

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



Μεταπτυχιακή διατριβή

«Καταλυτική υδρογόνωση του CO₂ σε υποστηριγμένους καταλύτες Ni και Ru»

Χατζησυμεών Μαρία

Τριμελής Επιτροπή:

Επίκουρη Καθηγήτρια Παρασκευή Παναγιωτοπούλου (επιβλέπουσα)

Καθηγητής Ιωάννης Γεντεκάκης

Επίκουρος Καθηγητής Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης

Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη	4
Abstract.....	6
Ευχαριστίες	7
Κεφάλαιο 1 . Εισαγωγή.....	8
1.1. Εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα, CO ₂	8
1.2. Υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα για παραγωγή μεθανίου	9
1.2.1. Η αντίδραση της υδρογόνωσης του CO ₂ σε μεθάνιο (Μεθανοποίηση).....	11
1.2.2. Εφαρμογές μεθανοποίησης του CO ₂	12
Κεφάλαιο 2 . Θερμοδυναμική ανάλυση της αντίδρασης.....	14
2.1. Υπολογισμός του θερμοτονισμού και της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO ₂	14
2.2. Υπολογισμός της σταθεράς ισορροπίας, K _p , της αντίδρασης	21
2.3. Υπολογισμός της μέγιστης θερμοδυναμικά επιτρεπτής μετατροπής.....	21
Κεφάλαιο 3 . Βιβλιογραφική Ανασκόπηση καταλυτικών συστημάτων για την υδρογόνωση του CO ₂	26
3.1. Επίδραση της φύσης του μετάλλου	26
3.1.1. Καταλύτες Νικελίου	26
3.1.2. Καταλύτες Ρουθηνίου	30
3.1.3. Διμεταλλικοί καταλύτες Ni-Ru	32
Κεφάλαιο 4 . Πειραματικό Μέρος	33
4.1. Παρασκευή φορέων και καταλυτών.....	33
4.1.1. Παρασκευή φορέων- Μέθοδος Υγρού εμποτισμού.....	33
4.1.2. Παρασκευή καταλυτών- Μέθοδος υγρού εμποτισμού.....	34
4.2. Χαρακτηρισμός καταλυτών	35
4.2.1. Μέτρηση ολικής ειδικής επιφάνειας- Μέθοδος BET	35
4.2.2. Μέτρηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών- Μέθοδος XRD	37
4.3. Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας	39
4.3.1. Πειραματική διάταξη	39
4.3.2. Πειραματική διαδικασία.....	40
Κεφάλαιο 5 . Αποτελέσματα και συζήτηση	42
5.1. Επίδραση της φύσης του φορέα στη συμπεριφορά καταλυτών νικελίου και ρουθηνίου ..	42
5.1.1. Υποστηριγμένοι καταλύτες νικελίου (Ni)	42
5.1.2. Υποστηριγμένοι καταλύτες ρουθηνίου (Ru).....	48
5.2. Επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στην καταλυτική συμπεριφορά για καταλύτη 5% Ni/CeO ₂	52
5.2.1. Επίδραση της ταχύτητας χώρου	52

5.2.2. Επίδραση του λόγου H_2/CO_2 στην τροφοδοσία	54
5.2.3. Μελέτη της καταλυτικής σταθερότητας.....	55
5.3. Μελέτη της χρήσης διμεταλλικού καταλύτη Ni-Ru	57
5.3.1. Επίδραση της περιεκτικότητας Ru	57
Κεφάλαιο 6 . Συμπεράσματα-Προτάσεις	60
Κεφάλαιο 7 . Βιβλιογραφία	62

Περίληψη

Το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) αποτελεί ένα από τα βασικά αέρια του θερμοκηπίου, το οποίο θεωρείται υπεύθυνο για την υπερθέρμανση του πλανήτη και κατ' επέκταση την πρόκληση σοβαρών κλιματικών αλλαγών. Για τον λόγο αυτόν, στις μέρες μας γίνονται προσπάθειες για την ανάπτυξη οικονομικά αποδοτικών και φιλικών προς το περιβάλλον τεχνολογιών για την ελαχιστοποίηση και την αξιοποίηση του CO_2 . Ανάμεσα στις τεχνολογίες που έχουν προταθεί, ενδιαφέρον παρουσιάζει η καταλυτική υδρογόνωση του CO_2 , η οποία ανάλογα με τις συνθήκες αντίδρασης και τον καταλύτη που χρησιμοποιείται μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή ποικίλων χρήσιμων χημικών προϊόντων. Η παραγωγή μεθανίου από το CO_2 μπορεί να προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα με την προϋπόθεση ότι το υδρογόνο που χρησιμοποιείται έχει παραχθεί από ανανεώσιμες πηγές. Συγκεκριμένα, το μεθάνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν συνθετικό υποκατάστατο του φυσικού αερίου στη χημική και πετροχημική βιομηχανία ή/και ως φορέας ενέργειας στις μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, ακολουθώντας ευρέως γνωστές και καθιερωμένες μεθόδους για τη μεταφορά και αποθήκευση του.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η επίδραση της φύσης του φορέα στην καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα καταλυτών νικελίου (Ni) και ρουθηνίου (Ru) για την αντίδραση μεθανοποίησης του CO_2 . Συγκεκριμένα, εξετάστηκε η χρήση διαφόρων οξειδίων μετάλλων (Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , YSZ, TiO_2) ως φορείς καθώς και η δυνατότητα βελτίωσης της συμπεριφοράς καταλυτών Ru/ TiO_2 και Ni/ TiO_2 μέσω ενίσχυσης του TiO_2 με μικρές ποσότητες (0.2 wt.%) μετάλλων (Ce, Zr, La, Ca, Ba). Επιπλέον, μελετήθηκε η δυνατότητα χρήσης διμεταλλικών συστημάτων (Ni-Ru) υποστηριγμένων σε φορέα (TiO_2) για την εν λόγω αντίδραση καθώς και η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων της αντίδρασης στην ενεργότητα και εκλεκτικότητα καταλύτη 5%Ni/ CeO_2 . Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού και χαρακτηρίστηκαν με τις τεχνικές φυσικής ρόφησης σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (BET) και περίθλασης ακτίνων X (XRD). Η καταλυτική συμπεριφορά των υλικών μελετήθηκε στην θερμοκρασιακή περιοχή 150-450 °C, με τροφοδοσία αποτελούμενη από 5% CO_2 και 20% H_2 (σε He).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η φύση του φορέα επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική συμπεριφορά, η οποία ακολουθεί τη σειρά 5%Ni/ CeO_2 > 5%Ni/ ZrO_2 > 5%Ni/ Al_2O_3 ~ 5%Ni/YSZ > 5%Ni/ TiO_2 . Τόσο η ενεργότητα όσο και η εκλεκτικότητα σε μεθάνιο καταλυτών Ni δεν φαίνεται να βελτιώνεται σημαντικά με την προσθήκη ενισχυτών (0.2 wt.%) Na και Zr στον φορέα TiO_2 . Αντιθέτως, η προσθήκη ενισχυτών Ce, Zr, La, Ca και Ba στην επιφάνεια του TiO_2 οδήγησε σε σημαντική αύξηση της ενεργότητας καταλυτών Ru, με τον καταλύτη Ru/0.2%Ce- TiO_2 να παρουσιάζει την βέλτιστη συμπεριφορά. Για τον λόγο αυτόν, εξετάστηκε η επίδραση της περιεκτικότητας του Ce, η οποία δεν φάνηκε να παρουσιάζει κάποια τάση σε σχέση με την καταλυτική ενεργότητα. Η χρήση διμεταλλικών καταλυτών Ni-Ru/ TiO_2 είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της μετατροπής του CO_2 σε CH_4 , η οποία βρέθηκε να αυξάνεται προοδευτικά καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε Ru από 0.25 σε 1 wt.%. Ωστόσο, ο μονομεταλλικός καταλύτης 1%Ru/ TiO_2 παρουσίασε σημαντικά υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα σε σύγκριση με εκείνη των διμεταλλικών συστημάτων. Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στην συμπεριφορά του καταλύτη

5%Ni/CeO₂ και βρέθηκε ότι η μετατροπή του CO₂ σε CH₄ αυξάνεται με μείωση της ταχύτητας χώρου και αύξηση του μοριακού λόγου H₂/CO₂ στην τροφοδοσία. Ο καταλύτης 5%Ni/CeO₂ παρουσίασε, εκτός από υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα, εξαιρετική σταθερότητα για περισσότερο από 30 ώρες αντίδρασης, φανερώνοντας ότι είναι ένας πολλά υποσχόμενος καταλύτης για την αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂.

Abstract

Carbon dioxide (CO₂) is one of the main greenhouse gases, which is responsible for global warming and therefore, considerable climate changes. Consequently, efforts have been made in order to develop efficient and environmental friendly technologies for CO₂ elimination and utilization. Catalytic hydrogenation of CO₂, which is one of the proposed utilization processes, is of great importance because it can create new ways for producing chemicals and fuels of high added value depending on the catalyst and reaction conditions employed. CO₂ methanation offers certain advantages provided that hydrogen is generated from renewable energy sources. Specifically, methane produced can be used as synthetic substitute of natural gas in chemical and petrochemical industry and/or as energy carrier in power plants following well established methods for its storage and transfer.

In the present study, the effect of the nature of the support on catalytic activity and selectivity of supported nickel (Ni) and ruthenium (Ru) catalysts for the CO₂ methanation reaction is investigated. In particular, the use of various metal oxides supports (Al₂O₃, CeO₂, ZrO₂, YSZ, TiO₂) and the potential to improve catalytic performance of Ru/TiO₂ and Ni/TiO₂ by addition of small amounts (0.2 wt.%) of promoters (Ce, Zr, La, Ca, Ba) on TiO₂ was studied. Furthermore, the use of bimetallic (Ni-Ru) catalysts supported on TiO₂ and the effect of operating parameters of the reaction on the activity and selectivity of 5%Ni/CeO₂ catalyst were investigated. Catalysts were synthesized employing the wet impregnation method and characterized with respect to their specific surface area and support crystallite size, employing nitrogen physisorption (BET) and X-ray diffraction (XRD), respectively. Catalytic performance was investigated in the temperature range 150-450 °C, using a feed stream consisting of 5%CO₂+20%H₂ (in He).

Results showed that the nature of the support affects significantly the catalytic performance, which follows the order 5%Ni/CeO₂>5%Ni/ZrO₂>5%Ni/Al₂O₃~5%Ni/YSZ>5%Ni/TiO₂. Both activity and selectivity toward CH₄ of Ni catalysts do not seem to improve significantly by addition of promoters (0.2 wt. %) Na and Zr on TiO₂ support. In contrast, the addition of (0.2 wt. %) Ce, Zr, La, Ca and Ba promoters on TiO₂ surface resulted in a significant increase of the activity of Ru catalysts, with the Ce-promoted sample (0.5%Ru/0.2%Ce-TiO₂) presenting the optimal performance. Thus, the effect of Ce loading on catalytic performance was investigated, which did not seem to present any trend with respect to catalytic activity. The use of bimetallic Ni-Ru/TiO₂ catalysts resulted in an increase of CO₂ conversion toward CH₄, which seemed to increase progressively with increasing Ru content from 0.25 to 1 wt.%. However, the monometallic catalyst 1%Ru/TiO₂ presented significantly higher activity compared to that obtained over the bimetallic catalysts.

Finally, the effect of operating parameters was investigated with respect to catalytic activity of 5%Ni/CeO₂ catalyst, and it was found that CO₂ conversion to CH₄ increases with decreasing space velocity and increasing H₂/CO₂ molar ratio. Apart from high activity and selectivity, 5%Ni/CeO₂ catalyst, presented exceptional stability for more than 30 hours on stream, indicating that it is a promising catalyst for CO₂ hydrogenation reaction.

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή με τίτλο «Υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα σε υποστηριγμένους καταλύτες Νικελίου και Ρουθηνίου» εκπονήθηκε στο εργαστήριο Περιβαλλοντικής Κατάλυσης της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, υπό την επίβλεψη της Επίκουρης Καθηγήτριας Παρασκευής Παναγιωτοπούλου. Αρχικά, ευχαριστώ θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτριά μου για την πολύτιμη καθοδήγησή της σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας, τη βοήθειά της κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων και τις συμβουλές της.

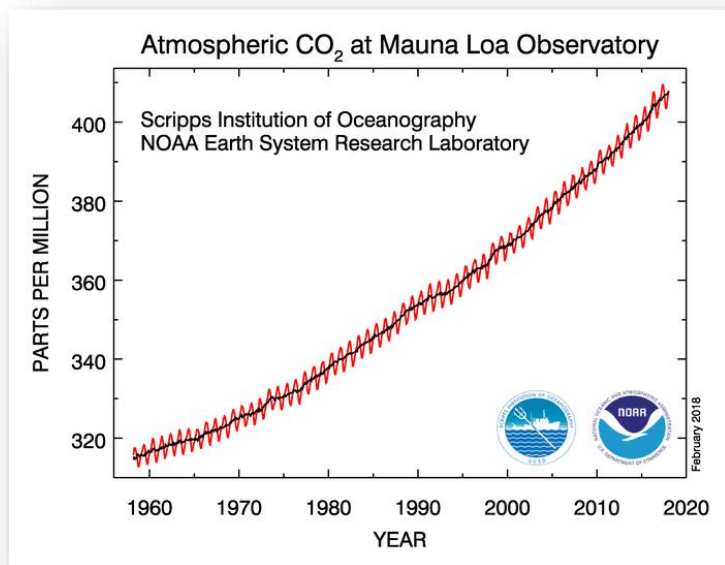
Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω την Δρ. Αθανασία Πεταλά του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών για την διεξαγωγή των πειραμάτων χαρακτηρισμού των καταλυτών. Επιπλέον, ευχαριστώ τους καθηγητές της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος κ. Δανάη Βενιέρη, κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και κ. Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη που μου επέτρεψαν να χρησιμοποιήσω τον εργαστηριακό τους εξοπλισμό όταν ήταν απαραίτητο. Τέλος, θα ήθελα, να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, κ. Ιωάννη Γεντεκάκη και κ. Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη για το χρόνο που διέθεσαν.

Η διατριβή αυτή υποστηρίχθηκε από το Παγκρήτιο Κληροδότημα μέσω της χορήγησης υποτροφίας.

Κεφάλαιο 1 . Εισαγωγή

1.1. Εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα, CO₂

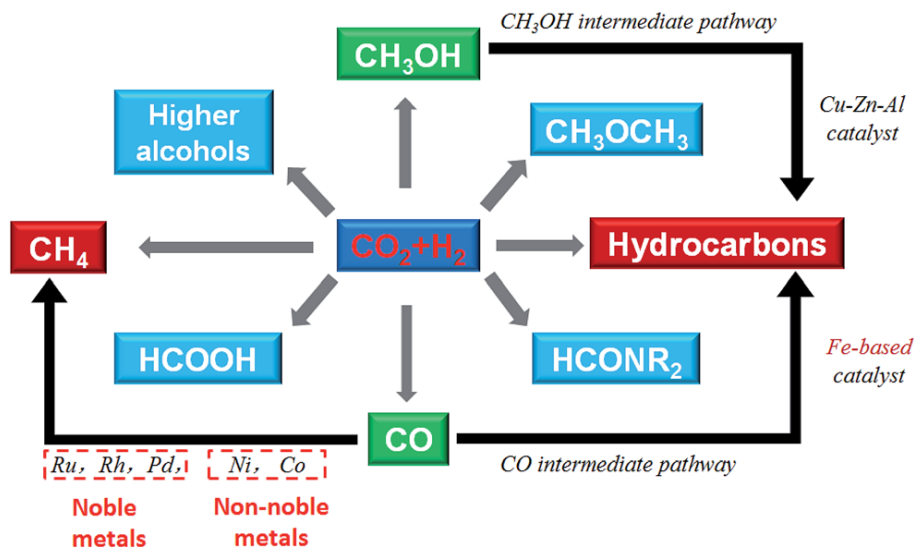
Το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), αν και δεν είναι άμεσα τοξικό [1], αποτελεί τον κυριότερο συντελεστή ενίσχυσης του φαινομένου του θερμοκηπίου, αφού συνεισφέρει κατά 60%, τουλάχιστον, σε αυτό. Το διοξείδιο του άνθρακα συνδέεται άμεσα με την παραγωγή ενέργειας στις μέρες μας, με αποτέλεσμα να αποβάλλεται στην ατμόσφαιρα σε τεράστιες ποσότητες. Στις βιομηχανικές χώρες αποτελεί τουλάχιστον το 80% των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου [2,3]. Επειδή οι εκπομπές του είναι απόρροια της τεχνολογικής εξέλιξης της ανθρωπότητας και των αναγκών της σε ενέργεια, έχει χαρακτηριστεί ως «τεχνολογικό απόβλητο». Τα αποτελέσματα των εκπομπών του και του εμπλουτισμού της ατμόσφαιρας με αυτό, εμφανίζονται μέσο και μακροπρόθεσμα. Επιφέρει πολύ σοβαρές συνέπειες στην εξέλιξη της ζωής του πλανήτη και για αυτόν τον λόγο κατατάσσεται στους κυριότερους αέριους ρύπους. Οι εκπομπές του CO₂, εκτός από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, μπορεί να προέρχονται και από βιολογικές διεργασίες. Ετησίως υπολογίζεται ότι εκπέμπονται 100 τρισεκατομμύρια τόνοι από διεργασίες βιολογικής αποσύνθεσης με αρχικό βήμα την παραγωγή μεθανίου και εν συνεχεία την οξείδωση αυτού σε CO₂ μέσα στην ατμόσφαιρα [1]. Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες (κυρίως διεργασίες καύσης για παραγωγή ενέργειας) συμβάλουν στις εκπομπές του CO₂ με ένα ετήσιο ποσό της τάξης των 100 δισεκατομμυρίων τόνων. Η συγκέντρωσή του στην ατμόσφαιρα αυξάνεται ραγδαία και έχει οδηγήσει σε αύξηση κατά ένα ποσοστό ίσο με 30% συγκριτικά με την τιμή που είχε πριν από 200 χρόνια [1,4]. Κυρίως τα τελευταία χρόνια, μετράμε μια ραγδαία αύξηση του CO₂ στην ατμόσφαιρα, με ρυθμό αύξησης περίπου 2 ppm/έτος (Σχήμα 1.1) [5]. Τα δεδομένα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.1 προέρχονται από την περιοχή Μάουνα Λόα στη Χαβάη. Το CO₂, μετρήθηκε ως κλάσμα του ατμοσφαιρικού αέρα σε μονάδες ppm (κόκκινη καμπύλη), και οι μετρήσεις αυτές αποτελούν το μεγαλύτερο ρεκόρ παγκοσμίως σε συνεχόμενες μετρήσεις CO₂. Η μαύρη καμπύλη αντιπροσωπεύει τη μέση τιμή της συγκέντρωσης του CO₂.



Σχήμα 1.1: Διάγραμμα περιεκτικότητας (ppm) του CO₂ στην ατμόσφαιρα σε συνάρτηση με το χρόνο (έτος 1958-2018) [5].

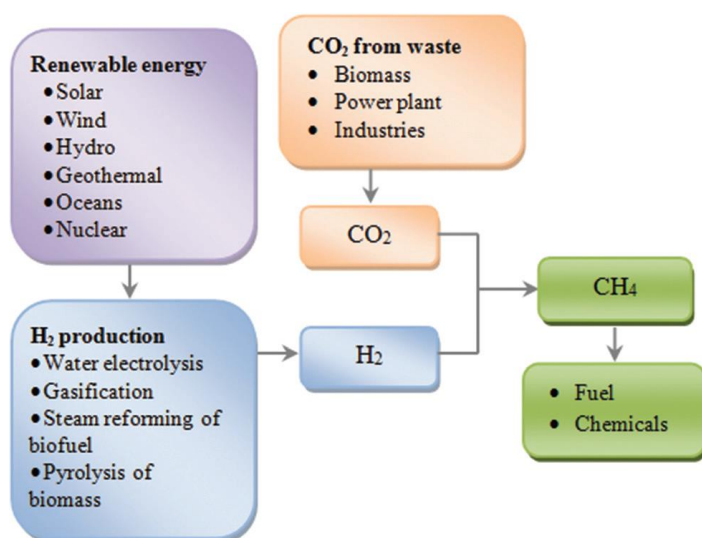
1.2. Υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα για παραγωγή μεθανίου

Είναι φανερό ότι το CO₂ αποτελεί έναν από τους μαζικότερα παραγόμενους αέριους ρύπους στις μέρες μας. Για τον λόγο αυτόν τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες για την ανάπτυξη οικονομικά αποδοτικών και φιλικών προς το περιβάλλον τεχνολογιών για την ελαχιστοποίηση και αξιοποίηση του CO₂. Ανάμεσα στις προτεινόμενες τεχνολογίες, ενδιαφέρον παρουσιάζει η καταλυτική υδρογόνωση του CO₂, η οποία ανάλογα με τον καταλύτη και τις συνθήκες αντίδρασης μπορεί να οδηγήσει στη παραγωγή ποικίλων χρήσιμων χημικών προϊόντων (π.χ. μεθάνιο, μεθανόλη, φορμικό οξύ, μονοξείδιο του άνθρακα, C₂ υδρογονάνθρακες) (Σχήμα 1.2) [6].



Σχήμα 1.2: Υδρογόνωση του CO_2 σε χημικά και καύσιμα [6].

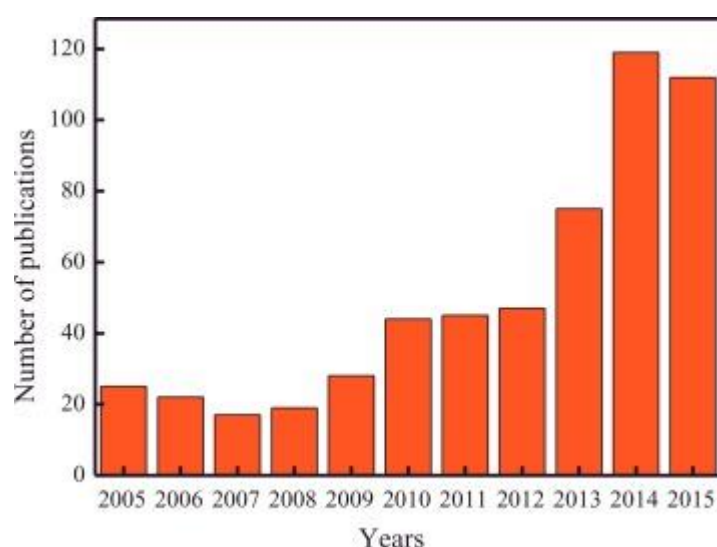
Η παραγωγή μεθανίου (CH_4) από το CO_2 (Εξ. 1.1) μπορεί να προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα με την προϋπόθεση ότι το υδρογόνο που χρησιμοποιείται έχει παραχθεί από ανανεώσιμες πηγές (π.χ. μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού, από βιομάζα) (Σχήμα 1.3) [3].



Σχήμα 1.3: Διάγραμμα ροής της μεθανοποίησης του CO_2 , [3].

Συγκεκριμένα, το μεθάνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν συνθετικό υποκατάστατο του φυσικού αερίου στη χημική και πετροχημική βιομηχανία ή/και ως φορέας ενέργειας στις μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, ακολουθώντας ευρέως γνωστές και καθιερωμένες μεθόδους για την μεταφορά και αποθήκευση του [7]. Επίσης, η μεθανοποίηση του CO₂ βρίσκει εφαρμογή στον καθαρισμό του αερίου σύνθεσης στις βιομηχανικές μονάδες παραγωγής αμμωνίας [8,9].

Η αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂, όπως παρατηρείται και στο Σχήμα 1.4, παρουσιάζει αυξανόμενο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, καθώς ο αριθμός των σχετικών δημοσιεύσεων από το 2005 μέχρι το 2015 έχει αυξηθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό [10].



Σχήμα 1.4: Αριθμός δημοσιεύσεων, που σχετίζονται με τη μεθανοποίηση του CO₂ ανά έτος, για τη χρονική περίοδο 2005-2015 [10].

1.2.1. Η αντίδραση της υδρογόνωσης του CO₂ σε μεθάνιο (Μεθανοποίηση)

Η μεθανοποίηση του CO₂ είναι γνωστή και ως αντίδραση Sabatier, διότι μελετήθηκε για πρώτη φορά από το γάλλο χημικό Paul Sabatier το 1902 [6]. Είναι μία εξώθερμη αντίδραση κατά την οποία το H₂ αντιδρά με το CO₂ και παράγονται CH₄ και H₂O. Στοιχειομετρικά περιγράφεται από την Εξίσωση 1.1 [11,12].

