιφάνειας της Γης και των ωκεανών κατά 16%, 3% και 51% αντίστοιχα. Στη συνέχεια, η Γη με τη σειρά της εκπέμπει και η ίδια μια θερμική ακτινοβολία, που αντιστοιχεί σε μεγάλα μήκη κύματος, την υπέρυθρη ακτινοβολία. Κατά αυτόν τον τρόπο και με τη βοήθεια των υπαρχόντων αερίων της ατμόσφαιρας διατηρείται η κατάσταση θερμικής ισορροπίας στον πλανήτη.

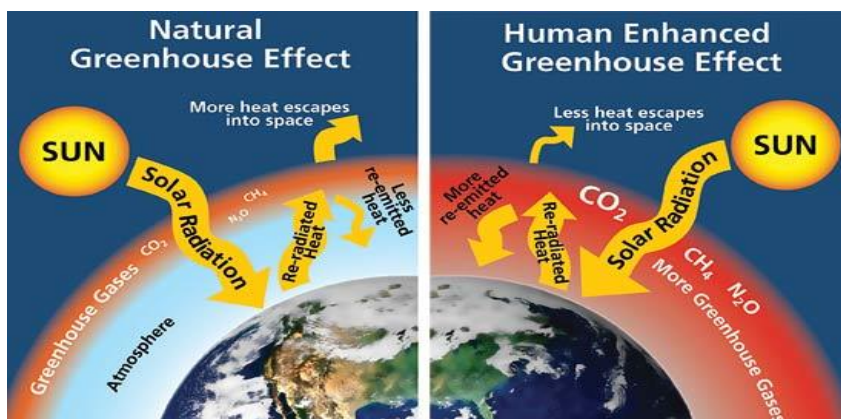


Εικόνα 1.1: Απεικόνιση του μηχανισμού του Φαινομένου Θερμοκηπίου.

1.2 Αέρια θερμοκηπίου

Κάποια από τα συστατικά της ατμόσφαιρας ,σχετικά διαφανή για την προσπίπτουσα ορατή και υπεριώδη ακτινοβολία, απορροφούν ένα μεγάλο μέρος της εκπεμπόμενης από την επιφάνεια της Γης, ακτινοβολίας και θερμαίνονται. Τα συστατικά αυτά είναι οι υδρατμοί H_2O , το διοξείδιο του άνθρακα CO_2 ,το μεθάνιο CH_4 , οι χλωροφθοράνθρακες CFCs, το υποξείδιο του αζώτου N_2O και το όζον O_3 , τα οποία αποτελούν τα λεγόμενα αέρια του θερμοκηπίου. Πέρα από τους χλωροφθοράνθρακες, τα αέρια αυτά υπήρχαν και υπάρχουν στην ατμόσφαιρα, δηλαδή παράγονται φυσικά. Ωστόσο, η ανεξέλεγκτη ανθρωπογενής δραστηριότητα ολοένα και αυξάνει τη συγκέντρωσή τους, καθώς επίσης, δημιουργεί εκ νέου συστατικά τα οποία έχουν χαρακτηριστεί ως θερμοκηπικά αέρια. Τέτοια είναι οι χλωροφθοράνθρακες CFCs και μπορούν επίσης να ενταχθούν το εξαφθοριούχο θείο (SF_6), οι υδροφθοράνθρακες (HFCs) και οι υπερφθοράνθρακες (PFCs).

Αν και κατέχουν ρόλο εξισορροπητικού παράγοντα λόγω της ιδιότητάς τους να απορροφούν την υπέρυθη ακτινοβολία ,κάθε αύξηση της παρουσίας των αερίων αυτών στην ατμόσφαιρα μπορεί να προκαλέσει διατάραξη της θερμικής ισορροπίας. Άμεση συνέπεια της αύξησης αυτής είναι η κατακράτηση μεγάλων ποσών ενέργειας στο σύστημα ατμόσφαιρας-Γης, συνεπώς αύξηση της θερμοκρασίας και ακολούθως κλιματικές αλλαγές στον πλανήτη. Οι κλιματικές αυτές αλλαγές συνεπάγονται με το λιώσιμο των πάγων στους πόλους, την αύξηση στην στάθμη της θάλασσας, της θέρμανσης των ωκεανών, καθώς και της εκδήλωση βίαιων καιρικών φαινομένων. Γίνεται αντιληπτό, λοιπόν, πόσο σημαντική είναι η εύρεση μιας λύσης για την μείωση των συγκεντρώσεων των θερμοκηπικών αερίων.



Εικόνα 1.2: Φυσικό και ενισχυμένο φαινόμενο θερμοκηπίου.

Το σημαντικότερο αέριο του θερμοκηπίου είναι οι υδρατμοί H_2O , ενώ για το ενισχυμένο φαινόμενο του θερμοκηπίου λόγω ανθρωπογενών πηγών σημαντικότερο ρόλο κατέχει το διοξείδιο του άνθρακα CO_2 .

Πίνακας 1.1: Συνεισφορά θερμοκηπικών αερίων στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Αέρια Θερμοκηπίου	Ποσοστιαία συνεισφορά στο φαινόμενο
H ₂ O	36-72
CO ₂	9-26
CH ₄	4-9
O ₃	3-7

Πίνακας 1.2: Συνεισφορά θερμοκηπικών αερίων στο ενισχυμένο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Αέρια Θερμοκηπίου	Ποσοστιαία συνεισφορά στο ενισχυμένο φαινόμενο
CO ₂	50-60
CFCs	15-25
N ₂ O	5
CH ₄	12-20
O ₃ και άλλα αέρια	11

1.3 Διοξείδιο του άνθρακα

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα φυσικό συστατικό της ατμόσφαιρας, αποτελείται από ένα άτομο άνθρακα και δύο άτομα οξυγόνου. Εισέρχεται στην ατμόσφαιρα μέσω των βιολογικών διεργασιών της αναπνοής των φυτών και των ζώων, της αποσύνθεσης των οργανικών στοιχείων του εδάφους, της καύσης ορυκτών καυσίμων (άνθρακας, πετρέλαιο, φυσικό αέριο, κάρβουνο), ξύλου, πλαστικού κτλ. Άλλες φυσικές πηγές του είναι οι εκρήξεις ηφαιστειών, τα αέρια θερμοπηγών και η διάβρωση ανθρακικών πετρωμάτων.

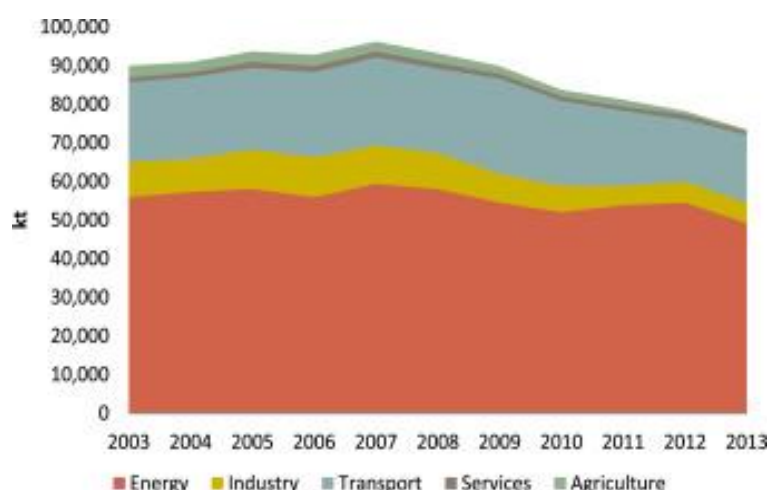
Η δέσμευσή του πραγματοποιείται με τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, καθώς και με τη βοήθεια των ωκεανών και της ξηράς. Φυσικοί αποδέκτες του είναι η ατμόσφαιρα, η βιόσφαιρα, οι ωκεανοί και τα ιζηματογενή ανθρακικά πετρώματα. Αν και βρίσκεται σε μικρές συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα, το CO₂ είναι απαραίτητο λόγω της ιδιότητάς του να απορροφά μεγάλα ποσοστά της υπέρυθρης ακτινοβολίας.

Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια παρατηρείται ολοένα και μεγαλύτερη αύξηση της συγκέντρωσής του εν λόγω αερίου λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας. Συγκεκριμένα, η αύξηση αυτή οφείλεται στη διατάραξη του βιογεωχημικού κύκλου του άνθρακα, από την ακαταλόγιστη χρήση ορυκτών καυσίμων, που

χρησιμοποιούνται κυρίως σε εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας, στη βιομηχανική δραστηριότητα, καθώς και στις μεταφορές. Πρόβλημα δημιουργεί επίσης και η αποψίλωση των δασών, με σκοπό την εκμετάλλευση χώρου για την πραγματοποίηση μεγάλων βιομηχανικών εγκαταστάσεων, που έχει σαν αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα.

1.3.1 Εκπομπές CO₂ στην Ελλάδα

Η Ελλάδα είναι μια από τις χώρες που έχει απασχολήσει αρκετά κατά καιρούς λόγω των υψηλών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα που παράγει. Η καύση ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ενέργειας και θερμότητας είναι σαφώς η κύρια πηγή των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, καθώς και των άλλων αερίων του θερμοκηπίου, ακολουθούμενη από τις μεταφορές, τη βιομηχανία, τα νοικοκυριά, τις υπηρεσίες και τη γεωργία.



Εικόνα 1.3: Εκπομπές CO₂ για ενεργειακή χρήση στην Ελλάδα (2003-2013).

Πρώτος και σημαντικότερος σταθμός για την προστασία του περιβάλλοντος υπήρξε το πρωτόκολλο του Κιότο το οποίο υπογράφηκε από όλα τα κράτη μέλη της ΕΕ το 1998. Με βάση αυτό, τα κράτη που συνυπέγραψαν θα έπρεπε να ελαττώσουν τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου κατά την περίοδο 2008-2012 κατά ένα συγκεκριμένο στόχο σε σχέση με τις εκπομπές που είχαν σημειωθεί το 1990.

Η Ελλάδα ήταν από τις χώρες που κατάφερε να επιτύχει το στόχο του Κιότο κατά 25% μείωση σε σύγκριση με τα επίπεδα του 1990 για την εν λόγω περίοδο 2008-2012. Συγκεκριμένα, σημαντική μείωση εκπομπών CO₂ άρχισε να παρουσιάζει η χώρα το έτος 2003 και συνέχισε έως και το 2013. Ωστόσο, το 2007 υπήρξε μια αύξηση των εκπομπών η οποία όμως δεν διήρκησε για τα επόμενα έτη, καθώς μετά την άνοδο αυτή άρχισαν να μειώνονται και πάλι οι συγκεντρώσεις.

Για την περίοδο 2013-2020 ο στόχος μείωσης των εκπομπών ανά χώρα ορίστηκε σε 4% κάτω από τα επίπεδα του 2005. Εντούτοις, η ΕΕ έχει θέσει έναν ακόμα πιο απαιτητικό συλλογικό στόχο για μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου κατά 40% έως το 2030 σε σύγκριση με τα επίπεδα του 1990, πράγμα που σημαίνει ελάττωση κατά 14% σε σχέση με τα επίπεδα του 2005.

Τα τελευταία έτη οι εκπομπές του CO₂ για την Ελλάδα ακολουθούν μια φθίνουσα πορεία με εξαίρεση το 2017 που παρουσιάστηκε μια μικρή αύξηση της τάξης του 2%. Τα αποτελέσματα πρόσφατης μελέτης αποκάλυψαν ότι η Ελλάδα αποδείχθηκε πιο αποτελεσματική σε κρίση και όχι σε ευημερία. Η μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα στην Ελλάδα που παρατηρήθηκε καθ' όλη τη διάρκεια της εξεταζόμενης περιόδου (2003-2013) και ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια της κρίσης προήλθε κυρίως από τη βελτίωση της ενεργειακής έντασης. Από την άλλη πλευρά, κατά τα έτη ευημερίας, η αύξηση των εκπομπών CO₂ ήταν το αποτέλεσμα της οικονομικής ανάπτυξης.

1.4 Αντιμετώπιση εκπεμπόμενου CO₂

Όσον αφορά την αντιμετώπιση και τον περιορισμό του παραγόμενου CO₂ προτείνονται οι εξής τρεις τρόποι :

- Ελάττωση εκπομπών CO₂
- Δέσμευση και αποθήκευση του εκπεμπόμενου CO₂
- Χρήση του εκπεμπόμενου CO₂

1.4.1 Ελάττωση εκπομπών CO₂

Ένας προτεινόμενος τρόπος μείωσης των εκπομπών του CO₂ είναι η ελάττωση της κατανάλωσης των ορυκτών καυσίμων, με τη χρήση αποδοτικότερων μηχανών παραγωγής και αξιοποίησης ενέργειας, όπως είναι για παράδειγμα οι κυψέλες καυσίμου. Επιπλέον, η αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων αυτών με καύσιμα χαμηλότερου περιεχομένου άνθρακα, όπως το φυσικό αέριο, θα μπορούσε να συνεισφέρει σημαντικά στην ελαχιστοποίηση του εκπεμπόμενου CO₂. Μια επίσης αποτελεσματική μέθοδος αποτελεί η χρήση πηγών ενέργειας. Τέτοιες πηγές είναι οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (αιολική, ηλιακή, υδροηλεκτρική κτλ.) καθώς επίσης και η πυρηνική, οι οποίες παράγουν ενέργεια με χαμηλές ή ακόμα και μηδενικές εκπομπές άνθρακα.

1.4.2 Δέσμευση και αποθήκευση εκπεμπόμενου CO₂

Η μέθοδος αυτή της δέσμευσης και αποθήκευσης του CO₂ πραγματοποιείται κυρίως στο υπέδαφος. Με τη βοήθεια της χλωρίδας, το CO₂ δεσμεύεται από τα φυτά μέσω της φωτοσύνθεσης. Η προφύλαξη λοιπόν των δασών, η αποφυγή αποψίλωσης τους, ακόμα και η αναδάσωση κάποιων κατεστραμμένων θα είχε ρόλο ενισχυτικό. Στη συνέχεια, έπεται η αποθήκευση σε γεωλογικούς σχηματισμούς. Το δεσμευμένο CO₂ οδηγείται στο εσωτερικό του εδάφους μέσω πηγαδιών έγχυσης. Οι γεωλογικοί σχηματισμοί που θα χρησιμοποιηθούν για την αποθήκευση θα πρέπει να πληρούν κάποιες προϋποθέσεις, όπως για παράδειγμα να έχουν μεγάλο πορώδες, διαπερατότητα και αρκετά μεγάλο βάθος έτσι ώστε να αποφεύγεται η διαφυγή του CO₂ στην ατμόσφαιρα.

1.4.3 Χρήση εκπεμπόμενου CO₂

Αν και το CO₂ δε χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία ως πρώτη ύλη αποτελεί μια σημαντική ανανεώσιμη πηγή άνθρακα. Τα τελευταία χρόνια αναπτύσσονται ολοένα και περισσότερες τεχνολογίες με στόχο την αξιοποίηση και την μετατροπή του CO₂ σε άλλα χρήσιμα χημικά προϊόντα. Τέτοιου είδους τεχνολογίες αφορούν τις αντιδράσεις υδρογόνωσης του CO₂ προς παραγωγή μεθανίου, υδρογοναθράκων, αλκοολών, καθώς και άλλων χημικών. Επομένως, τόσο από περιβαλλοντικής όσο και από τεχνολογικής άποψης, η υδρογόνωση καθίσταται αναγκαία.

2.1 Υδρογόνωση

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται συνεχής αύξηση της ενεργειακής κατανάλωσης και συνεπώς αύξηση της ζήτησης των καυσίμων. Η εξάντληση των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων και η εκτόξευση των τιμών τους στα ύψη καθιστά επιτακτική την ανάγκη για παρασκευή συνθετικών καυσίμων από εναλλακτικές πηγές και διεργασίες.

Μια προτεινόμενη μέθοδος είναι η υδρογόνωση του CO₂. Τα κύρια πλεονεκτήματά της τα οποία αποτελούν και το λόγο που έχει απασχολήσει παγκοσμίως τον κλάδο της επιστήμης είναι η μείωση της καλπάζουσας αύξησης του CO₂ και η αντικατάσταση του από κάποια άλλα πιθανά καύσιμα, πιο φιλικά προς το περιβάλλον, κάτι το οποίο την καθιστά εξαιρετικά ελκυστική μέθοδο.

Τα κύρια προϊόντα της μεθόδου είναι το μεθάνιο, η μεθανόλη, άλλοι ανώτεροι υδρογονάνθρακες, καθώς και το μονοξειδίο του άνθρακα. Η μεθανόλη χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη σε χημικές βιομηχανίες και είναι εξαιρετικό καύσιμο όπως και οι υδρογονάνθρακες σε μηχανές εσωτερικής καύσης.

Πίνακας 2.1: Οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην αντίδραση της υδρογόνωσης.

Περιγραφή αντίδρασης	Αντίδραση	ΔH_{298K} (KJ/mol)
Υδρογόνωση CO ₂ σε CH ₄	CO ₂ +4 H ₂ <-> CH ₄ +2 H ₂ O	-165
Υδρογόνωση CO ₂ σε CH ₃ OH	CO ₂ +4 H ₂ <-> CH ₃ OH + H ₂ O	-49.4
Αναγωγή H ₂	CO ₂ +4 H ₂ <-> C +2 H ₂ O	-90.1
Αντίστροφη water-gas shift	CO ₂ +4 H ₂ <-> CO +2 H ₂ O	41.2
Οξειδωση CH ₄	CH ₄ +2 O ₂ <-> CO ₂ +2 H ₂ O	-803
Μερική Οξειδωση CH ₄	CH ₄ +1/2 O ₂ <-> CO +2 H ₂	-36
Οξειδωση H ₂	H ₂ +1/2 O ₂ <-> H ₂ O	-241.8

Πίνακας 2.2: Άλλες πιθανές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην αντίδραση της υδρογόνωσης.

Περιγραφή αντίδρασης	Αντίδραση	ΔH_{298K} (KJ/mol)
Μερική Οξειδωση coke	C+1/2O ₂ <->CO	-110.5
Ολική Οξειδωση coke	C+O ₂ <->CO ₂	-393.5
Οξειδωση CO	CO +1/2 O ₂ <-> CO ₂	-283
Reverse dry reforming of	CH ₄ +CO ₂ <->2 CO+2 H ₂	247.4
Cracking CH ₄	CH ₄ +C <->2 H ₂	74.9
Υδρογόνωση CO σε CH ₄	CO +3H ₂ <-> CH ₄ + H ₂ O	-206.2
Αναγωγή CO	CO +H ₂ <-> C+ H ₂ O	-131.3
Boudouard reaction	2CO<-> CO ₂ +C	-172.5

2.1.1 Σχετικά με το Υδρογόνο

Το υδρογόνο είναι το πιο απλό στοιχείο καθώς το άτομο του αποτελείται από ένα μόνο πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο. Είναι άχρωμο, άοσμο και εξαιρετικά εύφλεκτο αέριο, με χημικό τύπο H_2 . Έχει τη δυνατότητα να συνδυάζεται χημικά με τα περισσότερα στοιχεία με αποτέλεσμα να δίνει τις περισσότερες ενώσεις από κάθε άλλο στοιχείο.

Το υδρογόνο είναι εξαιρετικό ως καύσιμο αφού έχει τη μεγαλύτερη ενεργειακή περιεκτικότητα από οποιοδήποτε άλλο. Πολύ σημαντικός είναι και ο ρόλος του ως συναντιδρών στη μετατροπή του CO_2 . Χρησιμοποιείται κυρίως σαν πρώτη ύλη στις βιομηχανίες για παραγωγή ουσιών, με σπουδαιότερες την αμμωνία και τη μεθανόλη. Η κύρια πηγή του υδρογόνου είναι το φυσικό αέριο μέσω της διεργασίας της αναμόρφωσης. Παράγεται επίσης και μέσω ηλεκτρόλυσης του ύδατος με ενέργεια εκμεταλλευόμενη από ανανεώσιμες πηγές.

