

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΤΟΥ CO₂ ΣΕ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ
ΜΕΤΑΛΛΩΝ



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΚΡΗΤΗΣ**

ΧΑΡΗΣ ΚΑΠΕΝΕΚΑΚΗΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΑΝΑΓΙΩΤΟΠΟΥΛΟΥ, ΕΠΙΚΟΥΡΗ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ
(ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ)

ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΞΕΚΟΥΚΟΥΛΩΤΑΚΗΣ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΓΕΝΤΕΚΑΚΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΧΑΝΙΑ, 2019

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης.

Ευχαριστίες

Πριν προχωρήσουμε στην ανάλυση του θέματος της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους με στήριξαν καθ'όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επίκουρη Καθηγήτρια Παρασκευή Παναγιωτοπούλου η οποία μου έδωσε τη δυνατότητα να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα και να επεκτείνω τις γνώσεις μου πάνω σε αυτό. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη και τον Καθηγητή Ιωάννη Γεντεκάκη που δέχτηκαν να παρακολουθήσουν την παρουσίασή μου και να με αξιολογήσουν.

Περίληψη

Στις μέρες μας ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα που θα πρέπει να αντιμετωπίσει η ανθρωπότητα είναι η περιβαλλοντική κρίση στην οποία βρισκόμαστε και αυτή αφορά μεταξύ όλων των άλλων και τη ρύπανση της ατμόσφαιρας. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου έχει ήδη ενισχυθεί λόγω της αλόγιστης χρήσης ορυκτών καυσίμων αλλά και εν γένει της ανάπτυξης της τεχνολογίας και της βιομηχανίας. Το αποτέλεσμα είναι να υπάρχει αυξημένη ποσότητα CO₂ στην ατμόσφαιρα που είναι το βασικό αέριο του θερμοκηπίου και συμβάλλει στην άνοδο της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη μας. Γι' αυτό το λόγο έχουν προταθεί διάφορες εναλλακτικές και περιβαλλοντικά φιλικές λύσεις για τον περιορισμό της συγκέντρωσης του στην ατμόσφαιρα. Μία από αυτές είναι η καταλυτική υδρογόνωση του CO₂, που είναι μια διεργασία που αποσκοπεί στην μετατροπή του CO₂ σε ωφέλιμα προϊόντα όπως το CH₄, CH₃OH, HCOOH, CO και οι C₂ υδρογονάνθρακες.

Η παρούσα διπλωματική αποσκοπεί στη μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς ενισχυμένων με μέταλλα (Ce,Ca,Zr,Ba,La) καταλυτών 0.5%Ru/TiO₂ καθώς της επίδρασης των λειτουργικών παραμέτρων (χρόνος αντίδρασης, ταχύτητα χώρου, αναλογία H₂/CO₂ στην τροφοδοσία) στην ενεργότητα και εκλεκτικότητα καταλύτη 5%Ni/ Ce-TiO₂.

Τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας έλαβαν χώρα σε αντιδραστήρα σταθεράς κλίνης στο θερμοκρασιακό εύρος 180-450°C, χρησιμοποιώντας σύσταση τροφοδοσίας αποτελούμενη από 5%CO₂, 20%H₂ (σε He). Η επίδραση του λόγου H₂/CO₂ στην καταλυτική συμπεριφορά του 5% Ni/CeO₂ μελετήθηκε στην περιοχή λόγων H₂/CO₂=4-8. Αυτό που παρατηρήθηκε είναι ότι η μετατροπή του CO₂ σε CH₄ αυξάνεται με μείωση της ταχύτητας χώρου και αύξηση του λόγου H₂/CO₂ στην τροφοδοσία. Επίσης από τα ενισχυμένα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν φάνηκε ότι το Ce παρουσίασε τη μεγαλύτερη μετατροπή CO₂. Όπως φάνηκε, η φύση του ενισχυτή επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τόσο την μετατροπή του CO₂ όσο και τον εγγενή ρυθμό της αντίδρασης ακολουθώντας τη σειρά Ce~La~Ba>Zr>Ca. Όσον αφορά την εκλεκτικότητα σε CH₄, αυτή αυξάνεται σε σχέση με εκείνη του μη ενισχυμένου δείγματος, χωρίς ωστόσο να επηρεάζεται από την φύση του ενισχυτή.

Στο πείραμα σταθερότητας που υλοποιήθηκε για τον καταλύτη 5%Ni/CeO₂, παρατηρήθηκε ότι εκτός από την εξαιρετική του ενεργότητα και εκλεκτικότητα σε CH₄ έχει και αξιοσημείωτη σταθερότητα για περισσότερο από 30 ώρες αντίδρασης, φανερώνοντας ότι είναι ένας πολλά υποσχόμενος καταλύτης για την αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂.

Abstract

Nowadays one of the major issues that humanity has to deal with is the environmental crisis that occurs and involves the air pollution. The greenhouse effect has already been enhanced due to the uncontrollable use of fossil fuels and the general technological and industrial development. As a result there is increased CO_2 in the atmosphere which is the main greenhouse gas that contributes to the increase in the average temperature of the planet. Therefore, various alternative and environmentally friendly solutions have been recommended for the reduction of CO_2 in the atmosphere. Among them the catalytic hydrogenation of CO_2 seems to be promising, aiming to the transformation of CO_2 and resulting in the production of useful gases such as CH_4 , CH_3OH , HCOOH , CO , C_2 hydrocarbons.

The present thesis aims to study the catalytic behavior of promoted 0.5% Ru / TiO_2 catalysts with Ce, Ca, Zr, Ba and La as well as to study the effect of operating parameters (reaction time, space velocity, H_2 / CO_2 ratio in feed) in catalytic activity and selectivity of 5% Ni / CeO_2 catalyst.

Catalytic activity experiments were performed in a fixed bed reactor in the temperature range 180-450°C, using a feed stream, consisting of 5% CO_2 , 20% H_2 (in He). The effect of H_2 / CO_2 ratio on the catalytic behavior of 5% Ni / CeO_2 was investigated in the H_2 / CO_2 ratio region of 4-8. Results showed that the conversion of CO_2 to CH_4 increases with decreasing space velocity and increasing the H_2 / CO_2 ratio in the feed stream. Moreover from the reinforced metals used, Ce exhibited the highest CO_2 conversion. As shown, the nature of the enhancer greatly influences both the conversion of CO_2 and the intrinsic reaction rate following the Ce ~ La ~ Ba > Zr > Ca sequence. With respect to the selectivity to CH_4 , it increases comparing to the non supported sample, but is not affected by the nature of the support.

In the stability experiment carried out for the 5% Ni/ CeO_2 catalyst, it was observed that in addition to its excellent activity and selectivity to CH_4 , it also possessed remarkable stability for more than 30 hours of reaction, indicating that it is a promising catalyst for the CO_2 hydrogenation reaction.

Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη.....	4
Abstract.....	5
Πίνακας περιεχομένων.....	6
Κατάλογος διαγραμμάτων.....	8
Κατάλογος πινάκων.....	9
Κατάλογος εικόνων.....	9
Κεφάλαιο 1: Ατμοσφαιρική ρύπανση.....	10
1.1 Εισαγωγή.....	10
1.2 Το φαινόμενο του θερμοκηπίου.....	11
1.2.1 Αέρια του θερμοκηπίου.....	12
1.3 Το αέριο CO ₂	13
1.4 Τεχνολογίες απομάκρυνσης CO ₂	14
1.4.1 Διαχωρισμός CO ₂ απ' το καυσάεριο.....	15
1.4.2 Δέσμευση του άνθρακα πριν την καύση.....	16
1.4.3 Καύση σε αυξημένα επίπεδα συγκέντρωσης O ₂	16
1.5 Βιβλιογραφία.....	17
Κεφάλαιο 2: Καταλυτική μεθανοποίηση του CO₂.....	18
2.1 Εισαγωγή στην κατάλυση.....	18
2.1.1 Είδη καταλυτικών αντιδράσεων.....	19
2.1.2 Περιβαλλοντικές εφαρμογές της κατάλυσης.....	20
2.2 Μεθανοποίηση.....	22
2.2.1 Αντίδραση μεθανοποίησης CO ₂	23
2.3 Καταλύτες ευγενών μετάλλων.....	23
2.4 Καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης.....	25
2.5 Ενίσχυση καταλυτών.....	26
2.6 Βιβλιογραφία.....	29
Κεφάλαιο 3: Πειραματικό μέρος.....	31
3.1 Παρασκευή φορέων και καταλυτών.....	31
3.2 Πειραματική διάταξη.....	32
3.3 Πειραματική διαδικασία.....	33

Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα – Συζήτηση.....	38
4.1 Μελέτη ενίσχυσης καταλυτών 0.5% <i>Ru/TiO₂</i> με <i>Ce, Ca, Ba, La</i> και <i>Zr</i>	38
4.1.1 Επίδραση της φύσης του ενισχυτή.....	38
4.1.2 Επίδραση της περιεκτικότητας του ενισχυτή.....	40
4.2 Μελέτη της επίδραση του λόγου H_2/CO_2 στην τροφοδοσία.....	42
4.3 Επίδραση της ταχύτητας χώρου στην καταλυτική συμπεριφορά.....	43
4.4 Μελέτη της καταλυτικής σταθερότητας	45
4.5 Βιβλιογραφία.....	46
 Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα – Προτάσεις.....	 47
5.1 Συμπεράσματα.....	47
5.2 Προτάσεις.....	47