Η μεθανοποίηση του CO₂ λαμβάνει χώρα με ενδιάμεσο σχηματισμό μονοξειδίου του άνθρακα (CO) μέσω της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης του CO με ατμό (*Reverse Water-Gas Shift, RWGS*) (Εξ. 1.2), η οποία ακολουθείται από υδρογόνωση του CO σε CH₄ (Εξ. 1.3).

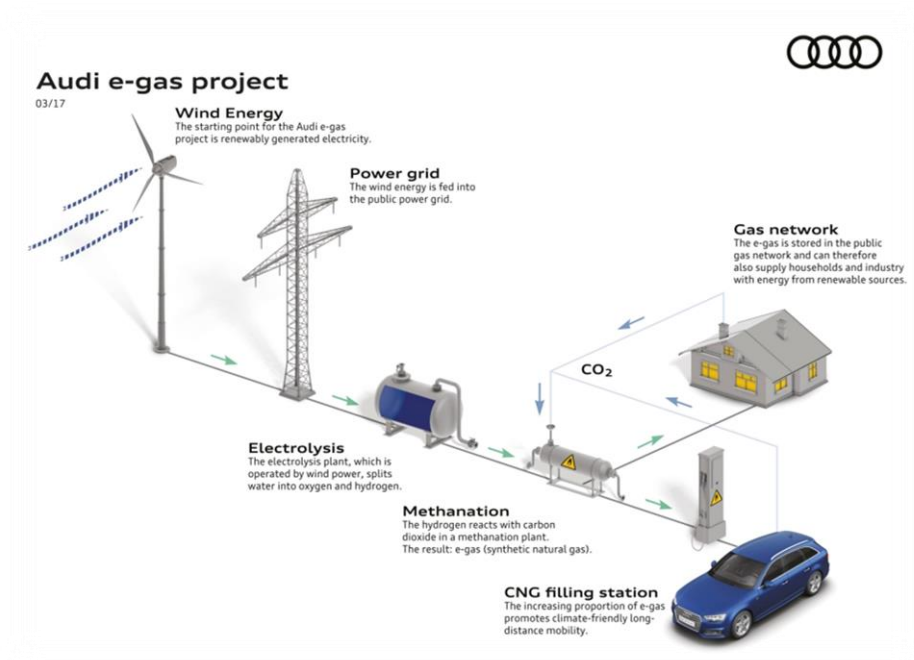


Ωστόσο, υπό ορισμένες συνθήκες αντίδρασης και ανάλογα με τη φύση του καταλύτη, ένα μέρος του παραγόμενου CO δεν υδρογονώνεται περαιτέρω, οδηγώντας σε χαμηλές εκλεκτικότητες μεθανίου [13,14]. Επιπλέον, όπως θα συζητηθεί στο Κεφάλαιο 2, η αντίδραση υπόκειται σε θερμοδυναμικούς περιορισμούς με αποτέλεσμα η μετατροπή του CO₂ σε CH₄ να περιορίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες.

Είναι, λοιπόν, επιτακτική η ανάγκη ανάπτυξης ενεργών και σταθερών καταλυτών, ικανών να μετατρέπουν εκλεκτικά το CO₂ σε CH₄ σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (<400°C).

1.2.2. Εφαρμογές μεθανοποίησης του CO₂

Η τεχνολογία της υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα προς παραγωγή μεθανίου, είναι μία τεχνολογία, η οποία πέρα από το τεράστιο ερευνητικό ενδιαφέρον που παρουσιάζει, έχει και κάποιες εφαρμογές στη βιομηχανία, και θεωρείται μία τεχνολογία που έχει μελλοντικές προοπτικές στον τομέα της ενέργειας. Ωστόσο, δεν εφαρμόζεται ακόμη ευρέως, λόγω ορισμένων τεχνικοοικονομικών περιορισμών [15]. Οι περισσότερες πιλοτικές μονάδες μεθανοποίησης του CO₂ λαμβάνουν χώρα στη Γερμανία [16]. Αυτό συμβαίνει λόγω της ενεργειακής πολιτικής της χώρας, η οποία στρέφεται σε ένα ενεργειακό σύστημα που θα αποτελείται εξ' ολοκλήρου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Επομένως, έχει αυξηθεί η ζήτηση της χημικής αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας των ηλιακών και αιολικών συστημάτων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το "e-gas project" της αυτοκινητοβιομηχανίας "Audi", από το έτος 2013 [17]. Αρχικά, παράγεται H₂ μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού και για τη διεργασία αυτή χρησιμοποιείται αιολική ενέργεια. Το παραγόμενο υδρογόνο, H₂, αντιδρά με CO₂, ώστε να παραχθεί το συνθετικό μεθάνιο (SNG) ως καύσιμο των αυτοκινήτων. Το CO₂ που χρησιμοποιείται κατά τη διαδικασία αυτή αποτελεί απόβλητο μίας μονάδας παραγωγής βιοαερίου που βρίσκεται στην ευρύτερη περιοχή. Η συνολική διαδικασία που περιγράφηκε και απεικονίζεται στο Σχήμα 1.5, μπορεί να μειώσει τις εκπομπές CO₂ κατά 80% συγκριτικά με ένα βενζινοκίνητο όχημα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας που χρησιμοποιούνται σε όλη τη διαδικασία (αιολική ενέργεια για την ηλεκτρόλυση νερού, CO₂ από γεωργικά απόβλητα) [18]. Με τον τρόπο αυτό γίνεται ανακύκλωση των εκπομπών, εφόσον ο στόχος είναι το κάθε όχημα να δεσμεύει την ποσότητα CO₂ που εκπέμπει κατά την καύση.



Σχήμα 1.5: Περιγραφή του Audi e-gas project [17].

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί το ενδιαφέρον που έχει δείξει η NASA (National Aeronautics and Space Administration) για την αντίδραση Sabatier με την προοπτική να μεταφερθεί το παραγόμενο υδρογόνο στον Άρη και να αντιδράσει με το CO_2 της ατμόσφαιρας, για την παραγωγή όχι μόνο καυσίμων, αλλά και για την παραγωγή νερού [3,8].

Κεφάλαιο 2 . Θερμοδυναμική ανάλυση της αντίδρασης

Το Κεφάλαιο 2 επικεντρώνεται στη θερμοδυναμική ανάλυση της αντίδρασης της υδρογόνωσης του CO₂ για παραγωγή CH₄. Η αντίδραση αυτή περιγράφεται από την Εξίσωση 2.1.



Σκοπός της θερμοδυναμικής ανάλυσης μιας αντίδρασης είναι ο υπολογισμός του θερμοτονισμού, ΔH_{RT}^0 , της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, ΔG_{RT}^0 , της σταθεράς ισορροπίας, K_p , και της μετατροπής ισορροπίας, X ως συνάρτηση της θερμοκρασίας [19]. Η θερμοδυναμική ανάλυση της αντίδρασης της υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια των Εξισώσεων 2.2-2.27, καθώς και με τη χρήση του προγράμματος Outokumpu HSC Chemistry για την κατασκευή των διαγραμμάτων (Σχήμα 2.1-Σχήμα 2.7). Επιπλέον, μελετήθηκε το πώς η αναλογία των αντιδρώντων επηρεάζει τη σύσταση ισορροπίας.

2.1. Υπολογισμός του θερμοτονισμού και της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO₂

Η εξίσωση 2.2 περιγράφει το θερμοτονισμό της αντίδρασης, ΔH_{RT}^0 , σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία [20]:

$$\Delta H_{RT}^0 = \sum \nu_i H_i, \quad (2.2)$$

Όπου: H_i : η ενθαλπία [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]

ν_i : ο στοιχειομετρικός συντελεστής της ένωσης i .

Επομένως, για την αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ (Εξ.2.1) η Εξίσωση 2.2 γίνεται:

$$\Delta H_{RT}^0 = H_{\text{CH}_4} + 2H_{\text{H}_2\text{O}} - H_{\text{CO}_2} - 4H_{\text{H}_2} \quad (2.3)$$

Η ειδική θερμότητα, C_{p_i} [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$], υπό σταθερή πίεση ορίζεται ως:

$$C_{p_i} = \left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_P \quad (2.4)$$

Επομένως, διαφορίζοντας την Εξίσωση 2.3 ως προς τη θερμοκρασία, σε σταθερή πίεση και λαμβάνοντας υπόψη την Εξίσωση 2.4, προκύπτει η Εξίσωση 2.5:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_{R,T}^0}{\partial T}\right)_P = \sum v_i \cdot C_{P_i} = C_{P_{CH_4}} + 2 \cdot C_{P_{H_2O}} - C_{P_{CO_2}} - 4 \cdot C_{P_{H_2}} \quad (2.5)$$

Ολοκληρώνοντας την Εξίσωση 2.5 προκύπτει η Εξίσωση 2.6:

$$\int_{\Delta H_{R,T_0}^0}^{\Delta H_{R,T}^0} d\Delta H_{R,T}^0 = \int_{T_0}^T v_i \cdot \Delta C_{P_i} dT \Rightarrow \Delta H_{R,T}^0 = \Delta H_{R,T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_{P_i} dT \quad (2.6)$$

Όπου, T_0 μια οποιαδήποτε θερμοκρασία. Για $T_0=298K$, η Εξίσωση 2.6 γίνεται:

$$\Delta H_{R,T}^0 = \Delta H_{R,298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_{P_i} dT \quad (2.7)$$

Όπου: $\Delta H_{R,298}^0$: ο θερμοτονισμός της αντίδρασης στους 298K [$J \cdot mol^{-1}$]

Η Εξίσωση 2.7 χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του $\Delta H_{R,T}^0$ της αντίδρασης σε οποιαδήποτε θερμοκρασία, εφόσον είναι γνωστή η συνάρτηση $C_{P_i}=f(T)$. Η συνάρτηση αυτή είναι πολυωνυμική και η μορφή της περιγράφεται από την εξίσωση 2.8:

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 \quad \left[\frac{J}{mol \cdot K}\right] \quad (2.8)$$

Όπου: a, b, c σταθερές [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-2}$, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-3}$ αντίστοιχα], οι οποίες δίνονται στη βιβλιογραφία [21]. Για τις ενώσεις που συμμετέχουν στην αντίδραση υδρογόνωσης του CO_2 για παραγωγή CH_4 οι σταθερές αυτές δίνονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1: Σταθερές ιδανικών αερίων για την ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση.

Ένωση	a (J/mol·K)	B (J/mol·K ²)	c (J/mol·K ³)
CO ₂	22.26	5.981·10 ⁻²	-3.501·10 ⁻⁵
CH ₄	19.89	5.024·10 ⁻²	1.269·10 ⁻⁵
H ₂	29.11	-0.1916·10 ⁻²	0.4003·10 ⁻⁵
H ₂ O	32.24	0.1923·10 ⁻²	1.055·10 ⁻⁵

Ορίζεται: $\Delta y = \sum_i v_i \cdot y_i$ Όπου: $y_i = a, b, c$

$$\Delta a = \sum_i v_i \cdot a_i \quad (2.9)$$

$$\Delta b = \sum_i v_i \cdot b_i \quad (2.10)$$

$$\Delta c = \sum_i v_i \cdot c_i \quad (2.11)$$

Ολοκληρώνοντας την Εξίσωση 2.8 προκύπτει η Εξίσωση 2.12:

$$\Delta H_{R,T} = \Delta H_{R,298}^0 + (\Delta a) \cdot T - 298 + \frac{1}{2} \cdot (\Delta b) \cdot (T - 298)^2 + \frac{1}{3} \cdot (\Delta c) \cdot (T - 298)^3 \Rightarrow$$

$$\Delta H_{R,T} = \Delta H^0 + (\Delta a) \cdot T + \frac{1}{2} \cdot (\Delta b) \cdot T^2 + \frac{1}{3} \cdot (\Delta c) \cdot T^3 \quad (2.12)$$

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, $\Delta G_{R,T}^0$ [J·mol⁻¹], μπορεί να υπολογιστεί σε οποιαδήποτε θερμοκρασία μέσω της διαφορικής εξίσωσης Van't Hoff (Εξ. 2.13):

$$\frac{d(\frac{\Delta G^0}{RT})}{dT} = -\frac{\Delta H_R^0}{R \cdot T^2} \quad (2.13)$$

Όπου: $R=8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ η παγκόσμια σταθερά των αερίων. Από την ολοκλήρωση της Εξίσωσης 2.13, προκύπτει η Εξίσωση 2.14:

$$\Delta G_{R,T} = \Delta H^0 - \Delta a \cdot T \cdot \ln(T) - \frac{1}{2} \cdot (\Delta b) \cdot T^2 - \frac{1}{6} \cdot (\Delta c) \cdot T^3 - I \cdot R \cdot T, \quad (2.14)$$

Όπου: I: η σταθερά ολοκλήρωσης.

Τα ΔG_{298}^0 , ΔH_{298}^0 μιας αντίδρασης που πραγματοποιείται στους 298K υπολογίζονται από τις Εξισώσεις 2.15 και 2.16:

$$\Delta H_{R,T} = \sum_i \nu_i \cdot \Delta H_{f,T}^0 \quad (2.15)$$

$$\Delta G_{R,T} = \sum_i \nu_i \cdot \Delta G_{f,T}^0 \quad (2.16)$$

Όπου: $\Delta G_{f,T}^0$ και $\Delta H_{f,T}^0$: η πρότυπη ενέργεια και ενθαλπία σχηματισμού, αντίστοιχα, στους 298K και πίεση 1 atm.

ν_i : ο στοιχειομετρικός συντελεστής της ένωσης i.

Οι τιμές των $\Delta G_{f,T}^0$ και $\Delta H_{f,T}^0$ δίνονται από τη βιβλιογραφία [22] και παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2 για τις ενώσεις που συμμετέχουν στην αντίδραση που μελετάται.

Πίνακας 2.2: Ενθαλπία $\Delta H_{f,298}^0$ και η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού $\Delta G_{f,298}^0$ (kJ/mol) των ενώσεων σε θερμοκρασία 298K και πίεση 1 atm.

Ένωση	$\Delta H_{f,298}^0$ (J/mol)	$\Delta G_{f,298}^0$ (J/mol)
CO ₂	-393510	-394380
CH ₄	-74850	-50790
H ₂	0	0
H ₂ O	-241810	-228590

Χρησιμοποιώντας τις τιμές των σταθερών a, b, c και τις τιμές των ποσοτήτων $\Delta H_{f,298}^0$ και $\Delta G_{f,298}^0$ από τους Πίνακες 2.1 και 2.2, αντίστοιχα, υπολογίζονται οι τιμές Δa , Δb , Δc , $\Delta H_{R,298}^0$ και $\Delta G_{R,298}^0$ με τη βοήθεια των Εξισώσεων 2.9-2.11, 2.15 και 2.16:

$$\Delta a = -54.33 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta b = 0.194 \cdot 10^{-2} \text{ J/mol} \cdot \text{K}^2$$

$$\Delta c = 5.278810^{-5} \text{ J/mol} \cdot \text{K}^3$$

$$\Delta H_{R,298}^0 = -164960 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{R,298}^0 = -113590 \text{ J/mol}$$

Παρατηρείται ότι $\Delta H_{R,298}^0 < 0$, επομένως η αντίδραση είναι εξώθερμη. Αντικαθιστώντας τις τιμές των Δa , Δb , Δc στις Εξισώσεις 2.12 και 2.14, έχουμε:

$$\Delta H_{R,T}^0 = \Delta H^0 - 54.33 \cdot T + 0.097 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 - 1.05576 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 \quad (2.17)$$

$$\Delta G_{R,T}^0 = \Delta H^0 + 54.33 \cdot T \cdot \ln T - 0.097 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 - 0.8798 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 - I \cdot R \cdot T \quad (2.18)$$

Για $T=298K$ η Εξίσωση 2.16 υπολογίζει την τιμή του ΔH^0 :

$$\Delta H^0 = -149321.45 \text{ J/mol}$$

και αντικαθιστώντας όπου $T=298K$ και $\Delta H^0 = -149321.45 \frac{J}{mol}$ στην Εξίσωση 2.17 υπολογίζεται η τιμή του $I \cdot R$:

$$I \cdot R = 188.54 \text{ J/mol}$$

Τελικά οι Εξισώσεις 2.16, 2.17 παίρνουν τη μορφή:

$$\Delta H_{R,T}^0 = -149321.45 - 54.33 \cdot T + 0.097 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 - 1.05576 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 \quad (2.19)$$

$$\Delta G_{R,T}^0 = -149321.45 + 54.33 \cdot T \ln T - 0.097 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 - 0.8798 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 - 188.54 \cdot T \quad (2.20)$$

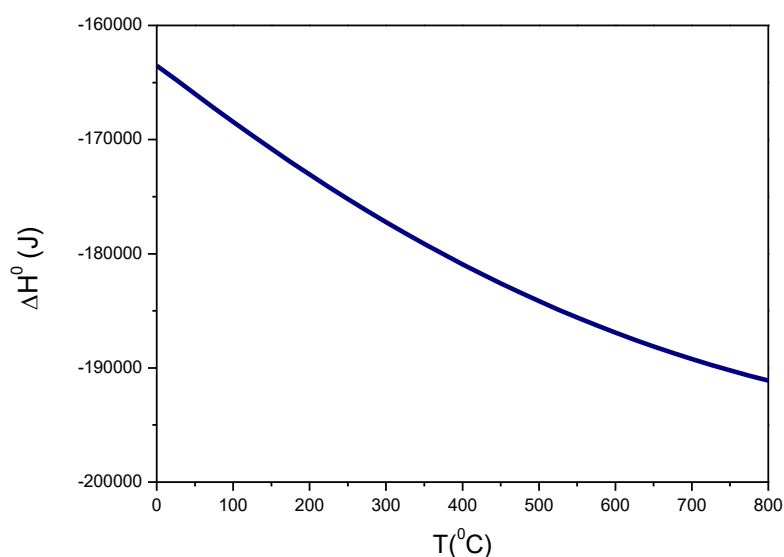
Με βάση τις εξισώσεις 2.19 και 2.20 κατασκευάζονται τα διαγράμματα των $\Delta H_{R,T}^0$ και $\Delta G_{R,T}^0$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T (Σχήμα 2.1 και Σχήμα 2.2). Παρατηρείται ότι τόσο ο θερμοτονισμός της αντίδρασης όσο και η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs αυξάνονται με αύξηση της θερμοκρασίας. Το $\Delta H_{R,T}^0$ έχει αρνητικές τιμές σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος (εξώθερμη) με το ΔH^0 να μειώνεται από 163500 στα 189200 $J \cdot mol^{-1}$ από τους $0^\circ C$ στους. Το $\Delta G_{R,T}^0$ παίρνει αρνητικές τιμές για $T < 600^\circ C$, επομένως η αντίδραση

δεν ευνοείται θερμοδυναμικά σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 600°C. Τα αποτελέσματα για τις τιμές αυτές είναι σε συμφωνία με προηγούμενη μελέτη [13].

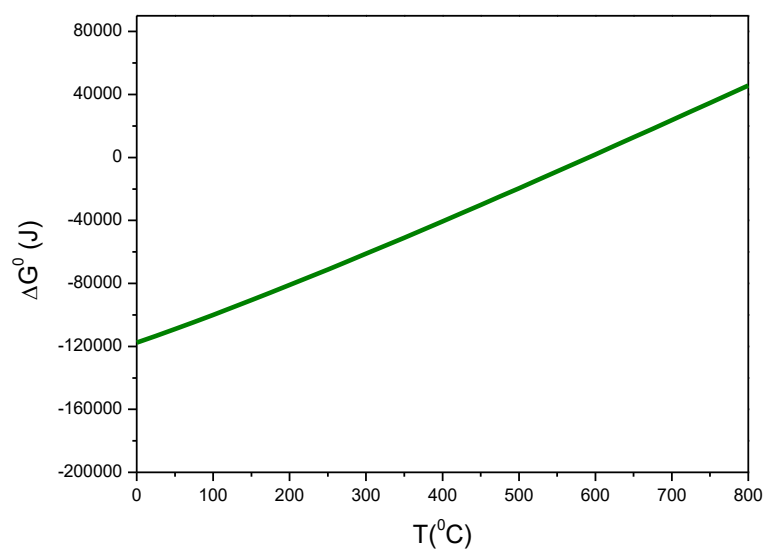
Επιπλέον, υπολογίσθηκε και η μεταβολή της εντροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 2.21:

$$\Delta G = \Delta H - \Delta S \cdot T \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T} - \frac{\Delta G}{T} \quad (2.21)$$

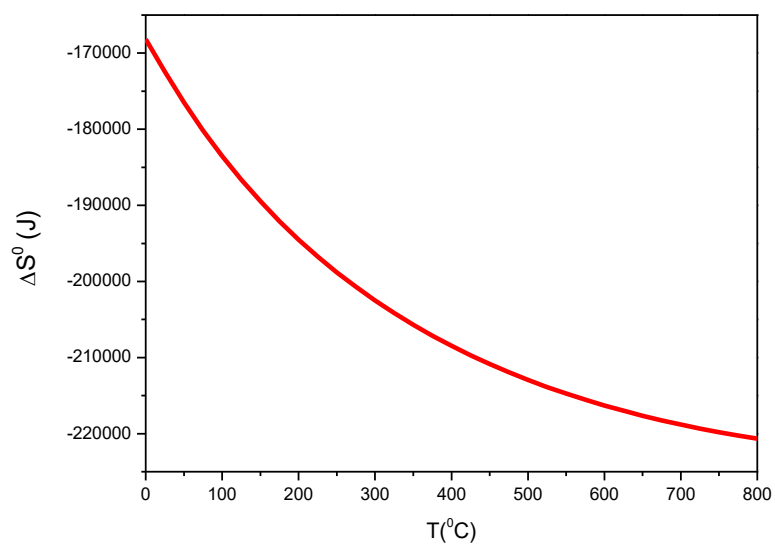
Στο Σχήμα 2.3 παρουσιάζεται η μεταβολή ΔS σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, όπου παρατηρείται ότι η τιμή ΔS μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 2.1: Διάγραμμα μεταβολής της ενθαλπίας $\Delta H_{R,T}^0$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 2.2: Διάγραμμα μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs $\Delta G_{R,T}^0$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 2.3: Διάγραμμα μεταβολής της εντροπίας $\Delta S_{R,T}^0$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.

2.2. Υπολογισμός της σταθεράς ισορροπίας, K_p , της αντίδρασης

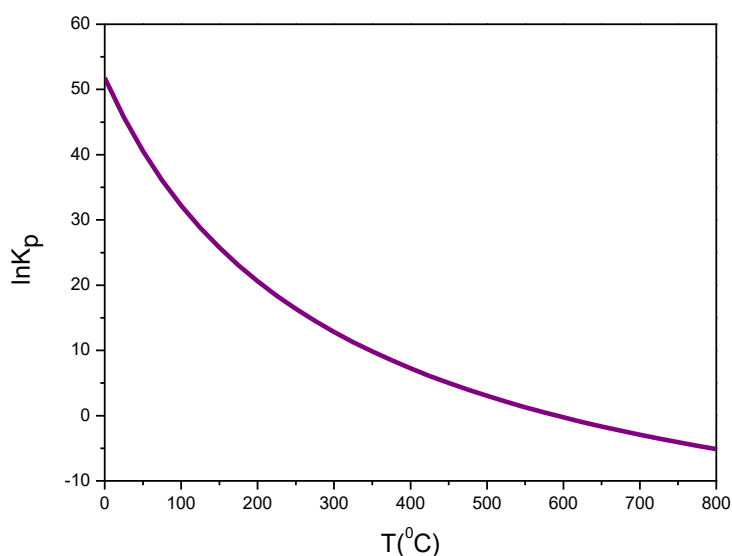
Η εξίσωση 2.22 συνδέει τη σταθερά ισορροπίας, K_p , με τη μεταβολή του $\Delta G_{R,T}^0$.

$$\Delta G_{R,T}^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p \Rightarrow K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G_{R,T}^0}{R \cdot T}\right) \quad (2.22)$$

Με αντικατάσταση της Εξίσωσης 2.20 στην Εξίσωση 2.22 παίρνουμε την Εξίσωση 2.23:

$$K_p = \exp\left(\frac{17960.24}{T} - 6.538 \cdot \ln T + 0.0117 \cdot 10^{-2} \cdot T + 0.10582 \cdot 10^{-5} T^2 + 22.6774\right) \quad (2.23)$$

Βάσει της Εξίσωσης 2.23 κατασκευάζεται το διάγραμμα του φυσικού λογαρίθμου του K_p συναρτήσει της θερμοκρασίας T και όπως φαίνεται από το Σχήμα 2.4 η σταθερά ισορροπίας μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 2.4: Μεταβολή της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας.