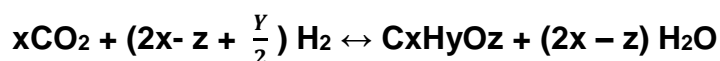
Λόγω της πολύ χαμηλής του πυκνότητας $0,09 kg/m^3$ σε STP ($T=273,15 K$, $P=101,325 KPa$) καθίσταται το ελαφρύτερο χημικό στοιχείο. Η ιδιότητά του αυτή κάνει δύσκολη τη διαδικασία της αποθήκευσής του. Ωστόσο η αποθήκευση του πραγματοποιείται σε τρεις μορφές, την αέρια, την υγρή και την στερεή. Πιο συγκεκριμένα, αποθηκεύεται με τις ακόλουθες μεθόδους, όπου η κάθε μια απ' αυτές αντιμετωπίζει τις δικές της ευχέρειες και δυσχέρειες κατά την εκτέλεση της διαδικασίας αυτής:

- Σε φιάλες υψηλών πιέσεων σε αέρια μορφή
- Συστήματα αποθήκευσης υδρογόνου σε υγρή μορφή
- Συστήματα αποθήκευσης υδρογόνου σε μεταλλικά υδρίδια

2.2.Μεθανοποίηση

Η ανεξέλεγκτη εκπομπή CO_2 και η ανάγκη εύρεσης εναλλακτικών καυσίμων έχει απασχολήσει ιδιαίτερα πολλούς από τους κλάδους της επιστήμης τα τελευταία χρόνια. Έρευνες πραγματοποιούνται συνεχώς έτσι ώστε να βρεθεί μια μέθοδος μείωσης της ποσότητας του CO_2 και παραγωγής εναλλακτικών καυσίμων φιλικών ως προς το περιβάλλον. Μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος είναι η διεργασία της μεθανοποίησης. Έχει μελετηθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό και αποτελεί αντικείμενο εκτενούς έρευνας για αρκετούς επιστήμονες. Έρευνες έχουν διεξαχθεί ακόμα και από τη NASA σχετικά με την εφαρμογή της στον πλανήτη Άρη, προς αναγωγή του CO_2 σε μεθάνιο και νερό, ως καύσιμο για συστήματα υποστήριξης των αστροναυτών.

Η γενική μορφή της αντίδρασης σύνθεσης υδρογονανθράκων είναι :



Όσον αφορά την αντίδραση της υδρογόνωσης του CO_2 προς παραγωγή CH_4 τα x , y και z παίρνουν τις τιμές 1, 4 και 0 αντίστοιχα με τελική μορφή :

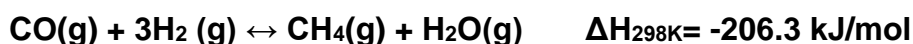
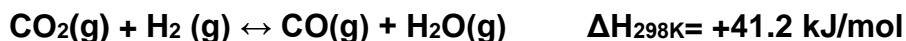


Είναι μια ισχυρά εξώθερμη αντίδραση $\Delta H_{298\text{K}} = -165.1 \text{ kJ/mol}$, με την ιδιότητα της αυτή να περιστέλλει τη θερμοδυναμική της απόδοση σε υψηλές θερμοκρασίες. Για την επίτευξη υψηλής απόδοσης παραγωγής μεθανίου σε πίεση 1atm προτείνεται η θερμοκρασία να μην υπερβαίνει τους 300°C με 350°C .

2.2.1 Μηχανισμός αντίδρασης

Όσον αφορά το μηχανισμό της αντίδρασης μεθανοποίησης μπορεί να χωριστεί σε δύο κύριες κατηγορίες:

1. Η πρώτη αφορά τη μετατροπή του CO_2 σε CO , με τη βοήθεια της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης μονοξειδίου με ατμό, RWGS και στη συνέχεια την αντίδραση μεθανοποίησης του CO , δηλαδή τη μετατροπή του CO σε CH_4 .

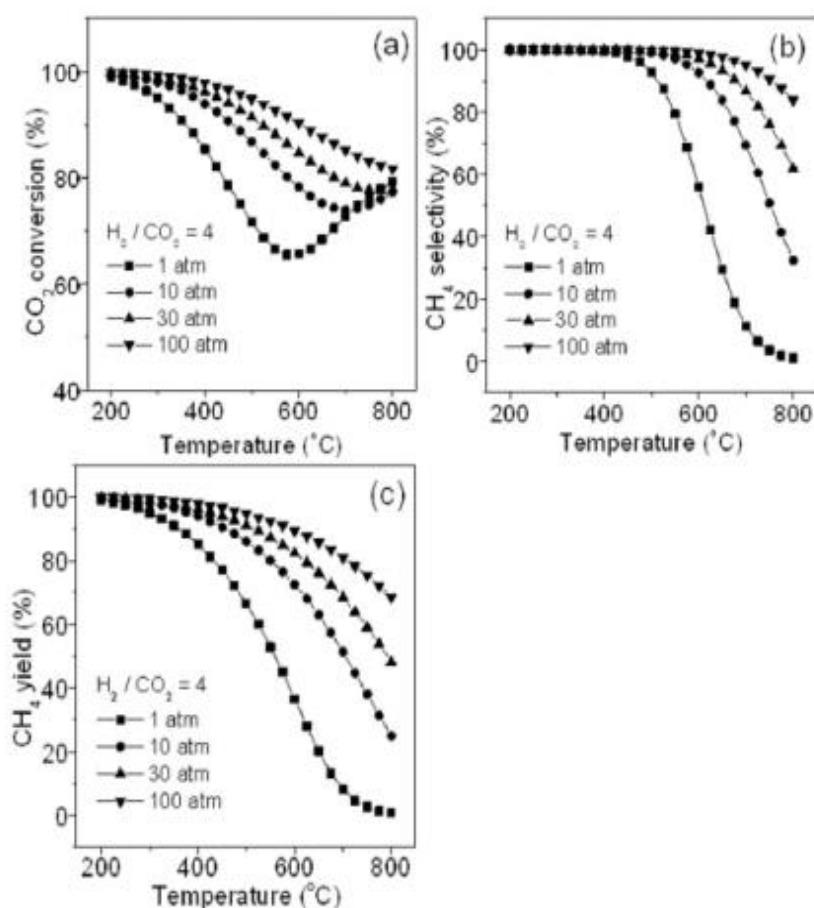


2. Η δεύτερη αφορά την απευθείας μετατροπή του CO_2 σε CH_4 με την γνωστή αντίδραση υδρογόνωσης του CO_2 .



2.2.2 Επίδραση πίεσης και θερμοκρασίας

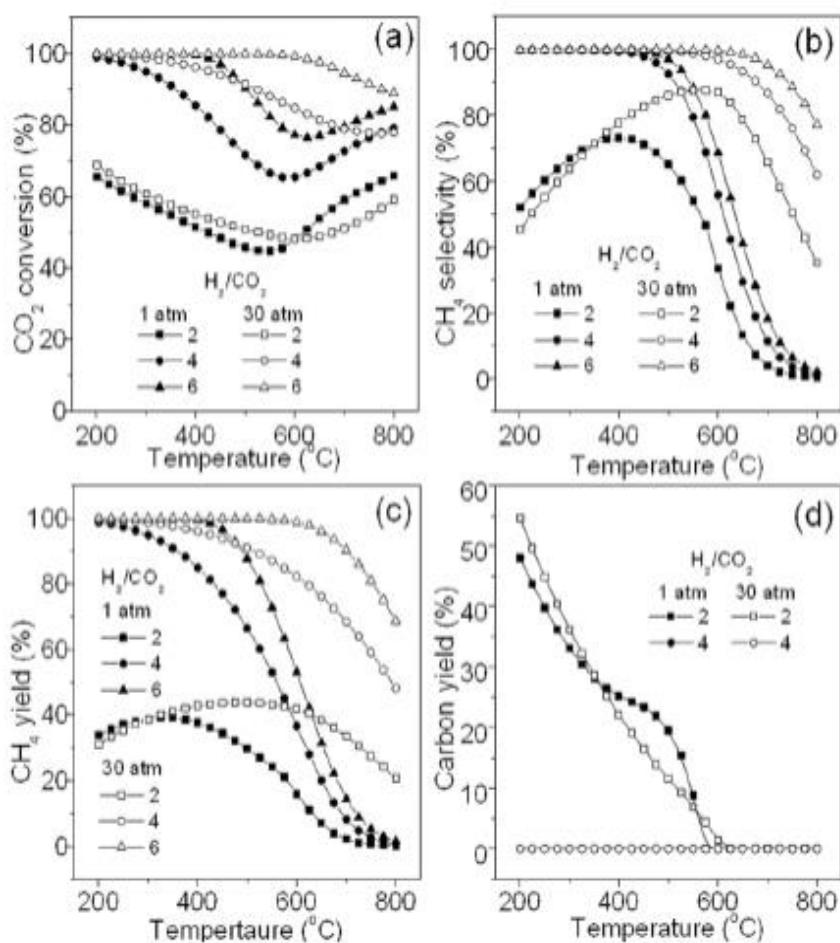
Ο ισχυρά εξώθερμος χαρακτήρας της αντίδρασης μεθανοποίησης καθίστα δύσκολη την μετατροπή του CO_2 . Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια και μετά από τη διεξαγωγή πολλών ερευνών έχει διαπιστωθεί σχετικά με την επίδραση συνθηκών λειτουργίας, ότι το σημαντικότερο ρόλο κατέχουν η μείωση της θερμοκρασίας και η αύξηση της πίεσης. Μεγάλη εκλεκτικότητα ως προς CH_4 επιτυγχάνεται με πιέσεις μεγαλύτερες της 1atm με σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ αύξηση της πίεσης μεγαλύτερη των 30atm δεν οδηγεί σε καμία βελτίωση της εκλεκτικότητας. Επιπλέον, όσον αφορά την απόδοση παραγωγής CH_4 , επιτυγχάνεται επίσης με υψηλές πιέσεις και χαμηλές θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα, για πίεση 1atm η θερμοκρασία δεν πρέπει να ξεπερνά τους 300-350°C. Στην εικόνα 3 που ακολουθεί παρουσιάζεται η επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας στη διεργασία της μεθανοποίησης όπου για θερμοκρασίες χαμηλότερες των 600°C η μετατροπή του CO_2 αυξάνεται με αύξηση της πίεσης, ενώ μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας.



Εικόνα 2.1: Επίδραση πίεσης και θερμοκρασίας στη διεργασία μεθανοποίησης του CO_2 : α) μετατροπή CO_2 , β) εκλεκτικότητα CH_4 , γ) απόδοση παραγωγής CH_4 .

2.2.3 Επίδραση του λόγου H_2/CO_2 στην τροφοδοσία

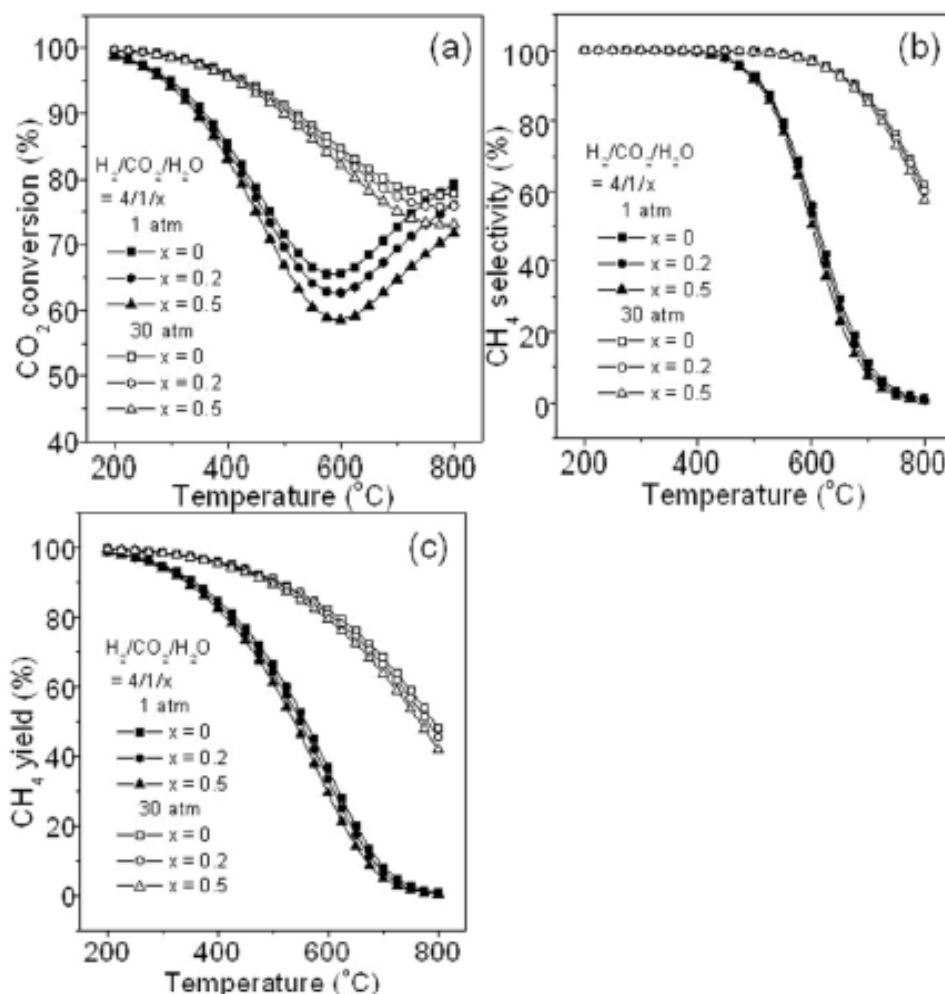
Η επίδραση του λόγου H_2/CO_2 σε συνδυασμό με χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις αποτελούν τη βέλτιστη λύση στη διεργασία της μεθανοποίησης του CO_2 . Ο ιδανικός λόγος H_2/CO_2 θεωρητικά θα πρέπει να είναι ίσος ή μεγαλύτερος του στοιχειομετρικού αριθμού. Μεγάλες αναλογίες H_2/CO_2 μπορούν να οδηγήσουν σε μεγάλη μετατροπή CO_2 και εκλεκτικότητα CH_4 σε συνθήκες πίεσης από 1 έως 30 atm. Για λόγο H_2/CO_2 ίσο με 2, η μέγιστη απόδοση παραγωγής μεθανίου είναι 40% για πίεση 1atm και 45% για πίεση 30atm, ενώ η μέγιστη εκλεκτικότητα μεθανίου που μπορεί να επιτευχθεί είναι 73% και 88% αντίστοιχα για τις συγκεκριμένες πιέσεις. Ωστόσο, η παραγωγή μεθανίου μπορεί να αυξηθεί σημαντικά για μεγαλύτερους λόγους στις ίδιες συνθήκες. Επιπλέον, για λόγο ίσο με 2 παρουσιάζονται υψηλά ποσοστά εναπόθεσης άνθρακα, μεγαλύτερα του 50% σε θερμοκρασία μικρότερη των 500°C, ενώ για λόγους μεγαλύτερους ή ίσους του 4 δεν παρατηρείται εναπόθεση άνθρακα. Επομένως, σε οποιοσδήποτε συνθήκες πίεσης, η αναλογία H_2/CO_2 πρέπει να ισούται ή να ξεπερνά το 4, για την εξασφάλιση υψηλής απόδοσης παραγωγής μεθανίου και την εξάλειψη της εναπόθεσης άνθρακα. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται η επίδραση των διαφόρων τιμών των λόγων H_2/CO_2 .



Εικόνα 2.2: Επίδραση του λόγου H_2/CO_2 στην τροφοδοσία: α)μετατροπή CO_2 , β) εκλεκτικότητα CH_4 , γ) απόδοση παραγωγής CH_4 , δ)απόδοση παραγωγής C.

2.2.4 Επίδραση της παρουσίας H₂O στην τροφοδοσία

Η παρουσία ατμού τόσο σε πίεση 1atm όσο και σε 30atm έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της μετατροπής του CO₂ συνεπώς και της απόδοσης παραγωγής CH₄. Το H₂O αποτελεί προϊόν της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO₂, γι' αυτό και η ύπαρξη του κατά τη διάρκεια της αντίδρασης αναστέλλει την παραγωγή CH₄. Εντούτοις, όσον αφορά την εκλεκτικότητα ως προς το CH₄ οι τιμές δεν μεταβάλλονται σημαντικά.



Εικόνα 2.3: Επίδραση της προσθήκης ατμού στην τροφοδοσία: α)μετατροπή CO₂, β) εκλεκτικότητα CH₄, γ) απόδοση παραγωγής CH₄.

2.3 Καταλύτες

Όπως είναι γνωστό το μεθάνιο αποτελεί το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου, το οποίο είναι το καθαρότερο καύσιμο για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Ως εκ τούτου, η διεργασία της καταλυτικής μεθανοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα έρχεται να επιλύσει δύο από τα μείζονα θέματα του σύγχρονου κόσμου, το πρόβλημα της ρύπανσης της ατμόσφαιρας και της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί εφόσον αναπτυχθεί ιδανικός καταλύτης ο οποίος να πληροί κάποιες βασικές περιβαλλοντικές και οικονομικές προϋποθέσεις για την εκβιομηχάνιση της διεργασίας.

Η αντίδραση της υδρογόνωσης του CO_2 προς παραγωγή CH_4 είναι μία διαδικασία μετακίνησης οκτώ ηλεκτρονίων με αρκετούς κινητικούς περιορισμούς. Είναι έντονα εξώθερμη αντίδραση και ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Για τους λόγους αυτούς καθίσταται απαραίτητη η χρήση κατάλληλων καταλυτών με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά. Ο καταλύτης που θα χρησιμοποιηθεί πρέπει να είναι αποτελεσματικός, με υψηλή δραστηριότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες και να παρουσιάζει υψηλή σταθερότητα έτσι ώστε να μπορεί να ανταπεξέλθει στη θερμότητα αντίδρασης. Τα τελευταία χρόνια, όπως αποδεικνύεται και από το αυξανόμενο ποσοστό δημοσιεύσεων, έχουν πραγματοποιηθεί σημαντικά έργα με στόχο την ανάπτυξη θερμικά σταθερών καταλυτών σε χαμηλές θερμοκρασίες που θα ενισχύσουν την υψηλή απόδοση του μεθανίου. Εξίσου σημαντικά χαρακτηριστικά που θα πρέπει να έχει ένας καταλύτης είναι η υψηλή αντοχή του στο χρόνο, το οποίο αποτελεί ένα πολύ σημαντικό παράγοντα από άποψης μείωσης του κόστους, η εύκολη ανακτησιμότητα-αναγεννησιμότητα του και σαφώς το χαμηλό κόστος παραγωγής του, που τον καθιστούν ελκυστικό στον κλάδο της βιομηχανίας. Μεγάλης σημασίας είναι και η περιβαλλοντική συμπεριφορά του καταλύτη. Για να είναι περιβαλλοντολογικά συμβατός ένας καταλύτης θα πρέπει να είναι ανακυκλώσιμος ή χαμηλής τοξικότητας σε περίπτωση που θα πρέπει να απορριφθεί μετά την χρήση του. Τέλος και σημαντικότερο, ο καταλύτης πρέπει να παρουσιάζει ικανοποιητική ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς το CH_4 κατά τη διεργασία της μεθανοποίησης του CO_2 .