Κατάλογος διαγραμμάτων-σχημάτων

Σχήμα 1.1 Συγκέντρωση CO_2 στην ατμόσφαιρα συναρτήσει του χρόνου(Πηγή: <https://www.esrl.noaa.gov>)

Σχήμα 2.1 Ενέργεια ενεργοποίησης με και χωρίς την προσθήκη καταλύτη (Πηγή: <https://eclass.uowm.gr>)

Σχήμα 2.2 :Ρυθμός παραγωγής μεθανίου συναρτήσει των λόγων CO/O_2 και CO_2/O_2 στην τροφοδοσία (Πηγή: <http://www.mdpi.com>)

Σχήμα 2.3 : Άμεσος και έμμεσος τρόπος προώθησης των καταλυτών(Πηγή: <https://www.pccplab.tuc.gr/>)

Σχήμα 4.1: Ποσοστιαία μετατροπή του CO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας για διαφορετικά μέταλλα φορέα

Σχήμα 4.2: Ποσοστιαία εκλεκτικότητα σε CH_4 και CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για διαφορετικά μέταλλα φορέα

Σχήμα 4.3:Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής του CO_2 για καταλύτες 0.5%Ru/0.2%Me- TiO_2 .

Σχήμα 4.4: Ποσοστιαία μετατροπή του CO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας για διαφορετικές συγκεντρώσεις του φορέα Ce- TiO_2

Σχήμα 4.5: Ποσοστιαία εκλεκτικότητα σε CH_4 και CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για διαφορετικές συγκεντρώσεις του φορέα Ce- TiO_2

Σχήμα 4.6: Επίδραση της περιεκτικότητας του ενισχυτή στο ρυθμό της αντίδρασης για καταλύτες 0.5% Ru/ x% Ce- TiO_2

Σχήμα 4.7: Ποσοστιαία μετατροπή CO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 5% Ni/CeO₂ και για διαφορετικούς λόγους H_2/CO_2

Σχήμα 4.8: Ποσοστιαία εκλεκτικότητα σε CH_4 και CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 5% Ni/CeO₂ και για διαφορετικούς λόγους H_2/CO_2

Σχήμα 4.9: Ποσοστιαία μετατροπή σε CO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 5% Ni/CeO₂ και για διαφορετικές ταχύτητες χώρου

Σχήμα 4.10: Ποσοστιαία εκλεκτικότητα σε CH_4 και CO για διαφορετικές ταχύτητες χώρου συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 5% Ni/CeO₂

Σχήμα 4.11: Ποσοστιαία εκλεκτικότητα σε CH_4 και μετατροπή CO_2 συναρτήσει του χρόνου για τον καταλύτη 5% Ni/CeO₂

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1.1: Πίνακας 1.1: Δυναμικό υπερθέρμανσης αερίων (Πηγή: <https://www.relyenvironmental.com>)

Πίνακας 3.1: Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1.1: Μηχανισμός φαινομένου του θερμοκηπίου (Πηγή: <https://www.quora.com>)

Εικόνα 1.2: Διαγράμματα ροής των τριών προσεγγίσεων δέσμευσης CO₂
(Πηγή: <http://dione.lib.unipi.gr>)

Εικόνα 2.1: Μηχανισμοί αντίδρασης μεθανοποίησης (Πηγή: Researchgate.net)

Εικόνα 3.1: Πειραματική διάταξη

Εικόνα 3.2: Αντιδραστήρας

Εικόνα 3.3: Φούρνος που συνδέεται με τον αντιδραστήρα

Εικόνα 3.4: Συσσκευή αέριας χρωματογραφίας

Κεφάλαιο 1

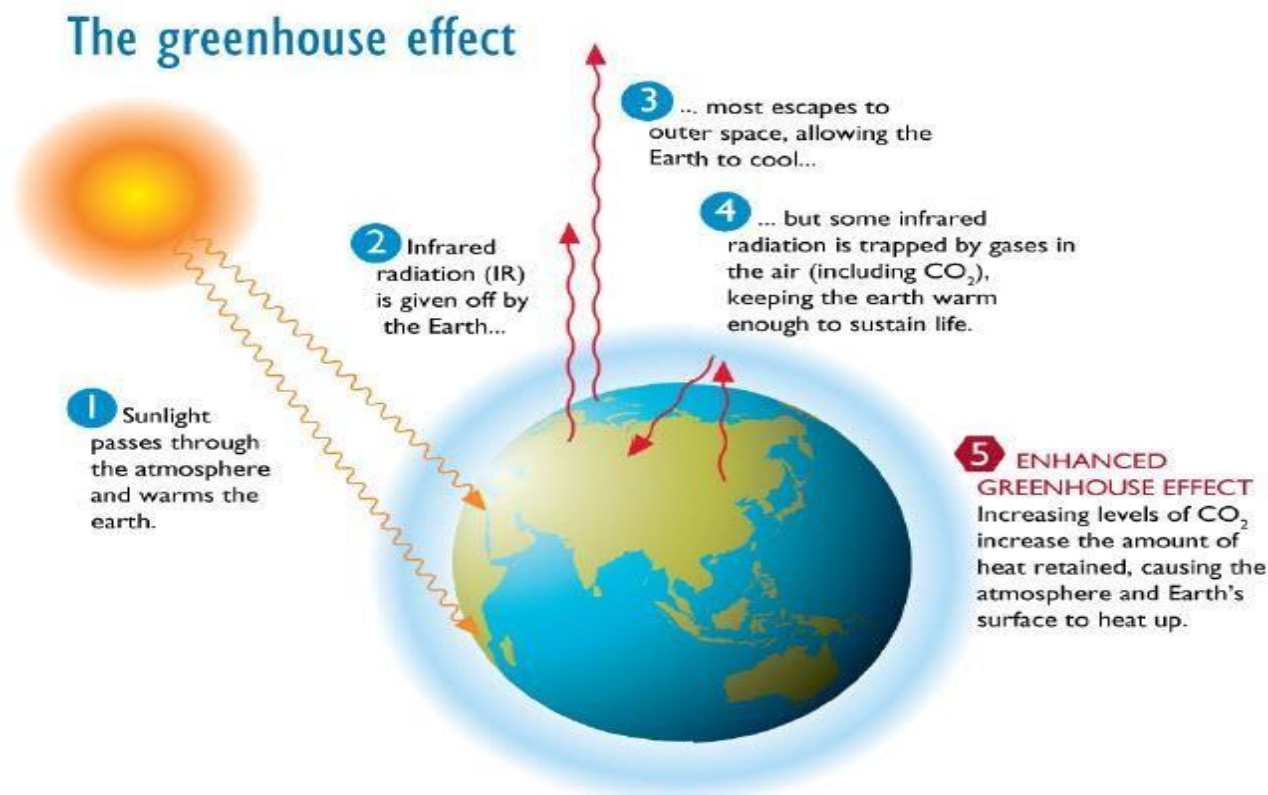
Ατμοσφαιρική ρύπανση

1.1 Εισαγωγή

Στην εποχή που ζούμε ένα από τα πλέον σημαντικότερα προβλήματα είναι αυτό της ρύπανσης της ατμόσφαιρας. Με τον όρο αυτό εννοούμε την προσθήκη κάποιας ουσίας στην ατμόσφαιρα που δύναται να προκαλέσει προβλήματα υγείας ή ακόμη και θάνατο σε διάφορους οργανισμούς και εν γένει, διατάραξη της οικολογικής ισορροπίας[1.1]. Εξελίσσεται ραγδαία στην εποχή μας εξαιτίας των διαφόρων ανθρώπινων δραστηριοτήτων και γενικότερα της βιομηχανικής ανάπτυξης, της χρήσης μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, κυρίως ορυκτών καυσίμων για την κάλυψη των αναγκών μας όπως θέρμανση, μεταφορά, ηλεκτρική ενέργεια κτλ[1.1, 1.2]. Αυτά με τη σειρά τους συμβάλλουν στην παραγωγή των λεγόμενων αερίων του θερμοκηπίου αλλά και άλλων τοξικών ουσιών που με τη σειρά τους επηρεάζουν αρνητικά το "ισοζύγιο" της ατμόσφαιρας και τους μηχανισμούς αυτοκάθαρσής της. Επίσης εντείνουν το ήδη υπάρχον φαινόμενο το θερμοκηπίου που οδηγεί στην γενικότερη κλιματική αλλαγή, αυτό το οποίο θα περιγραφεί αναλυτικά παρακάτω.