2.3. Υπολογισμός της μέγιστης θερμοδυναμικά επιτρεπτής μετατροπής

Για τον υπολογισμό της μέγιστης θερμοδυναμικά επιτρεπτής μετατροπής X , σε συνάρτηση της σύστασης τροφοδοσίας, θεωρείται ότι η σύσταση των αερίων είναι: CO_2 :a mol, H_2 :b mol CH_4 :c mol, H_2O :d mol. Με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης προκύπτει ο Πίνακας 2.3.

Πίνακας 2.3: Στοιχειομετρικός πίνακας της μεθανοποίησης του CO₂.

	CO ₂	+	4H ₂	→	CH ₄	2H ₂ O
Αρχικά (mol)	a		b		c	d
Αντιδρούν /παράγονται (mol)	ax		4ax		ax	2ax
Ισορροπία (mol)	a-ax		b-4ax		c+ax	d+2ax

Η σταθερά ισορροπίας K_c , της αντίδρασης που μελετάται ορίζεται ως:

$$K_c = \frac{[CH_4] [H_2O]^2}{[CO_2][H_2]^4} \quad (2.24)$$

Η σταθερά K_p ορίζεται ως:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad (2.25)$$

Όπου: Δn : Το άθροισμα των συντελεστών αερίων προϊόντων μείον το άθροισμα συντελεστών αερίων αντιδρώντων. Άρα, $\Delta n = 1+2-1-4=-2$.

Επομένως, για την υδρογόνωση του CO₂, προς παραγωγή CH₄, η σταθερά K_p δίνεται από την Εξίσωση 2.26:

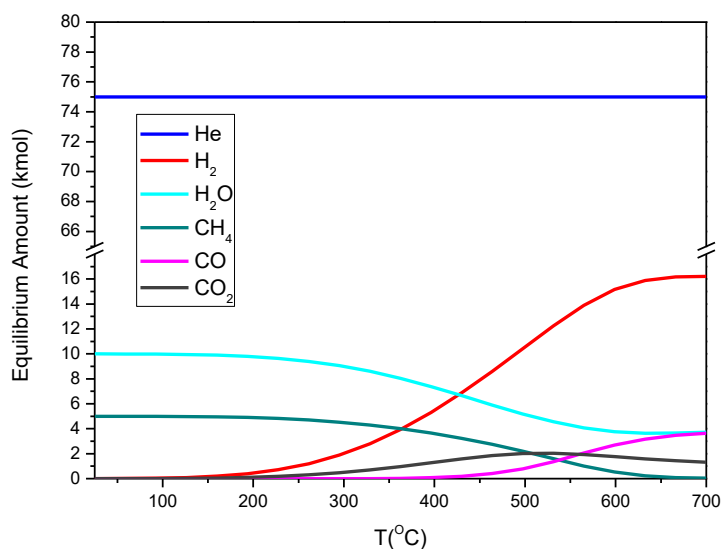
$$K_p = \frac{(c+ax)(d+2ax)^2}{(a-ax)(b-4ax)^4} (RT)^{-2} \quad (2.26)$$

Επομένως, για δεδομένη σύσταση τροφοδοσίας μπορεί να υπολογιστεί η θερμοδυναμικά επιτρεπόμενη μετατροπή X σε κάθε θερμοκρασία. Η μέγιστη μετατροπή X της αντίδρασης σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία εξαρτάται από τη σύσταση του αντιδρώντος μίγματος. Μεταβάλλοντας αυτή τη σύσταση μεταβάλλεται και η θερμοδυναμικά επιτρεπτή μετατροπή.

Όπως προαναφέρθηκε, κατά τη μεθανοποίηση του CO₂, εκτός από CH₄ και H₂O, παράγεται επιπλέον και μονοξείδιο του άνθρακα, CO μέσω της αντίδρασης reverse water-gas shift (RWGS):.

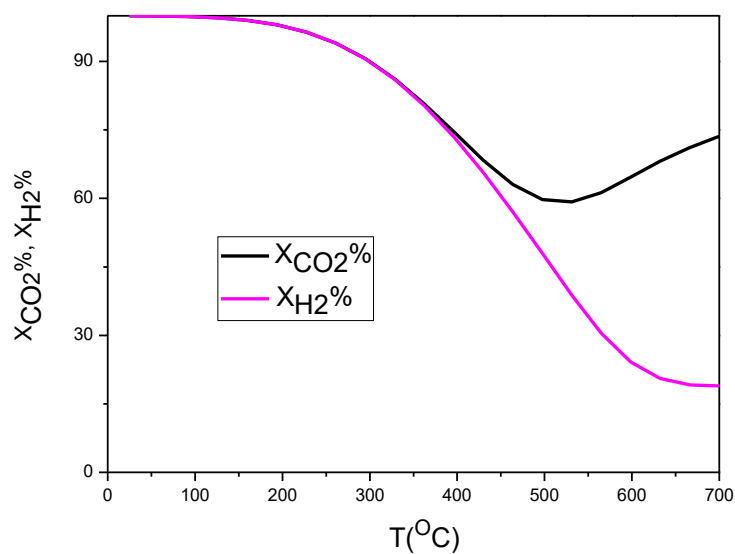


Επομένως, λαμβάνοντας υπόψη και την αντίδραση RWGS (Εξίσωση 2.27), υπολογίσθηκε ο αριθμός των moles των αντιδρώντων και των προϊόντων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία σε κατάσταση ισορροπίας (Σχήμα 2.5). Η σύσταση του αντιδρώντος μίγματος που χρησιμοποιήθηκε ήταν 20% H_2 , 5% CO_2 και 75% He.



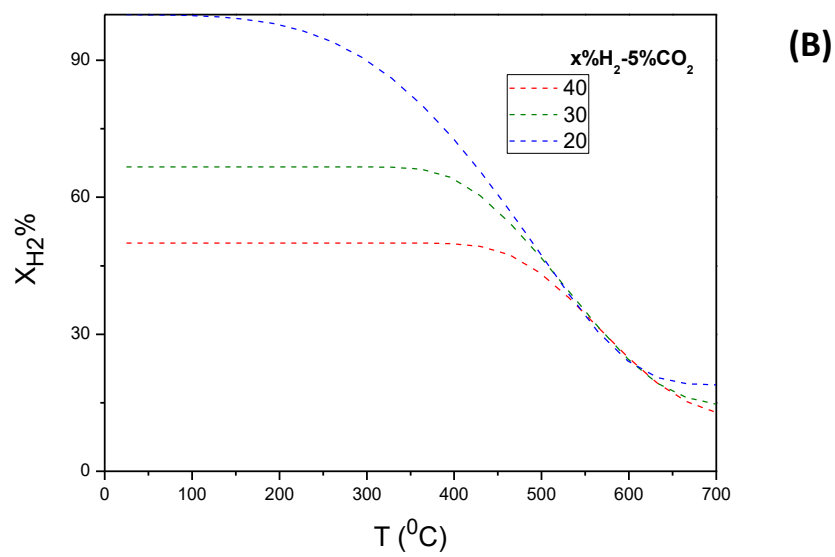
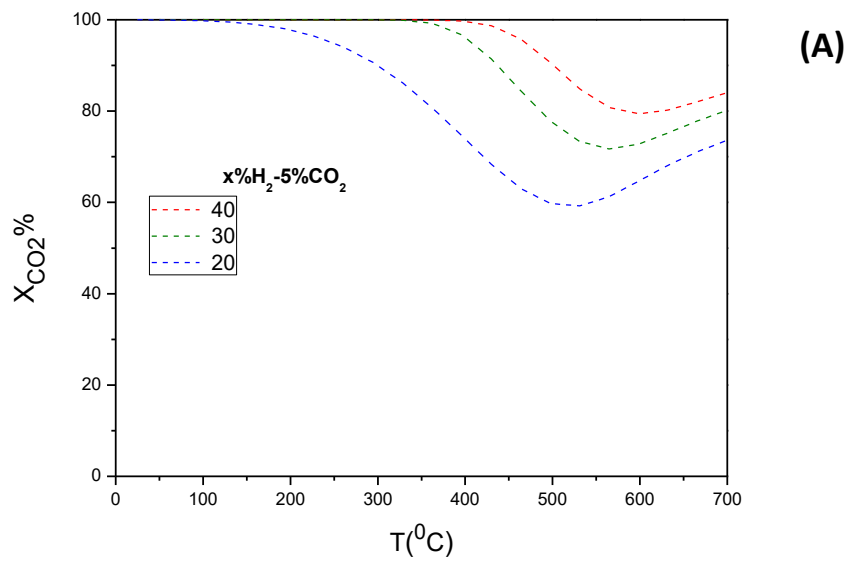
Σχήμα 2.5: Η ποσότητα όλων των αερίων κατά την ισορροπία συναρτήσει της θερμοκρασίας. Σύσταση αντιδρώντος μίγματος 20% H_2 , 5% CO_2 και 75% He.

Με βάση τα αποτελέσματα του Σχήματος 2.5 υπολογίσθηκαν οι μετατροπές ισορροπίας του CO_2 και του H_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.6. Παρατηρείται ότι η μετατροπή του CO_2 , X_{CO_2} , ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, για θερμοκρασίες 0-200°C η μετατροπή αυτή μπορεί να φτάσει σε ποσοστό 100%. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 200°C η θερμοδυναμικά επιτρεπτή μετατροπή του CO_2 μειώνεται προοδευτικά. Στη θερμοκρασιακή περιοχή μεταξύ 200 και 400°C, στην οποία εξετάστηκε η αντίδρασης υδρογόνωσης του CO_2 στην παρούσα μελέτη, η μετατροπή μειώνεται από 98 σε 70%, αντίστοιχα. Αντίστοιχη εικόνα με τη μετατροπή X_{CO_2} παρουσιάζει και η μετατροπή ισορροπίας του H_2 , X_{H_2} , μέχρι τους 400°C. Αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 700°C οδηγεί σε προοδευτική μείωση της μετατροπής του H_2 σε ποσοστό ίσο με 20%.



Σχήμα 2.6: Διάγραμμα μετατροπής ισορροπίας $X_{CO_2}\%$ και $X_{H_2}\%$ συναρτήσει της θερμοκρασία. Σύσταση αντιδρώντος μίγματος 20% H_2 , 5% CO_2 και 75% He.

Με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης της σύστασης του αντιδρώντος μίγματος στη μετατροπή ισορροπίας, σχεδιάστηκαν τα Σχήματα 2.7.A και 2.7.B για το CO_2 και το H_2 , αντίστοιχα. Μεταβάλλοντας την αναλογία του αντιδρώντος μίγματος από $H_2/CO_2=4/1$ σε 6/1 (30% H_2 , 5% CO_2 και 65% He) και 8/1 (40% H_2 , 5% CO_2 και 55% He), παρατηρείται πώς μεταβάλλεται η καμπύλη θερμοδυναμικής ισορροπίας. Συγκεκριμένα, αύξηση της περιεκτικότητας του H_2 στο μίγμα τροφοδοσίας οδηγεί σε αύξηση της μετατροπής ισορροπίας του CO_2 και ταυτόχρονα μείωση της μετατροπής ισορροπίας του H_2 .



Σχήμα 2.7: Διάγραμμα της μετατροπής ισορροπίας (A) του CO_2 , (B) του H_2 , συναρτήσει της θερμοκρασίας για 5% CO_2 , μεταβαλλόμενη σύσταση $X\% \text{H}_2$ από 20-40%.

Κεφάλαιο 3 . Βιβλιογραφική Ανασκόπηση καταλυτικών συστημάτων για την υδρογόνωση του CO₂

3.1. Επίδραση της φύσης του μετάλλου

Για την υδρογόνωση του CO₂ έχει μελετηθεί μεγάλος αριθμός καταλυτικών συστημάτων. Υψηλότερη ενεργότητα έχει αναφερθεί με χρήση καταλυτών βασισμένων σε μέταλλα των ομάδων 8-10 του περιοδικού πίνακα (Πίνακας 3.1) [16]. Ανάμεσα στα ευγενή μέταλλα που έχουν εξεταστεί, το Ru φαίνεται να παρουσιάζει υψηλότερη ενεργότητα και εκλεκτικότητα σε CH₄ και για αυτό έχει μελετηθεί εκτενώς [11,16]. Υψηλές αποδόσεις έχουν επίσης αναφερθεί για υποστηριγμένους καταλύτες Ni, οι οποίοι σε συνδυασμό με το χαμηλό τους κόστος μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε βιομηχανικές εφαρμογές [23]. Σκοπός του Κεφαλαίου 3 είναι να γίνει βιβλιογραφική ανασκόπηση των καταλυτικών συστημάτων Ni και Ru που έχουν μελετηθεί για εφαρμογές υδρογόνωσης του CO₂. Χαρακτηριστικοί φορείς στους οποίους συνήθως διασπείρεται η ενεργός φάση του νικελίου και του ρουθηνίου για την αντίδραση που μελετάται είναι οξειδία μετάλλων, όπως Al₂O₃, SiO₂, CeO₂, ZrO₂ ή TiO₂ [24]. Μεταξύ των διαφόρων οξειδίων που έχουν μελετηθεί, το Al₂O₃, έχει χρησιμοποιηθεί ευρύτερα σε βιομηχανικές εφαρμογές. Ιδιαίτερα η γ- Al₂O₃ έχει μελετηθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς της [25].

Πίνακας 3.1: Στοιχεία του περιοδικού πίνακα που αποτελούν ενεργά μέταλλα για την αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ (γκρι χρώμα) [16].

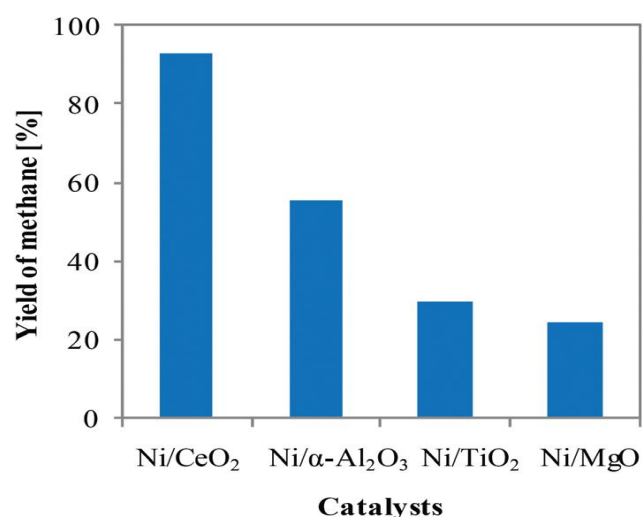
6	7	8	9	10	11
24 Cr Chromium	25 Mn Manganese	26 Fe Iron	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Copper
42 Mo Molybdenum	43 Tc Technetium	44 Ru Ruthenium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Silver
74 W Tungsten	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platinum	79 Au Gold

3.1.1. Καταλύτες Νικελίου

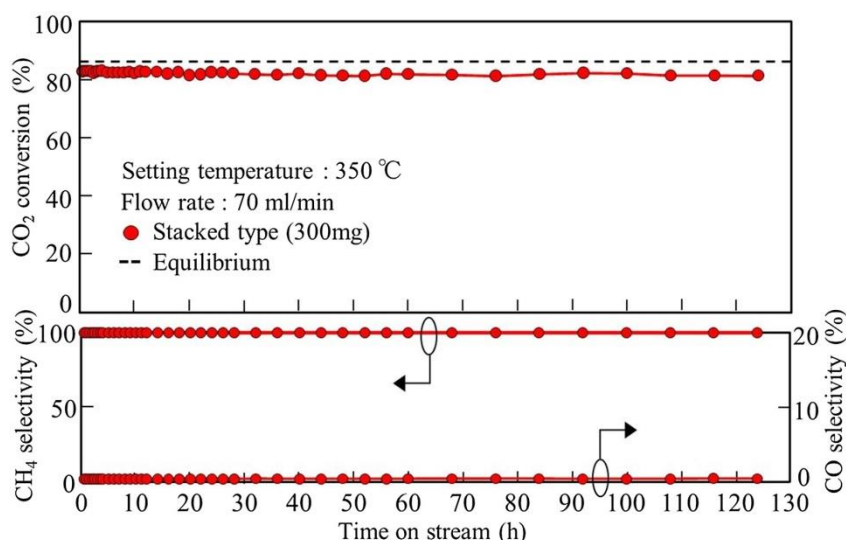
Οι υποστηριγμένοι καταλύτες Ni είναι από τους πλέον υποσχόμενους για τη μεθανοποίηση τόσο του CO₂ όσο και του CO, καθώς παρουσιάζουν υψηλές αποδόσεις και παράλληλα χαμηλό κόστος. Για τον λόγο αυτόν έχουν μελετηθεί ευρέως τα τελευταία χρόνια, και τα

αποτελέσματα έχουν δείξει ότι η συμπεριφορά τους εξαρτάται από το συνδυασμό διαφόρων παραγόντων [26].

Η επίδραση του φορέα στον οποίο διασπείρεται το Ni παίζει καθοριστικό ρόλο στην καταλυτική του συμπεριφορά [10,27]. Σύμφωνα με τους Murogama et al. [28] η παραγωγή CH_4 στους 250 °C ακολουθεί τη σειρά $\text{Ni/Y}_2\text{O}_3 > \text{Ni/Sm}_2\text{O}_3 > \text{Ni/ZrO}_2 > \text{Ni/CeO}_2 > \text{Ni/Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni/La}_2\text{O}_3$, η οποία συσχετίσθηκε με τις βασικές ιδιότητες των φορέων. Συγκεκριμένα, αναφέρθηκε ότι η καταλυτική ενεργότητα βελτιώνεται με τη χρήση οξειδίων μετάλλων μέτριας βασικότητας. Οι ερευνητές αυτοί κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η υψηλή ενεργότητα του $\text{Ni/Y}_2\text{O}_3$ (μέτριας βασικότητας) οφείλεται στην ενίσχυση της διάσπασης των ενδιάμεσων φορμικών ειδών που σχηματίζονται, η οποία οδηγεί στην παραγωγή μεθανίου. Οι Le et al. [29] μελέτησαν υποστηριγμένους καταλύτες νικελίου σε οξείδια μετάλλων CeO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , TiO_2 και SiO_2 . Μεταξύ αυτών, πιο ενεργός βρέθηκε ο καταλύτης Ni/CeO_2 . Οι ερευνητές αυτοί διαπίστωσαν ότι η συμπεριφορά του Ni/CeO_2 σχετίζεται με την υψηλή διασπορά του Ni στον καταλύτη Ni/CeO_2 . Αντίστοιχα, οι Tada et al. [30] βρήκαν ότι η σειρά ενεργότητας μειώνεται ακολουθώντας την σειρά $\text{Ni/CeO}_2 > \text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni/TiO}_2 > \text{Ni/MgO}$, με τον καταλύτη Ni/CeO_2 να εμφανίζει υψηλότερη ενεργότητα ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες (Σχήμα 3.1). Οι Fukuhara et al. [31] αναφέρουν, επίσης, ότι ο καταλύτης Ni/CeO_2 παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά για τη μεθανοποίηση του CO_2 σε σύγκριση με καταλύτες $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, Ni/TiO_2 και $\text{Ni/Y}_2\text{O}_3$. Οι ίδιοι ερευνητές εξέτασαν τον καταλύτη Ni/CeO_2 ως προς τη σταθερότητά του και βρήκαν ότι τόσο η καταλυτική ενεργότητα όσο και η εκλεκτικότητα ως προς μεθάνιο παραμένουν σταθερές στους 350°C για διάστημα 120 ωρών (Σχήμα 3.2).



Σχήμα 3.1: Επίδραση της φύσης του φορέα στην παραγωγή μεθανίου σε καταλύτες Ni. Συνθήκες αντίδρασης: θερμοκρασία $T = 350^\circ\text{C}$, 20 vol.% CO_2 , 80 vol.% H_2 , GHSV = 10 000 h^{-1} [30].

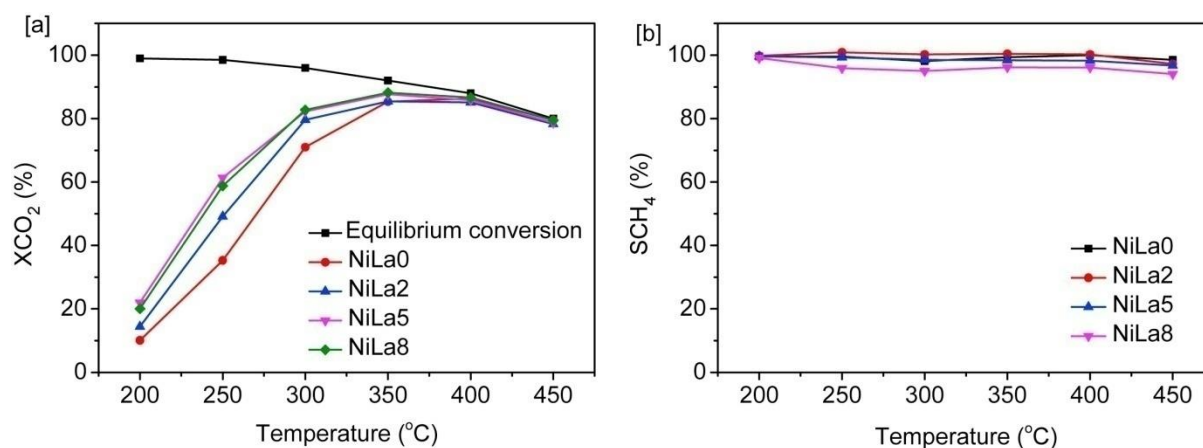


Σχήμα 3.2: Μελέτη σταθερότητας του καταλύτη Ni/CeO₂. (CO₂/H₂/He: 1/4/5 λόγος αερίων, συνολική ροή αερίων: 70 ml·min⁻¹, φόρτιση καταλύτη: 300 mg, θερμοκρασία: 350 °C) [31].

Επιπλέον, πρόσφατες έρευνες είναι προσανατολισμένες στην προσθήκη προωθητών καθώς και στη χρήση μικτών οξειδίων για τη βελτίωση των καταλυτικών ιδιοτήτων του νικελίου, όπως η αναγωγιμότητα και η διασπορά της ενεργούς φάσης, και κατ' επέκταση της καταλυτικής συμπεριφοράς [11].

Οι προωθητές χρησιμοποιούνται, συνήθως, σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (ppm) είτε για να βοηθήσουν στη διατήρηση της φυσικής υπόστασης του καταλύτη είτε για να αυξήσουν το ρυθμό της αντίδρασης ή την εκλεκτικότητα του [9]. Μέταλλα όπως Fe, Zr, Ce, Co, La, Y, Mg, Sm, Pr χρησιμοποιούνται συχνά ως προωθητές στην μεθανοποίηση του CO₂ και του CO [10,32,33] καθώς μπορούν να βελτιώσουν την καταλυτική συμπεριφορά. Έχει βρεθεί ότι η προσθήκη Mg μπορεί να αποτρέψει την εναπόθεση άνθρακα και να ενισχύσει τη σταθερότητα [34] σε καταλύτες Ni/Al₂O₃. Οι Qin et al. διαπίστωσαν ότι η προσθήκη La₂O₃ περιεκτικότητας 3wt% σε καταλύτη Ni/Al₂O₃, παρουσίασε τη βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά στην μεθανοποίηση του CO, μεταξύ περιεκτικοτήτων 0, 1, 3, 5 και 8wt%. Το αποτέλεσμα αυτό αποδόθηκε στο γεγονός ότι η προσθήκη μικρών ποσοτήτων La₂O₃ εμποδίζει την αύξηση των κρυσταλλιτών του Ni, ευνοώντας τη διασπορά καθώς και την αναγωγιμότητα του καταλύτη [35]. Οι Zhang et al. [36] μελέτησαν την επίδραση της προσθήκης La σε καταλύτη υποστηριγμένο σε μικτά οξείδια Ni/Mg-Al, όπου η προσθήκη La έγινε με τη μέθοδο υδρόλυσης ουρίας (urea hydrolysis) και έδειξε καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με τον μη ενισχυμένο καταλύτη Ni/Mg-Al. Μεταξύ φορτίσεων 2, 5 και 8% La, η φόρτιση 5% σε La αποδείχθηκε η βέλτιστη, οδηγώντας σε 60% μετατροπή CO₂ και 100% εκλεκτικότητα CH₄ στους 250°C (Σχήμα 3.3). Από το χαρακτηρισμό των καταλυτών η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε στην υψηλή διασπορά των κρυσταλλιτών Ni, για τον NiLa5 και τη μέγιστη ικανότητα ρόφησης CO₂. Αντίστοιχα, οι Liu et al. [33] διαπίστωσαν ότι η προσθήκη 2wt% CeO₂ σε καταλύτη Ni/Al₂O₃ δίνει την υψηλότερη ενεργότητα για τη μεθανοποίηση του CO₂, μεταξύ περιεκτικοτήτων 0.25, 0.5, 2, 4 και 6 wt%.