2.3.1 Μεταλλικοί Καταλύτες

Η υδρογόνωση του CO_2 για παραγωγή μεθανίου έχει μελετηθεί με τη χρήση καταλυτικών συστημάτων βασισμένων σε πολλά μέταλλα, κυρίως μετάλλων που ανήκουν στις ομάδες 8 έως 11 του περιοδικού πίνακα. Τα μέταλλα αυτά έχουν αποδειχθεί από πειραματικές μελέτες ότι είναι αρκετά δραστικά στην αντίδραση της μεθανοποίησης. Πιο συγκεκριμένα, αποκλειστικότητα προς παραγωγή CH_4 παρουσιάζουν οι καταλύτες που αφορούν τα μέταλλα νικελίου Ni και ρουθηνίου Ru, ενώ λιγότερο δραστικά μέταλλα όπως το παλλάδιο (Pd), ο λευκόχρυσος (Pt), το ρήνιο (Re) και ο χρυσός (Au) παράγουν ταυτόχρονα CH_4 , CO και CH_3OH . Μέταλλα όπως ο άργυρος (Ag) και ο χαλκός (Cu) καταλύουν κυρίως αντιδράσεις σχηματισμού CH_3OH . Με τελευταία τη δημοσίευση του Vannice το 1976, οι κύριοι καταλύτες μετάλλων

κατατάσσονται ως προς την εκλεκτικότητα και την ενεργότητα τους σε CH_4 με φθίνουσα σειρά ως εξής :

- Ως προς την Ενεργότητα : $\text{Ru} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ir}$
- Ως προς την Εκλεκτικότητα : $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ir} > \text{Ni} > \text{Rh} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Ru}$

Οι περισσότερες από τις έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με την υδρογόνωση του CO_2 στα μέταλλα που αναφέρθηκαν, έχουν επικεντρωθεί κυρίως στο Ni. Είναι το μέταλλο που έχει μελετηθεί περισσότερο από οποιοδήποτε άλλο στη διεργασία μεθανοποίησης του CO_2 . Η υψηλή δραστηριότητα του, η ευκολία διαθεσιμότητας και το χαμηλό του κόστος καθιστούν δυνατή την εφαρμογή του σε βιομηχανικές διεργασίες. Ωστόσο, η ευαισθησία που παρουσιάζει στις υψηλές θερμοκρασίες, η σοβαρή εναπόθεση άνθρακα και το πρόβλημα της σύντηξης στην οποία υπόκειται που συνεπάγεται με απενεργοποίηση του καταλύτη στις συνθήκες αντίδρασης, δυσχεραίνουν τη χρήση του και στρέφουν το ενδιαφέρον για μελέτη σε άλλα μέταλλα.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα γίνει αναφορά των καταλυτών του Ru και του Ir.

2.3.1.1 Ρουθίνιο (Ru)

Λόγω των προβλημάτων που παρουσίαζε ο καταλύτης Ni, οι έρευνες στράφηκαν στο Ru. Έχει χαρακτηριστεί ως ένας από τους πιο δραστικούς και σταθερούς καταλύτες σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών σχετικά με την παραγωγή μεθανίου. Από έρευνες που έχουν διεξαχθεί διαπιστώνεται ότι τα προϊόντα της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO_2 όσον αφορά τους καταλύτες ρουθινίου, είναι σε μεγάλο ποσοστό το CH_4 , το H_2O , ένα αρκετά χαμηλό ποσοστό CO, ενώ δεν παρουσιάζει κανένα ίχνος μεθανόλης. Επομένως θα ήταν ορθό να ειπωθεί ότι παρουσιάζει σχεδόν αποκλειστικότητα στην παραγωγή CH_4 κάτι το οποίο τον καθιστά ένα σπουδαίο καταλύτη. Σημαντική είναι και η ανθεκτικότητα που σημειώνει στις υψηλές θερμοκρασίες, η χαμηλή εναπόθεση άνθρακα που παρουσιάζει και η υψηλή απορρόφηση τόσο του CO_2 όσο και του H_2 στην επιφάνειά του.

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι υποστηριγμένοι καταλύτες ρουθινίου καθώς είναι αποδοτικότεροι στην διεργασία μεθανοποίησης του CO_2 προς παραγωγή CH_4 . Με μια σύντομη ανασκόπηση στις δημοσιεύσεις που έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με τους υποστηριγμένους από διάφορους φορείς καταλύτες ρουθινίου, γίνεται αντιληπτή η υψηλή απόδοση παραγωγής και εκλεκτικότητας τους σε μεθάνιο, με ποσοστά που ξεπερνούν το 95%. Η καταλυτική του συμπεριφορά ωστόσο, όπως η ενεργότητα και εκλεκτικότητα του ως προς το CH_4 , εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως από τη διασπορά της μεταλλικής φάσης, από το είδος του φορέα και από την

αλληλεπίδραση του με τους προωθητές. Αν και είναι το πιο δραστικό μέταλλο στη διεργασία μεθανοποίησης, παρουσιάζει ένα σημαντικό μειονέκτημα, το υψηλό του κόστος, το οποίο καθιστά περιορισμένη τη χρήση του στη βιομηχανία.

2.3.1.2 Ιρίδιο(Ir)

Σειρά έχει το μέταλλο του Ir το οποίο έχει μελετηθεί λιγότερο απ' ό,τι τα άλλα ευγενή μέταλλα στην αντίδραση της μεθανοποίησης του CO₂. Αυτό οφείλεται στην σπανιότητα που παρουσιάζει το μέταλλο, αλλά και κυρίως λόγω της χαμηλής ενεργότητας του ως προς το μεθάνιο. Αντιθέτως, όμως, η υψηλή εκλεκτικότητα που σημειώνει σε CH₄ το καθιστά ένα ενδιαφέρον καταλύτη για περεταίρω μελέτη και χρήση .

Επίσης, από έρευνες που έχουν διεξαχθεί σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι υποστηριγμένοι από φορείς καταλύτες Ιριδίου, που ενισχύουν τη δραστικότητα και τη σταθερότητα τους ως προς το μεθάνιο. Σε αντίθεση με τους καταλύτες Ni δεν παρουσιάζουν το πρόβλημα της σύντηξης, είναι ανθεκτικότεροι στις υψηλές θερμοκρασίες, έχουν μικρές εναποθέσεις άνθρακα και σύμφωνα με μελέτες σημειώνουν σημαντική σταθερότητα ως προς την απόδοση παραγωγής αλλά και εκλεκτικότητας σε μεθάνιο.

2.4 Φορείς

Οι φορείς είναι οξείδια με υψηλή ειδική επιφάνεια τα οποία χρησιμοποιούνται στις καταλυτικές διεργασίες ως υπόστρωμα πάνω στο οποίο διασπείρεται η καταλυτικώς δραστική ουσία, με αποτέλεσμα την επίτευξη υψηλής ειδικής επιφάνειας. Βασικό παράγοντα για έναν αποδοτικό καταλύτη λοιπόν αποτελεί η αλληλεπίδραση μετάλλου φορέα. Η συμβολή των φορέων στην διασπορά των ενεργών θέσεων του μετάλλου έχει ως αποτέλεσμα σημαντική μείωση του κόστους του καταλύτη, ενίσχυση της απόδοσης και της σταθερότητας του. Όσον αφορά την παρούσα διπλωματική εργασία, οι χρησιμοποιούμενοι φορείς είναι η αλούμινα ή οξείδιο του αργιλίου Al₂O₃, το οξείδιο του δημητρίου ή σύρια CeO₂ και το οξείδιο του ζirkονίου ή ζirkόνια ZrO₂. Οι συνδυασμοί των φορέων που πραγματοποιήθηκαν είναι Al₂O₃-CeO₂-ZrO₂(ACZ), CeO₂-ZrO₂(CZ), καθώς και η αλουμίνα Al₂O₃ μεμονωμένα. Σχετικά με το δυαδικό οξείδιο CeO₂- ZrO₂(CZ), πρόσφατες έρευνες έχουν δείξει ότι αποτελεί έναν από τους ελπιδοφόρους φορείς καταλυτών στη διεργασία μεθανοποίησης του CO₂ λόγω των πλεονεκτημάτων του, συμπεριλαμβανομένου της μοναδικής οξειδοαναγωγής, της εξαιρετικής θερμικής σταθερότητας και της αντοχής του στην πυροσυσσωμάτωση. Ωστόσο, το τριαδικό οξείδιο Al₂O₃ -CeO₂-ZrO₂(ACZ) φαίνεται να είναι αποδοτικότερος φορέας καθώς συμπεριλαμβάνει τα πλεονεκτήματα του δυαδικού οξειδίου CeO₂- ZrO₂(CZ) και τις μοναδικές ιδιότητες της Al₂O₃ που απασχολούν εδώ και καιρό την κλάδο της κατάλυσης.

2.4.1 Οξείδιο του αργιλίου –Αλουμίνα Al_2O_3

Η εκτεταμένη χρήση του Al_2O_3 ως φορέα σε ετερογενείς καταλύτες οφείλεται στο χαμηλό κόστος του και στην υψηλή καθαρότητα του υλικού που αγγίζει το 94%. Από τις πιο γνωστές μορφές του Al_2O_3 είναι η α - Al_2O_3 και η γ - Al_2O_3 . Η πρώτη μορφή παρασκευάζεται από ένυδρο Al_2O_3 στους 1000°C, ενώ η δεύτερη παρασκευάζεται με αφυδάτωση ένυδρου Al_2O_3 σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και χρησιμοποιείται κυρίως στη χρωματογραφία. Αυτός είναι και ο λόγος που εφαρμόζεται εκτεταμένα στην κατάλυση η γ - Al_2O_3 . Σύμφωνα με μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί, η αλουμίνα έχει αναδειχθεί ένας από τους αποδοτικότερους φορείς, καθώς οι περισσότεροι καταλύτες που υποστηρίζονται από αυτήν παρουσιάζουν υψηλή δραστηριότητα και σταθερότητα στα πειράματα υδρογόνωσης του CO_2 προς παραγωγή CH_4 . Αυτό οφείλεται στην καλή οξειδοαναγωγή και στην ανθεκτικότητα της σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης.

2.4.2 Οξείδιο Διμητρίου CeO_2 (Σύρια)

Το CeO_2 βρίσκει εφαρμογή σε καταλυτικά συστήματα ως φορέας για τη βελτίωση της ενεργότητας, της εκλεκτικότητας και της σταθερότητας των καταλυτών. Μια από τις σπουδαιότερες ικανότητες του είναι η ευκολία μετάβασης του από την +4 οξειδωτική κατάσταση στην +3 και αντίστροφα, με αποτέλεσμα την ελευθέρωση και αποθήκευση οξυγόνου υπό αναγωγικές και οξειδωτικές συνθήκες αντίστοιχα. Θεωρείται ένας πολύ καλός φορέας καταλυτών διότι ενισχύει τη διασπορά των ευγενών μετάλλων στο υποστηρικτικό υλικό και την αύξηση της θερμικής σταθερότητας του αδρανούς υποστηρικτικού υλικού. Ωστόσο το αυξημένο του κόστος λόγω σπανιότητας του Ce από το οποίο και προέρχεται, σε σχέση με άλλες επιλογές οξειδίων όπως το Al_2O_3 , καθιστά δύσκολη τη χρήση του.

2.4.3 Οξείδιο Ζιρκονίου ZrO_2 (Ζιρκόνια)

Ένας ακόμη καταλυτικός φορέας που έχει ενδιαφέρον είναι το οξείδιο του ζιρκονίου ZrO_2 . Η πολυσύχναστη εφαρμογή του οφείλεται στην καλή του οξειδοαναγωγή και στην κινητικότητα του οξυγόνου. Κάποιες από τις σημαντικότερες ιδιότητές του είναι η υψηλή του πυκνότητα, η χαμηλή θερμική αγωγιμότητά του και η αντοχή του σε τετηγμένα μέταλλα που τον καθιστούν ένα καλό φορέα καταλυτών.

3.1 Παρασκευή Καταλυτών

Μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους για το σχεδιασμό ενός καταλύτη αποτελεί η μέθοδος προετοιμασίας και κατασκευής του. Ο τρόπος με τον οποίο συνδυάζεται το μέταλλο με το φορέα επηρεάζει σημαντικά την κρυσταλλική δομή, την επιτρεπόμενη ποσότητα μετάλλου που μπορεί να εναποτεθεί στο φορέα, καθώς και τη διασπορά του μετάλλου στο φορέα. Παρακάτω θα περιγραφεί αναλυτικά η διαδικασία παρασκευής των καταλυτών η οποία πραγματοποιήθηκε κατά την εκτέλεση της διπλωματικής εργασίας της μεταπτυχιακού Ιωάννα Μπέτση.

Οι καταλύτες που μελετήθηκαν και παρασκευάστηκαν είναι οι εξής:

1. Καταλύτες Ρουθενίου

- $\text{Ru} / \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 1\text{wt}\% \text{ Ru} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- $\text{Ru} / \text{ACZ} \rightarrow 1\text{wt}\% \text{ Ru} / \text{ACZ} (80\text{wt}\% \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3, 10\text{wt}\% \text{CeO}_2, 10\text{wt}\% \text{ZrO}_2)$
- $\text{Ru} / \text{CZ} \rightarrow 1\text{wt}\% \text{ Ru} / \text{CZ} (50\text{wt}\% \text{CeO}_2, 50\text{wt}\% \text{ZrO}_2)$

2. Καταλύτης Ιριδίου

- $\text{Ir} / \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 1\text{wt}\% \text{ Ir} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

3.2 Παρασκευή μικτών οξειδίων Al –CZ –ACZ

Τα μικτά οξείδια παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης. Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιήθηκαν τα εξής τρία υδατικά διαλύματα πρόδρομων ενώσεων :

- Για το Οξείδιο του αργιλίου –Αλουμίνα (Al_2O_3) $\rightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- Για το Οξείδιο Δημητρίου –Σύρια (CeO_2) $\rightarrow \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Για το Οξείδιο Ζιρκονίου-Ζιρκόνια (ZrO_2) $\rightarrow \text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Στην διαδικασία παρασκευής του μικτού οξειδίου AlCeZr υπολογίζονται οι απαιτούμενες ποσότητες του κάθε οξειδίου για περιεκτικότητα 80wt% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 10wt% CeO_2 , 10wt% ZrO_2 , ενώ για το δυαδικό μικτό οξείδιο CeZr υπολογίζονται για περιεκτικότητα 50wt% CeO_2 και 50wt% ZrO_2 .

Οι πρόδρομες ενώσεις $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Zr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ αρχικά διαλύονται χωριστά σε απεσταγμένο νερό για τη δημιουργία διαλύματος 0.5 M περίπου και στη συνέχεια ακολουθεί ανάμιξη όλων των διαλυμάτων των πρόδρομων ενώσεων μαζί. Σε επόμενο στάδιο πραγματοποιείται προσθήκη αμμωνίας NH_3 (~25%) ή διαφορετικά προσθήκη NH_4OH (13.4 M) υπό ανάδευση σε γρήγορους ρυθμούς για την ταχύτερη επίτευξη τιμών 9-10 του pH. Αφού σταθεροποιηθεί στην τιμή 10, με την προσθήκη επιπλέον NH_3 εάν χρειαστεί, αναδεύεται για ακόμα 3 ώρες. Κατόπιν, μέσω φίλτρων διήθησης, το πήκτωμα που έχει δημιουργηθεί φιλτράρεται και εν συνεχεία υπόκειται σε ξήρανση για 12 ώρες στους 110°C. Για το μικτό οξείδιο CZ η πύρωση πραγματοποιήθηκε σε φούρνο, στους 800°C υπό αέρα για 1 ώρα, ενώ για το μικτό οξείδιο ACZ η πύρωση πραγματοποιήθηκε σε φούρνο στους 600°C υπό αέρα, για 1 ώρα επίσης.

3.3 Παρασκευή καταλυτών με την προσθήκη μετάλλων Ir και Ru σε μικτά οξείδια

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των καταλυτών είναι αυτή του υγρού εμποτισμού. Είναι ίσως η απλούστερη μέθοδος για τη σύνθεση καταλυτών και περιλαμβάνει την εμβάπτιση του φορέα, δηλαδή την ανάμιξή του στο διάλυμα της πρόδρομης ένωσης. Στους καταλύτες που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν συμμετείχαν τα μέταλλα του ιριδίου(Ir) και ρουθηνίου(Ru).

Σε ένα ποτήρι ζέσεως, όπου επικρατούν συνθήκες συνεχούς ανάδευσης, διαλύεται σε δις απεσταγμένο νερό η πρόδρομη ένωση του Ru, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Το νέο διάλυμα που παρασκευάζεται έναντι του αρχικού έχει συγκέντρωση 2mg Ru/ml διαλυμένα σε νερό. Η ίδια ακριβώς διαδικασία πραγματοποιείται και για την πρόδρομη ένωση του Ir, $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, με συγκέντρωση νέου διαλύματος 2mg Ir/ml διαλυμένα σε νερό.

Στη συνέχεια, προστίθενται με αργούς ρυθμούς οι φορείς, έτσι ώστε να επιτευχθεί ο υγρός εμποτισμός. Κατόπιν σε σταθερή θερμοκρασία, γύρω στους 80°C αναδεύονται, με αποτέλεσμα την εξάτμιση του απεσταγμένου νερού. Το ίζημα που έχει δημιουργηθεί στη συσκευή ανάδευσης απομακρύνεται στην ημίρρευστη μορφή του και υπόκειται σε ξήρανση για 12 ώρες στους 110 °C.

Για τον καταλύτη ιριδίου πραγματοποιήθηκε αναγωγή υπό συνεχή ροή 50% H_2 σε He για 2ώρες στους 400 °C και στη συνέχεια αναγωγή υπό συνεχή ροή 1% H_2 σε He για 1ώρα στους 800 °C.

Για τους καταλύτες ρουθηνίου πραγματοποιήθηκε αναγωγή υπό συνεχή ροή 50% H_2 σε He για 2ώρες στους 400 °C και μετέπειτα αναγωγή υπό συνεχή ροή 1% H_2 σε He για 1ώρα στους 750 °C .

3.4 Χαρακτηρισμός Καταλυτών

Ο χαρακτηρισμός ενός καταλύτη κρίνεται απαραίτητος για την κατανόηση και αξιολόγηση των ιδιοτήτων του, καθώς επίσης και της απόδοσης του. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των καταλυτών είναι η θερμό-προγραμματιζόμενη αναγωγή με υδρογόνο (H_2 -TPR), η μέθοδος της εκλεκτικής χημειορόφησης (H_2 - Titrations) και ο προσδιορισμός κατανομής όγκου πόρων με εκρόφηση αζώτου (B.E.T.).

3.4.1 Θερμό-προγραμματιζόμενη αναγωγή με υδρογόνο (H_2 – TPR)

Η μέθοδος της θερμό-προγραμματιζόμενης αναγωγής με υδρογόνο χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό και την εκτίμηση της αναγωγικής συμπεριφοράς του καταλύτη. Κατά την εκτέλεση της μεθόδου ο ήδη οξειδωμένος καταλύτης θερμαίνεται με σταθερό ρυθμό, υπό συνεχή ροή υδρογόνου. Το εμβαδόν της καμπύλης TPR, της μεταβολής δηλαδή της συγκέντρωσης του υδρογόνου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αναγωγής, προσδιορίζει την συνολική ποσότητα υδρογόνου που έχει καταναλωθεί για την αναγωγή του καταλύτη.

Πειραματική διαδικασία

Για τα οξείδια των μετάλλων Ir και Ru χρησιμοποιούνται δείγματα καταλυτών 150mg προξειδωμένων για 4 ώρες στους 400°C. Τα δείγματα αυτά τοποθετούνται στον αντιδραστήρα υπό συνεχή ροή ηλίου, για την επίτευξη ισορροπίας στο μηχανήμα. Στη συνέχεια αλλάζει η τροφοδοσία σε υδρογόνο (με ροή $F_{H_2}=15-16$ cc/min) και αρχίζει η θερμό-προγραμματιζόμενη αναγωγή του καταλύτη. Έπειτα η θερμοκρασία έως τους 850°C αυξάνει γραμμικά, συγκεκριμένα 10°C/min και παράλληλα γίνεται συνεχής καταγραφή των συγκεντρώσεων του αναγωγικού αερίου και των προϊόντων που δίνει η αντίδραση.

3.4.2 Εκλεκτική Χημειορόφηση (H_2 - Titrations)

Η μέθοδος αυτή υπολογίζει τη διασπορά του μετάλλου στο φορέα καθώς και τη μέση διάμετρο των σφαιρικών σωματιδίων. Η μέθοδος της εκλεκτικής ρόφησης στην παρούσα διπλωματική εργασία βρίσκει εφαρμογή στον καταλύτη του ιριδίου.