1.2 Φαινόμενο του θερμοκηπίου

Στην ατμόσφαιρα που μας περιβάλλει υπάρχουν κάποια αέρια που έχουν την πολύ σημαντική ιδιότητα να συλλέγουν τη θερμότητα της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας δημιουργώντας ευνοϊκές συνθήκες για τους περισσότερους οργανισμούς. Την ιδιότητα αυτήν και κατ' επέκταση το αποτέλεσμα της το ονομάζουμε φαινόμενο του θερμοκηπίου και ως εκ τούτου η μέση θερμοκρασία του πλανήτη μας είναι 15°C, διαφορετικά θα ήταν στους -18 °C, δηλαδή αφιλόξενη για τα περισσότερα είδη χλωρίδας και πανίδας[1.2, 1.3]. Επίσης ένα μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας που εισέρχεται πέραν αυτού που απορροφάται, ανακλάται προς το διάστημα όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 1.1 Μηχανισμός φαινομένου του θερμοκηπίου (Πηγή: <https://www.quora.com>)

Για την ακρίβεια, μόνο το 51% της ηλιακής ακτινοβολίας απορροφάται από την επιφάνεια της Γης και χρησιμοποιείται για την θέρμανση της επιφάνειας και της χαμηλότερης ατμόσφαιρας, για την τήξη των πάγων ή του χιονιού, την εξάτμιση των υδάτων και την πρόκληση της φωτοσυνθέσεως στα φυτά. Από το υπόλοιπο 49%, το 4% ανακλάται από την επιφάνεια και επιστρέφει προς το διάστημα, το 26 % ανακλάται πίσω από τα νέφη και τα σωματίδια της ατμόσφαιρας και το 19% απορροφάται από τα ατμοσφαιρικά αέρια, σωματίδια και νέφη[1.3].

1.2.1 Αέρια του θερμοκηπίου

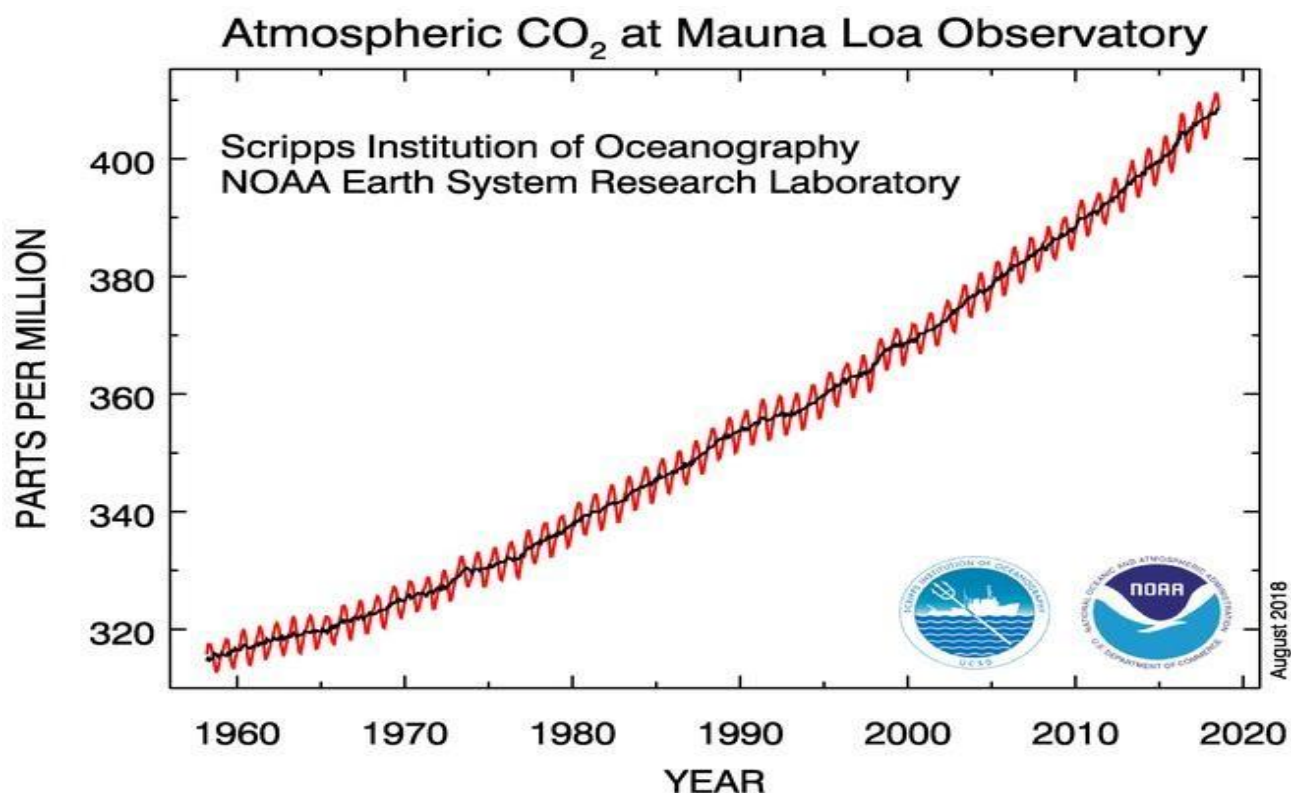
Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, στην ατμόσφαιρα υπάρχουν κάποια αέρια τα οποία έχουν την ιδιότητα να απορροφούν την υπέρυθη ηλιακή ακτινοβολία παράγοντας θερμότητα. Αυτά είναι το μεθάνιο CH₄, το διοξείδιο του άνθρακα CO₂, το υποξείδιο του αζώτου N₂O, το όζον O₃ καθώς και οι υδρατμοί H₂O. Πολλά από αυτά τα αέρια προϋπάρχουν στην ατμόσφαιρα σαν αποτέλεσμα φυσικών παραγόντων, ενώ όμως κάποια άλλα αέρια που επίσης ενισχύουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου σε κάποιο βαθμό, προκύπτουν λόγω των ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Τέτοια αέρια είναι οι χλωροφθοράνθρακες CFC's, το εξαφθοριούχο θείο SF₆, οι υπερφθοράνθρακες PFC's και οι υδροφθοράνθρακες HFC's. Η συγκέντρωση αυτών αυξάνεται όλο και περισσότερο διαταράσσοντας έτσι τη θερμική ισορροπία του πλανήτη διότι αναγκαστικά απορροφάται περισσότερη θερμότητα αλλά ταυτόχρονα έχουμε μειωμένα ποσοστά ανακλώμενης ακτινοβολίας προς το διάστημα. Γι' αυτό το λόγο έχουν δημιουργηθεί πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα όπως το λιώσιμο των πάγων που οδηγεί στην αύξηση της στάθμης της θάλασσας, ακραία καιρικά φαινόμενα, όξινη βροχή και φωτοχημικό νέφος. Όσον αφορά την όξινη βροχή και το φωτοχημικό νέφος προέρχονται κατά κύριο λόγο από βιομηχανικές καύσεις, θερμοηλεκτρικούς σταθμούς, διυλιστήρια και πετροχημικές εγκαταστάσεις, βιομηχανίες μεταλλευτικές, χάρτου, τσιμέντου κ.α, τα μέσα μεταφοράς και τις πυρκαγιές. Παρακάτω ακολουθεί πίνακας που μας δείχνει σε πόσο μεγάλο βαθμό συμβάλλουν κάποια αέρια στο φαινόμενο του θερμοκηπίου αλλά και κατ' επέκταση στην ενίσχυσή του συγκριτικά με το διοξείδιο του άνθρακα. Όσο μεγαλύτερο είναι το GWP (Global Warming Potential) τόσο μεγαλύτερη συγκέντρωση χρειάζεται απ' το συγκεκριμένο αέριο για να έχει τις ίδιες συνέπειες στην ατμόσφαιρα με το CO₂.

Ονομασία αερίου	Σύμβολο	GWP
Διοξείδιο του άνθρακα	CO ₂	1
Μεθάνιο	CH ₄	25
Υποξείδιο του αζώτου	N ₂ O	298
Υδροφθοράνθρακες	HFC's	124-14800
Χλωροφθοράνθρακες	PFC's	7390-12200
Εξαφθοριούχο θείο	SF ₆	22800
Τριφθοριούχο άζωτο	NF ₃	17200

Πίνακας 1.1: Δυναμικό υπερθέρμανσης αερίων (Πηγή: <https://www.relyenvironmental.com>)

1.3 Το διοξείδιο του άνθρακα

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα αέριο που υπάρχει στη φύση και παίζει πολύ καθοριστικό ρόλο στον εγκλωβισμό θερμότητας στα στρώματα της ατμόσφαιρας και εν γένει στην ύπαρξη του φαινομένου του θερμοκηπίου. Το μόριο του CO₂ αποτελείται από ένα άτομο άνθρακα και δύο άτομα οξυγόνου και παράγεται σε μεγάλο βαθμό απ' τα ηφαίστεια, τις θερμές πηγές, τη διάβρωση ανθρακικών πετρωμάτων, τις καύσεις ορυκτών καυσίμων (πετρελαίου, βενζίνης, φυσικού αερίου, κάρβουνου) αλλά και του ξύλου, πλαστικού κλπ [1.6]. Επίσης λόγω του ότι συμμετέχει στον κύκλο του άνθρακα παράγεται και από την αποσύνθεση των οργανικών στοιχείων του εδάφους αλλά και μέσω της αναπνοής των φυτών(κυρίως το βράδυ που ελευθερώνουν CO₂ στην ατμόσφαιρα) και όλων των άλλων οργανισμών. Γίνεται αντιληπτό λοιπόν ότι το διοξείδιο του άνθρακα είναι προϊόν πολλών φυσικών διεργασιών αλλά και η συμβολή των ανθρώπινων δραστηριοτήτων στην περαιτέρω αύξησή του είναι κάθε άλλο παρά αμελητέα. Γενικά η ύπαρξη του συγκεκριμένου αερίου είναι άκρως απαραίτητη διότι αν βρισκόταν σε έλλειμμα, η μέση θερμοκρασία του πλανήτη θα ήταν κατά πολύ χαμηλότερη και δε θα μπορούσαν να επιβιώσουν οι περισσότεροι οργανισμοί όπως και τα φυτά, που μέσω της φωτοσύνθεσης δεσμεύουν το CO₂ και απελευθερώνουν οξυγόνο στην ατμόσφαιρα που επίσης είναι απαραίτητο για τη ζωή. Το πραγματικό πρόβλημα όμως στις μέρες μας είναι ότι έχουμε κατά κάποιο τρόπο περίσσεια διοξειδίου του άνθρακα στο περιβάλλον μιας και η αύξησή του είναι δραματική τα τελευταία χρόνια οπότε οι αρνητικές του συνέπειες υπερβαίνουν τις θετικές, γι' αυτό είναι επιτακτική ανάγκη να βρεθούν τρόποι ελαχιστοποίησης ή και αξιοποίησής του.