Ωστόσο, ορισμένες φορές οι προωθητές μπορεί να επιφέρουν αρνητικά αποτελέσματα στην απόδοση των καταλυτικών συστημάτων. Ένα παράδειγμα είναι η επίδραση του καλίου (K) σε υποστηριγμένο καταλύτη νικελίου, το οποίο ενισχύει την εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή ανώτερων υδρογονανθράκων, και συνεπώς μειώνει την εκλεκτικότητα μεθανίου [37].



Σχήμα 3.3: (α) Μετατροπή του CO₂ και (β) Εκλεκτικότητα του CH₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες NiLa_x (x = 0, 2, 5, 8) [36].

Τα μικτά οξείδια, επίσης, μπορούν να βελτιώσουν σε μεγάλο βαθμό την καταλυτική ενεργότητα [38-40]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο συνδυασμός οξειδίων CeO₂-ZrO₂ για τη μεθανοποίηση του CO₂, λόγω των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων των υλικών αυτών (redox), της θερμικής σταθερότητας που τα χαρακτηρίζει καθώς και της αντοχής που παρουσιάζουν στη σύντηξη των κρυσταλλιτών της ενεργούς φάσης [3]. Το μικτό οξείδιο CeO₂-ZrO₂ έχει μελετηθεί σε διάφορες αναλογίες και σε συνδυασμό με το νικέλιο έχει παρουσιάζει υψηλές μετατροπές CO₂, καθώς και σταθερότητα στο χρόνο [39]. Οι Razzaq et al. βρήκαν ότι διμεταλλικοί καταλύτες Ni-Co σε συνδυασμό με μικτά οξείδια ZrO₂-CeO₂ μπορούν να οδηγήσουν σε ποσοστά μετατροπής CO₂ μεγαλύτερα από 95% και εκλεκτικότητα CH₄ ίση με 99% σε θερμοκρασία 400°C [40].

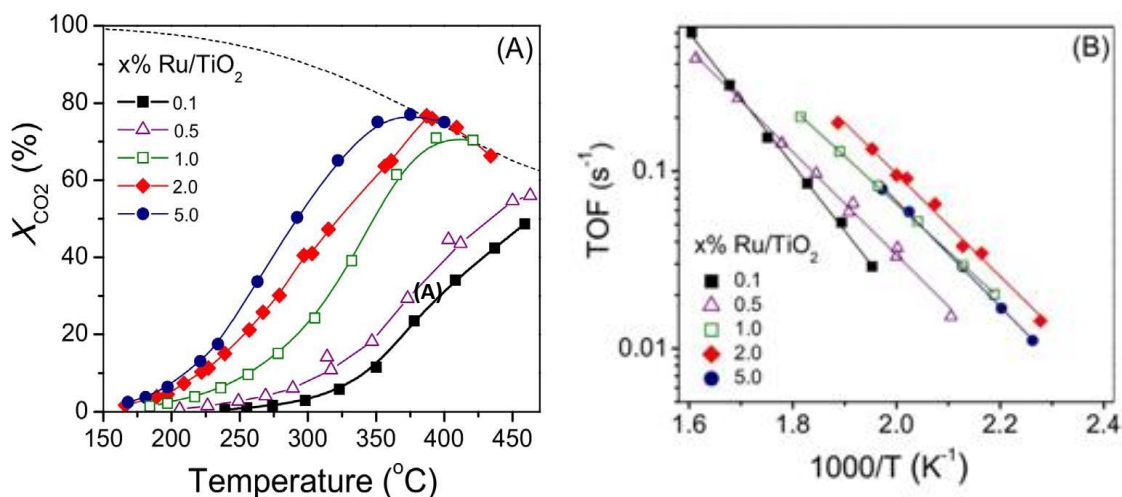
Σε πρόσφατες έρευνες έχουν μελετηθεί καινοτόμοι καταλύτες νικελίου, όπως νικέλιο σε σπογγώδη μορφή [41] και σε μορφή αφρού (foam) [42] και μεταλλοοργανικά στερεά ανοιχτής δομής (metal-organic framework materials, MOF) [43]. Οι Tada et al. [41] μελέτησαν καταλύτη νικελίου σε σπογγώδη μορφή και διαπίστωσαν ότι είναι ένα πολλά υποσχόμενο καταλυτικό υλικό για τη μεθανοποίηση του CO₂. Τα αποτελέσματα έδειξαν υψηλή μετατροπή του CO₂ (83% στους 250°C) παρά την υψηλή ταχύτητα χώρου. Η υψηλή ενεργότητα αποδόθηκε στην κρυσταλλική δομή του καταλύτη. Οι Li et al. [42] εξέτασαν τη σταθερότητα καταλύτη νικελίου σε μορφή αφρού για τη μεθανοποίηση του CO και βρήκαν ότι για 1500 h αντίδρασης στους 330 °C η ενεργότητα του καταλύτη δεν παρουσιάζει καμία πτωτική τάση δίνοντας μετατροπή CO >99.9% και εκλεκτικότητα CH₄ ≈ 94%. Τέλος, οι Zhen et al. [43] διαπίστωσαν ότι η διασπορά νικελίου σε μεταλλοοργανικό στερεό ανοιχτής δομής

(MOF) παρουσίασε μέγιστη μετατροπή CO₂ 75% σε θερμοκρασία 300 °C, με φόρτιση Ni 10 wt.%.

3.1.2. Καταλύτες Ρουθηνίου

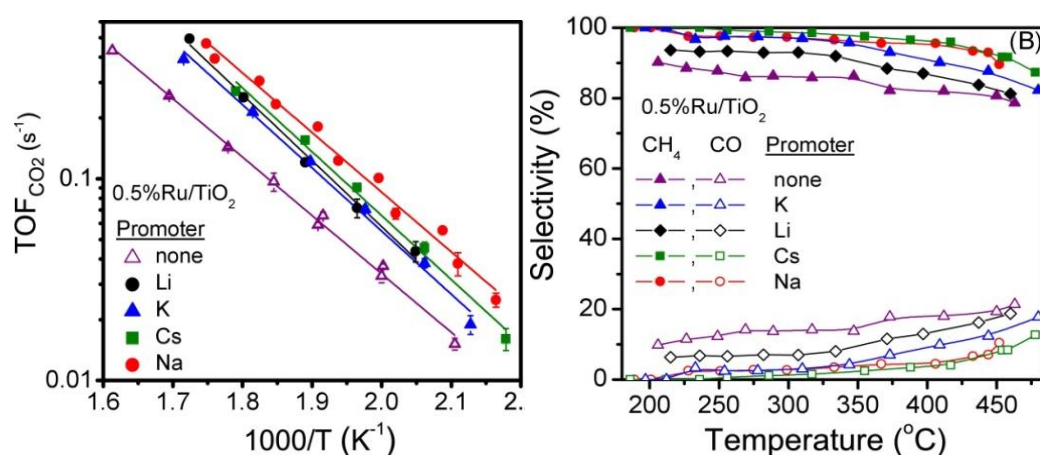
Το ρουθίνιο είναι ένα από τα πιο ενεργά μέταλλα που έχουν μελετηθεί για αντιδράσεις μεθανοποίησης. Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι οι υποστηριγμένοι καταλύτες ρουθηνίου σε φορείς οξειδίων μετάλλων είναι ιδιαίτερα ενεργοί τόσο για τη μεθανοποίηση του CO₂, όσο και για τη μεθανοποίηση του CO [44,45]. Η καταλυτική του ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή μεθανίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διασπορά του μετάλλου, από τον τύπο του φορέα καθώς και από την ύπαρξη προωθητών και το βαθμό της επίδρασης αυτών με το μέταλλο [11,46,47]. Οι καταλύτες ρουθηνίου γενικά θεωρούνται πιο ενεργοί και σταθεροί για την εν λόγω αντίδραση σε σύγκριση με τους καταλύτες νικελίου, ωστόσο το κόστος τους είναι περίπου 120 φορές υψηλότερο από αυτό του Ni, και για το λόγο αυτό δεν έχουν χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανικές εφαρμογές [10,16,23].

Το ρουθίνιο έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές υποστηριγμένο σε φορέα αλούμινας [48-51]. Η επίδραση της φόρτισης του μετάλλου στην καταλυτική συμπεριφορά Ru/Al₂O₃ μελετήθηκε από τους Kwak et al. [48], οι οποίοι βρήκαν ότι για χαμηλές φορτίσεις ($\leq 0.5\%$), το Ru παρουσιάζει υψηλή διασπορά σε φορέα Al₂O₃, οδηγώντας κυρίως στο σχηματισμό CO. Αύξηση της φόρτισης σε Ru είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς CH₄ οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι η μεθανοποίηση του CO₂ ευνοείται σε καταλύτες με μεγάλη φόρτιση σε Ru. Η Panagiotopoulou [49] εξέτασε την επίδραση της φύσης του μετάλλου (Rh, Ru, Pt, Pd) σε φορείς TiO₂ και Al₂O₃, της φόρτισης αυτών (0.1–5.0 wt.%), καθώς και του μέγεθους των κρυσταλλιτών τους (1.3–13.6 nm) στην καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ενεργότητα και η εκλεκτικότητα σε CH₄ αυξάνεται ακολουθώντας την σειρά Pd < Pt < Ru < Rh. Για την περίπτωση των καταλυτών Ru υποστηριγμένων σε φορείς TiO₂ και Al₂O₃, ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται με αύξηση της φόρτισης και του μεγέθους των κρυσταλλιτών του μετάλλου. Αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα για τους καταλύτες Ru/TiO₂ φαίνονται στο Σχήμα 3.4. Από τη μελέτη της συμπεριφοράς καταλύτη με φόρτιση Ru 0.5 wt.% σε φορέα γ-Al₂O₃ σε διάφορες συνθήκες αντίδρασης, βρέθηκε ότι πρόκειται για έναν καταλύτη σταθερό, ιδιαίτερα ενεργό και εκλεκτικό στην παραγωγή μεθανίου [50]. Από τους Garbarino et al. [51] εξετάστηκε η συμπεριφορά καταλυτών ρουθηνίου με φόρτιση 3% Ru/Al₂O₃ και νικελίου με φόρτιση 20% Ni/Al₂O₃ σε ίδιες συνθήκες αντίδρασης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο καταλύτης ρουθηνίου παρουσίασε σημαντικά καλύτερη συμπεριφορά για τη μεθανοποίηση του CO₂, οδηγώντας σε υψηλότερες μετατροπές σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης.



Σχήμα 3.4: Επίδραση της φόρτισης μετάλλου σε: (Α) καταλυτική συμπεριφορά (Β) συχνότητα αναστροφής (turnover frequency) της μετατροπής του CO₂ σε καταλύτες Ru υποστηριγμένους σε TiO₂. Συνθήκες αντίδρασης: μάζα καταλύτη: 100 mg; μέγεθος κρυσταλλιτών: 0.18 < d_p < 0.25 mm; Σύνθεση αντιδρώντος μίγματος : 5%CO, 20% H₂ (balance He); Συνολική ροή: 150 cm³ min⁻¹ [49].

Η επίδραση της ενίσχυσης καταλυτών Ru/TiO₂ με αλκάλια (K, Li, Cs, Na) μελετήθηκε από τους Petala et al. [13] και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η συχνότητα αναστροφής του CO₂ και η εκλεκτικότητα σε CH₄ αυξάνεται σημαντικά (περίπου 3 φορές) παρουσία αλκαλίων σε σχέση με το μη ενισχυμένο δείγμα (Σχήμα 3.5), με τρόπο που εξαρτάται τόσο από τη φύση όσο και από την περιεκτικότητα του αλκαλίου. Βέλτιστη συμπεριφορά παρουσίασε ο καταλύτης 0.5%Ru-0.2%Na/TiO₂.



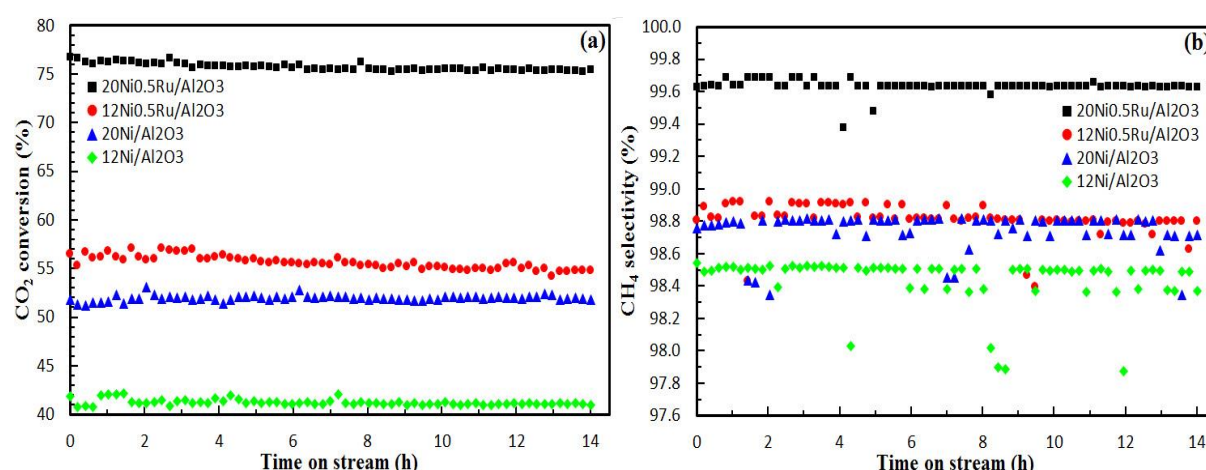
Σχήμα 3.5: (Α) Συχνότητα αναστροφής του CO₂ και (Β) εκλεκτικότητα ως προς CH₄ και ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για καταλύτες ενισχυμένους με αλκάλια 0.5%Ru/X-TiO₂ για φόρτιση αλκαλίων 0.2 wt.%. Συνθήκες αντίδρασης: Μάζα καταλύτη: 100 mg; Διάμετρος κόκκων: 0.18 < d_p < 0.25 mm; Σύσταση τροφοδοσίας: 5%CO, 20% H₂ (balance He); Ολική ροή: 150 cm³ min⁻¹ [13].

Επίσης, έχει αναφερθεί ότι η ενεργότητα καταλυτών Ru μπορεί να αυξηθεί μέχρι 3 φορές όταν αυτό διασπείρεται σε μικτά οξειδία όπως το $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ σε σύγκριση με την περίπτωση που διασπείρεται σε φορέα Al_2O_3 [52], γεγονός που αποδόθηκε στο μικρότερο μέγεθος των κρυσταλλιτών Ru στο φορέα $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Από τη μελέτη της επίδραση της περιεκτικότητας του CeO_2 σε καταλύτη Ru/ Al_2O_3 [53], η ενεργότητα στους 250 °C βρέθηκε ότι ακολουθεί τη σειρά $\text{Ru}/30\%\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ru}/60\%\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ru}/\text{CeO}_2 > \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, με τον καταλύτη που περιείχε 30% CeO_2 να παρουσιάζει την βέλτιστη συμπεριφορά.

Οι Xu et al. [54] μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης του καταλύτη Ru/ TiO_2 στο θερμοκρασιακό εύρος 300-800°C και βρήκαν ότι ο καταλύτης που είχε υποστεί πύρωση στους 600°C παρουσίασε τον υψηλότερο ρυθμό αντίδρασης.

3.1.3. Διμεταλλικοί καταλύτες Ni-Ru

Λόγω του υψηλού κόστους του Ru έχουν γίνει έρευνες για την αντικατάσταση μέρους αυτού από το χαμηλότερο κόστους μέταλλο Ni. Για τον σκοπό αυτό έχει εξεταστεί η δυνατότητα χρήσης διμεταλλικών καταλυτών Ru-Ni υποστηριγμένων σε φορείς οξειδίων μετάλλων [55]. Ο συνδυασμός των δύο αυτών μετάλλων έχει βελτιώσει σε αρκετές περιπτώσεις τόσο την ενεργότητα όσο και την σταθερότητά των καταλυτών για την εν λόγω αντίδραση [56,57]. Τέτοιοι καταλύτες μελετήθηκαν από τους Lange et al. [58] στη θερμοκρασιακή περιοχή 300–400 °C, οι οποίοι βρήκαν ότι όταν το Ru αντικαθίσταται μερικώς από το Ni, η μετατροπή του CO_2 είναι πολύ κοντά στη θερμοδυναμική ισορροπία. Οι Stangeland et al. [59] μελέτησαν την επίδραση της προσθήκης Ru σε καταλύτες Ni/ Al_2O_3 και παρατήρησαν ότι η προσθήκη ποσότητας 0.5% Ru σε αυτόν αυξάνει την καταλυτική ενεργότητα. Ιδιαίτερα, η προσθήκη Ru στον καταλύτη 20%Ni/ Al_2O_3 επέφερε σημαντική αύξηση ($\approx 25\%$) της ενεργότητάς του (Σχήμα 3.6).



Σχήμα 3.6: (a) Μετατροπή του CO_2 και (b) εκλεκτικότητα του CH_4 στους 350°C. Ολική ροή: 140 mL/min, GHSV: 56,000 mL(gcat h)⁻¹ σύσταση αντιδρώντος μίγματος: $\text{H}_2:\text{CO}_2:\text{N}_2$ 4:1:2 [59].

Κεφάλαιο 4 . Πειραματικό Μέρος

4.1. Παρασκευή φορέων και καταλυτών

Όλοι οι καταλύτες παρασκευάστηκαν σε μορφή σκόνης με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Οι φορείς που χρησιμοποιήθηκαν ήταν είτε εμπορικοί, είτε παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Οι εμπορικοί φορείς ήταν οξείδια μετάλλων TiO_2 ($41 \text{ m}^2/\text{g}$), CeO_2 ($44 \text{ m}^2/\text{g}$), Al_2O_3 ($79 \text{ m}^2/\text{g}$), ZrO_2 ($46 \text{ m}^2/\text{g}$), YSZ ($12 \text{ m}^2/\text{g}$). Η Εικόνα 4.1 είναι μία φωτογραφική απεικόνιση καταλύτη και φορέα που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο Περιβαλλοντικής Κατάλυσης.



Εικόνα 4.1: Καταλύτης και φορέας σε μορφή σκόνης, οι οποίοι παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο Περιβαλλοντικής Κατάλυσης και χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της υδρογόνωσης του CO_2 .

4.1.1. Παρασκευή φορέων- Μέθοδος Υγρού εμποτισμού

Οι φορείς που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο είναι φορείς TiO_2 που έχουν ενισχυθεί με κάποιο μέταλλο όπως Ce, La, Ba, Zr, Ca, Na και έχουν υποστεί πύρωση σε υψηλή θερμοκρασία. Η διαδικασία που ακολουθείται για την παρασκευή τους περιγράφεται ως εξής:

Αρχικά, ζυγίζονται οι απαιτούμενες ποσότητες του TiO_2 και του ενισχυτή ανάλογα με τις επιθυμητές περιεκτικότητες. Έπειτα, ο ενισχυτής διαλύεται σε απιονισμένο νερό μέσα σε ποτήρι ζέσεως, υπό συνθήκες συνεχούς ανάδευσης. Στη συνέχεια, γίνεται προσθήκη του TiO_2 . Η ανάδευση συνεχίζεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 20min, σε θερμοκρασία

60°C για 20min και σε θερμοκρασία 70°C μέχρι να εξατμιστεί το νερό. Μετά το πέρας αυτής της διαδικασίας ακολουθεί ξήρανση του δείγματος 80°C για 24h. Τέλος, πραγματοποιείται πύρωση στους 600°C για 3h.

4.1.2. Παρασκευή καταλυτών- Μέθοδος υγρού εμποτισμού

4.1.2.1. Παρασκευή υποστηριγμένων καταλυτών νικελίου και ρουθηνίου

Για την παρασκευή των υποστηριγμένων καταλυτών νικελίου και ρουθηνίου χρησιμοποιήθηκαν οι πρόδρομες ενώσεις $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$. Η διαδικασία που ακολουθείται περιγράφεται ως εξής:

Αρχικά, ζυγίζονται οι απαιτούμενες ποσότητες της πρόδρομης ένωσης του μετάλλου και του φορέα ανάλογα με τις επιθυμητές περιεκτικότητες. Έπειτα, καθεμία από τις ενώσεις $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ διαλύεται σε απιονισμένο νερό μέσα σε ποτήρι ζέσεως, υπό συνθήκες συνεχούς ανάδευσης. Στη συνέχεια, γίνεται προσθήκη του φορέα και το αιώρημα παραμένει υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 20min. Ακολουθεί θέρμανση στους 60°C για 20min και τέλος στους 70°C μέχρι να εξατμιστεί το νερό. Μετά το πέρας αυτής της διαδικασίας ακολουθεί ξήρανση του δείγματος 80°C για 24h. Τέλος, πραγματοποιείται αναγωγή με H_2 στους 400°C για 2h.

4.1.2.2. Παρασκευή διμεταλλικών καταλυτών νικελίου-ρουθηνίου

Η κατηγορία αυτή αποτελείται από διμεταλλικούς καταλύτες με φόρτιση 5% wt σε Ni και διαφορετικές φορτίσεις Ru από 0 μέχρι 0.5 wt.%. Η διαδικασία που ακολουθείται περιγράφεται παρακάτω:

Αρχικά, ζυγίζονται οι απαιτούμενες ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων των μετάλλων και του φορέα ανάλογα με τις επιθυμητές περιεκτικότητες. Έπειτα, η ένωση $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ διαλύεται σε απιονισμένο νερό μέσα σε ποτήρι ζέσεως, υπό συνθήκες συνεχούς ανάδευσης, και ακολουθεί η προσθήκη της ένωσης $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$. Στη συνέχεια, γίνεται προσθήκη του φορέα. Η ανάδευση συνεχίζεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 20min, σε θερμοκρασία 60°C για 20min και σε θερμοκρασία 70°C μέχρι να εξατμιστεί το νερό. Μετά το πέρας αυτής της διαδικασίας ακολουθεί ξήρανση του δείγματος 80°C για 24h. Τέλος, πραγματοποιείται αναγωγή με H_2 στους 400°C για 2h.

4.2. Χαρακτηρισμός καταλυτών

Τα πειράματα χαρακτηρισμού των καταλυτών πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών. Επιλεγμένοι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν με τη μέθοδο φυσικής ρόφησης σε θερμοκρασία υγρού αζώτου και την τεχνική περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) με σκοπό την εύρεση της ειδικής επιφάνειας των καταλυτών και του μεγέθους των κρυσταλλιτών του φορέα, αντίστοιχα.

4.2.1. Μέτρηση ολικής ειδικής επιφάνειας- Μέθοδος BET

Η μέθοδος BET (Brunauer-Emmett-Teller) είναι μία μέθοδος χαρακτηρισμού της ολικής ειδικής επιφάνειας των καταλυτών. Η μέθοδος αυτή είναι βασισμένη στη φυσική ρόφηση ενός αερίου (συνήθως N₂ ή Ar ή Kr) στην επιφάνεια του στερεού.

Ο υπολογισμός της επιφάνειας γίνεται μετρώντας το απαιτούμενο ποσό του αερίου, που πρέπει να προσροφηθεί, ώστε να δημιουργηθεί ένα μονομοριακό στρώμα πάνω στη στερεή επιφάνεια (δεδομένου ότι είναι γνωστή η επιφάνεια που καλύπτεται από κάθε μόριο αερίου).

Οι Brunauer, Emmett και Teller ανέπτυξαν τη θεωρία της φυσικής ρόφησης πολλαπλών στιβάδων και κατέληξαν στην εξίσωση B.E.T. (Εξίσωση 4.1) η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της ολικής επιφάνειας των στερεών:

$$C = \frac{R}{V(P-P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (\text{Εξ 4.1})$$

όπου:

P: η πίεση ισορροπίας του N₂,

P₀: η πίεση κορεσμού του N₂ στη θερμοκρασία του πειράματος,

V: ο όγκος του ροφημένου αερίου στην πίεση P, V_m: ο ροφημένος όγκος του αερίου που αντιστοιχεί σε μονοστιβαδική κάλυψη

C: σταθερά που εξαρτάται από τις θερμότητες ρόφησης, Q₁, και υγροποίησης, Q₂, του αερίου (C=exp(Q₁- Q₂)/RT).