Πειραματική διαδικασία

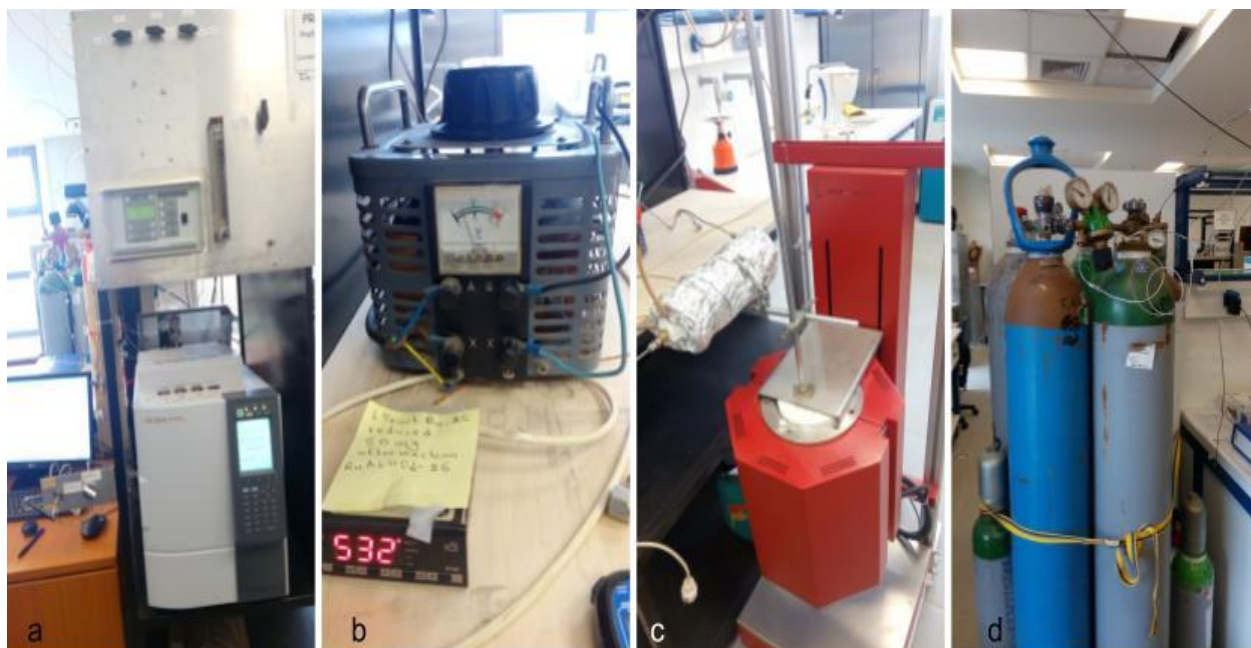
Για το οξείδιο του Ir χρησιμοποιούνται δείγματα καταλύτη 150 mg τα οποία τοποθετούνται στον αντιδραστήρα υπό ροή αζώτου για την επίτευξη ισορροπίας στο μηχάνημα. Τα δείγματα περνούν από 5% H₂ για 1 ώρα στους 400°C και στη συνέχεια από N₂ για μισή ώρα στους 400°C. Έπειτα, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος γίνονται στιγμιαίες ενέσεις υδρογόνου στο δείγμα, όγκου 280μl, ροής F_{H2}=15-16 cc/min. Λόγω των ενέσεων προκύπτουν κάποιες κορυφές στο διάγραμμα, όπου ο υπολογισμός των εμβαδών τους με τη βοήθεια προγράμματος excel υπολογίζει το συνολικό ροφημένο υδρογόνο ανά γραμμάριο καταλύτη .

3.4.3 Προσδιορισμός κατανομής όγκου πόρων με εκρόφηση αζώτου (B.E.T.)

Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με ρόφηση αζώτου σε θερμοκρασία -196°C με τη μέθοδο BET. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η συσκευή ροής 2200e Nova(Quantachrome). Πιο συγκεκριμένα αέριο άζωτο υπό συνεχή και ελεγχόμενη ροή εισέρχεται και ροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη, δημιουργώντας έτσι μια διαφορά πίεσης μεταξύ των δύο κυψελίδων. Οι μετρήσεις της σχετικής πίεσης σε συνάρτηση με τον όγκο του αερίου που ροφήθηκε χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας. Ο συνολικός όγκος πόρων μετρήθηκε με βάση τον όγκο του αζώτου στην υψηλότερη σχετική πίεση. Για την απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά η επεξεργασία των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της εξίσωσης των τέλειων αερίων. Προτού πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις τα δείγματα απαερώθηκαν στους 350 °C για 15ώρες υπό κενό.

3.5 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία αποτελείται από το σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων, από έναν αντιδραστήρα και τη μονάδα ανάλυσης.



Εικόνα 3.1: α) Αέριος χρωματογράφος συνδεδεμένος με Η/Υ και σύστημα τροφοδοσίας, β) Θερμόμετρο, γ) Φούρνος με αντιδραστήρα, δ) Φιάλες αερίων τροφοδοσίας.

3.5.1 Σύστημα τροφοδοσίας

Το σύστημα τροφοδοσίας που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από φιάλες υψηλής πίεσεως H_2 , CO_2 και Ar καθαρότητας 100%. Η αναλογία τροφοδοσίας ήταν 20% H_2 , 5% CO_2 ($H_2/CO_2=4$) και το υπόλοιπο ήταν Ar . Επίσης, περιλάμβανε τρεις βαλβίδες μια για κάθε αέριο και ροόμετρα μάζας που συνδέονταν με κάθε φιάλη αερίου ξεχωριστά, μανόμετρα καθώς και εκτονωτές πίεσης για την ελεγχόμενη χρήση των αερίων.

3.5.2 Αντιδραστήρας

Αντιδραστήρας στερεάς κλίνης και συνεχούς ροής βρισκόταν τοποθετημένος στο εσωτερικό κατάλληλα κατασκευασμένου φούρνου μεγάλου θερμοκρασιακού εύρους ($T < 1000$). Στερεός καταλύτης 50 mg τοποθετείται στον αντιδραστήρα και συγκρατείται από δύο φράγματα υαλοβάμβακα που περιέχει στο εσωτερικό του. Η λειτουργία του φούρνου ρυθμιζόταν από κατάλληλο θερμορυθμιστή που ήταν συνδεδεμένος με το φούρνο. Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως στο σύστημα ελέγχου περιλαμβάνεται και μια βαλβίδα δύο θέσεων η οποία είναι συνδεδεμένη με το σύστημα τροφοδοσίας και από εκεί επιλέγεται αν θα επιτραπεί η είσοδος του αερίου μίγματος στον αντιδραστήρα και μετέπειτα στον χρωματογράφο.

3.5.3 Μονάδα ανάλυσης

Το σύστημα ανάλυσης αποτελείται από έναν αέριο χρωματογράφο GC 2014 SHIMADZU με χρωματογραφική πληρωμένη στήλη από ανοξείδωτο ατσάλι διαμέτρου 2mm συνδεδεμένο με ένα ηλεκτρονικό υπολογιστή. Από το σύστημα αυτό προέκυψαν τα αποτελέσματα που θα παρουσιαστούν παρακάτω.

3.6 Πειράματα Καταλυτικής Ενεργότητας

Όπως προαναφέρθηκε η ποσότητα του κάθε καταλύτη που τοποθετείται στον αντιδραστήρα αντιστοιχεί σε 50mg κάθε φορά. Η διαδικασία του πειράματος ξεκινάει με το άνοιγμα του χρωματογράφου και του ηλεκτρονικού υπολογιστή τα οποία είναι συνδεδεμένα μέσω κατάλληλου προγράμματος που έχει εγκατασταθεί στον υπολογιστή.

Η πρώτη κίνηση είναι η αύξηση της θερμοκρασίας των στηλών από τους 30°C στους 130°C για περίπου 1 ώρα έτσι ώστε σε περίπτωση τυχόν υπολειμμάτων (κυρίως νερού λόγω των υδρατμών που δημιουργούνται στις υψηλές θερμοκρασίες) να καθαριστούν. Η διαδικασία αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί και κατά τη διάρκεια του πειράματος για μικρότερο χρονικό διάστημα (περίπου 10 λεπτά) σε τυχόν σφάλματα των μετρήσεων που μπορεί να προκύψουν λόγω των υδρατμών στις υψηλές θερμοκρασίες που δουλεύει ο αντιδραστήρας.

Στη συνέχεια ανοίγονται οι φιάλες του CO₂ του H₂ και του Ar που βρίσκονται σε αναλογία 20% H₂, 5% CO₂ δηλαδή H₂/CO₂=4 και το υπόλοιπο Ar, σε πίεση 1atm και ροή 100 cm³/min και 50 cm³/min αναλόγως το πείραμα. Προτού ξεκινήσουν οι μετρήσεις γίνεται έλεγχος της ποσότητας του αντιδρώντος μίγματος με λήψη χρωματογραφήματος εκτός αντιδραστήρα, By Pass. Η λήψη χρωματογραφήματος είναι η στιγμιαία ένεση του αέριου μίγματος που πραγματοποιείται στον καταλύτη, με ταυτόχρονη μέτρηση της ροής του αερίου. Αφού εκτελεστεί η λήψη του χρωματογραφήματος, το εγκατεστημένο πρόγραμμα στον υπολογιστή παρουσιάζει τα αποτελέσματα εξόδου των αερίων δηλαδή CO₂, H₂, CO και CH₄, σε μερική πίεση.

Εφόσον πραγματοποιηθεί ο έλεγχος το αέριο μίγμα διοχετεύεται μέσα στον αντιδραστήρα. Έπειτα πραγματοποιείται σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας του φούρνου χειροκίνητα μέσω του θερμορυθμιστή έως ότου η θερμοκρασία να φτάσει τους 600°C. Οι λήψεις χρωματογραφήματος που εκτελέστηκαν ήταν ανά 30°C και τα αποτελέσματα των μετατροπών CO₂, H₂ και της παραγωγής CO, CH₄ παρουσιάζονταν κάθε φορά στην οθόνη του υπολογιστή μέσω διαγραμμάτων και πινάκων σε ποσοστά, με τη βοήθεια του εγκατεστημένου προγράμματος.

3.7 Πειράματα Καταλυτικής Σταθερότητας

Όσον αφορά τα πειράματα καταλυτικής σταθερότητας, η διαδικασία που ακολουθήθηκε παρουσιάζει κάποιες ομοιότητες αλλά και κάποιες διαφορές σε σχέση με τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας.

Αρχικά τοποθετούνται 50mg καταλύτη στον αντιδραστήρα. Στη συνέχεια ανοίγεται ο χρωματογράφος και ο ηλεκτρονικός υπολογιστής και πραγματοποιείται αύξηση της θερμοκρασίας των στηλών του χρωματογράφου στους 130 °C για 1ώρα έτσι ώστε να καθαριστούν οι στήλες, όπως ακριβώς εκτελέστηκε και στα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας.

Έπειτα ανοίγονται οι φιάλες των αερίων H_2 , CO_2 και Ar στις προαναφερόμενες αναλογίες, δηλαδή 20% H_2 , 5% CO_2 και όλο το εναπομείναν Ar και πραγματοποιείται λήψη χρωματογραφήματος εκτός του αντιδραστήρα, By Pass, για τον έλεγχο της συγκέντρωσης του αντιδρώντος μίγματος. Αφού γίνει ο έλεγχος το αέριο μίγμα διοχετεύεται στον αντιδραστήρα και πραγματοποιούνται λήψεις χρωματογραφήματος.

Η διαφορά στα πειράματα καταλυτικής σταθερότητας έναντι των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας είναι ότι οι λήψεις χρωματογραφήματος πραγματοποιούνται ανά μια ώρα σε σταθερή θερμοκρασία κάθε φορά. Η θερμοκρασία που χρησιμοποιείται επιλέγεται με βάση το πείραμα καταλυτικής ενεργότητας που έχει προηγηθεί για κάθε καταλύτη, δηλαδή η θερμοκρασία εκείνη στην οποία ο καταλύτης στα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας είχε μεγαλύτερα ποσοστά παραγωγής CH_4 . Ωστόσο η θερμοκρασία που επιλέχθηκε για τους καταλύτες είναι 380 °C διότι σε αυτήν την θερμοκρασία οι καταλύτες είχαν μια αξιοσημείωτη απόδοση παραγωγής CH_4 αλλά και διότι έπρεπε να υπάρξει σύγκριση αποτελεσμάτων ανάμεσα στους καταλύτες.

Και στην περίπτωση των πειραμάτων καταλυτικής σταθερότητας τα αποτελέσματα σχετικά με τη μετατροπή CO_2 , H_2 , την παραγωγή CO , CH_4 και την εκλεκτικότητα σε CH_4 παρουσιάζονταν στην οθόνη του συνδεδεμένου ηλεκτρονικού υπολογιστή, μέσω διαγραμμάτων και πινάκων σε ποσοστά. Η διαφορά εδώ είναι ότι τα αποτελέσματα ήταν συναρτήσει του χρόνου, συγκεκριμένα των 5ωρών που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα και όχι της θερμοκρασίας όπως συνέβη στα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας.

4. Πειράματα και αποτελέσματα

4.1 Αποτελέσματα της ολικής ειδικής επιφάνειας BET

Τα πειράματα της τεχνικής ρόφησης αζώτου για τον προσδιορισμό των φυσικών χαρακτηριστικών των οξειδίων αλλά και των υποστηριγμένων καταλυτών Ru και Ir πραγματοποιήθηκαν από την συνάδελφο Ιωάννα Μπέτση κατά την εκτέλεση της μεταπτυχιακής της εργασίας.

Καταλύτες οξειδίων

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα φυσικά χαρακτηριστικά των οξειδίων και μικτών οξειδίων Al_2O_3 , CeZr και AlCeZr. Στα χαρακτηριστικά αυτά ανήκουν η επιφάνεια BET, ο όγκος πόρων και το μέγεθος της διαμέτρου των πόρων. Παρατηρείται ότι τα οξείδια με βάση την αλούμινα δηλαδή Al_2O_3 και AlCeZr έχουν παρόμοιες φυσικές ιδιότητες, ενώ το μικτό οξείδιο CeZr σημειώνει διαφορές κυρίως ως προς την επιφάνεια και τον όγκο πόρων καθώς οι τιμές για τα δύο αυτά χαρακτηριστικά είναι αρκετά χαμηλές.

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα της τεχνικής ρόφησης αζώτου για οξείδια και μικτά οξείδια.

Κωδική ονομασία καταλύτη	Καταλύτης	S_{BET} (m^2/g) (επιφάνεια)	Συνολικός Όγκος Πόρων (cm^3/g)	Μέσο μέγεθος διαμέτρου των πόρων (nm)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	177.70	0.60	13.50
ACZ	80wt% Al_2O_3 - 10wt% CeO_2 -10wt% ZrO_2	194.90	0.30	6.15
CZ	50wt% CeO_2 -50wt% ZrO_2	21.74	0.05	9.2

Καταλύτες Ρουθενίου

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα φυσικά χαρακτηριστικά των υποστηριγμένων καταλυτών ρουθενίου, Ru/Al, Ru/AlCeZr και Ru/CeZr. Οι καταλύτες με βάση την αλούμινα όπως ήταν αναμενόμενο από τα προηγούμενα αποτελέσματα των οξειδίων και σε αυτήν την περίπτωση παρουσιάζουν ομοιότητες ως προς την επιφάνεια και τον όγκο πόρων.

Ωστόσο, ενδιαφέρον παρουσιάζει ο καταλύτης Ru/Al ο οποίος σημειώνει το μεγαλύτερο μέγεθος διαμέτρου των πόρων. Σε αντίθεση ο καταλύτης Ru/CeZr εμφανίζει τη μικρότερη επιφάνεια BET και όγκο πόρων, ενώ το μέγεθος διαμέτρου των πόρων δε διαφέρει σημαντικά.

Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα της τεχνικής ρόφησης αζώτου για τους καταλύτες Ru.

<i>Κωδική ονομασία καταλύτη</i>	<i>Καταλύτης</i>	<i>S_{BET} (m²/g) (επιφάνεια)</i>	<i>Συνολικός Όγκος Πόρων (cm³/g)</i>	<i>Μέσο μέγεθος διαμέτρου των πόρων (nm)</i>
Ru/ γ -Al ₂ O ₃	1wt% Ru/ γ -Al ₂ O ₃	162.10	0.57	14.15
Ru/ACZ	1wt% Ru/(80wt%Al ₂ O ₃ -10wt%CeO ₂ -10wt%ZrO ₂)	147.61	0.29	7.93
Ru/CZ	1wt% Ru/(50wt%CeO ₂ -50wt%ZrO ₂)	21.71	0.05	9.23

Καταλύτες Ιριδίου

Ο πίνακας 5 περιέχει τα αποτελέσματα της τεχνικής ρόφησης αζώτου για τα φυσικά χαρακτηριστικά των καταλυτών ιριδίου Ir/Al, Ir/AlCeZr και Ir/CeZr. Οι υποστηριζόμενοι καταλύτες ιριδίου που έχουν βάση την αλούμινα παρουσιάζουν καλύτερα αποτελέσματα από τον καταλύτη που έχει βάση το μικτό οξείδιο CeZr. Εντούτοις, ο καταλύτης Ir/Al σημείωσε την υψηλότερη ειδική επιφάνεια BET, καθώς και τον μεγαλύτερο όγκο πόρων σε σχέση με τους άλλους δύο εξεταζόμενους καταλύτες ιριδίου.

Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα της τεχνικής ρόφησης αζώτου για τους καταλύτες Ir.

<i>Κωδική ονομασία καταλύτη</i>	<i>Καταλύτης</i>	<i>S_{BET} (m²/g) (επιφάνεια)</i>	<i>Συνολικός Όγκος Πόρων (cm³/g)</i>	<i>Μέσο μέγεθος διαμέτρου των πόρων (nm)</i>
Ir/ γ -Al ₂ O ₃	1wt% Ir/ γ -Al ₂ O ₃	167.05	0.57	13.63
Ir/ACZ	1wt% Ir/(80wt%Al ₂ O ₃ -10wt%CeO ₂ -10wt%ZrO ₂)	72.60	0.22	11.89
Ir/CZ	1wt% Ir/(50wt%CeO ₂ -50wt%ZrO ₂)	16.82	0.04	10.47

4.2 Αποτελέσματα εκλεκτικής χημειορόφησης Hydrogen-Titrations

Κατά την εκτέλεση των πειραμάτων της μεθόδου της εκλεκτικής χημειορόφησης υπολογίστηκαν και μελετήθηκαν η διάμετρος των πόρων των καταλυτών, η εκτιθέμενη μεταλλική επιφάνεια (κατανάλωση υδρογόνου ανά γραμμάριο καταλύτη), καθώς και η διασπορά του μετάλλου.

Η μέθοδος της εκλεκτικής χημειορόφησης πραγματοποιήθηκε μόνο για τους καταλύτες ιριδίου και τα πειράματα εκτελέστηκαν από την συνάδελφο Ιωάννα Μπέτση κατά τη διάρκεια της διπλωματικής της εργασίας.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 4.4: Αποτελέσματα εκλεκτικής χημειορόφησης για καταλύτες Ir.