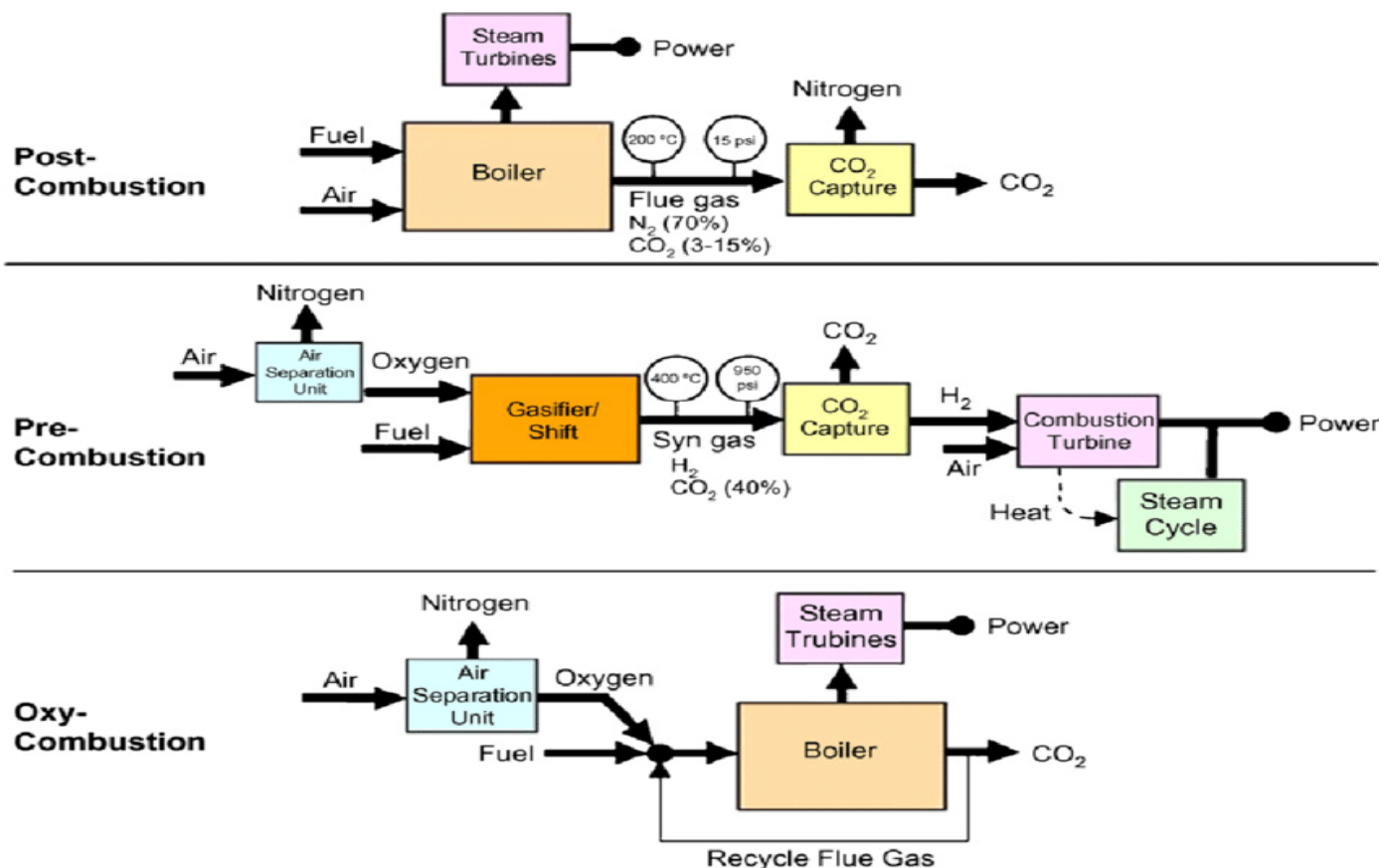


Σχήμα 1.1 Συγκέντρωση CO₂ στην ατμόσφαιρα συναρτήσει του χρόνου(Πηγή: <https://www.esrl.noaa.gov>)

1.4 Τεχνολογίες απομάκρυνσης του CO₂

Λόγω του ότι πλέον έχουν αναγνωριστεί απ' τους επιστήμονες τα προβλήματα που απορρέουν απ' την απότομη αύξηση του CO₂, έχουν επινοηθεί κάποιες τεχνολογίες που αποσκοπούν στον περιορισμό των εκπομπών του αλλά και στη μείωσή του αφότου παραχθεί. Χρησιμοποιούνται βέβαια και άλλοι τρόποι διαχείρισης του προβλήματος αυτού, όπως αναδάσωση και χρήση καυσίμων από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, με χαμηλή έως μηδενική περιεκτικότητα σε άνθρακα που είναι αποτελεσματικά ως έναν βαθμό, όμως αυτό δεν είναι αρκετό για να σταθεροποιηθούν τα επίπεδα CO₂ στην ατμόσφαιρα. Οι πιο ρυπογόνες πηγές όπως είχε αναφερθεί και πιο πάνω είναι οι βιομηχανίες (όλων των ειδών), οπότε εκεί εφαρμόζονται περισσότερο οι τεχνολογίες που υπάρχουν και κατατάσσονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες [1.8,1.9]:

- I) Διαχωρισμός CO₂ από το καυσαέριο (Post – Combustion), που εδώ πραγματοποιείται διαχωρισμός του διοξειδίου του άνθρακα απ' τα υπόλοιπα συστατικά του καυσαερίου.
- II) Δέσμευση του άνθρακα πριν απ' την καύση (Pre – Combustion) και στην προκειμένη περίπτωση το τελικό προϊόν (καύσιμο) που προκύπτει απ' τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα, είναι απαλλαγμένο από άνθρακα.
- III) Καύση σε αυξημένα επίπεδα συγκέντρωσης οξυγόνου και ανακυκλοφορία μέρους των καυσαερίων (Oxyfuel – Combustion).



Εικόνα 1.2 Διαγράμματα ροής των τριών προσεγγίσεων δέσμευσης CO₂ (Πηγή: <http://dione.lib.unipi.gr>)

Οι τεχνολογίες που βρίσκονται σε δοκιμαστικό στάδιο και που προορίζονται για μεγάλης κλίμακας θερμοηλεκτρικές μονάδες είναι:

- i) Η χημική απορρόφηση του CO_2
- ii) Η καύση με καθαρό O_2
- iii) Η αεριοποίηση του άνθρακα
- iv) Η αναμόρφωση του μεθανίου σε H_2 και CO_2

Όμως υπάρχουν και αυτές που βρίσκονται σε ερευνητικό και υπό εξέλιξη στάδιο και παρουσιάζουν έντονο ενδιαφέρον και είναι:

- i) Η καύση με οξείδια μετάλλων
- ii) Η χρήση μεμβρανών
- iii) Ο διαχωρισμός του CO_2 απ' τα καυσαέρια ή το αέριο καύσιμο
- iv) Ο διαχωρισμός του H_2 απ' το αέριο καύσιμο
- v) Τα κελιά καυσίμου
- vi) Η φυσική προσρόφηση

1.4.1 Διαχωρισμός CO_2 από το καυσαέριο (Post – Combustion)

Οι ακόλουθες βασικές διεργασίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση του CO_2 από το καυσαέριο σε μεγάλη κλίμακα:

- Απορρόφηση (διαχωρισμός του CO_2 με υγρό διάλυμα σε στήλη απορρόφησης)
- Προσρόφηση (διαχωρισμός του CO_2 με προσρόφηση αυτού σε κάποιο στερεό)
- Μемβράνες (διαχωρισμός του CO_2 βάση της αρχής της διαφορετικής διαπερατότητας των αερίων διαμέσου μεμβρανών)
- Κρυογενικές τεχνολογίες (Ψύξη ή συμπύκνωση του CO_2)

Από τις τεχνολογίες που αναφέρθηκαν παραπάνω, η απορρόφηση είναι μια ώριμη εμπορικά διαθέσιμη τεχνολογία, ενώ οι υπόλοιπες διεργασίες δεν είναι ανεπτυγμένες αρκετά ώστε να αποτελέσουν ελκυστικές εναλλακτικές λύσεις. Ανάλογα με το αν λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση κατά την απορρόφηση, οι μέθοδοι αυτές κατηγοριοποιούνται σε τεχνολογίες χημικής και φυσικής απορρόφησης. Η χημική απορρόφηση είναι κατάλληλη για παροχές καυσαερίων που συχνά υπερβαίνουν τα $150 \text{ m}^3/\text{s}$, αλλά ταυτόχρονα έχουν χαμηλή μερική πίεση CO_2 ($<7 \text{ bar}$), ενώ η φυσική απορρόφηση ενδείκνυται για υψηλή μερική πίεση CO_2 στο καυσαέριο ($>7 \text{ bar}$). Στην περίπτωση εφαρμογής σε υπάρχοντα θερμοηλεκτρικό σταθμό με καύσιμο λιγνίτη, η χημική απορρόφηση είναι η προτιμώμενη λύση.