Όταν η εξίσωση 4.1 ικανοποιείται, το διάγραμμα του P/V(P₀-P) συναρτήσει του P/P₀ παρέχει μια ευθεία με:

Αποτέμνουσα: A=1/V_m·C

Κλίση: B=(C-1)/V_m·C

Συνδυάζοντας τις δύο αυτές σχέσεις μπορεί να υπολογιστεί ο ροφημένος όγκος V_m:

$$V_m = \frac{1}{A+B} \quad (\text{cm}^3/\text{g})$$

Γνωρίζοντας το ροφημένο όγκο V_m υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια του υλικού:

$$S_g = \frac{V_m \cdot N_{AV}}{V} \cdot \alpha$$

Όπου: N_{AV} : ο Αριθμός του Avogadro = $6.023 \cdot 10^{23}$ μόρια/mol

V: Ο γραμμομοριακός όγκος αερίου (STP) = $22400 \text{ cm}^3/\text{mol}$

α : Η προβολική επιφάνεια του μορίου του αερίου, $\alpha = 1.09 \cdot \left(\frac{MB}{N_{AV} \cdot \rho}\right)^{2/3}$

όπου: MB: το μοριακό βάρος του αερίου

ρ : η πυκνότητα υγροποιημένου αερίου στη θερμοκρασία του πειράματος

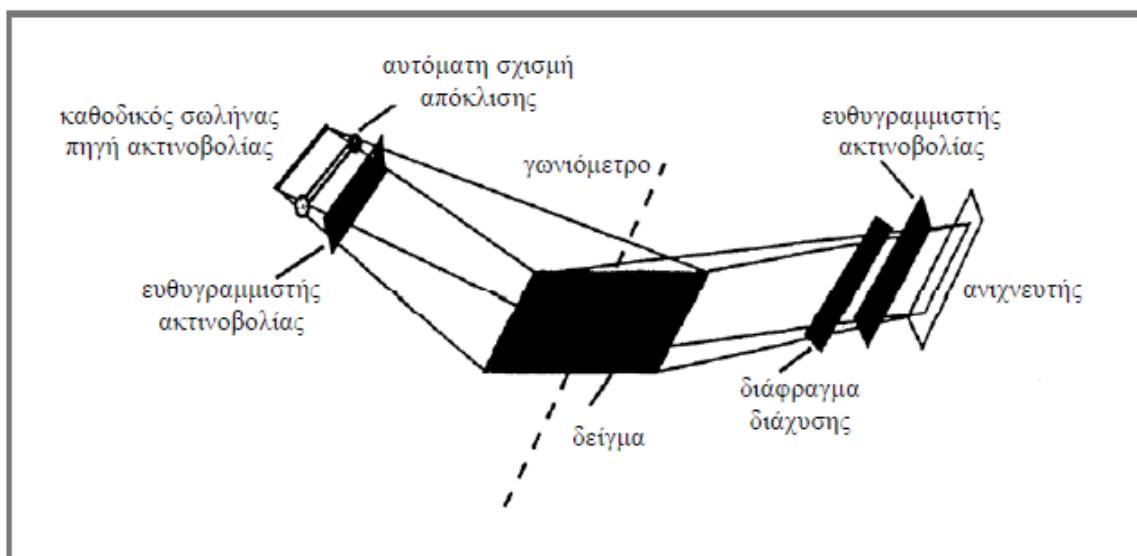
Για το N_2 : $S_g = 4.35 \cdot 10^4 \cdot V_m \text{ (cm}^2/\text{g)}$

Στην παρούσα εργασία, εφαρμόστηκε η μέθοδος BET για τον χαρακτηρισμό της ολικής ειδικής επιφάνειας για τους υποστηριγμένους καταλύτες νικελίου σε οξείδια μετάλλων ($5\%Ni/MxO_y$) καθώς και για τους εμπορικούς φορείς MxO_y . Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, γίνεται προσδιορισμός της επιφάνειας S_{BET} (m^2/g) μέσω των ισόθερμων προσρόφησης-εκρόφησης N_2 στους -196°C , με τη χρήση της συσκευής ροής Micromeritics (Gemini III 2375), η οποία είναι συνδεδεμένη απευθείας με ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Η διαδικασία με την οποία πραγματοποιήθηκε η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας είναι η εξής: Αρχικά, πραγματοποιείται ξήρανση του δείγματος στους 110°C για 1h. Ορισμένη ποσότητα αυτού ($\sim 0.2\text{--}0.3\text{g}$), αφού ζυγιστεί, τοποθετείται στο ένα από τα δύο δοχεία (Σχήμα 4.1), ενώ το άλλο δοχείο είναι κενό. Τα δύο γυάλινα δοχεία είναι κλειστά για να μην έρθουν σε επαφή με υγρασία και συνδέονται μεταξύ τους στις αντίστοιχες θύρες. Οι διάφορες παράμετροι, όπως το βάρος του δείγματος, η πίεση κορεσμού (760mm Hg) κ.α., εισάγονται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Επιπλέον, δίνεται εντολή να μετρηθεί ο κενός όγκος, ο οποίος είναι ο όγκος στο δοχείο που περιέχει το δείγμα, με αέριο ήλιο. Έπειτα, τίθεται σε λειτουργία η αντλία κενού, ανοίγονται οι παροχές των αερίων και αρχίζει η μέτρηση. Το άζωτο, το οποίο είναι το αέριο ανάλυσης, εισέρχεται στο εσωτερικό των δοχείων με ελεγχόμενη ροή. Τα δοχεία είναι βυθισμένα σε λουτρό υγρού αζώτου και μεταξύ τους υπάρχει διαφορά πίεσης, η οποία οφείλεται στη ρόφηση του αζώτου στο δείγμα. Στον ηλεκτρονικό υπολογιστή καταγράφονται οι μετρήσεις της σχετικής πίεσης συναρτήσει του όγκου του αερίου που ροφάται. Επομένως, ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας πραγματοποιείται μέσω των δεδομένων αυτών, με τη βοήθεια της Εξίσωσης 4.1, η οποία περιγράφηκε παραπάνω.

Τα φάσματα XRD ελήφθησαν με χρήση του περιθλασίμετρου Philips P (PW 1830/40) εξοπλισμένου με λάμπα Cu και φίλτρο Ni (ώστε να παρέχεται η ακτινοβολία $K\alpha$ του Cu, $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$).

Στο Σχήμα 4.2 δίνεται μία σχηματική αναπαράσταση του περιθλασίμετρου που χρησιμοποιήθηκε και η διαδικασία με την οποία πραγματοποιήθηκε η λήψη των φασμάτων XRD είναι η εξής: Οι συνθήκες λειτουργίας της λάμπας ήταν 40kV και 30M. Το δείγμα σε μορφή σκόνης τοποθετείται σε ειδικό υποδοχέα από χαλαζία και πιέζεται με γυάλινη πλάκα έτσι ώστε να δημιουργηθεί επίπεδη επιφάνεια. Έπειτα, ο υποδοχέας με το δείγμα τοποθετείται με κατάλληλο προσανατολισμό στην υποδοχή ενός ειδικού θαλάμου ο οποίος κλείνει ερμητικά. Η επιθυμητή περιοχή των γωνιών σάρωσης (2θ) 20- 80°, καθώς και η ταχύτητα σάρωσης (scan rate) 0.010 °/s ρυθμίζεται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή. Μια θυρίδα μέσα στο θάλαμο επιτρέπει την πρόσπτωση της ευθυγραμμισμένης ακτινοβολίας στο δείγμα. Το δείγμα περιστρέφεται με τη βοήθεια γωνιομέτρου και με τον τρόπο αυτό δημιουργείται κάθε φορά διαφορετική γωνία πρόσπτωσης. Η περιθλώμενη ακτινοβολία περνά από ένα διάφραγμα διάχυσης και από τη δευτερεύοντα διάταξη ευθυγράμμισης καταλήγοντας σε έναν ανιχνευτή. Τα δεδομένα συλλέγονται με κατάλληλο λογισμικό και δίνουν το φάσμα του υπό εξέταση δείγματος, δηλαδή το γράφημα της έντασης της ακτινοβολίας η οποία περιθλάται συναρτήσει των γωνιών στις οποίες παρατηρείται. Η δομή της κρυσταλλικής ένωσης μπορεί να προσδιοριστεί μετά από σύγκριση με δεδομένα που παρέχονται από τη βιβλιογραφία.



Σχήμα 4.2: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης περιθλασίμετρου ακτίνων X [19].

4.3. Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας

4.3.1. Πειραματική διάταξη

Η συσκευή (Εικόνα 4.3) που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας αποτελείται από σύστημα ροής αερίων CO_2 , H_2 και He εφοδιασμένο με μετρητές ροής μάζας για τη ρύθμιση της παροχής του κάθε αερίου στο σύστημα. Τα αέρια παρέχονται από φιάλες υψηλής πίεσης και εισέρχονται στον αντιδραστήρα μέσω σωλήνων από ανοξείδωτο χάλυβα. Η πειραματική διάταξη είναι εφοδιασμένη με ένα σύστημα βαλβίδων, οι οποίες επιτρέπουν την εισαγωγή του μίγματος αερίων είτε μέσα από τον αντιδραστήρα είτε παρακάμπτοντας τον (by pass). Η αντίδραση που μελετάται πραγματοποιείται σε μικροαντιδραστήρα από quartz. Το δείγμα του καταλύτη εισέρχεται στον αντιδραστήρα και συγκρατείται από υαλοβάμβακα και η θερμοκρασία μετράται με θερμοστοιχείο τύπου K. Ο αντιδραστήρας θερμαίνεται μέσω ηλεκτρικού φούρνου, η θερμοκρασία του οποίου ελέγχεται από ένα δεύτερο τύπου K θερμοστοιχείο, το οποίο είναι τοποθετημένο ανάμεσα στον αντιδραστήρα και στα τοιχώματα του φούρνου. Η πτώση της πίεσης στην καταλυτική κλίνη μετράται μέσω ενός μανομέτρου. Η έξοδος του αντιδραστήρα είναι συνδεδεμένη με μία βαλβίδα τριών θέσεων, η οποία δίνει την επιλογή είτε της εισαγωγής του αερίου μίγματος στον αέριο χρωματογράφο, είτε στο μετρητή ροής (bubble flow meter), ο οποίος χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της συνολικής ροής στην έξοδο του αντιδραστήρα. Τα αντιδρώντα και τα προϊόντα που εξέρχονται από τον αντιδραστήρα αναλύονται σε αέριο χρωματογράφο (Gas Chromatographer, GC Shimadzu), ο οποίος χρησιμοποιεί φέρον αέριο He και είναι εξοπλισμένος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και δύο χρωματογραφικές στήλες (Porapak-Q, Carboxen). Τα αποτελέσματα καταγράφονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος είναι εξοπλισμένος με κατάλληλο λογισμικό. Ο υπολογισμός των συντελεστών ευαισθησίας που χρησιμοποιούνται για την ποσοτικοποίηση των αερίων που ανιχνεύονται στον αέριο χρωματογράφο επιτυγχάνεται με χρήση αερίων γνωστής σύστασης.



Εικόνα 4.3: Φωτογραφία της πειραματικής διάταξης, Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Κατάλυσης, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.

4.3.2. Πειραματική διαδικασία

Σ' ένα τυπικό πείραμα, 100 mg σκόνης του καταλύτη με κατάλληλη κοκκομετρία ($0.18 < d < 0.25\text{mm}$) τοποθετούνται στον αντιδραστήρα και ανάγονται στους 300°C για 1 h υπό ροή $50\%\text{H}_2$ - $50\%\text{He}$ (60cc/min). Ο καταλύτης στη συνέχεια ψύχεται στους 170°C υπό ροή He και εισάγεται στο σύστημα το μίγμα της αντίδρασης ($150\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$), το οποίο αποτελείται από $5\%\text{CO}_2$ και $20\%\text{H}_2$ σε He. Ο καταλύτης παραμένει σε αυτή τη θερμοκρασία για περίπου 50 min κατά τη διάρκεια των οποίων λαμβάνονται μετρήσεις. Αντίστοιχες μετρήσεις λαμβάνονται ακολουθώντας σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας, μέχρι η μετατροπή του CO_2 να προσεγγίσει την θερμοδυναμικά επιτρεπτή μετατροπή. Οι μετατροπές των αντιδρώντων και των προϊόντων υπολογίζονται χρησιμοποιώντας το σύστημα ανάλυσης που περιγράφηκε προηγουμένως. Η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα (X_{CO_2}) και οι

εκλεκτικότητες ως προς CH₄ (S_{CH4}) και CO (S_{CO}) υπολογίζονται με βάση τις Εξισώσεις 4.1, 4.2 και 4.3, αντίστοιχα.

$$X_{CO_2} = \frac{C_{CO_2,in} \cdot F_{in} - C_{CO_2,out} \cdot F_{out}}{C_{CO_2,in} \cdot F_{in}} \cdot 100 \quad (\text{εξ. 4.1})$$

$$S_{CH_4} = \frac{C_{CH_4,out}}{C_{CH_4,out} + C_{CO,out}} \cdot 100 \quad (\text{εξ. 4.2})$$

$$S_{CO} = \frac{C_{CO,out}}{C_{CH_4,out} + C_{CO,out}} \cdot 100 \quad (\text{εξ. 4.3})$$

Όπου: C_{CH₄,out}, C_{CO,out} και C_{CO₂,out} είναι οι συγκεντρώσεις των CH₄, CO και CO₂, αντίστοιχα, στην έξοδο του αντιδραστήρα.

C_{CO₂,in}: η συγκέντρωση του CO₂ στην είσοδο του αντιδραστήρα

F_{in}, F_{out} [cm³ s⁻¹]: η παροχή των αερίων στην είσοδο και στην έξοδο, αντίστοιχα.

Ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO₂, υπολογίσθηκε για μετατροπές χαμηλότερες από 15%, έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η επίδραση των φαινομένων μάζας και θερμότητας. Ο ρυθμός μετατροπής του CO₂ ανά γραμμάριο καταλύτη υπολογίζεται από την Εξίσωση 4.4.

$$r_{CO_2} = \frac{C_{CO_2,in} \cdot F_{in} - C_{CO_2,out} \cdot F_{out}}{W} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{g} \cdot \text{s}} \right] \quad (\text{εξ. 4.4})$$

Όπου: r_{CO₂} [mol s⁻¹ g_{cat}⁻¹]: ο εγγενής ρυθμός του CO₂.

Κεφάλαιο 5 . Αποτελέσματα και συζήτηση

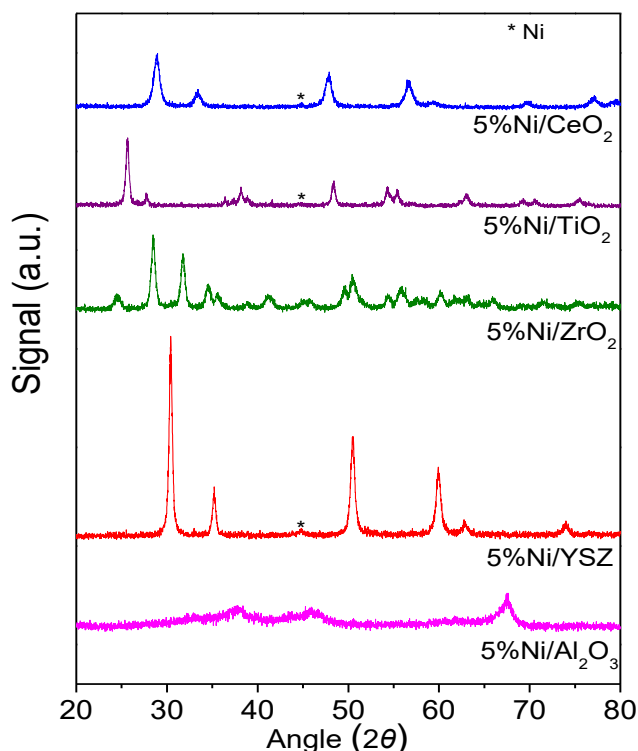
5.1. Επίδραση της φύσης του φορέα στη συμπεριφορά καταλυτών νικελίου και ρουθηνίου

5.1.1. Υποστηριγμένοι καταλύτες νικελίου (Ni)

5.1.1.1. Μελέτη της χρήσης εμπορικών οξειδίων μετάλλων ως φορείς

Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού

Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζονται τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X για τους καταλύτες Ni που είναι υποστηριγμένοι στους εμπορικούς φορείς Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 και YSZ. Στις περισσότερες περιπτώσεις στα φάσματα διακρίνονται μόνο οι χαρακτηριστικές κορυφές των οξειδίων των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν σαν φορείς. Εξάιρεση αποτελούν τα φάσματα των καταλυτών Ni/YSZ, Ni/ CeO_2 και Ni/ TiO_2 για τους οποίους διακρίνεται μία χαρακτηριστική κορυφή του Ni στις 44.8° , η οποία όμως χαρακτηρίζεται από πολύ μικρή ένταση. Το αποτέλεσμα αυτό φανερώνει ότι όλοι οι καταλύτες χαρακτηρίζονται από μικρούς κρυσταλλίτες Ni. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών των φορέων υπολογίσθηκε από τα φάσματα XRD χρησιμοποιώντας την εξίσωση Scherrer, όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 4 και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1. Παρατηρείται ότι το μέγεθος των κρυσταλλιτών των φορέων κυμαίνεται από 11.4 nm για το Al_2O_3 έως 20.6 nm για το φορέα YSZ.



Σχήμα 5.1: Διάγραμμα Περίθλαση ακτίνων X, (XRD) για τους καταλύτες 5%Ni/ CeO_2 .

Επίσης, στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται οι ειδικές επιφάνειες των εμπορικών φορέων καθώς και των καταλυτών Ni που είναι υποστηριγμένοι σε αυτούς. Οι επιφάνειες αυτές υπολογίστηκαν μέσω της εξίσωσης BET. Όπως παρατηρείται, οι τιμές των ειδικών επιφανειών για τους εμπορικούς φορείς κυμαίνονται από 12 m²/g για το φορέα YSZ έως 75m²/g για το φορέα Al₂O₃. Αντίστοιχα, για τους καταλύτες Ni που είναι υποστηριγμένοι στους εμπορικούς φορείς, οι τιμές των ειδικών επιφανειών κυμαίνονται από 11 m²/g για το φορέα YSZ έως 66 m²/g για το φορέα Al₂O₃. Σε σύγκριση με τους εμπορικούς φορείς, παρατηρείται ότι μετά την προσθήκη του Ni η ειδική επιφάνεια μειώνεται με εξαίρεση τον καταλύτη Ni/TiO₂, όπου παραμένει ίδια (41 m²/g). Μεγαλύτερη μείωση της ειδικής επιφάνειας παρατηρείται στο φορέα Al₂O₃, όπου από 75m²/g μειώνεται σε 66 m²/g μετά την προσθήκη του Ni.

Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των υποστηριγμένων καταλυτών Ni σε εμπορικούς φορείς οξειδίων μετάλλων.

Catalyst	SSA ⁽¹⁾ (m ² /g)	d(M _x O _x) ⁽²⁾ (nm)
Al ₂ O ₃	75	11.4
5%Ni/Al ₂ O ₃	66	-
ZrO ₂	40	14.1
5%Ni/ZrO ₂	39	-
CeO ₂	47	11.8
5%Ni/CeO ₂	39	-
YSZ	12	20.6
5%Ni/YSZ	11	-
TiO ₂	41	19.9
5%Ni/TiO ₂	41	-

⁽¹⁾ Μέτρηση ολικής ειδικής επιφάνειας που υπολογίστηκε με τη μέθοδο BET

⁽²⁾ Μέγεθος κρυσταλλιτών M_xO_y, που υπολογίστηκε από τη γραμμή των διαγραμμάτων XRD

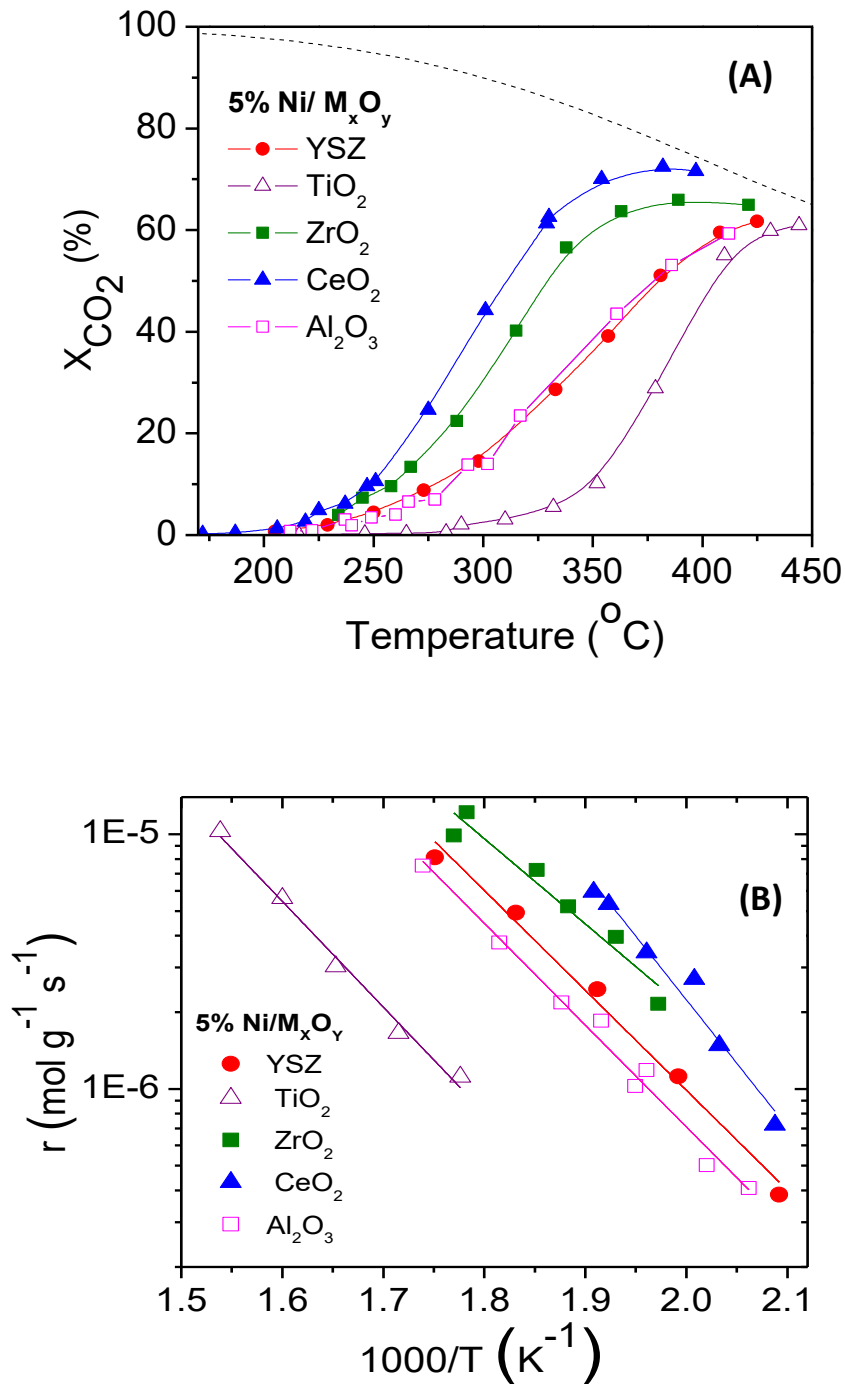
Η επίδραση της φύσης του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά μελετήθηκε σε καταλύτες Ni (5 wt.%) υποστηριγμένους στα εμπορικά διαθέσιμα οξείδια μετάλλων YSZ, TiO₂, ZrO₂, CeO₂ και Al₂O₃. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 5.2.A, στο οποίο παρουσιάζεται η

μετατροπή του CO_2 (X_{CO_2}) συναρτήσει της θερμοκρασίας για κάθε καταλύτη και συγκρίνεται με τη θερμοδυναμικά επιτρεπτή μετατροπή.