<i>Καταλύτες</i>	<i>Όγκος προσροφημένου αερίου ανά μονάδα στερεού H₂ uptake (cm³/g_{cat})</i>	<i>Μέσο μέγεθος διαμέτρου σωματιδίων του μετάλλου d (nm)</i>	<i>Διασπορά του μετάλλου D(%)</i>
0.7% Ir/γ-Al ₂ O ₃	0.199	1.591	44.728
0.4% Ir/ACZ	0.108	1.413	50.353
0.6% Ir/CZ	0.192	1.679	42.401

4.3 Πειράματα Καταλυτικής Ενεργότητας

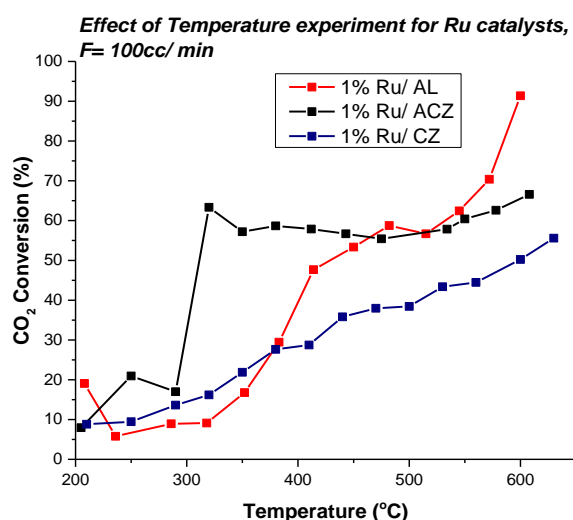
Όσον αφορά τα πειράματα της καταλυτικής ενεργότητας οι τύποι που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων καθώς και για τη δημιουργία των διαγραμμάτων είναι οι εξής :

- Μετατροπή CO₂ : $\chi_{CO_2} = \frac{(Fin \cdot y_{CO_2,in}) - (Fout \cdot y_{CO_2,out})}{(Fin \cdot y_{CO_2,in})}$
- Μετατροπή H₂ : $\chi_{H_2} = \frac{(Fin \cdot y_{H_2,in}) - (Fout \cdot y_{H_2,out})}{(Fin \cdot y_{H_2,in})}$
- Απόδοση προς CO: $Y_{CO} = \frac{(Fout \cdot y_{CO,out})}{(Fin \cdot y_{CO_2,in})}$
- Απόδοση προς CH₄ : $Y_{CH_4} = \frac{(Fout \cdot y_{CH_4,out})}{(Fin \cdot y_{CO_2,in})}$
- Εκλεκτικότητα προς CH₄: $S_{CH_4} = \frac{(Fin \cdot y_{CH_4,in})}{(Fin \cdot y_{CO_2,in}) - (Fout \cdot y_{CO_2,out})}$

4.3.1 Καταλύτες Ρουθηνίου

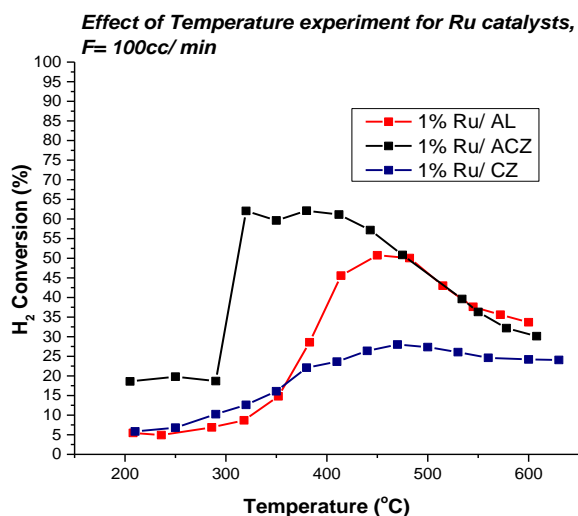
Παρακάτω παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα για τους τρεις καταλύτες ρουθηνίου 1%Ru/AL, 1%Ru/ACZ, 1%Ru/CZ σε παροχή 100cc/min και λόγο $H_2/CO_2 = 4$.

Διάγραμμα 1: Μετατροπή του CO_2 σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης .



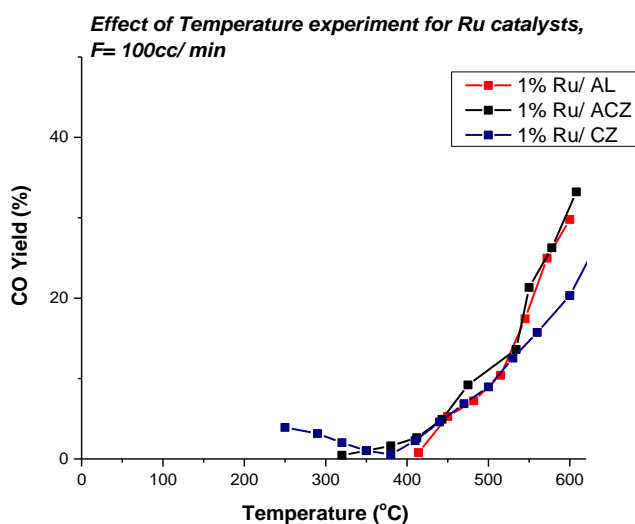
Παρατηρήσεις: Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα γίνεται αντιληπτό ότι η μετατροπή του CO_2 είναι μεγαλύτερη για τους καταλύτες Ru/AL και Ru/ACZ από ότι για τον καταλύτη Ru/CZ που διασπά το CO_2 με μικρότερο ρυθμό. Επίσης φανερό είναι και η αύξηση του ρυθμού της διάσπασης του CO_2 και για τους τρεις καταλύτες, με ίσως μεγαλύτερο ρυθμό για τον καταλύτη Ru/AL, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία της αντίδρασης με ποσοστό μετατροπής να ξεπερνά το 90%. Τέλος για θερμοκρασία 300-400°C ο καταλύτης Ru/ACZ έχει μεγαλύτερο ρυθμό μετατροπής του CO_2 σε σχέση με τους άλλους δύο καταλύτες. Συμπερασματικά, ο καταλύτης Ru/CZ έχει τη χαμηλότερη απόδοση για τη μετατροπή του CO_2 .

Διάγραμμα 2: Μετατροπή του H_2 σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης.



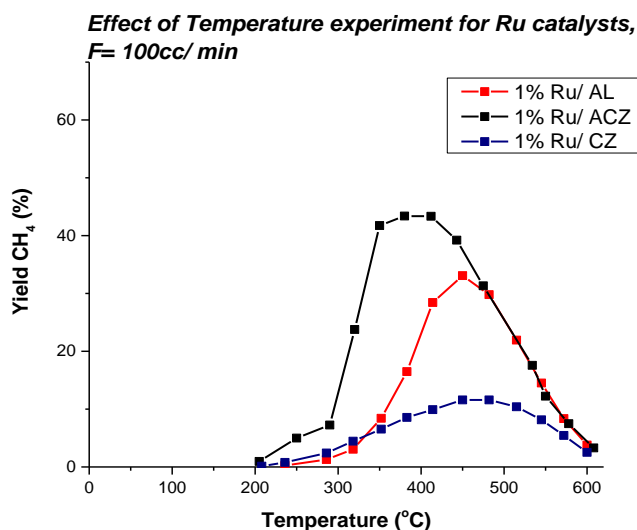
Παρατηρήσεις: Όσον αφορά τη μετατροπή του H_2 , παρατηρείται μια εκθετική αύξηση σε θερμοκρασίες 300-330°C περίπου για τον καταλύτη Ru/ACZ όπου με την αύξηση της θερμοκρασίας τείνει να μειωθεί. Για τον καταλύτη Ru/AL μεγάλος ρυθμός μετατροπής σημειώνεται σε θερμοκρασίες 400-500°C, όπως και για τον καταλύτη Ru/CZ, αλλά σε πολύ μικρότερα ποσοστά μετατροπής από ότι για τον Ru/AL.

Διάγραμμα 3: Απόδοση παραγωγής του CO σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης.



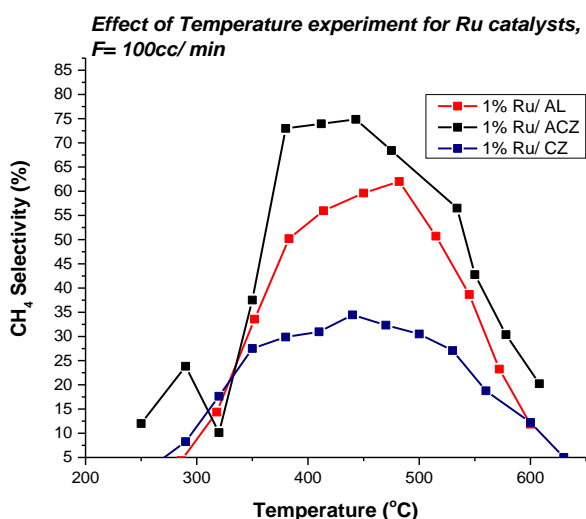
Παρατηρήσεις: Η απόδοση προς παραγωγή CO είναι μεγαλύτερη και σχεδόν ίδια για τους δύο καταλύτες Ru/AL και Ru/ACZ και μικρότερη για τον Ru/CZ καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία της αντίδρασης. Παρατηρείται επίσης ότι η παραγωγή του CO ξεκινά για θερμοκρασία μεγαλύτερη των 280°C και αυξάνεται όσο αυξάνεται και η θερμοκρασία.

Διάγραμμα 4: Απόδοση παραγωγής του CH₄ σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης.



Παρατηρήσεις: Μεγαλύτερη απόδοση προς παραγωγή CH₄ παρατηρείται από τον καταλύτη Ru/ ACZ, με μέγιστη να αγγίζει το 44% περίπου για θερμοκρασία 380°C. Ακολουθεί ο καταλύτης Ru/AL με μέγιστη απόδοση 33% για θερμοκρασία 450°C. Ο καταλύτης Ru/CZ σημειώνει τα μικρότερα ποσοστά απόδοσης CH₄, με μέγιστο ποσοστό το 12% περίπου στους 470°C.

Διάγραμμα 5: Εκλεκτικότητα παραγωγής CH₄ σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης.



Παρατηρήσεις: Όπως παρατηρείται και στην περίπτωση της εκλεκτικότητας ως προς το CH₄ τα μεγαλύτερα ποσοστά τα παρουσιάζει ο καταλύτης Ru/ACZ, με μεγαλύτερο το 75% στους 450°C. Ακολουθεί ο καταλύτης Ru/AL με μέγιστο ποσοστό εκλεκτικότητας το 62% στους 480°C και τελευταίος ο Ru/CZ με μεγαλύτερο ποσοστό το 35% περίπου στους 440°C.

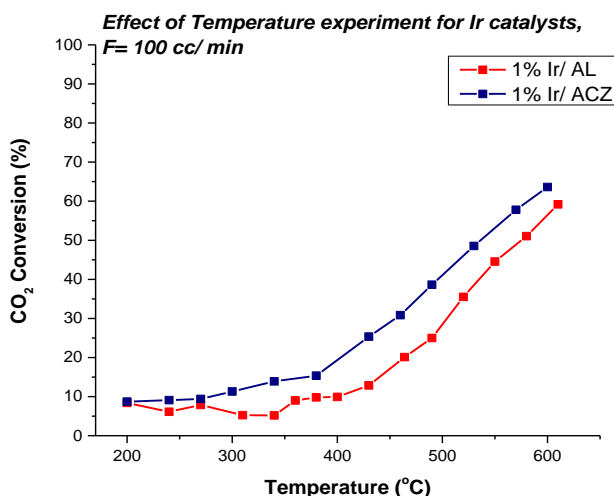
Σχολιασμός

Κατά την υδρογόνωση του CO_2 , σύμφωνα με τα παραπάνω αντιπροσωπευτικά διαγράμματα για τους τρεις καταλύτες ρουθηνίου, αποδοτικότερος ως προς την παραγωγή και εκλεκτικότητα σε μεθάνιο παρουσιάστηκε ο καταλύτης Ru/ACZ. Τα υψηλά ποσοστά μετατροπής CO_2 και H_2 ενίσχυσαν την απόδοση παραγωγής CH_4 . Ακολούθησε ο καταλύτης Ru/AL ο οποίος παρουσίασε και αυτός υψηλή εκλεκτικότητα ως προς το μεθάνιο και λίγο χαμηλότερα ποσοστά ως προς την απόδοση παραγωγής. Τελευταίος με χαμηλότερη απόδοση παραγωγής και εκλεκτικότητας ακολούθησε ο καταλύτης Ru/CZ. Ωστόσο, αξίζει να αναφερθεί πως ένα μεγάλο ποσοστό, σημειώθηκε κατά την παραγωγή CO, με τον Ru/ACZ να εμφανίζει το μεγαλύτερο ποσοστό και τον Ru/CZ το μικρότερο.

4.3.2 Καταλύτες Ιριδίου

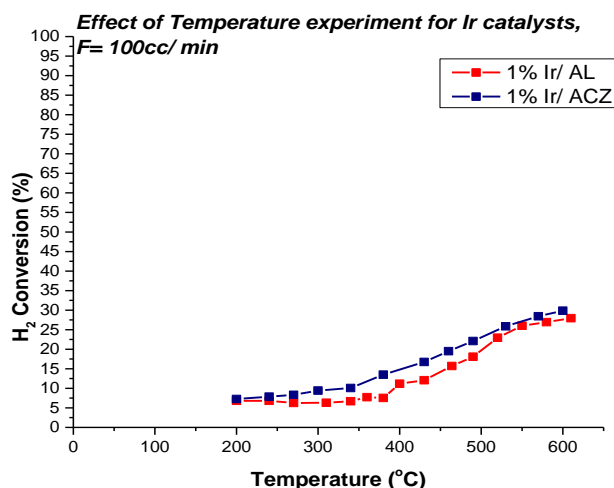
Παρακάτω παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα για τους δύο καταλύτες ιριδίου 1%Ir/AL, 1% Ir/ACZ σε παροχή 100cc/min και λόγο $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4$. Λόγω της πολύ χαμηλής τους απόδοσης στην μετατροπή του CO_2 προς παραγωγή CH_4 , όπως θα διαπιστωθεί και από τα διαγράμματα που ακολουθούν, ο καταλύτης 1% Ir/CZ δεν μελετήθηκε. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε μόνο ο καταλύτης 1%Ir/AL αλλά χρησιμοποιήθηκαν και οι μετρήσεις του καταλύτη 1% Ir/ACZ έτσι ώστε να υπάρξουν συγκρίσιμα αποτελέσματα μεταξύ καταλυτών ιριδίου. Ο καταλύτης 1%Ir/AL μελετήθηκε από την μεταπτυχιακή Ιωάννα Μπέτση κατά την εκτέλεση της διπλωματικής της εργασίας.

Διάγραμμα 6: Μετατροπή του CO_2 σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης.



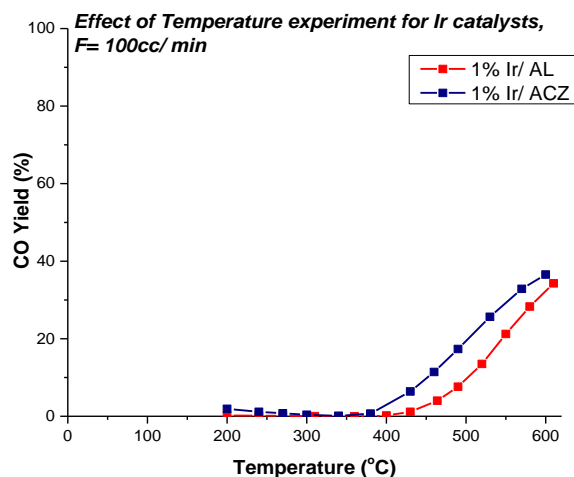
Παρατηρήσεις: Όσον αφορά τη μετατροπή του CO₂, καλύτερα αποτελέσματα δίνει ο καταλύτης Ir/ACZ. Τα μέγιστα ποσοστά μετατροπής παρουσιάζονται σε υψηλές θερμοκρασίες, 59% μετατροπή CO₂ σε θερμοκρασία 610°C για τον καταλύτη Ir/AL και 64% μετατροπή CO₂ σε θερμοκρασία 600°C για τον καταλύτη Ir/ACZ.

Διάγραμμα 7: Μετατροπή του H₂ σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης.



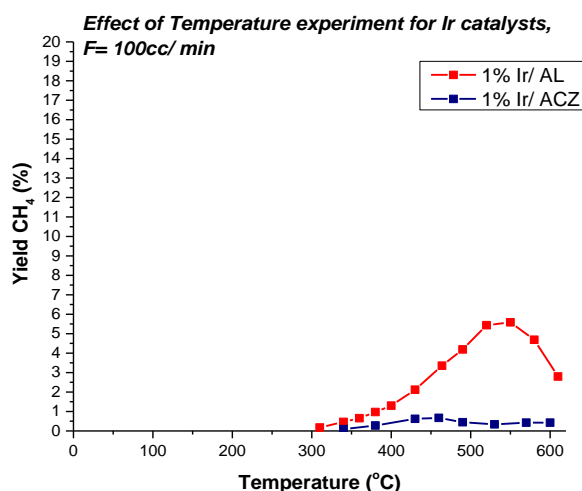
Παρατηρήσεις: Από το παραπάνω διάγραμμα τα μεγαλύτερα ποσοστά μετατροπής H₂ παρατηρούνται σε υψηλές θερμοκρασίες και για τους δύο καταλύτες. Πιο συγκεκριμένα ο καταλύτης Ir/Al παρουσιάζει μέγιστο ποσοστό μετατροπής 28% στους 610°C και ο καταλύτης Ir/ACZ 30% στους 600°C , δύο τιμές αρκετά κοντά μεταξύ τους για την ίδια σχεδόν θερμοκρασία .

Διάγραμμα 8: Απόδοση παραγωγής του CO σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης.



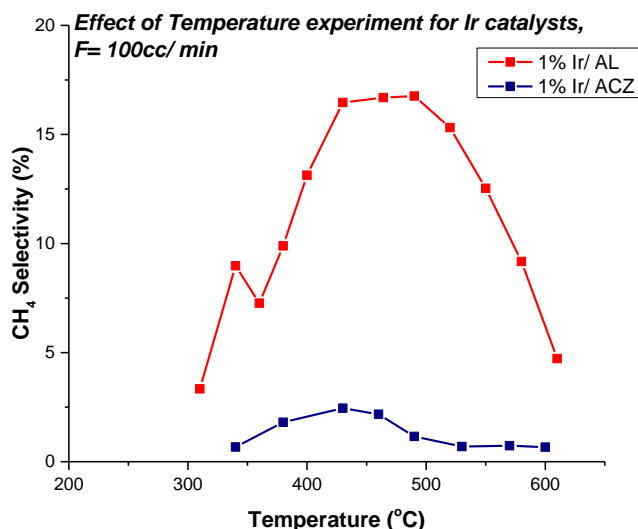
Παρατηρήσεις: Η παραγωγή CO ξεκινά και για τους δύο καταλύτες για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 400°C και αυξάνεται εκθετικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Καλύτερη απόδοση προς παραγωγή CO παρουσιάζει ο καταλύτης Ir/ACZ ο οποίος για θερμοκρασία 600°C δίνει μέγιστη μετατροπή 37% ενώ ο καταλύτης Ir/AL για θερμοκρασία 610°C δίνει μέγιστη μετατροπή 34%.

Διάγραμμα 9: Απόδοση παραγωγής του CH₄ σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης.



Παρατηρήσεις: Όσον αφορά την απόδοση προς παραγωγή CH₄, από το παραπάνω διάγραμμα γίνεται αντιληπτό ότι ο καταλύτης Ir/AL παρουσιάζει μεγαλύτερα ποσοστά καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία σε αντίθεση από τον καταλύτη Ir/ACZ του οποίου τα ποσοστά παραγωγής CH₄ είναι σχεδόν μηδενικά καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων. Μέγιστο ποσοστό παραγωγής CH₄ για τον καταλύτη Ir/AL είναι 5.6% στους 550°C ενώ για τον καταλύτη Ir/ACZ είναι 0.7% στους 460°C. Ωστόσο και οι δύο καταλύτες παρουσιάζουν για μέγιστα ποσοστά δύο αρκετά χαμηλές τιμές, με τον καταλύτη Ir/ACZ να δίνει μηδενική απόδοση προς παραγωγή CH₄.

Διάγραμμα 10: Εκλεκτικότητα παραγωγής CH_4 σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης.



Παρατηρήσεις: Όπως παρατηρείται και στην περίπτωση της εκλεκτικότητας ως προς το CH_4 ο καταλύτης Ir/AL παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερα ποσοστά σε σχέση με τον καταλύτη Ir/ACZ. Όσον αφορά τον καταλύτη Ir/AL, μέγιστο ποσοστό παρουσιάζει στους 490°C με τιμή να αγγίζει το 17%, σε αντίθεση με τον καταλύτη Ir/ACZ του οποίου η μέγιστη τιμή φτάνει μόλις το 2.5% στους 430°C, ένα αρκετά χαμηλό ποσοστό.