Οι πιο γνωστοί χημικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι οι αλκανοαμίνες όπως Μονο-εθανολαμίνη (MEA), Δι-γλυκολαμίνη (DGA), Δι-εθανολαμίνη (DEA), Δι-ισοπροπυλαμίνη (DIPA), Τρι-

εθανολαμίνη (TEA), Μεθυλδιεθανολαμίνη (MDEA). Άλλος χημικός διαλύτης είναι η αμμωνία. Είναι γενικά αποδεκτό ότι η πιο επιτυχημένη τεχνική δέσμευσης CO₂ από τα καυσαέρια σε θερμοηλεκτρικούς σταθμούς είναι η μέθοδος έκπλυσης με χημική απορρόφηση με Μονοεθανολαμίνη [1.8,1.9]. Η μέθοδος αυτή είναι δυνατό να δεσμεύσει ακόμα και 98% του διοξειδίου του άνθρακα από το καυσαέριο και να δώσει καθαρότητα τελικού προϊόντος πάνω από 99%. Τα περισσότερα συστήματα χρησιμοποιούν διάλυμα MEA σε νερό με περιεκτικότητα μόλις 15- 25% κ.β. για λόγους αποφυγής δημιουργίας συνθηκών διάβρωσης. Κατά τη λειτουργία του συστήματος απορρόφησης CO₂, το καυσαέριο που εισέρχεται στη στήλη απορρόφησης, πρέπει να μην περιέχει SO₂, O₂, υδρογονάνθρακες ή σωματίδια. Το CO₂ απορροφάται από το υγρό διάλυμα μέσα στη στήλη απορρόφησης που λειτουργεί σε θερμοκρασία 40-60°C. Το καυσαέριο και το υγρό διάλυμα έρχονται σε επαφή κατ' αντιστροφή. Το καυσαέριο, πριν την είσοδό του στη στήλη, συμπιέζεται στα 1,3 bar και εισέρχεται από το κάτω μέρος. Το διάλυμα εισέρχεται στο άνω μέρος της στήλης απορρόφησης και κατευθύνεται προς τα κάτω.

1.4.2 Δέσμευση του άνθρακα πριν από την καύση(Pre – Combustion)

Σύμφωνα με αυτή την τεχνολογία, ο άνθρακας απομακρύνεται από το καύσιμο πριν αυτό οδηγηθεί για καύση. Στην τυπική διαδικασία του συνδυασμένου κύκλου με αεριοποίηση (IGCC), το στερεό καύσιμο κονιοποιείται και διαλύεται σε νερό. Στη συνέχεια το διάλυμα θερμαίνεται με οξυγόνο ή αέρα περίπου στους 1300 K και παράγεται ένα αέριο μίγμα που αποτελείται κυρίως από υδρογονάνθρακες και μονοξείδιο του άνθρακα. Ακολουθεί αντίδραση μετατροπής του CO σε CO₂ και νερό η οποία είναι εξώθερμη. Το αέριο καύσιμο που τελικά παράγεται περιέχει H₂ και CO₂. Λόγω της υψηλής μερικής πίεσης του CO₂ στο αέριο μίγμα, η μέθοδος της φυσικής απορρόφησης αποτελεί μια πιθανή λύση για το διαχωρισμό του CO₂ από το H₂ στο αέριο καύσιμο. Μεμβράνες διαχωρισμού του H₂ μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν. Μια άλλη μέθοδος για την απομάκρυνση του άνθρακα από το καύσιμο, που βασίζεται στην ίδια κύρια μεθοδολογία που προαναφέρθηκε, είναι η ταυτόχρονη πραγματοποίηση των τριών αντιδράσεων, και συγκεκριμένα της αεριοποίησης, της μετατροπής του CO και της απομάκρυνσης του CO₂. Οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται υπό τις ίδιες συνθήκες στον ίδιο αντιδραστήρα. Κατά τη συνήθη διαδικασία, η αεριοποίηση λαμβάνει χώρα στους 1273 K, ενώ η αντίδραση μετατροπής του CO σε CO₂ στους 673 K. Η δέσμευση CO₂ με CaO είναι ενδεικνυόμενη μέθοδος και πραγματοποιείται στους 1100 K[1.9]. Δύο κλίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν, η μία για την αεριοποίηση του καυσίμου, τη μετατροπή του CO και τη δέσμευση του CO₂ και η άλλη για την αναγέννηση του παραγόμενου CaCO₃ προς CaO. Το πλούσιο σε H₂ παραγόμενο καύσιμο εξέρχεται από τον πρώτο αντιδραστήρα ενώ το CO₂ από τον δεύτερο. Σε αυτή τη διεργασία αναμένεται μείωση της κατανάλωσης ισχύος της τάξης του 20-25%, σε σχέση με τη συνήθη διαδικασία παραγωγής καυσίμου χωρίς άνθρακα. Οι τεχνικές που αναφέρθηκαν εφαρμόζονται και για το φυσικό αέριο, μόνο που λαμβάνει χώρα η αντίδραση διάσπασης του μεθανίου H₂ και CO παρουσία H₂O αντί για την αντίδραση αεριοποίησης.

1.4.3 Καύση σε αυξημένα επίπεδα συγκέντρωσης οξυγόνου(Oxyfuel – Combustion)

Η τεχνολογία αυτή βασίζεται στο γεγονός ότι όταν η καύση του λιγνίτη, των υδρογονανθράκων ή του συνθετικού αερίου πραγματοποιείται με καθαρό οξυγόνο, το παραγόμενο καυσαέριο περιέχει κυρίως

διοξειδίο του άνθρακα και νερό. Με ψύξη των καυσαερίων, το H₂O που περιέχεται στο καυσαέριο συμπυκνώνεται και παράγεται σχεδόν καθαρό αέριο CO₂. Στη συνέχεια, αυτό συμπιέζεται και μεταφέρεται στην τοποθεσία αποθήκευσης. Η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοστεί σε ατμοηλεκτρικούς σταθμούς, αεριοστρόβιλους και σταθμούς συνδυασμένου κύκλου με καύσιμο φυσικό αέριο ή ακόμα και σε συστήματα συνδυασμένου κύκλου με αεριοποίηση [1.9]. Επίσης, μπορεί να εφαρμοστεί για οποιοδήποτε ορυκτό καύσιμο (λιγνίτη, πετρέλαιο ή φυσικό αέριο).