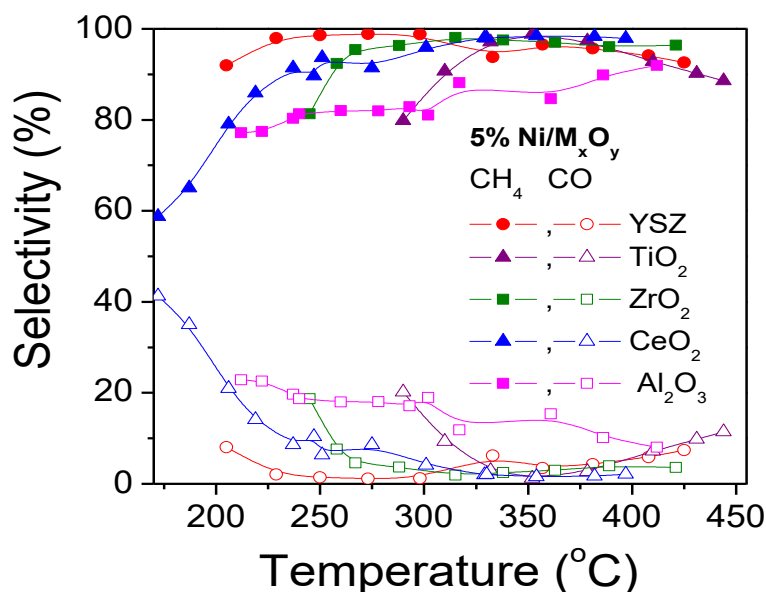
Βέλτιστη συμπεριφορά παρουσιάζει ο καταλύτης Ni/CeO_2 , ο οποίος ενεργοποιείται περίπου στους 200°C και οδηγεί σε μετατροπές ισορροπίας σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 350°C . Ακολουθεί ο Ni/ZrO_2 , ο οποίος καθίσταται ενεργός πάνω από τους 220°C και φτάνει σε μετατροπές ισορροπίας για $T > 380^\circ\text{C}$. Ακολουθούν οι καταλύτες $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ και Ni/YSZ , οι οποίοι παρουσιάζουν παραπλήσια δραστηριότητα και υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες απαιτούνται θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 400°C για να φτάσουν σε μετατροπές ισορροπίας. Τέλος, ο καταλύτης Ni/TiO_2 είναι ο λιγότερο ενεργός με την καμπύλη μετατροπής του CO_2 να είναι μετατοπισμένη σε σημαντικά υψηλότερες θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα συμφωνούν με προηγούμενες έρευνες, όπου ο καταλύτης Ni/CeO_2 εμφάνισε καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με καταλύτες Ni υποστηριγμένους σε οξείδια μετάλλων όπως $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 [29-31].

Όσον αφορά τον εγγενή ρυθμό μετατροπής του CO_2 (Σχήμα 5.2.B), παρατηρείται ότι η σειρά ενεργότητας είναι ίδια με αυτήν που συζητήθηκε παραπάνω (Σχήμα 5.2.A).

Οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης, CH_4 και CO , συναρτήσει της θερμοκρασίας παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.3, όπου παρατηρείται ότι, σε όλες τις περιπτώσεις, η εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή CH_4 είναι σημαντικά υψηλότερη σε σχέση με την εκλεκτικότητα ως προς CO , και αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, σε δεδομένη θερμοκρασία η εκλεκτικότητα ως προς CH_4 ακολουθεί τη σειρά $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2 < \text{CeO}_2 < \text{ZrO}_2 < \text{YSZ}$ στους 300°C . Για τον Ni/CeO_2 η εκλεκτικότητα ως προς CH_4 κυμαίνεται από 60% έως 100% στη θερμοκρασιακή περιοχή $180\text{--}400^\circ\text{C}$. Ταυτόχρονα, η εκλεκτικότητα ως προς CO κυμαίνεται από 40% έως 0% στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή. Ο καταλύτης Ni/YSZ φαίνεται να έχει σχεδόν 100% εκλεκτικότητα σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος της αντίδρασης. Τέλος, ο καταλύτης $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, έχει τη χαμηλότερη εκλεκτικότητα μεθανίου η οποία ξεκινάει από 80% στους 210°C και δεν ξεπερνάει το 90% σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε.



Σχήμα 5.2: Επίδραση των διαφορετικών οξειδίων μετάλλων ως φορείς στην (Α) Μετατροπή του CO_2 και τον (Β) ρυθμό μετατροπής του CO_2 , r (mol/s) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Καταλύτες: 5%Ni/ M_xO_y . Φόρτιση καταλυτών στον αντιδραστήρα: 100mg. F_{in} = 150 cm^3/min . Σύσταση τροφοδοσίας: 5% CO , 20% H_2 , 75% He.



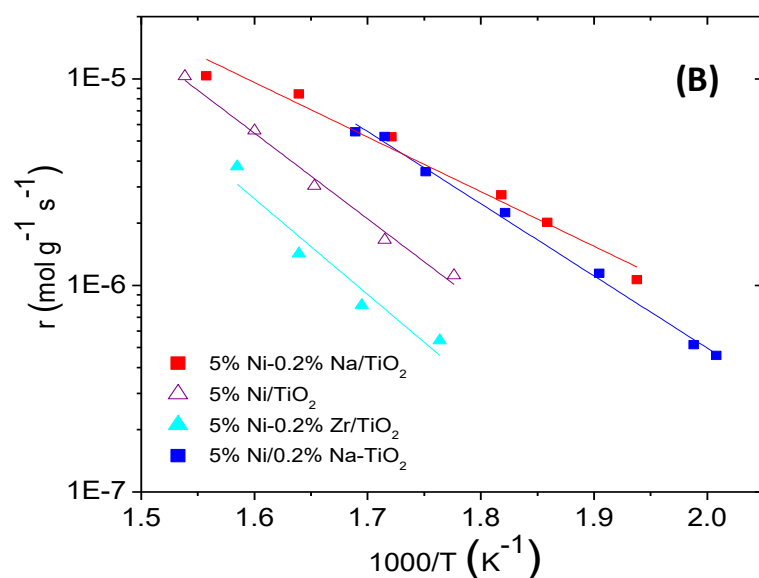
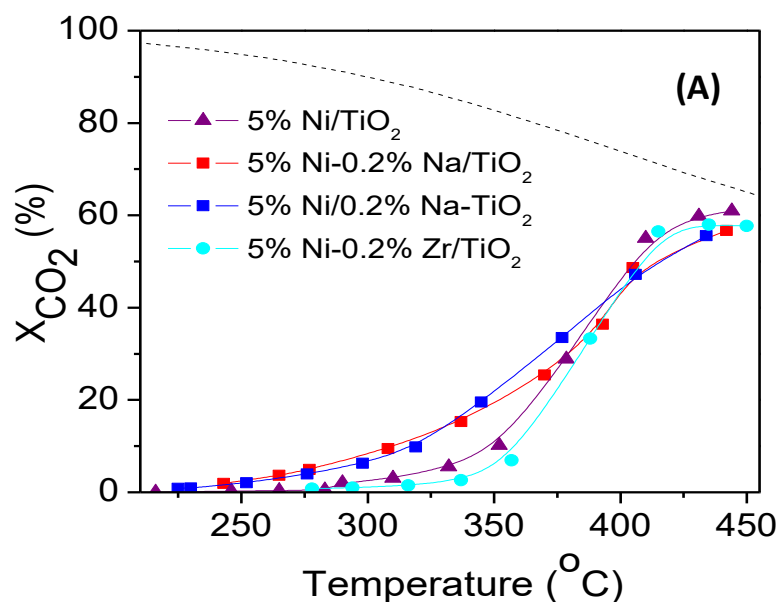
Σχήμα 5.3: Επίδραση των διαφορετικών οξειδίων μετάλλων ως φορείς στην εκλεκτικότητα ως προς CH₄ και του CO σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Καταλύτες: 5%Ni/MxO_y. Φόρτιση καταλυτών στον αντιδραστήρα: 100mg. F_{in}= 150 cm³/min. Σύσταση τροφοδοσίας: 5%CO, 20% H₂, 75% He.

5.1.1.2. Μελέτη της ενίσχυσης καταλυτών Ni/TiO₂ με Na και Zr.

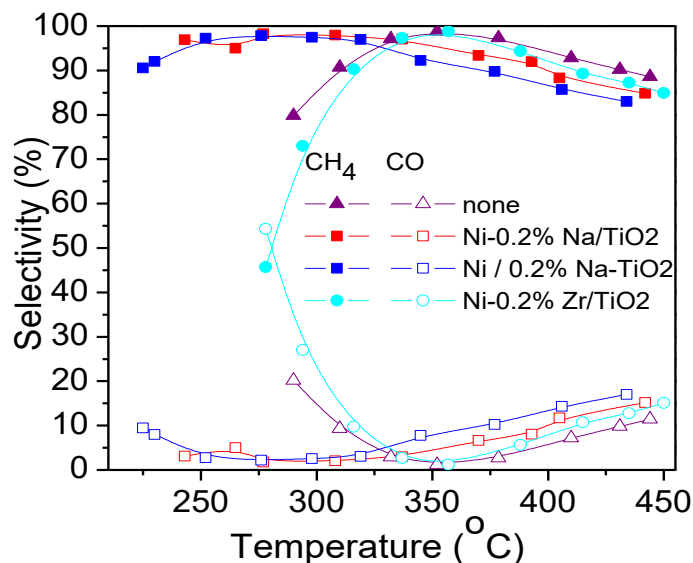
Όπως συζητήθηκε παραπάνω ο καταλύτης που παρουσίασε την χαμηλότερη ενεργότητα ήταν ο 5%Ni/TiO₂, σε συμφωνία με προηγούμενη μελέτη [30]. Για τον λόγο αυτόν, έγιναν ορισμένες προσπάθειες βελτίωσης της απόδοσής του με την προσθήκη ενισχυτών. Η προσθήκη αυτή έγινε είτε στο φορέα (TiO₂), είτε στην καταλυτική επιφάνεια ταυτόχρονα με την ενεργό φάση (Ni), με σκοπό να εξεταστεί η επίδραση της μεθόδου ενίσχυσης του καταλύτη.

Στο Σχήμα 5.4.A. φαίνεται η μετατροπή του CO₂ των ενισχυμένων καταλυτών σε σύγκριση με τον μη ενισχυμένο καταλύτη Ni/TiO₂, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Εξετάζοντας τη συμπεριφορά των ενισχυμένων με Na καταλυτών, φαίνεται ότι η μέθοδος ενίσχυσης δεν παίζει ρόλο στην καταλυτική συμπεριφορά, καθώς η συμπεριφορά του Ni-0.2%Na/TiO₂ είναι όμοια με αυτήν του Ni/0.2%Na-TiO₂. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για τους ενισχυμένους καταλύτες με εκείνα για το μη ενισχυμένο δείγμα παρατηρείται ότι η μετατροπή του CO₂ (Σχήμα 5.4.A.), ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης (Σχήμα 5.4.B) και η εκλεκτικότητα ως προς CH₄ (Σχήμα 5.5), βελτιώνονται παρουσία Na για χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (<400°C), ενώ για υψηλές θερμοκρασίες η καταλυτική συμπεριφορά παραμένει πρακτικά ανεπηρέαστη.

Η ενίσχυση του καταλύτη 5%Ni/TiO₂ με Zr δεν οδηγεί σε βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς, η οποία σε χαμηλές θερμοκρασίες (<350°C) αντίδρασης είναι χειρότερη και από αυτήν του μη ενισχυμένου καταλύτη (Σχήματα 5.4.A, 5.4.B, 5.5), ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρείται ίδια καταλυτική συμπεριφορά.



Σχήμα 5.4: Επίδραση της μεθόδου ενίσχυσης καταλυτών Ni/TiO₂ στην (Α) Μετατροπή του CO₂ και τον (Β) ρυθμό μετατροπής του CO₂, $r(\text{mol/s})$ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Φόρτιση καταλυτών στον αντιδραστήρα: 100mg. $F_{\text{in}} = 150 \text{ cm}^3/\text{min}$. Σύσταση τροφοδοσίας: 5%CO, 20% H₂, 75% He.



Σχήμα 5.5: Επίδραση της μεθόδου ενίσχυσης καταλυτών Ni/TiO₂ στην εκλεκτικότητα ως προς CH₄ και CO σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Φόρτιση καταλυτών στον αντιδραστήρα: 100mg. $F_{in} = 150 \text{ cm}^3/\text{min}$. Σύσταση τροφοδοσίας: 5%CO, 20% H₂, 75% He.

5.1.2. Υποστηριγμένοι καταλύτες ρουθηνίου (Ru)

5.1.2.1. Μελέτη της ενίσχυσης καταλυτών 0.5%Ru/ TiO₂ με Ce, Ca, Ba, La και Zr

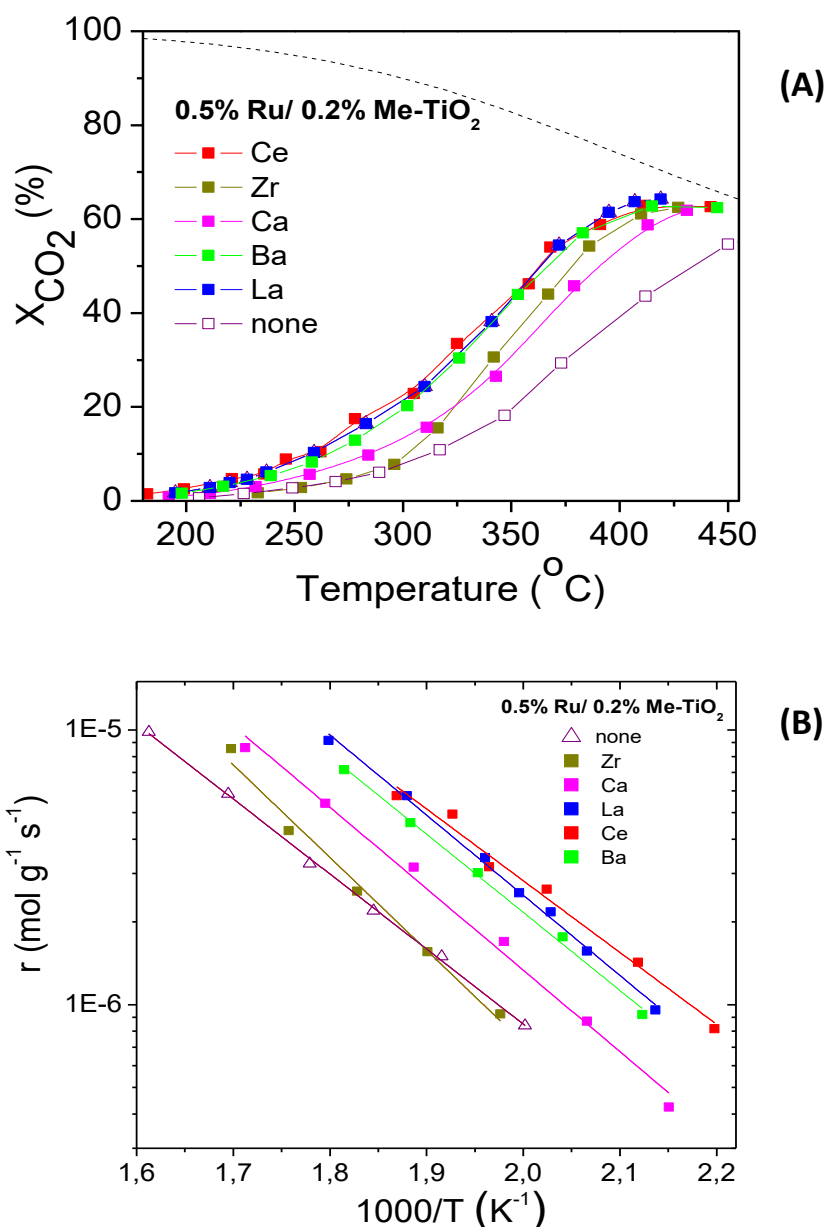
Επίδραση της φύσης του ενισχυτή

Σε προηγούμενη μελέτη του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Κατάλυσης βρέθηκε ότι η ενεργότητα του καταλύτη 0.5%Ru/TiO₂ μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά (έως και 3 φορές) με την προσθήκη μικρής ποσότητας (0.06-0.40% wt) αλκαλίων (Li, Na, K or Cs) στο φορέα TiO₂ με τον καταλύτη 0.5%Ru/0.2%Na-TiO₂ να παρουσιάζει την βέλτιστη συμπεριφορά [13]. Για τον λόγο αυτόν, στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ενίσχυση του καταλύτη 0.5%Ru/TiO₂ με αλκαλικές και σπάνιες γαίες (Ce, Ca, Ba, La, Zr). Η περιεκτικότητα των ενισχυτών που μελετήθηκε ήταν 0.2 wt.% και η προσθήκη των ενισχυτών έγινε στην επιφάνεια του TiO₂.

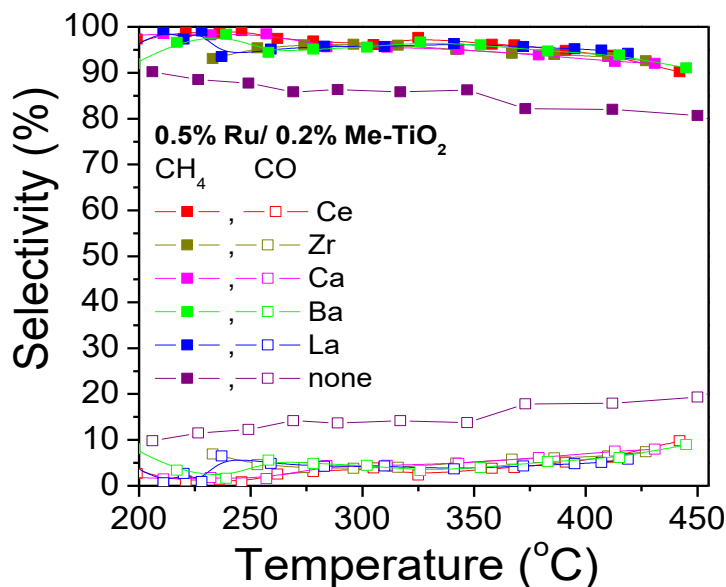
Στο Σχήμα 5.6.A απεικονίζεται η μετατροπή του CO₂ για τους ενισχυμένους καταλύτες σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Σε όλες τις περιπτώσεις η ενίσχυση των καταλυτών οδηγεί σε βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς σε σχέση με αυτήν του μη ενισχυμένου δείγματος. Η φύση του ενισχυτή επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τόσο την μετατροπή του CO₂ (Σχήμα 5.6.A) όσο και τον εγγενή ρυθμό της αντίδρασης (Σχήμα 5.6.B) ακολουθώντας τη

σειρά $\text{Ce} \sim \text{La} \sim \text{Ba} > \text{Zr} > \text{Ca}$. Όσον αφορά την εκλεκτικότητα σε CH_4 , αυτή αυξάνεται σε σχέση με εκείνη του μη ενισχυμένου δείγματος, χωρίς ωστόσο να επηρεάζεται από την φύση του ενισχυτή (Σχήμα 5.7).

Η ενίσχυση των καταλυτών Ru/TiO_2 με La , Ba και Ce οδηγεί σε παρόμοια συμπεριφορά με εκείνη του καταλύτη $0.5\%\text{Ru}/\text{Na-TiO}_2$ που μελετήθηκε προηγουμένως στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Κατάλυσης [13].



Σχήμα 5.6: Επίδραση της φύσης του ενισχυτή καταλυτών Ru/TiO_2 στην (Α) Μετατροπή του CO_2 και τον (Β) ρυθμό μετατροπής του CO_2 , $r(\text{mol/s}$ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Φόρτιση καταλυτών στον αντιδραστήρα: 100mg . $F_{\text{in}} = 150 \text{ cm}^3/\text{min}$. Σύσταση τροφοδοσίας: $5\%\text{CO}$, $20\%\text{H}_2$, $75\%\text{He}$.



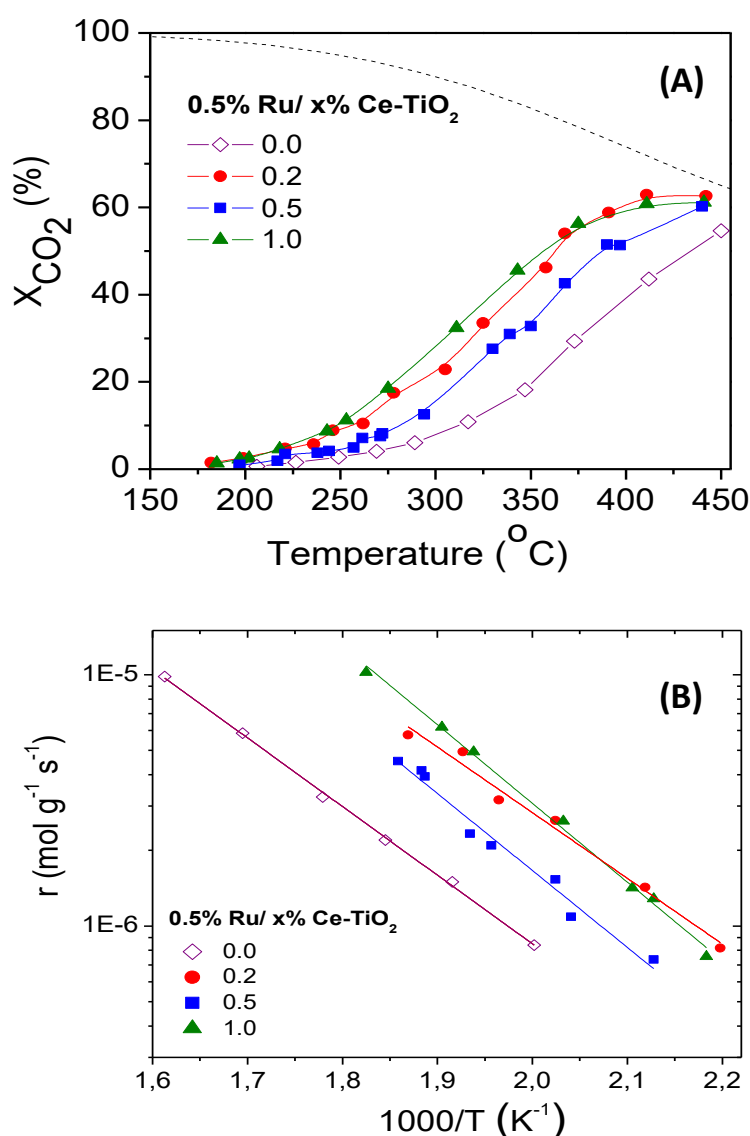
Σχήμα 5.7: Επίδραση της φύσης του ενισχυτή καταλυτών Ru/TiO₂ στην εκλεκτικότητα ως προς CH₄ και CO σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Φόρτιση καταλυτών στον αντιδραστήρα: 100mg. F_{in}= 150 cm³/min. Σύσταση τροφοδοσίας: 5%CO, 20% H₂, 75% He.

Επίδραση της περιεκτικότητας του ενισχυτή

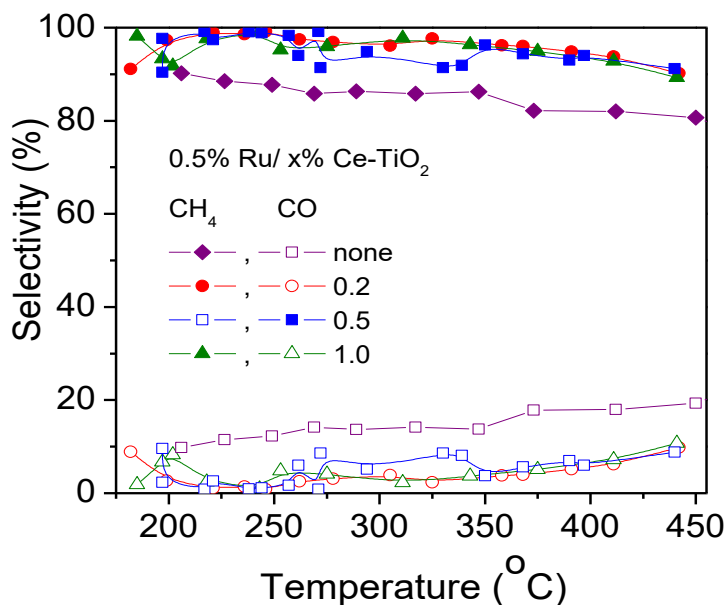
Η επίδραση της περιεκτικότητας του ενισχυτή στην καταλυτική συμπεριφορά μελετήθηκε για καταλύτες 0.5%Ru/Ce-TiO₂, με την περιεκτικότητα σε Ce να κυμαίνεται από 0.2 έως 1.0%wt. Στο Σχήμα 5.8.A απεικονίζεται η μετατροπή του CO₂ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όπου παρατηρείται ότι η μετατροπή του CO₂ δεν ακολουθεί κάποια τάση σε σχέση με την περιεκτικότητα του Ce. Το ίδιο ισχύει για τον εγγενή ρυθμό της αντίδρασης (Σχήμα 5.8.B) και την εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα CO και CH₄ (Σχήμα 5.9). Συγκεκριμένα, για περιεκτικότητα 1.0wt.% η καταλυτική συμπεριφορά είναι ίδια με εκείνη που παρουσιάζει το δείγμα που έχει ενισχυθεί με 0.2 wt.% Ce, ενώ το δείγμα που έχει ενισχυθεί με 0.5 wt.% παρουσιάζει χειρότερη συμπεριφορά.