Σχολιασμός

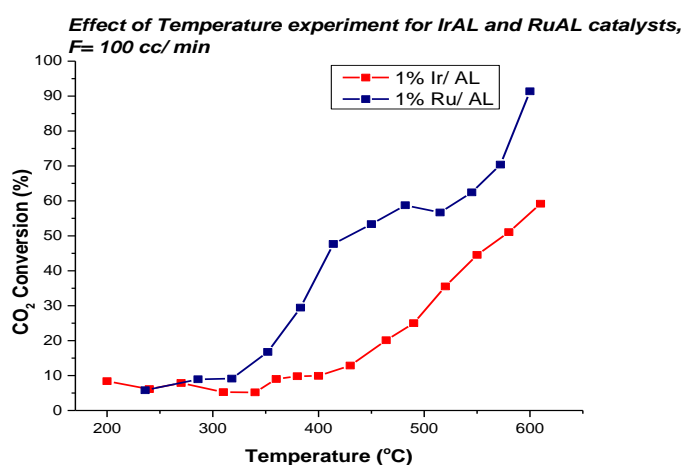
Στο θερμοκρασιακό εύρος 200-600°C που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα κατά τη υδρογόνωση του CO_2 , οι καταλύτες ιριδίου κρίθηκαν μη αποδοτικοί ως προς την απόδοση παραγωγής μεθανίου αλλά και ως προς την εκλεκτικότητα τους σε αυτό. Παρόλο που σημειώθηκε σημαντική μετατροπή του CO_2 τα ποσοστά μετατροπής για το H_2 δεν ήταν τόσο υψηλά. Αποτέλεσμα αυτού ήταν η διάσπαση του CO_2 να οδηγήσει σε υψηλά ποσοστά παραγωγής CO και αρκετά χαμηλότερα για την παραγωγή του CH_4 . Ωστόσο ο καταλύτης Ir/AL παρήγαγε μεγαλύτερη ποσότητα CH_4 και παρουσίασε μια σημαντική διαφορά στα ποσοστά της εκλεκτικότητας σε σχέση με τον καταλύτη Ir/ACZ του οποίου ήταν σχεδόν μηδενικά τόσο στην εκλεκτικότητα όσο και στην παραγωγή του CH_4 .

4.3.3 Καταλύτης ρουθηνίου - ιριδίου υποστηριγμένοι σε αλούμινα

Όπως είναι εμφανές από τη σύγκριση που πραγματοποιήθηκε μέσω των παραπάνω διαγραμμάτων για τους δύο καταλύτες ιριδίου Ir/AL και Ir/ACZ, τα ποσοστά που προέκυψαν για τις μετατροπές του CO₂ και του H₂, για την απόδοση παραγωγής CO και CH₄ αλλά και για την εκλεκτικότητα ως προς το CH₄ ήταν αρκετά κοντά μεταξύ τους. Ωστόσο υπήρξαν κάποιες διαφορές ανάμεσα στους καταλύτες, κυρίως ως προς την απόδοση παραγωγής και εκλεκτικότητας ως προς το CH₄, με μεγαλύτερα ποσοστά να παρουσιάζει ο καταλύτης Ir/AL. Αυτές οι διαφορές ανάμεσα στις τιμές οφείλονται στους δύο διαφορετικούς φορείς που είναι υποστηριγμένος ο καταλύτης, πράγμα το οποίο δυσχεραίνει στο να παρθεί ένα ορθό συμπέρασμα για το αν το ιρίδιο μεμονωμένα είναι ένας αποδοτικός καταλύτης. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε σύγκριση μέσω διαγραμμάτων μεταξύ ιριδίου και ρουθηνίου για τον ίδιο φορέα, την αλουμίνα.

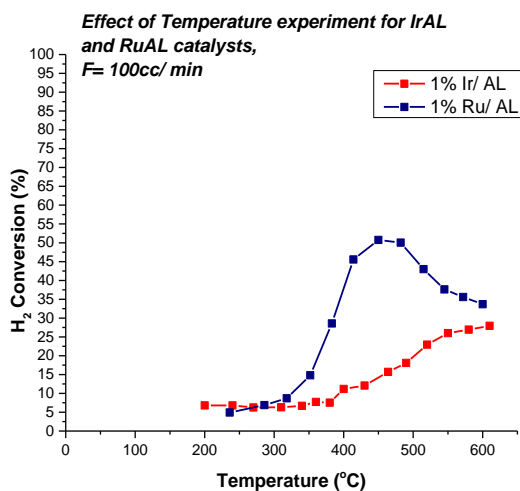
Παρακάτω παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα για τον καταλύτη ρουθηνίου 1%Ru/AL και για τον καταλύτη ιριδίου 1%Ir/AL σε παροχή 100cc/min και λόγο H₂/CO₂ =4.

Διάγραμμα 11: Μετατροπή του CO₂ σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης.



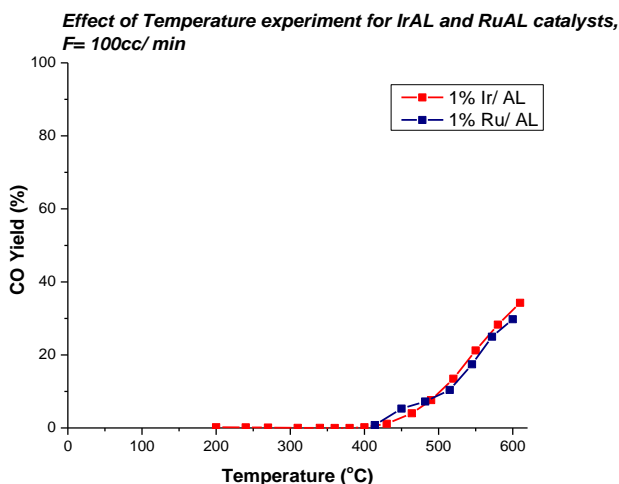
Παρατηρήσεις: Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα καλύτερα αποτελέσματα για τη μετατροπή του CO₂ παρουσιάζει ο καταλύτης Ru/AL. Πιο συγκεκριμένα, η μεγαλύτερη τιμή μετατροπής για το Ru/AL αγγίζει το 91% στους 600°C ενώ για το Ir/AL μεγαλύτερη τιμή φαίνεται να είναι το 59% στους 610°C.

Διάγραμμα 12: Μετατροπή του H_2 σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης.



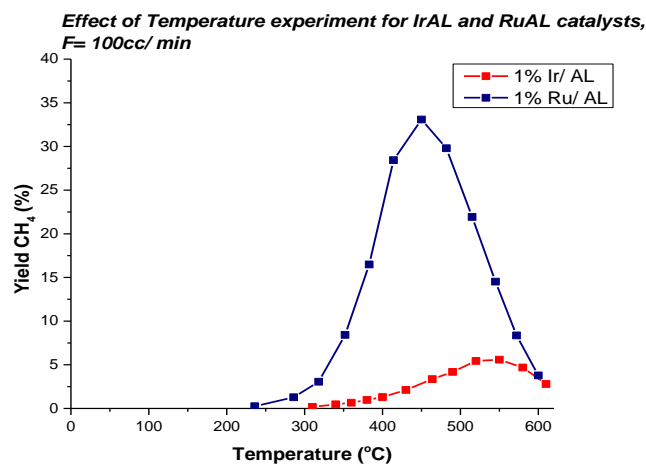
Παρατηρήσεις: Κατά τη διάρκεια όλων των μετρήσεων, όπως παρουσιάζεται από το διάγραμμα, τα μεγαλύτερα ποσοστά και στην περίπτωση της μετατροπής του H_2 έχει ο καταλύτης Ru/AL. Μέγιστη μετατροπή παρουσιάζει στην θερμοκρασία των $450^{\circ}C$ με ποσοστό 51%, σε αντίθεση με τον καταλύτη Ir/AL του οποίου η μέγιστη μετατροπή φτάνει το 28% στους $610^{\circ}C$.

Διάγραμμα 13: Απόδοση παραγωγής του CO σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης.



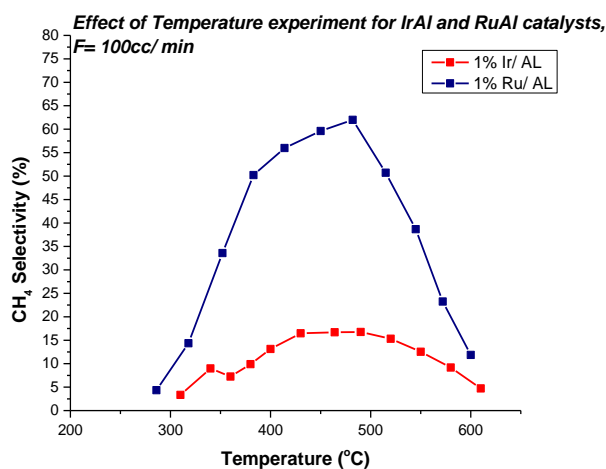
Παρατηρήσεις: Σε αντίθεση με τα προηγούμενα διαγράμματα τα ποσοστά απόδοσης για την παραγωγή CO είναι σχεδόν ίδια για τους δύο καταλύτες με λίγο μεγαλύτερο ποσοστό να παρουσιάζει ο καταλύτης Ir/AL, για την ακρίβεια 34% στους $610^{\circ}C$ σε σχέση με τον καταλύτη Ru/AL που παρουσιάζει 30% στους $600^{\circ}C$. Μια σημαντική διαφορά που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι η παραγωγή CO για τον καταλύτη Ir/AL ξεκινάει πολύ νωρίτερα, συγκεκριμένα στους $200^{\circ}C$, με κάποιες μικρές διακυμάνσεις, σε σύγκρισή με τον καταλύτη Ru/AL όπου η εμφάνιση του CO γίνεται αντιληπτή στους $410^{\circ}C$.

Διάγραμμα 14: Απόδοση παραγωγής του CH₄ σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης.



Παρατηρήσεις: Με μια γρήγορη ματιά στο παραπάνω διάγραμμα γίνεται αντιληπτή η διαφορά στην απόδοση παραγωγής CH₄ ανάμεσα στους δύο εξεταζόμενους καταλύτες. Για τον καταλύτη Ru/AL, η παραγωγή CH₄ αυξάνεται συνεχώς έως τους 450°C όπου παρατηρείται και η μέγιστη τιμή σε ποσοστό 33% και έπειτα μειώνεται με την περεταίρω αύξηση της θερμοκρασίας. Όσον αφορά τον καταλύτη Ir/AL παρουσιάζει πολύ χαμηλότερα ποσοστά καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων, με μέγιστο ποσοστό παραγωγής να μην ξεπερνά το 6% στους 550°C .

Διάγραμμα 15: Εκλεκτικότητα παραγωγής CH₄ σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης.



Παρατηρήσεις: Όπως παρατηρείται και στην περίπτωση της εκλεκτικότητας ως προς το CH_4 ο καταλύτης Ru/AL παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερα ποσοστά σε σχέση με τον καταλύτη Ir/AL. Συγκεκριμένα για τον καταλύτη Ru/AL η εκλεκτικότητα παραγωγής μεθανίου αυξάνεται εκθετικά έως τους 480°C όπου παρουσιάζεται μέγιστο ποσοστό 62% σε αντίθεση με τον καταλύτη Ir/AL που παρουσιάζει για την ίδια θερμοκρασία μέγιστο ποσοστό εκλεκτικότητας μόλις 17% .

Σχολιασμός

Σχετικά με τη σύγκριση των καταλυτών Ir/AL και Ru/AL αποδοτικότερος κρίθηκε ο Ru/AL όπως ήταν αναμενόμενο και από τα προηγούμενα διαγράμματα. Συγκεκριμένα, οι δύο καταλύτες παρουσίασαν σημαντικές διαφορές και ως προς τη μετατροπή CO_2 και H_2 και ως προς την απόδοση παραγωγής και εκλεκτικότητας σε CH_4 . Η παραγωγή CO ήταν σχετικά ίδια για τους εξεταζόμενους καταλύτες με τη διαφορά ότι ο καταλύτης Ir/AL εμφάνισε CO σε χαμηλότερη θερμοκρασία από ότι ο Ru/AL. Ωστόσο η παραγωγή CO δεν εμπόδισε την υψηλή παραγωγή CH_4 για τον Ru/AL σε αντίθεση με τον Ir/AL του οποίου τα ποσοστά παραγωγής CH_4 ήταν σχεδόν μηδενικά. Όσον αφορά την εκλεκτικότητα σε μεθάνιο που παρουσίασαν οι καταλύτες, η διαφορά ήταν αισθητή, με τον Ru/AL να αγγίζει ένα αρκετά υψηλό ποσοστό εν αντιθέσει του Ir/AL που δεν ξεπέρασε το 20%.

4.4 Πειράματα Καταλυτικής Σταθερότητας

Εκτός από τα πειράματα της καταλυτικής ενεργότητας πραγματοποιήθηκαν και πειράματα καταλυτικής σταθερότητας. Οι τύποι που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων και στις δύο περιπτώσεις ήταν οι ίδιοι.

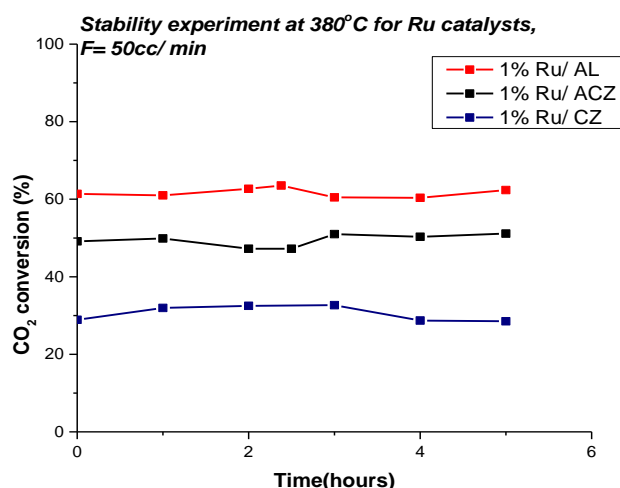
Στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα πειράματα καταλυτικής σταθερότητας, έπρεπε να χρησιμοποιηθεί η θερμοκρασία στην οποία οι καταλύτες παρουσίαζαν τη βέλτιστη απόδοση τόσο ως προς την παραγωγή μεθανίου όσο και στην εκλεκτικότητα του προς αυτό. Έτσι εξετάζοντας τα αποτελέσματα της καταλυτικής ενεργότητας για τους καταλύτες που μελετήθηκαν, διαπιστώθηκε ότι μεγάλες και για κάποιους καταλύτες μέγιστες αποδόσεις εμφανίζονταν για θερμοκρασία 380°C . Ωστόσο υπήρξαν καταλύτες οι οποίοι παρουσίασαν μέγιστα ποσοστά σε λίγο υψηλότερες θερμοκρασίες γύρω στους 450°C αλλά και για την θερμοκρασία των 380°C είχαν αρκετά υψηλές αποδόσεις. Καθώς λοιπόν έπρεπε να χρησιμοποιηθεί μια θερμοκρασία έτσι ώστε να υπάρξει σύγκριση για την καταλυτική σταθερότητα ανάμεσα στους εξεταζόμενους καταλύτες, επιλέχθηκε η θερμοκρασία των 380°C στην οποία το μεγαλύτερο ποσοστό των καταλυτών παρουσίασε μέγιστη απόδοση. Τα πειράματα αυτά μελετήθηκαν μόνο για ροή 50ml/min και η πειραματική διαδικασία για τον κάθε καταλύτη διήρκησε 5 ώρες.

Ωστόσο για τον καταλύτη Ru/CZ πραγματοποιήθηκε μια περεταίρω σύγκριση για δύο θερμοκρασίες 380°C και 450°C σε ροή 100 ml/min. Αυτό συνέβη διότι ο συγκεκριμένος καταλύτης παρουσίασε μέγιστη παραγωγή και εκλεκτικότητα μεθανίου στους 450°C.

4.4.1 Καταλύτες Ρουθηνίου

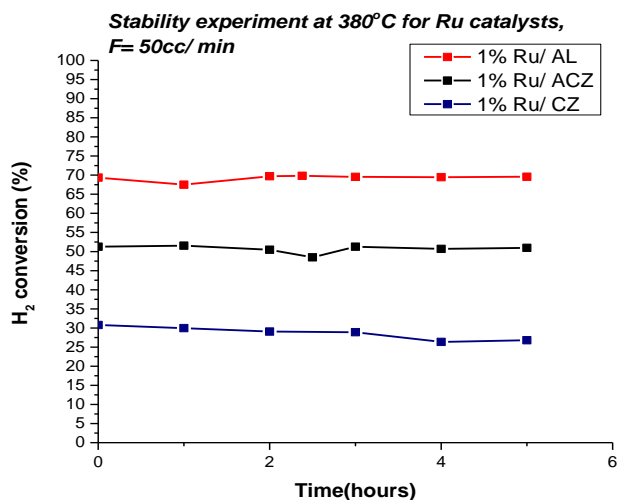
Παρακάτω παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα καταλυτικής σταθερότητας για τους τρεις εξεταζόμενους καταλύτες ρουθηνίου, 1%Ru/AL, 1%Ru/ACZ, 1%Ru/CZ σε παροχή 50cc/min, λόγο $H_2/CO_2=4$ και θερμοκρασία 380°C.

Διάγραμμα 16: Μετατροπή του CO_2 σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία 380°C.



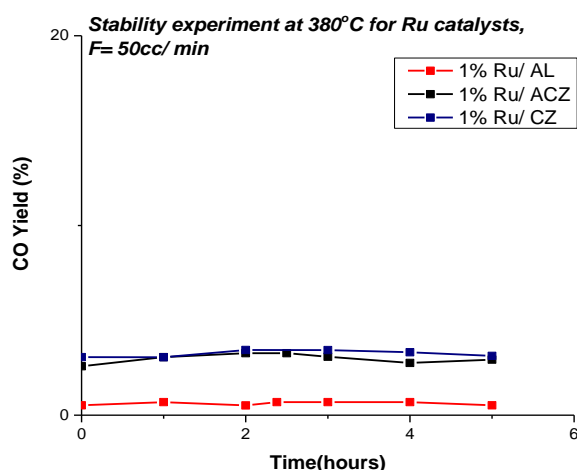
Παρατηρήσεις: Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα γίνεται αντιληπτό ότι η μετατροπή του CO_2 στο πέρασμα του χρόνου παραμένει σταθερή για τον καταλύτη Ru/AL σε ένα αρκετά υψηλό ποσοστό της τάξης του 62%. Σταθερή παραμένει και για τον καταλύτη Ru/ACZ σε ποσοστό 49% περίπου, με κάποιες πολύ μικρές αυξομειώσεις της τάξης του 2%. Ο καταλύτης Ru/CZ έρχεται τελευταίος στη μετατροπή του CO_2 σε ποσοστό 32%, αλλά παρουσιάζει και αυτός υψηλή σταθερότητα με κάποια μείωση στα ποσοστά κυρίως τις δύο τελευταίες ώρες της πειραματικής διαδικασίας.

Διάγραμμα 17: Μετατροπή του H₂ σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία 380°C .



Παρατηρήσεις: Είναι εμφανές πως και οι τρεις εξεταζόμενοι καταλύτες παρουσιάζουν υψηλή σταθερότητα ως προς τη μετατροπή του H₂. Ωστόσο τα ποσοστά μετατροπής διαφέρουν αρκετά μεταξύ τους. Μεγαλύτερη μετατροπή παρουσιάζει και πάλι ο καταλύτης Ru/AL με ποσοστό που αγγίζει το 70%, έπειτα ο καταλύτης Ru/ACZ με ποσοστό μετατροπής 51% και τέλος ο καταλύτης Ru/CZ με 29%.