Βιβλιογραφία

Κεφάλαιο 1

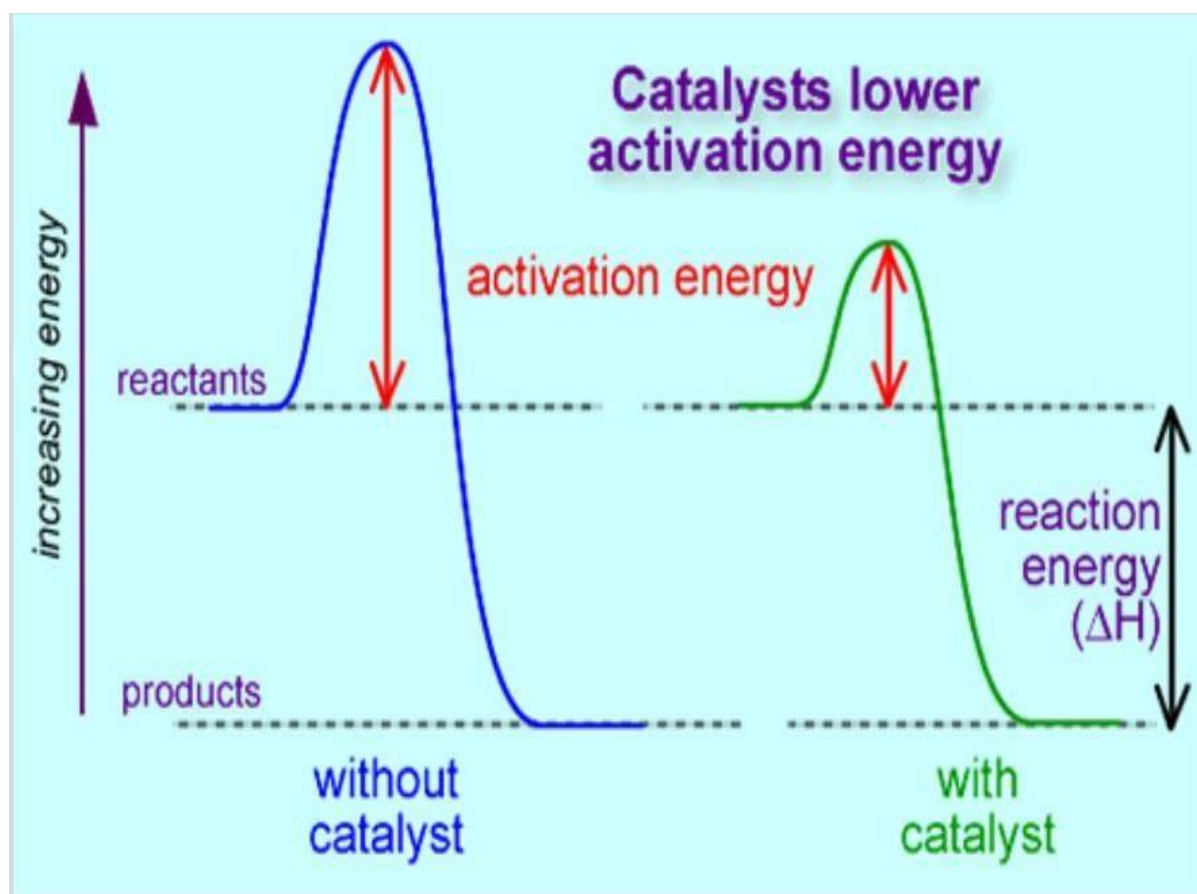
- 1.1 Ιωάννης Γεντεκάκης, Ατμοσφαιρική Ρύπανση Επιπτώσεις Έλεγχος και Εναλλακτικές Τεχνολογίες 2^η έκδοση κλειδάριθμος(2010)
- 1.2 Μιχάλης Λαζαρίδης, Ατμοσφαιρική ρύπανση με στοιχεία μετεωρολογίας, Εκδόσεις Τζιόλα, 2^η έκδοση
- 1.3 <https://www.quora.com>
- 1.4 <http://users.sch.gr/xtsamis/OkosmosMas/FainThermoKip.htm>
- 1.5 <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/full.html>
- 1.6 https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%94%CE%B9%CE%BF%CE%BE%CE%B5%CE%AF%CE%B4%CE%B9%CE%BF_%CF%84%CE%BF%CF%85_%CE%AC%CE%BD%CE%B8%CF%81%CE%B1%CE%BA%CE%B1
- 1.7 <https://www.relyenvironmental.com>
- 1.8 E. Kakaras, A. Doukelis, D. Giannakopoulos, A. Koumanakos, Emission reduction Technologies for the fossil fuel fueled electricity generation sector
- 1.9 Νικόλαος Κορδάρης, ΕΜΠ Αθήνα 2012, Τεχνολογίες δέσμευσης και αποθήκευσης CO₂ και δυνατότητες συμβολής στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου: Η περίπτωση της Ελλάδας

Κεφάλαιο 2

Καταλυτική μεθανοποίηση του CO₂

2.1 Εισαγωγή στην κατάλυση

Κατάλυση ονομάζουμε το φαινόμενο κατά το οποίο κάποιες ουσίες που λέγονται καταλύτες έχουν την ιδιότητα να επιταχύνουν μια αντίδραση χωρίς όμως να αλλάζουν σε ποσότητα ή να μεταβάλλουν το σημείο της χημικής ισορροπίας που προβλέπεται από τη χημική θερμοδυναμική[2.1]. Η πραγματοποίηση όμως μιας αντίδρασης επιτυγχάνεται με δαπάνη κάποιου ποσού ενέργειας που χρειάζεται σε πρώτη φάση για να σπάσουν οι δεσμοί των αντιδρώντων και να δημιουργηθούν νέοι στα προϊόντα. Αυτή η ενέργεια ονομάζεται *ενέργεια ενεργοποίησης* (E_a) και αυτό που κάνουν οι καταλύτες είναι να τη μειώνουν αυξάνοντας έτσι σημαντικά την ταχύτητα μιας αντίδρασης.



Σχήμα 2.1 Ενέργεια ενεργοποίησης με και χωρίς την προσθήκη καταλύτη (Πηγή: <https://eclass.uowm.gr>)

Οι καταλύτες μπορεί να είναι απλά ιόντα, σύμπλοκα ιόντα, μεγάλα μόρια (πχ ένζυμα) ή ακόμη και ανόργανα στερεά (μέταλλα, οξείδια, σουλφίδια κ.α) με πολύ ειδική σύσταση και δομή [2.1,2.2]. Αποτελούνται συνήθως από τρία μέρη και αυτά είναι:

Η ενεργός φάση ή καταλυτικά ενεργός ύλη

Δημιουργεί τα ενεργά κέντρα για χημειορόφηση και επιφανειακή αντίδραση και συνήθως είναι κάποιο μέταλλο, π.χ. Pt, Ru, Rh, Cu, Ni ή ημιαγωγός.

Ο φορέας

Παρέχει μεγάλο εμβαδό επιφάνειας για τη διασπορά της καταλυτικά ενεργού ύλης (συνήθως είναι κάποιο οξείδιο μετάλλου (π.χ. Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2) ή ενεργός άνθρακας ή κάποιος ζεόλιθος).

Οι προωθητές

Χρησιμοποιούνται σε πάρα πολύ μικρές συγκεντρώσεις (ppm) είτε για να βοηθήσουν στη διατήρηση της φυσικής υπόστασης του καταλύτη ή για να αυξήσουν το ρυθμό της αντίδρασης ή την εκλεκτικότητα του καταλύτη στη διεργασία αυτή (χαρακτηριστικοί προωθητές είναι τα αλκάλια (Na, K, Li, Cs, Rb) και οι αλκαλικές γαίες (Ca, Sr, Ba, Mg).

Η καταλληλότητα ενός καταλύτη για κάποια διεργασία εξαρτάται από κάποιες ιδιότητες, οι οποίες περιγράφονται παρακάτω[2.1]:

Ενεργότητα: Έχει να κάνει με το ρυθμό επιτάχυνσης που προκαλεί η παρουσία του καταλύτη σε μια χημική αντίδραση.

Εκλεκτικότητα: Αποτελεί το μέτρο της επιτάχυνσης της αντίδρασης που παράγει τα επιθυμητά προϊόντα έναντι αυτών που παράγουν ανεπιθύμητα προϊόντα.

Σταθερότητα: Αφορά το κατά πόσο εύκολα ένας καταλύτης απενεργοποιείται συναρτήσει του χρόνου.

2.1.2 Είδη καταλυτικών αντιδράσεων

Η κατάλυση μπορεί να είναι είτε ομογενής, δηλαδή οι καταλύτες και οι ουσίες που αντιδρούν να βρίσκονται στην ίδια φάση μέσα στο διάλυμα, είτε ετερογενής στην περίπτωση που ο καταλύτης είναι

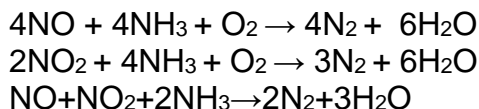
σε στερεά μορφή ενώ οι αντιδρώσες ουσίες σε ρευστή μορφή (υγρή ή αέρια). Επίσης οι καταλυτικές αντιδράσεις κατηγοριοποιούνται και ως προς τον τρόπο με τον οποίο ενεργοποιείται ο καταλύτης και αρχίζει να παρεμβαίνει στην αντίδραση επιταχύνοντάς την. Οι καταλύτες λοιπόν ενεργοποιούνται είτε μέσω της θερμότητας που τους παρέχουμε, και το φαινόμενο ονομάζεται θερμική κατάλυση, είτε με απορρόφηση φωτονίων κατάλληλης ενέργειας, και το φαινόμενο ονομάζεται φωτοκατάλυση [2.1].