Στη βιβλιογραφία [13,33,61] έχει αναφερθεί αρκετές φορές ότι η προσθήκη ενισχυτών σε μικρές ποσότητες βελτιώνουν την καταλυτική ενεργότητα παρουσιάζοντας μία βέλτιστη τιμή. Οι Liu et al. μεταξύ περιεκτικοτήτων Ce (0.00, 0.25, 0.50, 2.00, 4.00 και 6.00 wt.%) σε καταλύτη Ni/Al₂O₃, διαπίστωσαν ότι η περιεκτικότητα 2.00 wt.% είναι βέλτιστη. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε στο ότι η προσθήκη ποσότητας Ce>2.00 wt. % προκάλεσε μείωση των ενεργών κέντρων του καταλύτη [33]. Επιπλέον, μεταξύ περιεκτικοτήτων Na 0.0-0.4wt% για τον καταλύτη 0.5%Ru/TiO₂, η περιεκτικότητα 0.2wt.% παρουσίασε βέλτιστη συμπεριφορά για την αντίδραση της υδρογόνωσης του CO₂ [13]. Διαπιστώθηκε ότι για τους ενισχυμένους

καταλύτες Na, το ενδιάμεσο προϊόν CO, ροφάται ισχυρότερα στην επιφάνεια του καταλύτη, σε σύγκριση με το μη ενισχυμένο δείγμα, και με αυτόν τον τρόπο ευνοείται περισσότερο η διάσπαση του CO και η μετέπειτα υδρογόνωση των επιφανειακών ατόμων C σε CH₄, παρά η εκρόφηση του CO στην αέρια φάση. Ωστόσο, η περαιτέρω προσθήκη Na πιθανόν καταστέλλει την αντίδραση RWGS, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο σχηματισμός των ενεργών ροφημένων ειδών CO (carbonyl species) που οδηγούν στην παραγωγή μεθανίου. Για να εξηγηθεί η επίδραση της περιεκτικότητας Ce στην καταλυτική ενεργότητα για τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, πρέπει να πραγματοποιηθεί λεπτομερής μηχανιστική μελέτη της αντίδρασης, ώστε να προσδιοριστούν τα ενεργά είδη που σχηματίζονται υπό συνθήκες αντίδρασης και ο τρόπος που ο πληθυσμός τους μεταβάλλεται παρουσία Ce.



Σχήμα 5.8: Επίδραση της περιεκτικότητας Ce, 0.5%Ru/x%Ce-TiO₂ στην (A) Μετατροπή του CO₂ και τον (B) ρυθμό μετατροπής του CO₂, r (mol/s) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Φόρτιση καταλυτών στον αντιδραστήρα: 100mg. F_{in} = 150 cm³/min, Σύσταση τροφοδοσίας: 5%CO, 20% H₂, 75% He.



Σχήμα 5.9: Επίδραση της περιεκτικότητας Ce, 0.5%Ru/x%Ce-TiO₂ στην εκλεκτικότητα ως προς CH₄ και CO σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Φόρτιση καταλυτών στον αντιδραστήρα: 100mg. F_{in}= 150 cm³/min, Σύσταση τροφοδοσίας: 5%CO, 20% H₂, 75% He.

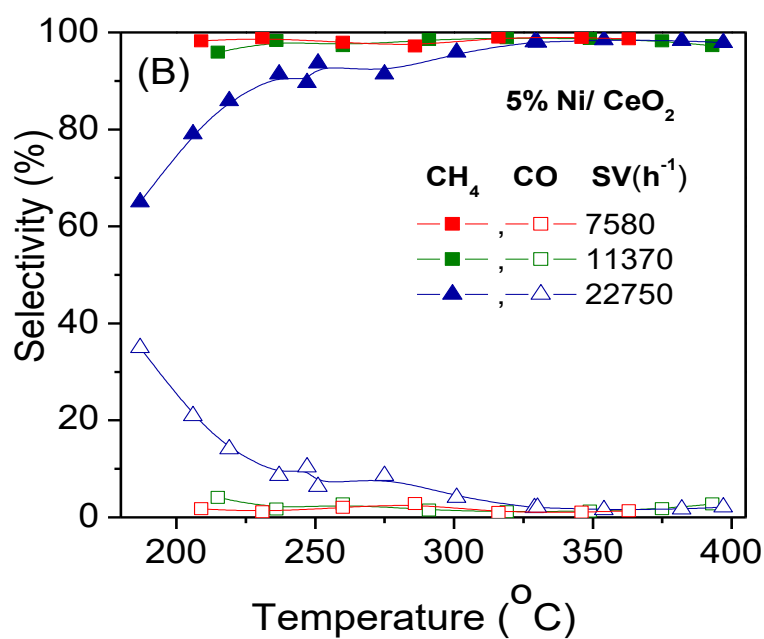
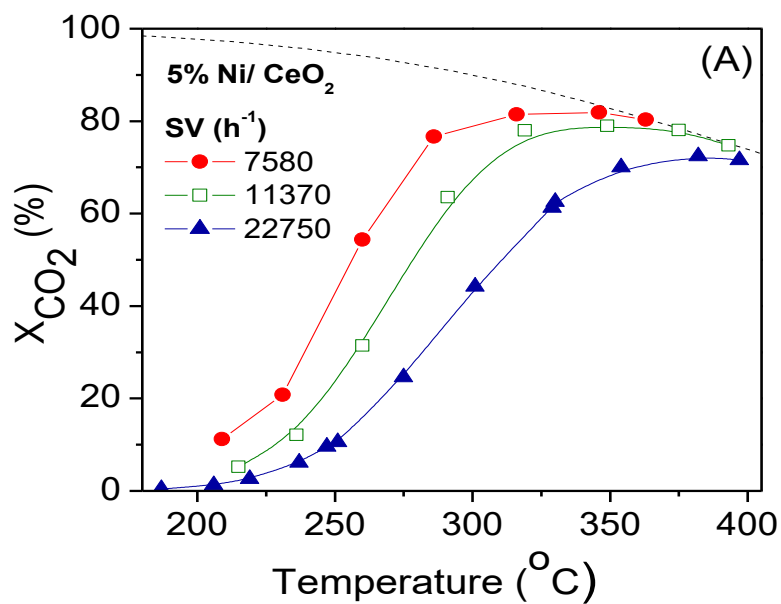
5.2. Επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στην καταλυτική συμπεριφορά για καταλύτη 5% Ni/CeO₂

Η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στην καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση της υδρογόνωσης του CO₂ μελετήθηκε για τον καταλύτη 5%Ni/CeO₂ ο οποίος παρουσίασε την υψηλότερη ενεργότητα.

5.2.1. Επίδραση της ταχύτητας χώρου

Αρχικά, η παράμετρος που μελετήθηκε ήταν η ταχύτητα χώρου, space velocity SV, η οποία κυμαίνονταν από 7580 h⁻¹ έως 22750 h⁻¹.

Τα αποτελέσματα της μετατροπής του CO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.10.A όπου παρατηρείται ότι μείωση της ταχύτητας χώρου οδηγεί σε μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής του CO₂ προς σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες [61]. Η εκλεκτικότητα ως προς CH₄ (Σχήμα 5.10.B) αυξάνεται με μείωση της ταχύτητας χώρου και φτάνει σε 100% για ταχύτητες χώρου ίσες με 11370 h⁻¹ και 7580h⁻¹. Αντίστοιχα, η εκλεκτικότητα ως προς CO είναι πρακτικά ίση με το μηδέν για χαμηλές ταχύτητες χώρου.

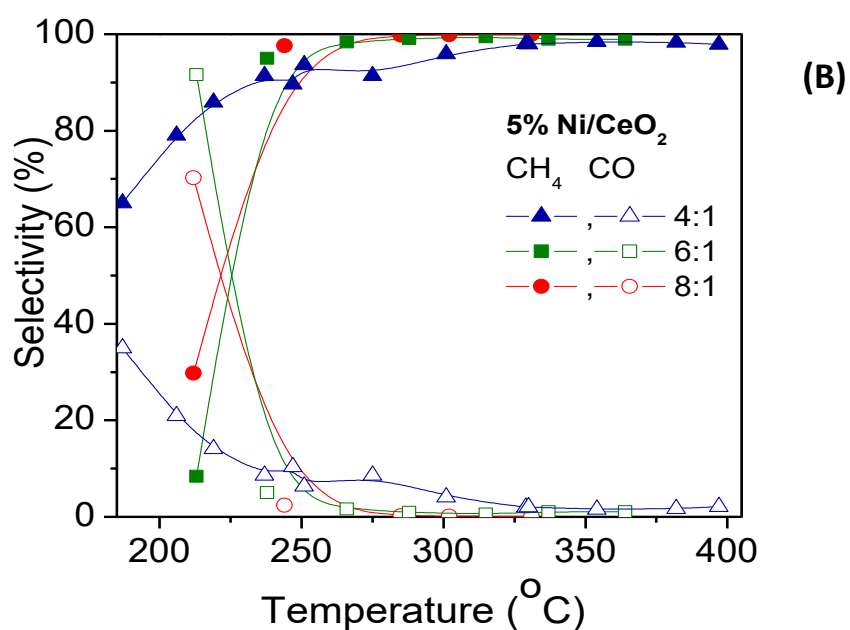
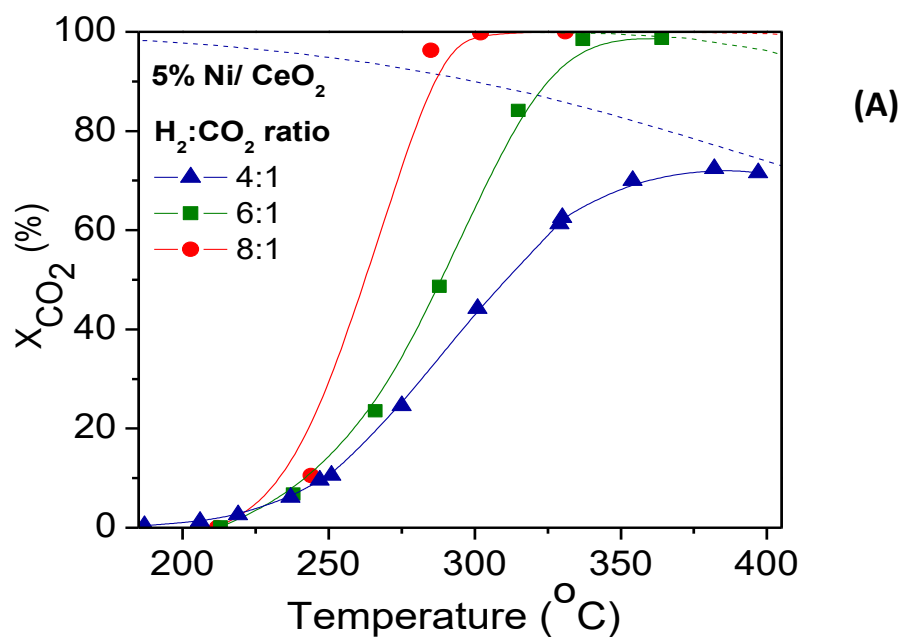


Σχήμα 5.10: Επίδραση της ταχύτητας χώρου στην (Α) Μετατροπή του CO₂ και την (Β) εκλεκτικότητα του CH₄ και του CO σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Καταλύτης: 5%Ni/CeO₂. Σύσταση τροφοδοσίας: 5%CO, 20% H₂, 75% He.

5.2.2. Επίδραση του λόγου H_2/CO_2 στην τροφοδοσία

Μία ακόμα λειτουργική παράμετρος που εξετάστηκε ήταν η μοριακή αναλογία H_2/CO_2 του αντιδρώντος μίγματος. Αυξάνοντας το λόγο H_2/CO_2 αναμένεται αύξηση της μετατροπής του CO_2 και της εκλεκτικότητας σε CH_4 [62]. Η μοριακή αναλογία H_2/CO_2 που χρησιμοποιήθηκε στα αποτελέσματα που συζητήθηκαν παραπάνω ήταν 4:1, η οποία αντιστοιχεί στη στοιχειομετρία της αντίδρασης. Επιπλέον, εξετάστηκαν οι μοριακές αναλογίες $H_2/CO_2=6:1$ και $H_2/CO_2=8:1$ και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.11.

Αξίζει να σημειωθεί ότι μεταβάλλοντας τον λόγο των συγκεντρώσεων H_2/CO_2 μεταβάλλεται και η καμπύλη της θερμοδυναμικής ισορροπίας. Για τον λόγο αυτόν στο Σχήμα 5.11.A έχουν σχεδιαστεί οι καμπύλες θερμοδυναμικής ισορροπίας για κάθε περίπτωση. Σε δεδομένη θερμοκρασία αύξηση του λόγου H_2/CO_2 οδηγεί σε υψηλότερες θερμοδυναμικές μετατροπές. Όσον αφορά στην συμπεριφορά του καταλύτη 5%Ni/CeO₂ παρατηρείται ότι αύξηση της περιεκτικότητας του H_2 στο αντιδρών μίγμα οδηγεί σε μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής του CO_2 προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Για μοριακή αναλογία H_2/CO_2 ίση με 8/1 επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή του CO_2 ήδη από τους 275 °C. Όσον αφορά στην εκλεκτικότητα του CH_4 (Σχήμα 5.11.B) παρατηρήθηκε ότι για λόγο αντιδρώντων 6/1 και 8/1 φτάνει σε τιμές 100% για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 250°C. Ωστόσο, σε μικρότερες θερμοκρασίες τα ποσοστά αυτά είναι μικρότερα σε σχέση με την εκλεκτικότητα που μετρήθηκε για λόγο αντιδρώντων ίσο με 4/1.

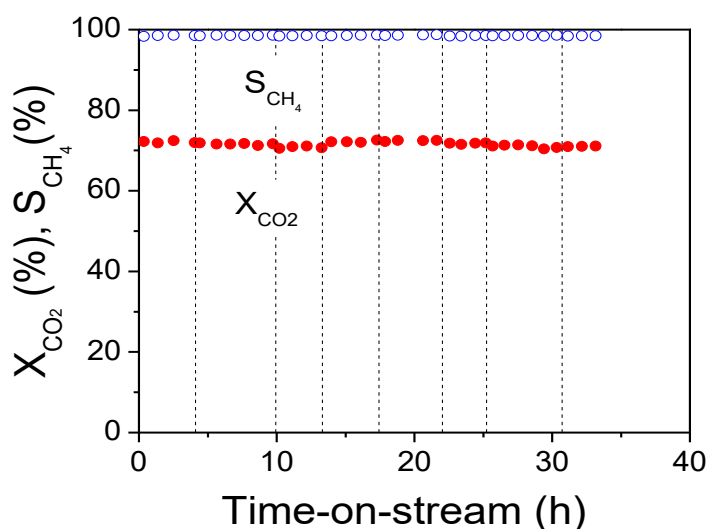


Σχήμα 5.11: Επίδραση του λόγου H₂/CO₂ στην (A) Μετατροπή του CO₂ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και την (B) εκλεκτικότητα του CH₄ και του CO σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Καταλύτης: 5%Ni/CeO₂. Φόρτιση καταλυτών στον αντιδραστήρα: 100mg. F_{in}= 150 cm³/min.

5.2.3. Μελέτη της καταλυτικής σταθερότητας

Η μελέτη της καταλυτικής σταθερότητας είναι μία πολύ σημαντική παράμετρος για την απόδοση ενός καταλυτικού συστήματος, καθώς δείχνει την ανθεκτικότητά αυτού στο χρόνο. Γενικά, η ενεργός φάση του νικελίου έχει το μειονέκτημα ότι σε πολλές περιπτώσεις απενεργοποιείται σε μικρό χρονικό διάστημα λόγω της σύντηξης των κρυσταλλιτών του

μετάλλου (sintering) [3,63]. Για το λόγο αυτό εξετάστηκε η σταθερότητα του Ni/CeO₂, ο οποίος παρουσίασε την βέλτιστη συμπεριφορά. Το χρονικό διάστημα στο οποίο εξετάστηκε είναι περίπου 33 ώρες στις ίδιες συνθήκες αντίδρασης με αυτές που συζητήθηκαν στη παράγραφο 5.1.1.1, δηλαδή, [H₂]/[CO₂]=4/1, F_{in}=150cm³/min και w_{cat}=100mg. Η θερμοκρασία στην οποία επιλέχθηκε να μελετηθεί η καταλυτική σταθερότητα είναι 350°C. Αρχικά, τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής φαίνονται στο Σχήμα 5.12, όπου απεικονίζεται η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα, X_{CO2}, και η εκλεκτικότητα του μεθανίου, S_{CH4}, σε συνάρτηση με το χρόνο. Οι κάθετες διακεκομμένες γραμμές διαχωρίζουν τους χρόνους συνεχούς λειτουργίας, καθώς ήταν δύσκολη η διεξαγωγή του πειράματος για συνεχόμενες 33 ώρες. Ωστόσο, όπως θα φανεί στη συνέχεια, το γεγονός αυτό δεν έχει επηρεάσει την απόδοση του καταλύτη. Από τα αποτελέσματα που διεξήχθησαν παρατηρείται ότι δεν υπάρχει καμία πτωτική τάση σε καμία από τις τιμές των X_{CO2} και S_{CH4} για το χρονικό διάστημα στο οποίο εξετάζεται η αντίδραση της υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα (33 ώρες). Η μετατροπή και η εκλεκτικότητα ως προς μεθάνιο παραμένουν σταθερές λαμβάνοντας τις τιμές 70% και 98.5%, αντίστοιχα. Επομένως, διαπιστώνεται ότι ο καταλύτης Ni/CeO₂ δεν έχει μόνο την υψηλότερη ενεργότητα ανάμεσα στους υποστηριγμένους καταλύτες Ni που μελετήθηκαν, αλλά επιπλέον έχει τη δυνατότητα να διατηρεί την απόδοσή του σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης. Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με προηγούμενη μελέτη [31], όπου βρέθηκε ότι ο καταλύτης Ni/CeO₂ παραμένει σταθερός για χρονικό διάστημα 120 ωρών, γεγονός που αποδόθηκε στην διατήρηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του στα επίπεδα του μεγέθους των κρυσταλλιτών του φρέσκου καταλύτη.



Σχήμα 5.12: Μελέτη της καταλυτικής σταθερότητας στην μετατροπή του CO₂ και την εκλεκτικότητα του CH₄ σε συνάρτηση με το χρόνο. Συνθήκες αντίδρασης: T=352°C. Καταλύτης: 5%Ni/CeO₂. Φόρτιση καταλύτη w=100mg και ολική ροή τροφοδοσίας του αντιδραστήρα F_{in}= 150 cm³/min, Σύσταση τροφοδοσίας: 5%CO, 20% H₂, 75% He.

5.3. Μελέτη της χρήσης διμεταλλικού καταλύτη Ni-Ru

5.3.1. Επίδραση της περιεκτικότητας Ru

Όπως παρατηρήθηκε στην παράγραφο 5.1.1.1, ο καταλύτης 5%Ni/TiO₂, παρουσίασε τη χειρότερη συμπεριφορά σε σύγκριση με φορείς οξειδίων όπως CeO₂, ZrO₂, Al₂O₃ και YSZ. Για τον λόγο αυτόν, στην παράγραφο 5.1.1.2 έγινε προσπάθεια βελτίωσης της καταλυτικής του συμπεριφοράς με την προσθήκη ενισχυτών. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή δεν επέφερε τα επιθυμητά αποτελέσματα, καθώς όχι μόνο δε βελτίωσε τη συμπεριφορά του καταλύτη, αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρήθηκε χειρότερη συμπεριφορά από τον 5%Ni/TiO₂. Στο κεφάλαιο αυτό, εξετάστηκε η δυνατότητα χρήσης διμεταλλικών καταλυτών Ni-Ru με σκοπό να ελεγχθεί αν η συμπεριφορά του καταλύτη 5%Ni/TiO₂ μπορεί να βελτιωθεί με αυτόν τον τρόπο. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης διαφόρων περιεκτικότητων Ru (0.25, 0.50 και 1.00 wt.%) στον καταλύτη 5%Ni/TiO₂.

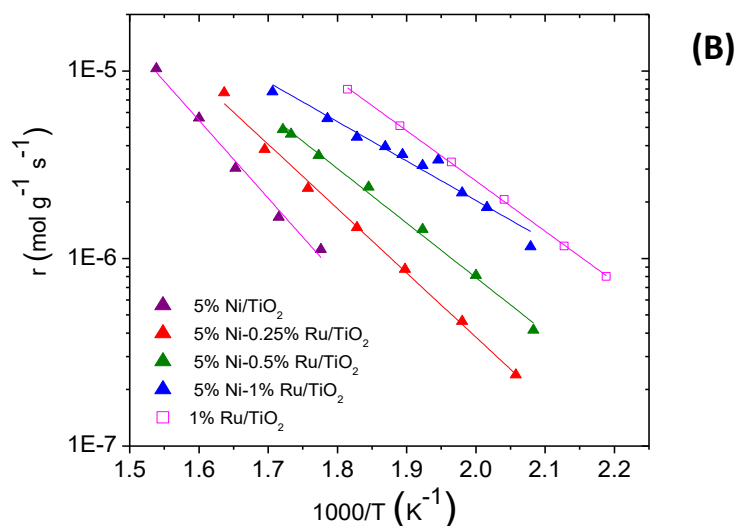
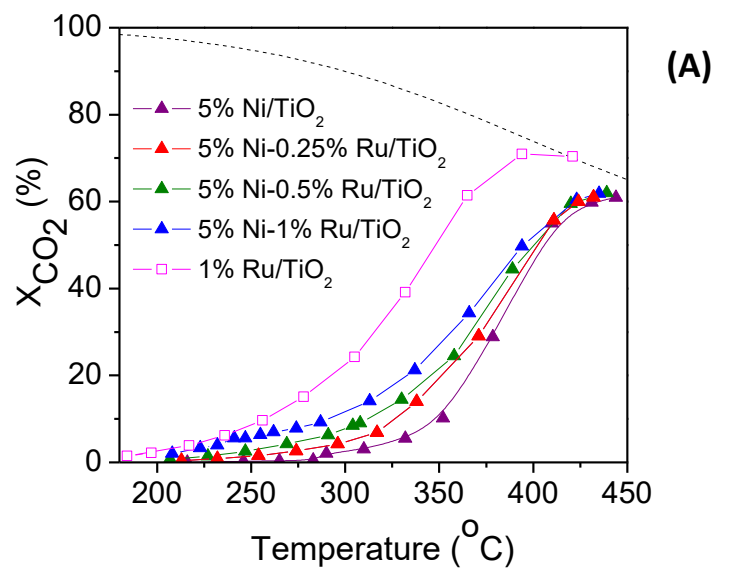
Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.13.A, όπου απεικονίζεται η μετατροπή του CO₂ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Όπως παρατηρείται, σε θερμοκρασίες μικρότερες από 400°C, αύξηση της περιεκτικότητας του Ru από 0 σε 1wt.% στον καταλύτη 5%Ni/TiO₂ οδηγεί σε μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής του CO₂ προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες όλοι οι διμεταλλικοί καταλύτες παρουσιάζουν παραπλήσια συμπεριφορά με αυτήν του μονομεταλλικού καταλύτη 5%Ni/TiO₂, καθώς προσεγγίζουν την καμπύλη θερμοδυναμικής ισορροπίας. Συγκρίνοντας την συμπεριφορά των καταλυτών Ni-Ru με εκείνη του καταλύτη 1.0%Ru/TiO₂ [49], παρατηρείται ότι ο τελευταίος παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερη ενεργότητα οδηγώντας σε θερμοδυναμικές μετατροπές ισορροπίας ήδη από 380 °C.

Οι παραπάνω διαφορές στην καταλυτική ενεργότητα φαίνονται καλύτερα στο διάγραμμα Arrhenious του Σχήματος 5.13.B, όπου συγκρίνονται οι εγγενείς ρυθμοί της αντίδρασης για κάθε καταλύτη. Διαπιστώνεται ότι ο ρυθμός της αντίδρασης μπορεί να αυξηθεί με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας Ru σε καταλύτη 5%Ni/TiO₂. Ωστόσο, ο ρυθμός της αντίδρασης που επιτυγχάνεται με χρήση καταλύτη 1%Ru/TiO₂ είναι υψηλότερος.