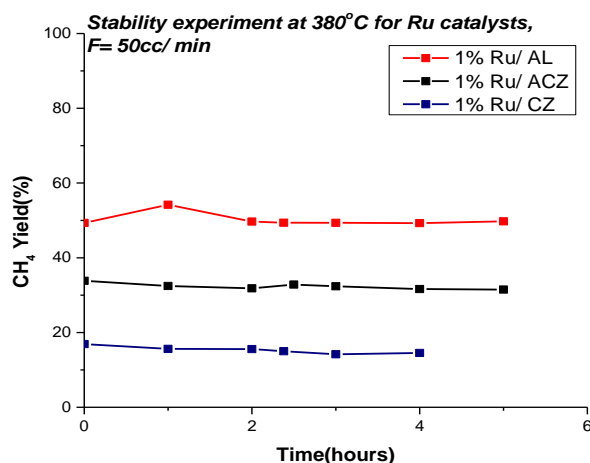
Διάγραμμα 18: Απόδοση παραγωγής του CO σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία 380 °C .



Παρατηρήσεις: Όσον αφορά την απόδοση προς παραγωγή CO οι καταλύτες είναι αρκετά σταθεροί σε χαμηλά ποσοστά, πράγμα επιθυμητό καθώς αναμένεται η μετατροπή του CO₂ να δώσει υψηλότερα ποσοστά προς παραγωγή CH₄. Πιο συγκεκριμένα, ο καταλύτης Ru/AL είναι αρκετά σταθερός ως προς την παραγωγή του CO σε ένα αρκετά χαμηλό ποσοστό 0.7%. Ακολουθεί ο καταλύτης Ru/ACZ ο οποίος παρουσιάζει μεγαλύτερο ποσοστό

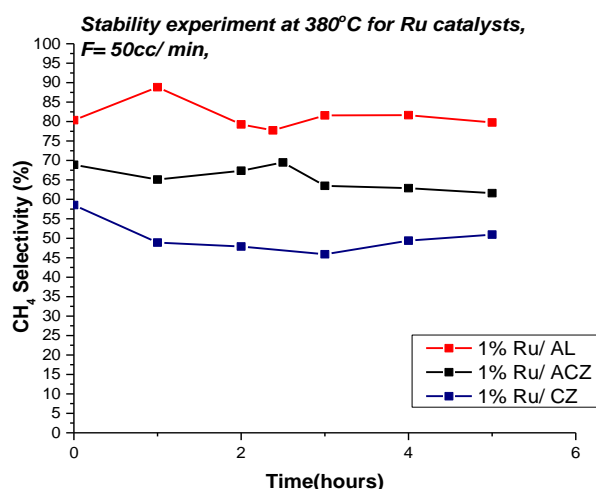
CO σε σχέση με τον Ru/AL, 3.2% και τέλος ο καταλύτης Ru/CZ που τη μεγαλύτερη τιμή παραγωγής 3.4%.

Διάγραμμα 19: Απόδοση παραγωγής του CH₄ σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία 380°C.



Παρατηρήσεις: Υπό σταθερή θερμοκρασία στους 380°C και με το πέρασμα του χρόνου οι καταλύτες αποδείχθηκαν αρκετά σταθεροί. Μεγαλύτερη απόδοση προς παραγωγή CH₄ όπως φαίνεται στο διάγραμμα παρατηρείται από τον καταλύτη Ru/AL. Πιο αναλυτικά παρουσιάζει μέγιστη τιμή στην αρχή των πειραματικών μετρήσεων το 54% και έπειτα σταθεροποιείται στο 50%. Η απόδοση προς παραγωγή CH₄ για τον καταλύτη Ru/ACZ παρέμεινε σταθερή στο 33% ενώ για τον καταλύτη Ru/CZ στο 16%.

Διάγραμμα 20: Εκλεκτικότητα παραγωγής CH₄ σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία 380°C.



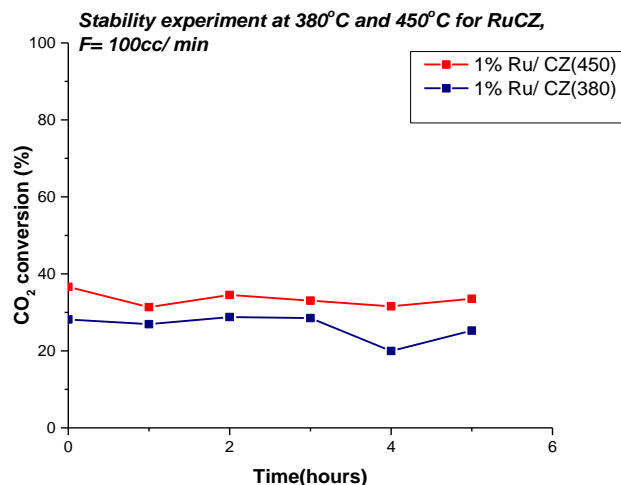
Παρατηρήσεις: Από το παραπάνω διάγραμμα γίνεται αντιληπτή η υψηλή εκλεκτικότητα ως προς το CH_4 που παρουσιάζει ο καταλύτης Ru/AL για τη θερμοκρασία των 380°C συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης. Υψηλότερη τιμή είναι το 88% ενώ με την πάροδο του χρόνου και με κάποιες μικρές διακυμάνσεις σταθεροποιείται στο 82%. Ακολουθεί ο καταλύτης Ru/ACZ με μέγιστη εκλεκτικότητα το 69% και συνεχίζει με μια σταθερή τιμή 63% και τέλος ο καταλύτης Ru/CZ ο οποίος είναι περισσότερο σταθερός σε σχέση με τους άλλους δύο παρουσιάζοντας το χαμηλότερο όμως ποσοστό 50%, ενώ μέγιστο παρουσιάζει στην πρώτη κιάλας τιμή 59%. Συμπερασματικά, οι καταλύτες όσον αφορά την εκλεκτικότητα σε CH_4 δεν εμφάνισαν τόσο υψηλή σταθερότητα. Ωστόσο οι διακυμάνσεις που παρουσιάστηκαν δεν άλλαξαν σημαντικά τα αποτελέσματα για τον κάθε καταλύτη.

Σχολιασμός

Αν και στα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας ο Ru/ACZ έδειξε να παρουσιάζει υψηλότερα ποσοστά παραγωγής και εκλεκτικότητας CH_4 συναρτήσει της θερμοκρασίας όσον αφορά την καταλυτική σταθερότητα σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και συναρτήσει του χρόνου ο καταλύτης Ru/AL ήταν αποδοτικότερος. Σχετικά με τη μετατροπή του CO_2 και H_2 ο καταλύτης Ru/AL παρουσίασε υψηλά ποσοστά, ακολούθησε ο Ru/ACZ και τελευταίος ο Ru/CZ. Ωστόσο και οι τρεις καταλύτες έδωσαν πολύ χαμηλή παραγωγή CO, με χαμηλότερη να δίνει ο Ru/AL, κάτι αρκετά θεμιτό για τα συγκεκριμένα πειράματα. Στην παραγωγή μεθανίου μόνο ο καταλύτης Ru/CZ εμφανίστηκε μη αποδοτικός σε σχέση με τους άλλους δύο που παρουσίασαν μεγάλα ποσοστά. Οι τρεις καταλύτες ρουθηνίου εμφάνισαν υψηλή εκλεκτικότητα σε CH_4 με τον καταλύτη Ru/AL να αγγίζει το ποσοστό του 90%. Συμπερασματικά από τους τρεις εξεταζόμενους καταλύτες ρουθηνίου ο Ru/AL ήταν αποτελεσματικότερος και αρκετά σταθερός στην απόδοση του τόσο στην παραγωγή όσο και στην εκλεκτικότητά του σε CH_4 . Ακολούθησε ο Ru/ACZ όπου και αυτός σημείωσε υψηλή εκλεκτικότητα και τελευταίος με χαμηλότερα ποσοστά ο Ru/CZ. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρατηρήθηκαν κάποιες διακυμάνσεις στα διαγράμματα οι οποίες μπορεί να οφείλονται σε τυχόν πειραματικά σφάλματα. Ωστόσο, οι αυξομειώσεις αυτές ήταν τόσο μικρές για τους καταλύτες, που δεν χρειάστηκε να γίνει κάποια περεταίρω αναφορά σε αυτές καθώς δεν επηρέασαν τα αποτελέσματα. Εν κατακλείδι οι τρεις καταλύτες ρουθηνίου παρουσίασαν υψηλή σταθερότητα κατά τη διάρκεια όλης της πειραματικής διαδικασίας.

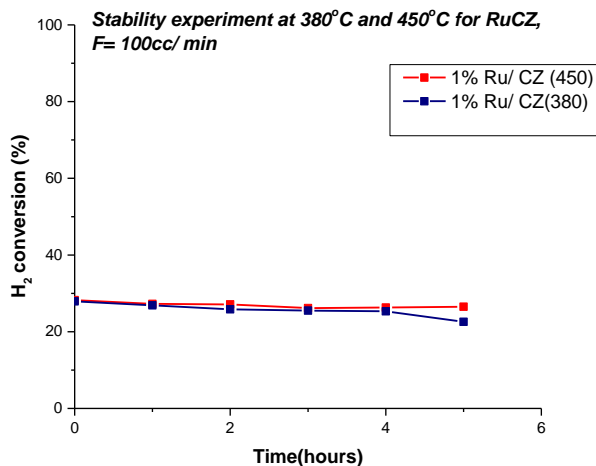
Σε αυτό το σημείο θα παρουσιαστούν και τα συγκεντρωτικά διαγράμματα καταλυτικής σταθερότητας για καταλύτη ρουθηνίου, 1%Ru/CZ σε παροχή 1000cc/min , λόγο $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$ για τις σταθερές θερμοκρασίες 380°C και 450°C .

Διάγραμμα 21: Μετατροπή του CO₂ σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία 380°C και 450°C.



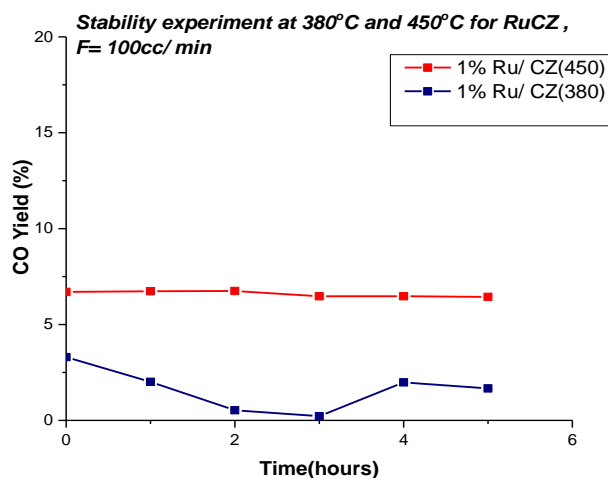
Παρατηρήσεις: Για τον καταλύτη Ru/CZ η μετατροπή του CO₂ είναι μεγαλύτερη στη θερμοκρασία των 450°C. Συγκεκριμένα η μετατροπή στη θερμοκρασία αυτή για την πρώτη μέτρηση αγγίζει το ποσοστό του 36.5% και σταθεροποιείται στο 33%. Στην περίπτωση των 380°C η μετατροπή είναι σταθερή στο 29% με μια ελάττωση στις τελευταίες δύο μετρήσεις.

Διάγραμμα 22: Μετατροπή του H₂ σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία 380°C και 450°C .



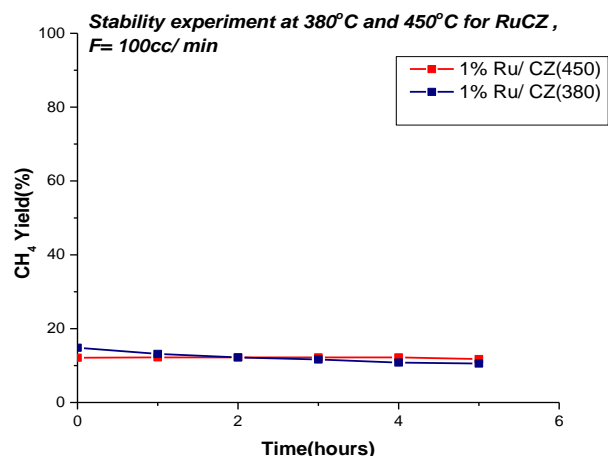
Παρατηρήσεις: Σχετικά με την μετατροπή του H₂ για τον καταλύτη RuCZ φαίνεται να είναι ίδια και για τις δύο θερμοκρασίες. Ο καταλύτης μετατρέπει το H₂ σε ένα σταθερό ποσοστό καθ' όλη τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων, 27%.

Διάγραμμα 23: Απόδοση παραγωγής του CO σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία 380°C και 450°C .



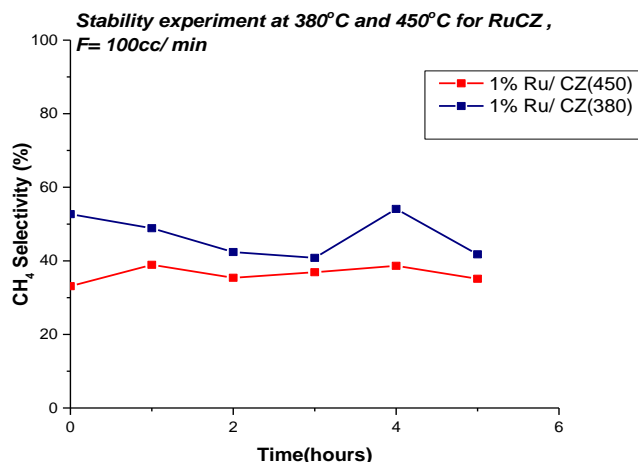
Παρατηρήσεις: Είναι φανερό ότι για τη θερμοκρασία των 450°C η παραγωγή CO είναι μεγαλύτερη και σταθερή σε ποσοστό 7%. Στους 380°C ο καταλύτης παρουσιάζει αρκετές διακυμάνσεις στην παραγωγή με μέγιστο ποσοστό να φτάνει το 3% και ελάχιστο το 0.2% .

Διάγραμμα 24: Απόδοση παραγωγής του CH₄ σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία 380°C και 450°C



Παρατηρήσεις: Συναρτήσει του χρόνου η απόδοση παραγωγής CH₄ για τον καταλύτη RuCZ από το παραπάνω αντιπροσωπευτικό διάγραμμα ήταν ίδια και για τις δύο θερμοκρασίες. Αν και ο καταλύτης παρουσιάστηκε αρκετά σταθερός στην απόδοσή του, το ποσοστό παραγωγής CH₄ στους 380°C και 450°C ήταν χαμηλό, μόλις 12%.

Διάγραμμα 25: Εκλεκτικότητα παραγωγής CH₄ σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία 380°C και 450°C.



Παρατηρήσεις: Από το παραπάνω διάγραμμα γίνεται αντιληπτή η διαφορά της εκλεκτικότητας που παρουσιάζει ο καταλύτης RuCZ στις δύο διαφορετικές θερμοκρασίες. Σχετικά με τους 380°C παρατηρείται υψηλότερη εκλεκτικότητα, με μέγιστη να φτάνει το 53% και ελάχιστη το 41%. Για τους 450°C μέγιστο ποσοστό σημειώθηκε το 39% και ελάχιστο το 33%. Ωστόσο ο καταλύτης στους 450°C ήταν περισσότερο σταθερός ως προς την εκλεκτικότητα του σε μεθάνιο σε σχέση με τους 380°C που παρατηρήθηκαν περισσότερες διακυμάνσεις στα ποσοστά.

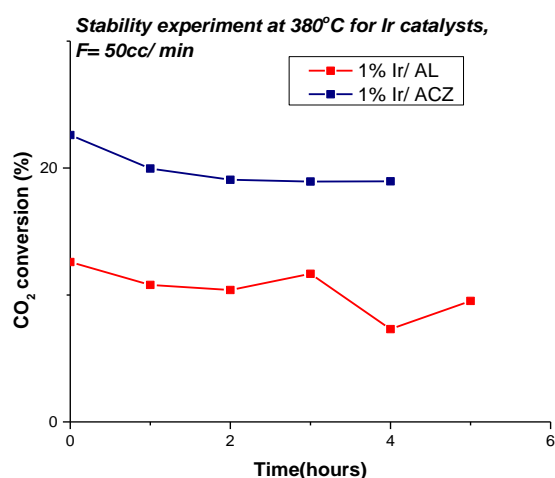
Σχολιασμός

Σχετικά με τον καταλύτη ρουθηνίου RuCZ στα πειράματα καταλυτικής σταθερότητας που εξετάστηκε για τις δύο θερμοκρασίες 380°C και 450°C δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές. Συγκεκριμένα, για την υψηλότερη από τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες, μεγαλύτερα ποσοστά σημειώθηκαν ως προς τη μετατροπή του CO₂ και την παραγωγή CO, η οποία ήταν αρκετά μεγαλύτερα σε σχέση με την παραγωγή που παρουσίασε ο καταλύτης για την μικρότερη θερμοκρασία. Η μετατροπή του H₂ φάνηκε να είναι ίδια και στις δύο θερμοκρασίες, καθώς και η απόδοση του καταλύτη προς παραγωγή μεθανίου, που δυστυχώς αν και σταθερή δεν ήταν επαρκής η παραγόμενη ποσότητα. Μια σημαντική διαφορά παρουσιάστηκε στην εκλεκτικότητα CH₄ που εμφάνισε ο καταλύτης η οποία ήταν μεγαλύτερη για τη θερμοκρασία των 380°C. Ωστόσο τα αποτελέσματα ήταν διαφορετικά με αυτά των πειραμάτων της καταλυτικής ενεργότητας, καθώς εκεί τα ποσοστά μετατροπής CO₂ και H₂, παραγωγής CO και CH₄, όπως και εκλεκτικότητας CH₄, φάνηκαν να είναι μεγαλύτερα για τη θερμοκρασία των 450°C.

4.4.2 Καταλύτες Ιριδίου

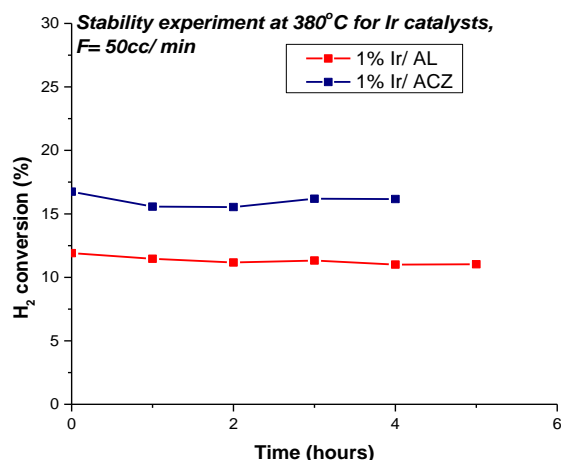
Παρακάτω παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα καταλυτικής σταθερότητας για τους δύο εξεταζόμενους καταλύτες ιριδίου, 1%Ir/AL, 1%Ir/ACZ σε παροχή 50cc/min, λόγο $H_2/CO_2 = 4$ και θερμοκρασία 380°C. Για τον καταλύτη 1%Ir/ACZ πραγματοποιήθηκε μια λιγότερη μέτρηση καθώς η αποδοτικότητά του δεν ήταν η επιθυμητή.

Διάγραμμα 26: Μετατροπή του CO_2 σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία 380°C.



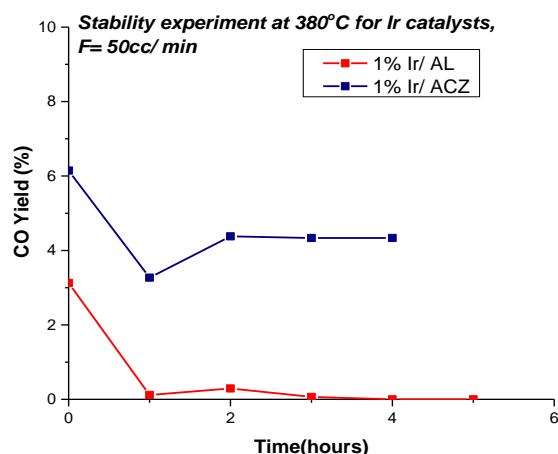
Παρατηρήσεις: Όσον αφορά τη μετατροπή του CO_2 , καλύτερα αποτελέσματα δίνει ο καταλύτης Ir/ACZ υπό τη σταθερή θερμοκρασία των 380°C, με μέγιστο ποσοστό το 23% στην πρώτη μέτρηση και έπειτα με ένα σταθερό ποσοστό μετατροπής 19%. Για τον καταλύτη Ir/AL παρατηρούνται μεγαλύτερες διακυμάνσεις με αποτέλεσμα να μην παρουσιάζεται κάποια σταθερή τιμή μετατροπής CO_2 κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων. Ωστόσο, μέγιστο ποσοστό μετατροπής σημειώνεται το 13%.