2.1.3 Περιβαλλοντικές Εφαρμογές Κατάλυσης

Η κατάλυση εφαρμόζεται ποικιλοτρόπως με απώτερο σκοπό την αντιμετώπιση των σύγχρονων περιβαλλοντικών προβλημάτων όπως η ατμοσφαιρική ρύπανση, στην επεξεργασία και τον έλεγχο των ρυπογόνων ουσιών που περιέχονται σε υγρά βιομηχανικά απόβλητα, στη βελτίωση της ποιότητας παραδοσιακών καυσίμων όπως και στην παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων. Η χρήση ρυπογόνων ή έστω εν δυνάμει ρυπογόνων πρώτων υλών, έχει αποδειχτεί επιβλαβής όχι μόνο για το φυσικό περιβάλλον, αλλά και για τον άνθρωπο μιας και οι αέριες εκπομπές και τα υγρά απόβλητα που παράγονται από εργοστάσια και βιοτεχνίες απειλούν και την ανθρώπινη υγεία. Για το λόγο αυτό έχουν μελετηθεί διάφορες καταλυτικές αντιδράσεις με στόχο τον έλεγχο και την εξάλειψη κάποιων ατμοσφαιρικών ρύπων που αναφέρονται παρακάτω:

i) Έλεγχος των NO_x (NO+NO₂)

Η πιο ευρέως διαδεδομένη καταλυτική διεργασία αντιρρύπανσης στη βιομηχανία είναι η αναγωγή των οξειδίων του αζώτου με τη χρήση αμμωνίας, προς άζωτο και νερό. Η διεργασία αυτή καλείται εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (selective catalytic reduction-SCR)[2.3], λόγω της εκλεκτικότητας των καταλυτών που χρησιμοποιούνται να ανάγουν μόνο τα οξείδια αζώτου. Οι κύριες χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι ακόλουθες:



ii) Έλεγχος του CO

Το μονοξείδιο του άνθρακα αποτελεί κι αυτό έναν σημαντικό ατμοσφαιρικό ρύπο ο οποίος πολύ συχνά είναι προϊόν ατελών καύσεων διαφόρων υδρογονανθράκων. Παρόλα αυτά είναι πολύ βασικό συστατικό για την σύνθεση πολλών χρήσιμων οργανικών ενώσεων όπως π.χ. της μεθανόλης. Η μεθανόλη παρασκευάζεται κατά κύριο λόγο από την υδρογόνωση του αερίου σύνθεσης ($\text{CO} + \text{H}_2$), το οποίο βρίσκεται σε υψηλή πίεση πάνω σε καταλύτες χαλκού, οξειδίου του χρωμίου, οξειδίου του ψευδαργύρου κ.λ.π. Αν χρησιμοποιηθούν σαν καταλύτες ρόδιο ή ρουθίνιο, οι οποίοι στη συνέχεια θερμανθούν παρουσία του συμπιεσμένου αερίου σύνθεσης, τότε σχηματίζεται η 1,2 αιθανοδιόλη (αιθυλική γλυκόλη)[2.3] από την εκλεκτική σύζευξη-υδρογόνωση του μονοξειδίου του άνθρακα. Μέχρι τώρα το μονοξείδιο του άνθρακα παρουσιάστηκε μόνο σαν ένας ρύπος πολύ επικίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία, αλλά και για τη ζωή στο πλανήτη γενικότερα. Σε αντίθεση με όλα τα παραπάνω, το μονοξείδιο του άνθρακα μπορεί να φανεί ιδιαίτερα χρήσιμο στη βιομηχανία για τη σύνθεση χρήσιμων χημικών προϊόντων.

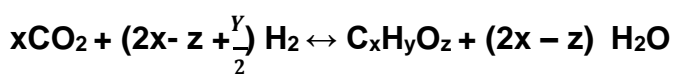
iii) Έλεγχος των VOCs

Η καταλυτική οξείδωση είναι μια από τις πιο σημαντικές και υποσχόμενες διαδικασίες για την εξάλειψη των VOC και βασίζεται στη χρήση καταλύτη ικανό να μετατρέπει τους ρύπους σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και νερό. Η τυπική θερμοκρασία χειρισμού του οξειδωτικού είναι 300-500°C στην είσοδο της καταλυτικής κλίνης[2.4]. Η θερμοκρασία ενεργοποίησης εξαρτάται από τον τύπο του καταλύτη και τους συγκεκριμένους τύπους των VOC που περιέχονται στα καυσαέρια. Ο σχεδιασμός του οξειδωτικού πρέπει να είναι τέτοιος, ώστε να εξασφαλίζει τις συνθήκες θερμοκρασίας και ροής στην είσοδο της καταλυτικής κλίνης. Τα μειονεκτήματα που παρουσιάζονται σε αυτή την τεχνική είναι η μικρή διάρκεια ζωής του καταλύτη, συνεπώς το κόστος αντικατάστασης του αντισταθμίζει το μειωμένο λειτουργικό κόστος[2.4].

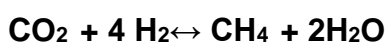
2.2 Μεθανοποίηση του CO₂

Οι ανεξέλεγκτες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα έχουν οδηγήσει τους επιστήμονες στην συνεχή αναζήτηση νέων μεθόδων οι οποίες θα είναι φιλικές προς το περιβάλλον. Η μεθανοποίηση του CO₂ έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον λόγω του ότι είναι μια καταλυτική διεργασία στην οποία με τη βοήθεια ενός καταλύτη, το υδρογόνο το οποίο θα πρέπει να έχει παραχθεί από ανανεώσιμες πηγές (πχ μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού, βιομάζα κλπ) αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα και παράγεται μεθάνιο, ένα αέριο αξιοποιήσιμο ενεργειακά μιας και 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.

Η γενική μορφή της αντίδρασης σύνθεσης υδρογονανθράκων είναι :



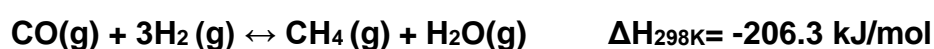
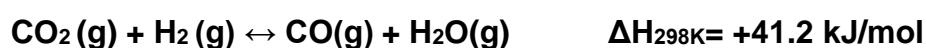
Όσον αφορά την αντίδραση της υδρογόνωσης του CO₂ προς παραγωγή CH₄ τα x, y και z παίρνουν τις τιμές 1, 4 και 0 αντίστοιχα με τελική μορφή:



Η αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ είναι μια ισχυρά εξώθερμη αντίδραση ΔH_{298K} = - 165.1 kJ/mol, η οποία υπόκειται σε θερμοδυναμικούς περιορισμούς.

2.2.1 Μηχανισμός αντίδρασης

Όσον αφορά το μηχανισμό της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO₂ έχουν προταθεί δύο μηχανιστικά μονοπάτια. Το πρώτο περιλαμβάνει διάσπαση του CO₂ στην καταλυτική επιφάνεια σε ροφημένα είδη CO και οξυγόνου, τα οποία εν συνεχεία υδρογονώνονται παράγοντας μεθάνιο και νερό. Σύμφωνα με το δεύτερο μηχανιστικό μονοπάτι, η αντίδραση λαμβάνει χώρα με ενδιάμεσο σχηματισμό CO μέσω της αντίστροφης αντίδρασης WGS, η οποία ακολουθείται από υδρογόνωση του CO σε CH₄. 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 μπορεί να χωριστεί σε δύο κύριες κατηγορίες:



2.3 Καταλύτες ευγενών μετάλλων

Όταν μιλάμε για ευγενή μέταλλα εννοούμε τα μέταλλα τα οποία δεν μπορούν να υποστούν εύκολα διάβρωση και οξείδωση στον υγρό αέρα, αντίθετα με τα περισσότερα βασικά μέταλλα. Θεωρούνται σπάνια και πολύτιμα και κάποια από αυτά χρησιμοποιούνται και για την παρασκευή καταλυτών. Οι ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει υποστηριγμένους καταλύτες ευγενών μετάλλων όπως παλλάδιο (Pd), ρουθίνιο (Ru), ρόδιο (Rh) κ.α. για την αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂[2.17]. Τα βασικότερα αποτελέσματα περιγράφονται παρακάτω.

Καταλύτες Παλλαδίου

Σύμφωνα με μελέτες καταλύτες Pd υποστηριγμένοι σε MgO παρουσιάζουν ικανοποιητική ενεργότητα για την εν λόγω αντίδραση. Το Pd είναι ικανό να διαχωρίσει το μοριακό υδρογόνο σε άτομα υδρογόνου, τα οποία εν συνεχεία αντιδρούν με ενεργοποιημένα ανθρακικά επιφανειακά είδη που σχηματίζονται από την ενεργοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα παράγοντας μεθάνιο, η εκλεκτικότητα του οποίου φτάνει μέχρι και 95% για μετατροπή CO₂ ίση με 59% στους 450°C [2.17]. Πρόσφατα μελετήθηκε η χρήση νανοσωματιδίων-Pd ενσωματωμένων σε μεσοπορώδες SiO₂ για την αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ και τα αποτελέσματα έδειξαν υψηλότερη ενεργότητα σε σχέση με καταλύτη Pd/SiO₂ που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού.