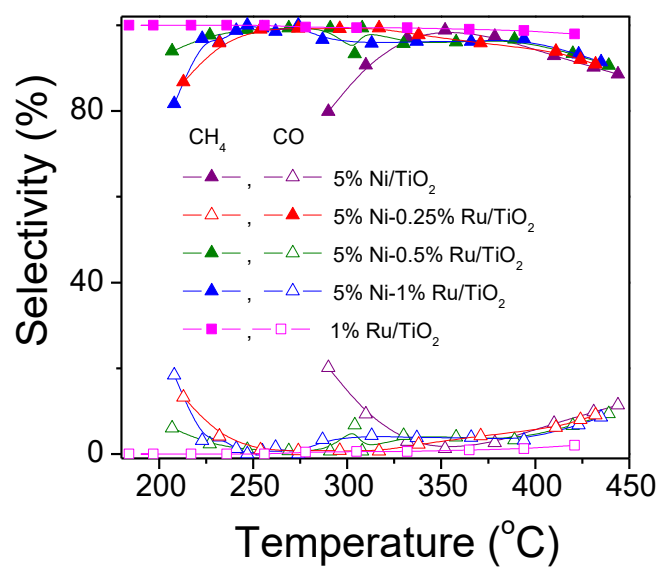
Όσον αφορά την εκλεκτικότητα S_{CH₄}, στο Σχήμα 5.14 παρατηρείται πως αυτή βελτιώνεται με την προσθήκη Ru, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τη βιβλιογραφία [48], καθώς το Ru είναι ένα μέταλλο που ευνοεί την παραγωγή μεθανίου. Συγκεκριμένα, η εκλεκτικότητα ως προς μεθάνιο στους 300°C αυξάνεται από 80 σε 100% με την προσθήκη Ru, χωρίς ωστόσο να επηρεάζεται σημαντικά από την περιεκτικότητα σε Ru.

Προηγούμενη έρευνα [59], έδειξε ότι η προσθήκη 0.5% Ru σε καταλύτες Ni/γ-Al₂O₃ με φορτίσεις νικελίου 12% και 20%, αύξησε σημαντικά την καταλυτική ενεργότητα και αυτό εξηγήθηκε από τη βελτίωση της αναγωγιμότητας του Ni και της συνέργειας μεταξύ των δύο μετάλλων, η οποία ενισχύθηκε με αύξηση της φόρτισης του Ni. Επιπλέον, η επίδραση της περιεκτικότητας του Ru μελετήθηκε από τους Zhen et al. [56], σε καταλύτες 10%Ni-Ru υποστηριγμένους σε Al₂O₃, οι οποίοι παρασκευάστηκαν με ταυτόχρονο εμποτισμό. Μεταξύ

περιεκτικότητων 0.5, 1.0, 2.5 και 5.0, η περιεκτικότητα 1.0% ήταν η βέλτιστη, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Σχήματος 5.13. Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης φανερώνουν ότι η χρήση διμεταλλικών καταλυτών 5%Ni-x%Ru/TiO₂ μπορεί να ενισχύσει τη μετατροπή του CO₂ σε CH₄ σε σχέση με τον μονομεταλλικό καταλύτη 5%Ni/TiO₂, χωρίς ωστόσο να μπορεί να υπερβεί την καταλυτική ενεργότητα μονομεταλλικού καταλύτη 1%Ru/TiO₂.



Σχήμα 5.13: Επίδραση της περιεκτικότητας Ru, 5%Ni-x%Ru/TiO₂ στην (Α) Μετατροπή του CO₂, και τον (Β) ρυθμό μετατροπής του CO₂, $r(\text{mol/s})$ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Φόρτιση καταλυτών στον αντιδραστήρα: 100mg. $F_{in} = 150 \text{ cm}^3/\text{min}$, Σύσταση τροφοδοσίας: 5%CO, 20% H₂, 75% He.



Σχήμα 5.14: Επίδραση της περιεκτικότητας Ru, 5%Ni-x%Ru/TiO₂ στην εκλεκτικότητα ως προς CH₄ και CO σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Φόρτιση καταλυτών στον αντιδραστήρα: 100mg. $F_{in} = 150 \text{ cm}^3/\text{min}$, Σύσταση τροφοδοσίας: 5%CO, 20% H₂, 75% He.

Κεφάλαιο 6 . Συμπεράσματα-Προτάσεις

Από την παρούσα έρευνα προέκυψαν ορισμένα ενδιαφέροντα συμπεράσματα για τους υποστηριγμένους καταλύτες νικελίου και ρουθηνίου κατά την υδρογόνωση του CO₂ σε CH₄.

Τα συμπεράσματα αυτά συνοψίζονται παρακάτω:

- Η φύση του φορέα επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική συμπεριφορά, η οποία ακολουθεί τη σειρά 5%Ni/CeO₂ > 5%Ni/ZrO₂ > 5%Ni/Al₂O₃ ~ 5%Ni/YSZ > 5%Ni/TiO₂. Ο καταλύτης 5%Ni/CeO₂ παρουσιάζει την καλύτερη συμπεριφορά με μέγιστη μετατροπή CO₂ 72% σε θερμοκρασίες ≥350°C, ενώ παράλληλα η εκλεκτικότητά του ως προς την παραγωγή CH₄ φτάνει την τιμή 98%. Αντιθέτως, ο καταλύτης 5%Ni/TiO₂ είναι ο λιγότερο ενεργός ως προς τη μετατροπή CO₂ και την εκλεκτικότητα CH₄. Από το χαρακτηρισμό με τις τεχνικές φυσικής ρόφησης σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (BET) και περίθλασης ακτινών Χ (XRD) των καταλυτών δε φαίνεται να υπάρχει κάποια σχέση της καταλυτικής συμπεριφοράς με την ειδική τους επιφάνεια και το μέγεθος των κρυσταλλιτών των φορέων.
- Τόσο η ενεργότητα όσο και η εκλεκτικότητα σε μεθάνιο καταλυτών Ni δεν φαίνεται να βελτιώνονται σημαντικά με την προσθήκη ενισχυτών (0.2wt.%) Na και Zr στον φορέα TiO₂. Επιπλέον, ο τρόπος ενίσχυσης δεν επηρεάζει την καταλυτική συμπεριφορά, αφού για προσθήκη Na στην επιφάνεια του φορέα TiO₂ και της ενεργούς φάσης Ni, τα αποτελέσματα της καταλυτικής ενεργότητας είναι ίδια.
- Η προσθήκη ενισχυτών Ce, Zr, La, Ca και Ba στην επιφάνεια του TiO₂ οδηγεί σε σημαντική αύξηση της ενεργότητας καταλυτών Ru, με τον καταλύτη Ru/0.2%Ce-TiO₂ να παρουσιάζει την βέλτιστη συμπεριφορά. Επιπλέον, αντίστοιχη συμπεριφορά με το Ce παρουσίασαν και οι ενισχυμένοι καταλύτες με La και Zr. Από τη μελέτη της επίδρασης της περιεκτικότητας του Ce, για φορτίσεις 0.2, 0.5 και 1.0 wt.%, δε φαίνεται να υπάρχει κάποια τάση σε σχέση με την καταλυτική ενεργότητα.
- Η χρήση διμεταλλικών καταλυτών Ni-Ru υποστηριγμένων σε φορέα TiO₂, ενισχύει τη μεθανοποίηση του CO₂ αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε Ru από 0.25 σε 1 wt.%. Ωστόσο, συγκριτικά με τον μονομεταλλικό καταλύτη 1%Ru/TiO₂ η ενεργότητα των διμεταλλικών συστημάτων είναι αισθητά χαμηλότερη.
- Οι λειτουργικές παράμετροι επηρεάζουν σημαντικά την συμπεριφορά του καταλύτη 5%Ni/CeO₂ καθώς η μετατροπή του CO₂ σε CH₄ αυξάνεται σημαντικά με μείωση της ταχύτητας χώρου και αύξηση του μοριακού λόγου H₂/CO₂ στην τροφοδοσία. Για μοριακή αναλογία H₂/CO₂ ίση με 8/1 επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή του CO₂ ήδη από τους 275°C. Από τη μελέτη της καταλυτικής σταθερότητας του 5%Ni/CeO₂ διαπιστώνεται ότι ο καταλύτης παραμένει σταθερός για περισσότερο από 30 ώρες αντίδρασης. Επομένως, με βάση τη μελέτη των λειτουργικών παραμέτρων συμπεραίνεται ότι ο καταλύτης 5%Ni/CeO₂ είναι ένας πολλά υποσχόμενος καταλύτης για την αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂.

Από τα συμπεράσματα που διεξήχθησαν μπορούν να γίνουν ορισμένες προτάσεις για μελλοντική έρευνα, όπου θα προσανατολίζονται στις εξής δράσεις:

- Χαρακτηρισμός όλων των καταλυτικών δειγμάτων (BET, XRD, εκλεκτική χημειορόφηση), ώστε να εξηγηθεί η καταλυτική συμπεριφορά των συστημάτων που μελετήθηκαν. Πολύ σημαντικός είναι ο χαρακτηρισμός ως προς το μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου και τη διασπορά του, ώστε να εξηγηθεί η καταλυτική τους συμπεριφορά, και να προσδιοριστούν οι συχνότητες αναστροφής (TOF) συναρτήσει της θερμοκρασίας.
- Περαιτέρω εξέταση του πλέον υποσχόμενου καταλύτη 5%Ni/CeO₂ ως προς άλλες παραμέτρους (π.χ. φόρτιση μετάλλου, μέθοδο παρασκευής), ώστε να υπάρχει πιο ολοκληρωμένη εικόνα για την καταλυτική του συμπεριφορά στη μεθανοποίηση του CO₂.
- Παρασκευή δυαδικών μιγμάτων (π.χ. CeO₂-TiO₂, ZrO₂-TiO₂, Al₂O₃-TiO₂, CeO₂-Al₂O₃) τα οποία, ανάλογα με τη φύση και τη σύστασή τους αναμένεται να παρουσιάσουν ενδιάμεση ή και καλύτερη συμπεριφορά από τα επιμέρους συστατικά τους.
- Μελέτη των πλέον υποσχόμενων καταλυτών σε μορφή πελλετών, σε κατάλληλο αντιδραστήρα, όπου θα εξεταστεί η ικανότητα τους να μετατρέπουν το CO₂ σε CH₄ υπό πραγματικές συνθήκες αντίδρασης.

Κεφάλαιο 7 . Βιβλιογραφία

1. Γεντεκάκης Ι., (2010) Ατμοσφαιρική Ρύπανσης, επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες, Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2η Έκδοση.
2. http://ec.europa.eu/clima/sites/campaign/pdf/gases_el.pdf
3. Aziz, M.A.A.; Jalil, A.A.; Triwahyono, S.; Ahmad, A. CO₂ methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects. *Green Chem.* 2015, 17, 2647–2663.
4. IPCC (2001) Climate Change: The Scientific Basis.
5. <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/full.html>
6. Wenhui Li, Haozhi Wang, Xiao Jiang, Jie Zhu, Zhongmin Liu, Xinwen Guo, and Chunshan Song. A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts *RSC Adv.*, 2018, 8, 7651–7669.
7. <https://sciencing.com/uses-methane-natural-gas-6134860.html>
8. West Virginia Coal Association <https://www.wvcoal.com/research-development/switzerland-designs-co2-to-methane-industrial-plant-and-process>.
9. Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Ειδικά Θέματα Καταλυτικών Επιφανειών και Καταλυτικών Διεργασιών για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές.
10. Xiong Su, Jinghua Xu, Binglian Liang , Hongmin Duan , Baolin Hou, Yanqiang Huang. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies. *Journal of Energy Chemistry* 25 (2016) 553–565.
11. Kristian Stangeland, Dori Kalai, Hailong Li, Zhixin Yu. CO₂ methanation: the effect of catalysts and reaction conditions. *Energy Procedia* 105 (2017) 2022 – 2027.
12. K. Müller, M. Fleige, F. Rachow, and D. Schmeißer. Sabatier based CO₂-methanation of flue gas emitted by conventional power plants. *Energy Procedia* 40 (2013) 240 – 248.
13. Athanasia Petala, Paraskevi Panagiotopoulou, Methanation of CO₂ over alkali-promoted Ru/TiO₂ catalysts: I. Effect of alkali additives on catalytic activity and selectivity. *Applied Catalysis B: Environmental* Volume 224, May 2018, Pages 919-927.
14. Paraskevi Panagiotopoulou, Xenophon E. Verykios. Mechanistic Study of the Selective Methanation of CO over Ru/TiO₂ Catalysts: Effect of Metal Crystallite Size on the Nature of Active Surface Species and Reaction Pathways. *The Journal of Physical Chemistry C* 2017 121 (9), 5058-5068.
15. Manuel Götz, Jonathan Lefebvre, Friedemann Mörs, Amy McDaniel Koch, Frank Graf, Siegfried Bajohr, Rainer Reimert, Thomas Kolb. Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renewable Energy* Volume 85, January 2016, Pages 1371-1390.
16. Stefan Rönsch, Jens Schneider, Steffi Matthischke, Michael Schlüter, Manuel Götz, Jonathan Lefebvre, Praseeth Prabhakaran, Siegfried Bajohr, Review on methanation – From fundamentals to current projects, *Fuel* 166 (2016) 276–296.
17. Audi Media Centre, 2017. <https://www.audi-mediacycenter.com/en/press-releases/new-audi-e-gas-offer-as-standard-80-percent-lower-co2-emissions-7353>

18. <http://www.pennenergy.com/articles/pennenergy/2010/03/the-sabatier-reaction.html>
19. Π. Παναγιωτοπούλου, "Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός καινοτόμων καταλυτών για την αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (WGS) σε χαμηλές θερμοκρασίες και κινητική μελέτη" (PhD thesis), Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2006.
20. Ξ.Ε. Βερύκιος, «Κινητική Χημικών Αντιδράσεων και Σχεδιασμός Χημικών Αντιδραστήρων», Εκδ. Πανεπιστημίου Πατρών, 1996.
21. Cengel, A.Y. and Boles, A.M. Θερμοδυναμική για Μηχανικούς. Εκδόσεις Τζιόλα, 7η έκδοση, 2012.
22. Robert C. Reid, John M. Prausnitz, Thomas K. Sherwood. 'The properties of Gases and Liquids'.
23. Inga Kuznecova, Julija Gusca. Property based ranking of CO and CO₂ methanation catalysts. Energy Procedia 128 (2017) 255–260.
24. Gao J, Liu Q, Gu F, Liu B, Zhong Z, Su F. Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas. RSC Adv 2015; 5:22759–76.
25. Daniel Türks, Hesham Mena, Udo Armbruster and Andreas Martin, Methanation of CO₂ on Ni/Al₂O₃ in a Structured Fixed-Bed Reactor—A Scale-Up Study. Catalysts 2017,7, 152.
26. Wei WANG, Jinlong GONG. Methanation of carbon dioxide: an overview. Front. Chem. Sci. Eng. 2011, 5(1): 2. <https://slideheaven.com/methanation-of-carbon-dioxide-an-overview.html>
27. E. Giglio, F.A. Deorsola, S. Bensaid, R. Pirone. Catalytic Performance of Composite Oxide supported Ni-based catalysts for CO₂ methanation. XXXIX Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute.
28. Hiroki Muroyama, Yuji Tsuda, Toshiki Asakoshi, Hasan Masitah, Takeou Okanishi, Toshiaki Matsui, Koichi Eguchi. Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides. Journal of Catalysis. Volume 343, November 2016, Pages 178-184.
29. Thien An Le, Min Sik Kim, Sae Ha Lee, Tae Wook Kim, Eun Duck Park. CO and CO₂ methanation over supported Ni catalysts. Catalysis Today Volumes 293–294, 15 September 2017, Pages 89-96.
30. Shohei Tada, Teruyuki Shimizu, Hiromichi Kameyama, Takahide Haneda, Ryuji Kikuchi. Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures. International Journal of Hydrogen Energy, Volume 37, Issue 7, April 2012, Pages 5527-5531.
31. Choji Fukuhara, Kotaro Hayakawa, Yuji Suzuki Wataru, Kawasaki Ryo Watanabe. A novel nickel-based structured catalyst for CO₂ methanation: A honeycomb-type Ni/CeO₂ catalyst to transform greenhouse gas into useful resources. Applied Catalysis A: General Volume 532, 25 February 2017, Pages 12-18.
32. Leilei Xu, Fagen Wang, Mindong Chen, Dongyang Nie, Xinbo Lian, Zhenyu Lu, Hanxiang Chen, Kan Zhang, Pengxiang Ge. CO₂ methanation over rare earth doped Ni based

- mesoporous catalysts with intensified low-temperature activity. *International Journal of Hydrogen Energy* Volume 42, Issue 23, 8 June 2017, Pages 15523-15539.
33. Liu H, Zou X, Wang X, Lu X, Ding W. Effect of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen. *J Nat Gas Chem* 2012; 21:703–7.
 34. Hu D, Gao J, Ping Y, Jia L, Gunawan P, Zhong Z, et al. Enhanced investigation of CO methanation over Ni/Al₂O₃ catalysts for synthetic natural gas production. *Ind Eng Chem Res* 2012; 51: 4875–86.
 35. Qin H, Guo C, Wu Y, Zhang J. Effect of La₂O₃ promoter on NiO/Al₂O₃ catalyst in CO methanation. *Korean J Chem Eng* 2014;31: 1168–73.
 36. Lijuan Zhang, Li Bian, Ziting Zhu, Zhenhua Li. La-promoted Ni/Mg-Al catalysts with highly enhanced low-temperature CO₂ methanation performance. *International Journal of Hydrogen Energy* Volume 43, Issue 4, 25 January 2018, Pages 2197-2206.
 37. Campbell CT, Goodman DW. A surface science investigation of the role of potassium promoters in nickel catalysts for CO hydrogenation. *Surf Sci* 1982; 123:413–26.
 38. Fan M-T, Miao K-P, Lin J-D, Zhang H-B, Liao D-W. Mg–Al oxide supported Ni catalysts with enhanced stability for efficient synthetic natural gas from syngas. *Appl Surf Sci* 2014; 307:682–8.
 39. P.A. Ussa Aldana, F. Ocampo , K. Kobl , B. Louis , F. Thibault-Starzyka, M. Daturi , P. Bazina, S. Thomas , A.C. Roger. Catalytic CO₂ valorization into CH₄ on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy. *Catalysis Today* 215 (2013) 201–207.
 40. R. Razzaq, H. Zhu, L. Jiang, U. Muhammad, C. Li and S. Zhang, Catalytic Methanation of CO and CO₂ in Coke Oven Gas over Ni–Co/ZrO₂–CeO₂ *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52, 2247.
 41. Shohei Tada, Shun Ikeda, Naohiro Shimoda, Tetsuo Honma, Makoto Takahashi, Akane Nariyuki, Shigeo Satokawa. Sponge Ni catalyst with high activity in CO₂ methanation. *International Journal of Hydrogen Energy* Volume 42, Issue 51, 21 December 2017, Pages 30126-30134.
 42. Li Y, Zhang Q, Chai R, Zhao G, Liu Y, Lu Y. Structured Ni–CeO₂–Al₂O₃/Ni-foam catalyst with enhanced heat transfer for substitute natural gas production by syngas methanation. *ChemCatChem* 2015; 9:1427–31.
 43. W. Zhen, B. Li, G. Lu and J. Ma. Enhancing catalytic activity and stability for CO₂ methanation on Ni@MOF-5 via control of active species dispersion. *Chem. Commun.*, 2015, 51, 1728.
 44. P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Selective methanation of CO over supported novel metal catalysts: Effects of the nature of the metallic phase on catalytic performance. *Applied Catalysis A: General* 344 (2008) 45–54.
 45. P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Mechanistic aspects of the selective methanation of CO over Ru/TiO₂ catalyst. *Catalysis Today* 181 (2012) 138–147.

46. Patrizia Frontera, Anastasia Macario, Marco Ferraro and Pier Luigi Antonucci. Supported Catalysts for CO₂ Methanation: A Review. *Catalysts* 2017, 7, 59.
47. Ara Kima, Damien P. Debeckera, François Devreda, Vincent Dubois, Clément Sanchezb, Capucine Sassoieb. CO₂ methanation on Ru/TiO₂ catalysts: On the effect of mixing anatase and rutile TiO₂ supports. *Applied Catalysis B: Environmental* 220 (2018) 615–625.
48. Ja Hun Kwak, Libor Kovarik, and János Szanyi, CO₂ Reduction on Supported Ru/Al₂O₃ Catalysts: Cluster Size Dependence of Product Selectivity. *ACS Catal.*, 2013, 3 (11), pp 2449–2455.
49. Paraskevi Panagiotopoulou, Hydrogenation of CO₂ over supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis A: General* Volume 542, 25 July 2017, Pages 63-70.
50. Leonardo Falbo, Michela Martinelli, Carlo Giorgio Visconti, Luca Lietti, Claudia Bassanob, Paolo Deiana. Kinetics of CO₂ methanation on a Ru-based catalyst at process conditions relevant for Power-to-Gas applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 225 (2018) 354–363.
51. Gabriella Garbarino, Daria Bellotti, Paola Riani, Loredana Magistri, Guido Busca. Methanation of carbon dioxide on Ru/Al₂O₃, Catalysts activation, behaviour and stability. *International Journal of Hydrogen Energy* Volume 40, Issue 30 and Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure:, 10 August 2015, Pages 9171-9182.
52. Jinghua Xu, Qingquan Lin, Xiong Su, Hongmin Duan, Haoran Gen, Yanqiang Huang. CO₂ methanation over TiO₂–Al₂O₃ binary oxides supported Ru catalysts. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 24 (2016) 140–145.
53. Tada, S.; Ochienga, O.J.; Kikuchi, R.; Haneda, T.; Kameyama, H. Promotion of CO₂ methanation activity and CH₄ selectivity at low temperatures over Ru/CeO₂/Al₂O₃ catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* 2014, 39, 10090–10100.
54. Jinghua Xu, Xiong Su, Hongmin Duan, Baolin Hou, Qingquan Lin, Xiaoyan Liu, Xiaoli Pan, Guangxian Pei, Haoran Geng, Yanqiang Huang, Tao Zhang. Influence of pretreatment temperature on catalytic performance of rutile TiO₂-supported ruthenium catalyst in CO₂ methanation. *Journal of Catalysis* Volume 333, January 2016, Pages 227-237.
55. Colas Swalus, Marc Jacquemin, Claude Poleunis, Patrick Bertrand, Patricio Ruiz. CO₂ methanation on Rh/γ-Al₂O₃ catalyst at low temperature: “*In situ*” supply of hydrogen by Ni/activated carbon catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* Volume 125, 21 August 2012, Pages 41-50.
56. Wenlong Zhen, Bo Li, Gongxuan Lu, Jiantai Ma. Enhancing catalytic activity and stability for CO₂ methanation on Ni–Ru/γ-Al₂O₃ *via* modulating impregnation sequence and controlling surface active species. *RSC Advances*, Issue 32, 2014.
57. Jaroslaw Polanski, Tomasz Siudyga, Piotr Bartczak, Maciej Kapkowski, Weronika Ambrozkiwicz, Agata Nobis, Rafał Sitko, Joanna Klimontko, Jacek Szade, Józef Lelątko. Oxide passivated Ni-supported Ru nanoparticles in silica: A new catalyst for low-temperature carbon dioxide methanation. *Applied Catalysis B: Environmental* Volume 206, 5 June 2017, Pages 16-23.

58. Felix Lange Dr. Udo Armbruster Dr. Andreas Martin Heterogeneously-Catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methane using Ru Ni Bimetallic Catalysts.
59. Kristian Stangeland, Dori Kalai, Hailong Li, Zhixin Yu. The effect of temperature and initial methane concentration on carbon dioxide methanation on Ni based catalysts. *Energy Procedia* 105 (2017) 2016 – 2021.
60. Paraskevi Panagiotopoulou, Dimitris I. Kondarides. Effects of alkali promotion of TiO₂ on the chemisorptive properties and water–gas shift activity of supported noble metal catalysts, *Journal of Catalysis* 267 (2009) 57–66.
61. P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Selective methanation of CO over supported Ru catalysts *Appl. Catal. B* 88 (2009) 470-478.
62. M. Iglesias, G. C. de Vries, M. Claeys, G.Schaub..Chemical energy storage in gaseous hydrocarbons via iron Fischer–Tropsch synthesis from H₂/CO₂—Kinetics, selectivity and process considerations. *Catalysis Today* Volume 242, Part A, 15 March 2015, Pages 184-192.
63. J.R. Rostrup-Nielsen, K. Pedersen, J. Sehested. High temperature methanation: Sintering and structure sensitivity. *Applied Catalysis A: General* 330 (2007) 134–138.