Διάγραμμα 27: Μετατροπή του H₂ σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία 380°C .



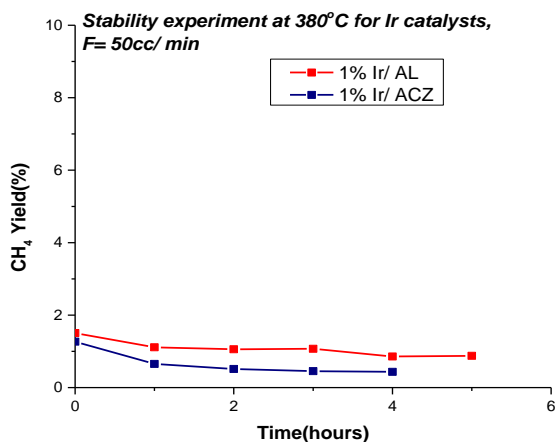
Παρατηρήσεις: Από το παραπάνω διάγραμμα η υψηλή σταθερότητα των καταλυτών ως προς τη μετατροπή του H₂ είναι φανερή. Συγκεκριμένα ο καταλύτης Ir/ACZ μετατρέπει το 16% του H₂ ενώ ο καταλύτης Ir/Al το 11%.

Διάγραμμα 28: Απόδοση παραγωγής του CO σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία 380°C .



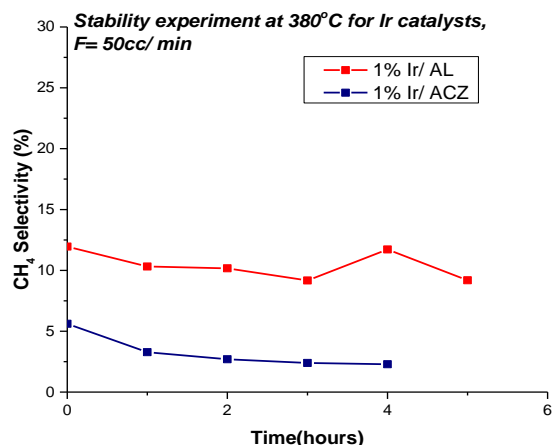
Παρατηρήσεις: Σύμφωνα με το αντιπροσωπευτικό διάγραμμα απόδοσης παραγωγής CO ο καταλύτης Ir/ACZ παρουσιάζει μεγαλύτερα ποσοστά σε σχέση με τον καταλύτη Ir/AL με το πέρασμα της ώρας και υπό συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας, που όμως είναι αρκετά χαμηλά. Συγκεκριμένα ο καταλύτης Ir/ACZ ξεκινά με ποσοστό 6% καταλήγοντας στο 4.3%, ενώ ο καταλύτης Ir/AL ξεκινά με ακόμα χαμηλότερο ποσοστό παραγωγής 1.5% καταλήγοντας στο 0.9%.

Διάγραμμα 29: Απόδοση παραγωγής του CH₄ σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία 380°C.



Παρατηρήσεις: Όσον αφορά την απόδοση προς παραγωγή CH₄, παρά τη σταθερότητα τους οι δύο καταλύτες παρουσιάζουν πολύ χαμηλά ποσοστά. Η παραγωγή μεθανίου για τον καταλύτη Ir/AL κυμαίνεται στο 1% κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων συναρτήσει του χρόνου, ενώ για τον καταλύτη Ir/ACZ η παραγωγή είναι στο 0.5%.

Διάγραμμα 30: Εκλεκτικότητα παραγωγής CH₄ σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία 380°C .



Παρατηρήσεις: Όπως παρατηρείται και στην περίπτωση της εκλεκτικότητας ως προς το CH₄ οι δύο καταλύτες δεν είναι αποδοτικοί. Ωστόσο ο καταλύτης Ir/AL παρουσιάζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα προς το μεθάνιο με μία μέση τιμή της τάξης του 10% σε αντίθεση με τον καταλύτη Ir/ACZ ο οποίος ξεκινά με 6% καταλήγοντας σε εκλεκτικότητα 2.5%.

Σχολιασμός

Στα πειράματα καταλυτικής σταθερότητας μελετήθηκε και η συμπεριφορά των καταλυτών ιριδίου. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη διαδικασία των πειραματικών μετρήσεων υπό τη σταθερή θερμοκρασία των 380°C και με την πάροδο του χρόνου δεν ήταν τα επιθυμητά. Οι εξεταζόμενοι καταλύτες μετέτρεψαν χαμηλή ποσότητα από το CO₂ και το H₂ που τελικά βοήθησε στην παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων CO από ότι CH₄. Συγκεκριμένα, ο καταλύτης Ir/ACZ, όπως και στα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας, παρουσίασε υψηλότερα ποσοστά παραγωγής CO, συνεπώς ο καταλύτης Ir/AL όπως φαίνεται και στα παραπάνω διαγράμματα ήταν αποδοτικότερος ως προς την παραγωγή CH₄. Ωστόσο, αν και η παραγωγή μεθανίου κυμαινόταν σε σταθερές τιμές για τους δύο καταλύτες ήταν αρκετά χαμηλή τόσο που δεν κατάφερε να ξεπεράσει το ποσοστό του 2%. Όσο για την εκλεκτικότητα τους σε μεθάνιο ο καταλύτης Ir/AL σημείωσε μεγαλύτερο ποσοστό αλλά και σε αυτή την περίπτωση οι τιμές ήταν αμελητέες. Συμπερασματικά, οι καταλύτες ιριδίου όσον αφορά τη διαδικασία μεθανοποίησης ήταν μη αποδοτικοί.

Συμπεράσματα

Στα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας πραγματοποιήθηκε μελέτη της συμπεριφοράς των καταλυτών ρουθηνίου και ιριδίου υπό συνθήκες μεθανοποίησης του CO_2 , ενώ στα πειράματα καταλυτικής σταθερότητας εξετάστηκε το πόσο σταθεροί παρέμεναν οι καταλύτες ως προς την απόδοσή τους στο πέρασμα της ώρας και υπό σταθερή θερμοκρασία.

Σχετικά με τους καταλύτες ρουθηνίου μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι ήταν αρκετά αποδοτικοί καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων. Παρουσίασαν υψηλές μετατροπές CO_2 και H_2 , με τον καταλύτη Ru/ACZ να δίνει μεγάλα ποσοστά μετατροπής από τις πρώτες κιόλας μετρήσεις. Είναι μια πληροφορία αρκετά σημαντική καθώς οι καταλύτες που μελετήθηκαν δίνουν τα υψηλότερα ποσοστά παραγωγής CH_4 σε θερμοκρασίες γύρω στους 380°C , πράγμα που σημαίνει ότι όσο πιο νωρίς πραγματοποιηθούν οι μετατροπές CO_2 και H_2 σε υψηλά επίπεδα τόσο οι πιθανότητες να υπάρξει μεγάλη παραγωγή CH_4 αυξάνονται. Πράγματι ο καταλύτης Ru/ACZ σημείωσε μεγάλη παραγωγή μεθανίου και μάλιστα μεγαλύτερη από τους άλλους δύο εξεταζόμενους καταλύτες ρουθηνίου. Το ίδιο συνέβη και ως προς την εκλεκτικότητα σε CH_4 . Οι τρεις καταλύτες παρουσίασαν υψηλά ποσοστά με μεγαλύτερα να δίνει και πάλι ο καταλύτης Ru/ACZ. Ακολούθησε με μικρή διαφορά στις τιμές ο καταλύτης Ru/Al, ενώ τα χαμηλότερα ποσοστά παραγωγής και εκλεκτικότητας έδωσε ο καταλύτης Ru/CZ. Αν και παρουσίασαν σημαντικά ποσοστά παραγωγής CO ωστόσο αυτό δεν εμπόδισε την υψηλή παραγωγή CH_4 .

Στα πειράματα καταλυτικής σταθερότητας που ακολούθησαν, υπό τη σταθερή θερμοκρασία των 380°C και με την πάροδο του χρόνου, οι τρεις καταλύτες ρουθηνίου χαρακτηρίστηκαν αρκετά σταθεροί. Πιο συγκεκριμένα, ως προς τις μετατροπές CO_2 , H_2 , αλλά και ως προς την παραγωγή και εκλεκτικότητα σε CH_4 οι τιμές παρέμειναν σταθερές σε αρκετά υψηλά ποσοστά κατά τη διάρκεια όλων των πειραματικών μετρήσεων. Κάτι εξίσου σημαντικό ήταν ότι και οι τρεις εξεταζόμενοι καταλύτες ρουθηνίου ήταν αρκετά σταθεροί ως προς την παραγωγή τους σε CO σε πολύ χαμηλές τιμές, σχεδόν μηδενικές.

Για τον καταλύτη Ru/CZ στα πειράματα καταλυτικής σταθερότητας πραγματοποιήθηκε μια περεταίρω σύγκριση σε δύο θερμοκρασίες, συγκεκριμένα στους 380°C και 450°C . Αυτό συνέβη διότι ο συγκεκριμένος καταλύτης στα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας φάνηκε αποδοτικότερος και παρουσίασε μέγιστα ποσοστά παραγωγής μεθανίου στους 450°C . Εντούτοις, τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη σύγκριση που πραγματοποιήθηκε στις δύο αυτές θερμοκρασίες, δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές, ιδίως ως προς την παραγωγή μεθανίου ο καταλύτης έδωσε όμοιες τιμές. Η μόνη διαφορά σημειώθηκε ως προς την εκλεκτικότητα που ήταν λίγο μεγαλύτερη στην χαμηλότερη θερμοκρασία.

Κατά τη διαδικασία των πειραμάτων καταλυτικής σταθερότητας παρατηρήθηκε μια μικρή διαφορά ανάμεσα στους καταλύτες Ru/ACZ και Ru/Al σε σχέση με τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας. Η διαφορά αυτή είναι πως ο καταλύτης Ru/Al σημείωσε λίγο μεγαλύτερα ποσοστά παραγωγής

και εκλεκτικότητας σε CH_4 από ότι ο καταλύτης Ru/ACZ ο οποίος φαινόταν αποδοτικότερος στα πειράματα της καταλυτικής ενεργότητας. Ωστόσο, σημαντικό είναι το γεγονός ότι τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας πραγματοποιήθηκαν υπό ροή $100\text{cc}/\text{min}$, ενώ τα πειράματα καταλυτικής σταθερότητας πραγματοποιήθηκαν σε ροή $50\text{cc}/\text{min}$.

Όσον αφορά τους καταλύτες Ιριδίου αν και στα πειράματα καταλυτικής σταθερότητας υπήρξαν αρκετά σταθεροί στην απόδοση τους, κρίθηκαν μη αποδοτικοί καθώς παρουσίασαν αρκετά χαμηλή παραγωγή μεθανίου. Πιο αναλυτικά, τα ποσοστά μετατροπής για το H_2 ήταν σε χαμηλά επίπεδα ενώ για το CO_2 ήταν υψηλότερα και για τους δύο καταλύτες. Ωστόσο, το μετατρεπόμενο CO_2 έδωσε υψηλά ποσοστά παραγωγής CO και όχι CH_4 . Συγκεκριμένα, η απόδοση των καταλυτών ως προς την παραγωγή μεθανίου ήταν αρκετά χαμηλή, ενώ για τον καταλύτη Ir/ACZ βρισκόταν σε μηδενικά επίπεδα. Το ίδιο συνέβη και ως προς την εκλεκτικότητα που παρουσίασαν οι δύο καταλύτες, οι τιμές ήταν αρκετά χαμηλές και κυρίως για τον καταλύτη Ir/ACZ .

Πραγματοποιήθηκε, λοιπόν, μια περεταίρω σύγκριση όσον αφορά τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας για τον καταλύτη Ir/AL που σημείωσε μεγαλύτερα ποσοστά παραγωγής και εκλεκτικότητας σε μεθάνιο, έτσι ώστε να διευκρινιστεί πλήρως εάν είναι ένας αποδοτικός καταλύτης. Η σύγκριση έγινε με καταλύτη ρουθηνίου ο οποίος ήταν υποστηριγμένος στον ίδιο φορέα, την αλούμινα, δηλαδή τον καταλύτη Ru/AL . Σημειώθηκαν μεγάλες διαφορές, καθώς ο καταλύτης Ru/AL παρουσίασε σε σημαντικό βαθμό πολύ υψηλότερα ποσοστά παραγωγής μεθανίου αλλά και εκλεκτικότητας προς αυτό, σε σχέση με τον καταλύτη Ir/AL του οποίου οι τιμές κυμαίνονταν σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα.

Συμπερασματικά, λοιπόν, οι καταλύτες ρουθηνίου παρουσιάστηκαν αρκετά αποτελεσματικοί κατά την μεθανοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα. Ειδικότερα οι υποστηριγμένοι καταλύτες ρουθηνίου με βάση την αλούμινα έδωσαν αξιοσημείωτα αποτελέσματα, ενώ ο υποστηριγμένος καταλύτης με το τριαδικό μικτό οξείδιο Ru/ACZ παρουσιάστηκε αποδοτικότερος. Όσον αφορά τους υποστηριγμένους καταλύτες ιριδίου, δεν έδωσαν τα επιθυμητά αποτελέσματα και παρουσιάστηκαν μη αποδοτικοί κατά τη διαδικασία της μεθανοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα.

Οι έρευνες όμως δε σταματούν εδώ. Η ανάγκη για μείωση των εκπομπών μεγάλων όγκων CO_2 συνεχίζεται. Απαραίτητη, λοιπόν, κρίνεται η εύρεση ιδανικών καταλυτών στη διεργασία της μεθανοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα, καθώς θα έρθει να επιλύσει δύο από τα καίρια προβλήματα του σύγχρονου κόσμου, της ρύπανσης της ατμόσφαιρας και της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από ορυκτά καύσιμα. Εν πολλοίς, οι μελέτες και τα πειράματα στη διεργασία της καταλυτικής υδρογόνωσης θα συνεχιστούν έτσι ώστε να αναπτυχθούν καινοτόμοι, αποδοτικότεροι και πιο εκλεκτικοί καταλύτες για την αποτελεσματική αναγωγή του CO_2 προς παραγωγή μεθανίου.

Βιβλιογραφία

- [1] Aoife M. Foley ,Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 76(2017) 448-459
- [2] M. Aresta, A. Dibenedetto, Catal. Today 98 (2004) 455–462.
- [3] Y. Borodko, G.A. Somorjai , Applied Catalysis A: General 186(1999) 355–362
- [4] G. Centi ,S. Perathoner,Catalysis Today 148(2009) 191-205
- [5] F. W. Chang, M. S. Kuo, M. T. Tsay and M. C. Hsieh, Appl. Catal., A, (2003) 247, 309-320
- [6] D.Dissanayake ,M.P.Rosynek ,K.C.C.Kharas, J.H.Lunsford,Journal of Catalysis 132(1991) 117-127
- [7] X. Duan, G. Qian, X. Zhou, Z. Sui, D. Chen, W. Yuan, Appl Catal B Environ, (2011) 101, 189-196
- [8] G.Garbarino , D.Bellotti,E.Finocchio, L. Magistri ,Catalysis Today 277 (2016) 21-28
- [9] G.Garbarino , D.Bellotti, P.Riani , L. Magistri,G.Busca,International Journal of Hydrogegen Energy 40 (2015) 9171-9182
- [10] Garbarino G, Bellotti D, Riani P, Magistri L, Busca G. Int J Hydrogen Energy(2015) 40(30):9171-9182
- [11] M. Goula, N.D. Charisiou ,K.N. Papageridis ,A.Delimitis, E.Papitsa ,E.Pachatouridou ,E.F. Iliopoulou ,G.Marnellos ,M.Konsolakis ,I.V.Yentekakis Journla of Enviromental Chemical Engineering ,Volume 4,Issue 2, (2016) 1629-1641
- [12] S. K.Hoekman, , A. Broch, C. Robbins, R.Purcell, International Journal of Greenhouse Gas Control 4, Issue 1, (2010) 44–50
- [13] S. G. Jadhava, P. D. Vaidyaa, B. M. Bhanageb,J. B. Joshia,Chemical Engineering Research and Desing 92 (2014) 2557- 2567
- [14] M. Kusmierz , Catalysis Today 137(2008) 429-432
- [15] A. L. Kustov , A. M. Frey, K. E. Larsen, T. Johannessen, J. K. Norskov and C. H. Christensen, Appl. Catal., A, (2007) 320, 98-104
- [16] S.-C. Lee, J.-H. Jang, B.-Y. Lee, J-S Kim, M.Kang,S-B Lee, M.-J Choi, S.-J. Choung ,J. of Molecular Catalysis A:Chemical 210 (2004) 131-141

- [17] X.-M. Liu, G. Q. Lu, Z-F.Yan, J. Beltramini, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 6518-6530
- [18] M.Makri ,A.Katsaounis ,C.G. Vayenas,Electrochimica Acta 179(2015) 556-564
- [19] K. Nakagawa, N. Ikenaga, Y. Teng,T. Kobayashi, T. Suzuki, Applied Catalysis A:General 180 (1999) 183-193
- [20] F. Ocampo, B. Louis, L. Kiwi-Minsker, A. Roger, Appl. Catal. A: Gen., 392 (2011) 36-44
- [21]J. N. Park and E. W. McFarland, J. Catal., (2009) 266, 92–97.
- [22] S.Rahmani, M.Rezaei, F.Meshkani, J. Ind. Eng. Chemistry 20(2014) 1346-1352
- [23] S.Saeidi, N.Aishah Saidina Amin, M.Reza Rahimpour, Journal of CO₂ Utilization 5 (2014) 66-81
- [24] J.D. Sharp, M.K. Jaccard, D.W. Keith, Int. J. Greenhouse Gas Control 3 (2009) 641–651
- [25] K. Stangeland, D. Kalai, H.Li, Z. Yu,Energy Procedia 105(2017) 2022-2027
- [26] K.Stangeland ,D.Kalai, H.Li, Z.Yu ,Energy Procedia 105(2017) 2016-2021
- [27] X. Su a , J. Xu , B. Lianga , H. Duana , B. Houa , Y. Huang,Journal of Energy Chemistry 25 (2016) 553-565
- [28] J. Sun, X.-P. Qiu, F.Wu,W-T. Zhua, International Journal of Hydrogen Energy 30(2005) 437-445
- [29] S. Tada, O. J. Ochieng, R. Kikuchi ,T. Haneda, H.Kameyama, International Journal of Hydrogen energy 39 (2014) 10090-10100
- [30] X.Wang ,Y.Hong, H.Shi, J Szanyi ,Journal of Catalysis 343 (2016) 185-195
- [31] G.D. Weatherbee, C.H.Bartholomew, Journal of Catalysis 87(1984) 352-362
- [32] K. Yang, M. Zhang,Y. Yu, International Journal of Hydrogen Energy 42(2017) 914-927
- [33] A.H.Zamani , R.Ali, W.A.W. Abu Bakar ,Journal of Industrial and Engineering Chemistry 29 (2015) 238- 248

[34] G. Zhou, T. Wu, H. Xie, X. Zheng, Intern. J. Hydro. Energy, 38 (2013) 10012-10018

[35] Ιωάννης Γεντεκάκης ,Ατμοσφαιρική Ρύπανση Επιπτώσεις Έλεγχος και Εναλλακτικές Τεχνολογίες 2^η έκδοση κλειδάριθμος(2010)

[36] Μπέτση – Αργυροπούλου Ιωάννα (2017) Φυσικοχημικός και δομικός χαρακτηρισμός υποστηριγμένων καταλυτών Ir, Rh και Ru για εφαρμογές βιομηχανικού και περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος: καταλυτική τους αξιολόγηση στην υδρογόνωση του CO₂, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.