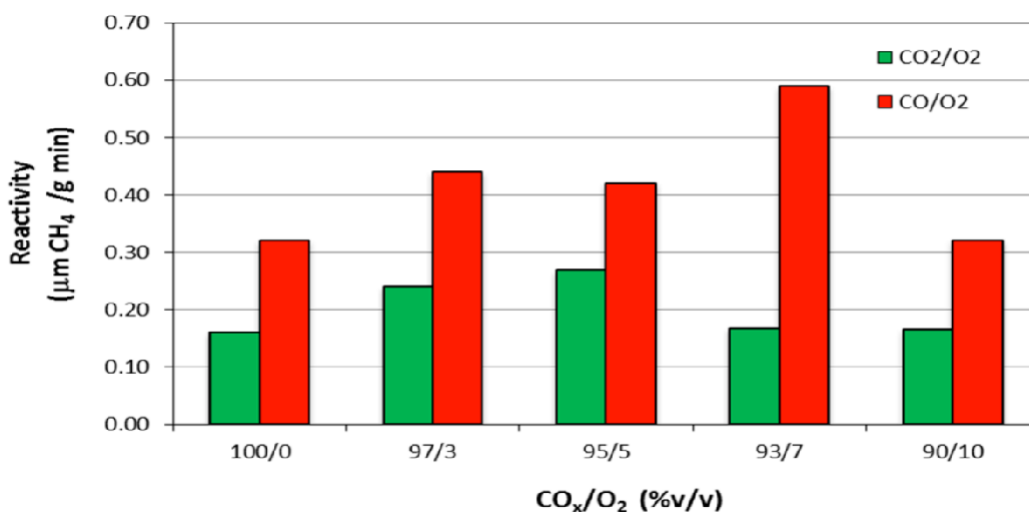
Καταλύτες Ρουθηνίου

Οι καταλύτες ρουθηνίου είναι απ' τους πιο ενεργούς καταλύτες για την αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ οδηγώντας σε υψηλές εκλεκτικότητες CH₄. Ωστόσο, τόσο η ενεργότητα όσο και η εκλεκτικότητα σε CH₄ εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη διασπορά

της μεταλλικής φάσης (μικρές διασπορές Ru οδηγούν σε βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς), τον τύπο του υποστρώματος καθώς και την παρουσία ενισχυτών που μπορούν να αλληλεπιδράσουν με το μέταλλο. Οι καταλύτες ρουθηνίου έχουν υποστηριχθεί σε πληθώρα οξειδίων μετάλλων, όπως Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , MgO , MgAl_2O_4 , C, και $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ με τους φορείς TiO_2 και Al_2O_3 να παρουσιάζουν βέλτιστα αποτελέσματα.

Καταλύτες Ροδίου

Το Rh είναι ένα από τα πλέον διερευνημένα μέταλλα για την αντίδραση μεθανοποίησης του CO_2 . Ιδιαίτερη έμφαση έχει δοθεί στην διερεύνηση του μηχανισμού που οδηγεί στο σχηματισμό μεθανίου με χρήση καταλυτών Rh/ Al_2O_3 . Τα βήματα που οδηγούν στην παραγωγή μεθανίου περιλαμβάνουν: (i) χημική ρόφηση διοξειδίου του άνθρακα, (ii) διάσπαση διοξειδίου του άνθρακα σε CO και άτομα οξυγόνου ροφημένα στην καταλυτική επιφάνεια και (iii) αντίδραση των ροφημένων ειδών με υδρογόνο. Έχει βρεθεί ότι η οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη της αντίδρασης, δεδομένου ότι το CO_2 οξειδώνει τον καταλύτη. Επιπλέον, η παραγωγή μεθανίου εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την πίεση και την παρουσία προωθητών. Σύμφωνα με μελέτες η προσθήκη Ba και K στο φορέα Al_2O_3 μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές διαφορές στην καταλυτική συμπεριφορά στο θερμοκρασιακό εύρος 300-700°C. Καταλύτες Rh/ Al_2O_3 που περιέχουν Ba οδηγούν σε μεγαλύτερη παραγωγή CH_4 σε θερμοκρασίες μικρότερες από 500°C ενώ, σε υψηλότερες θερμοκρασίες, οδηγούν στην παραγωγή σημαντικών ποσοτήτων CO. Υψηλές εκλεκτικότητες σε CO παρουσίασαν και οι καταλύτες που περιείχαν K. Η παρουσία O_2 στην τροφοδοσία έχει βρεθεί ότι έχει θετική επίδραση στη μεθανοποίηση του CO_2 και του CO. Συγκεκριμένα, οι Belusetal. [2.17] έχουν δημοσιεύσει ότι το οξυγόνο, σε μικρή αναλογία βελτιώνει την καταλυτική απόδοση του καταλύτη Rh/ Al_2O_3 . Ωστόσο αν η συγκέντρωση του O_2 είναι μεγάλη, τότε επιδρά αρνητικά στην καταλυτική συμπεριφορά. Τα αποτελέσματα αυτά φαίνονται στο Σχήμα 2.2, στο οποίο παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής μεθανίου ($\mu\text{mCH}_4/\text{g min}$), ως συνάρτηση του των λόγων CO/O_2 και CO_2/O_2 στους 125°C για καταλύτη 1%Rh/ Al_2O_3 . Πειράματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας (DRIFTS) έδειξαν ότι η θετική επίδραση του οξυγόνου οφείλεται στο σχηματισμό πιο ενεργών ειδών, όπως τα δικαρβονυλικά είδη (gem-dicarbonyl). Από την άλλη πλευρά, η αρνητική επίδραση που παρατηρείται για υψηλές συγκεντρώσεις O_2 αποδόθηκε στην αναπόφευκτη οξείδωση του καταλύτη.



Σχήμα 2.2: Ρυθμός παραγωγής μεθανίου συναρτήσει των λόγων CO/O_2 και CO_2/O_2 στην τροφοδοσία (Πηγή: <http://www.mdpi.com>)

2.4 Καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης

Τα μέταλλα μετάπτωσης και τα οξειδία αυτών είναι γνωστά για την ομογενή και την ετερογενή καταλυτική τους δράση σε ποικίλες βιομηχανικές διεργασίες. Αυτή η δράση επικεντρώνεται περισσότερο στις βιομηχανίες πετρελαίου και πολυμερών (πλαστικά, ίνες), στις οποίες τα οργανικά μόρια ισομερίζονται, δομούνται από απλά μόρια, οξειδώνονται, υδρογονώνονται, ή οδηγούνται σε πολυμερισμό. Έχουν υψηλή απόδοση και αυτό αποδίδεται στην ικανότητα τους να υφίστανται σε πολλαπλές οξειδωτικές καταστάσεις και να σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα [2.19]. Η χρήση καταλυτών μετάλλων μετάπτωσης που επιτρέπουν τον πολυμερισμό σε χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις αύξησαν κατακόρυφα την παραγωγή του πολυαιθυλενίου και πολυπροπυλενίου, τα οποία παλαιότερα κατασκευάζονταν μέσω μιας μεθόδου που απαιτούσε συνθήκες πίεσης περίπου γύρω στις 1000 ατμόσφαιρες. Ένα παράδειγμα βιομηχανικού καταλύτη που ανήκει στην κατηγορία των μετάλλων μετάπτωσης είναι αυτό του χρωμίου σε μορφή οξειδίου υποστηριγμένου σε αλούμινα για τη μετατροπή κορεσμένων υδρογονανθράκων σε χρήσιμες ολεφίνες (ακόρεστες οργανικές ενώσεις), κυρίως ν-βουτάνιο προς βουτυλένιο και βουταδιένιο [2.17]. Ακόμα ένα παράδειγμα αποτελούν οι καταλύτες που περιέχουν σίδηρο και χρησιμοποιούνται σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες με πιο αξιοσημείωτη την παραγωγή αμμωνίας από άζωτο και υδρογόνο όπως και οι καταλύτες μολυβδαινίου σε μείγματα οξειδίου του μολυβδαινίου-τριοξειδίου αργιλίου ή σε μείγματα οξειδίου του κοβαλτίου-τριοξειδίου του αργιλίου-οξειδίου του μολυβδαινίου για την παραγωγή αερίων και υγρών αποθείωσης, την απομάκρυνση του μολύβδου, του νικελίου και του βαναδίου από τα αποθέματα ζωοτροφών και την τροποποίηση κλασμάτων πετρελαίου για την αύξηση του αριθμού οκτανίων. Επιπλέον, ο χαλκός αποτελεί συστατικό καταλυτών, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την εκλεκτική υδρογόνωση ομάδων καρβονυλίων. Λίπη και έλαια μπορούν επίσης να υδρογονωθούν προς αλκοόλες χρησιμοποιώντας καταλύτες χαλκού. Το οξύδιο του αργύρου σε ανενεργή πυρίμαχη υποστήριξη καταλύει την αντίδραση οξείδωσης του αιθυλενίου σε οξύδιο του αιθυλενίου και η μεταλλική πλατίνα χρησιμοποιείται για την καταλυτική αναμόρφωση των κλασμάτων πετρελαίου για τη βελτίωση της ποιότητας της βενζίνης. Τέλος, διάφοροι τύποι καταλυτών νικελίου μπορούν να υδρογονώσουν (σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία δωματίου) μονοοξύδιο του άνθρακα, διοξύδιο του άνθρακα, θείο, αλογόνο, και ενώσεις του αρσενικού ή του μολύβδου

Οι υποστηριγμένοι καταλύτες Ni είναι αυτοί που διερευνώνται περισσότερο για τη μεθανοποίηση του CO_2 λόγω της υψηλής απόδοσης τους στην παραγωγή CH_4 και του χαμηλού κόστους τους. Έχουν διερευνηθεί διάφορα υποστρώματα καταλυτών Ni (π.χ. Al_2O_3 , ζεόλιθοι, SiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 και Ce-ZrO_2) και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η καταλυτική απόδοση εξαρτάται ισχυρά από τη φύση και τις ιδιότητες του υποστρώματος [2.17]. Η επίδραση της φύσης του φορέα μπορεί γενικά να συνδέεται με τροποποίηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων όπως:

- I) η μεταβολή της διασποράς της ενεργού φάσης,
- II) η διαφορά στην αναγωγιμότητα των οξειδίων που χρησιμοποιούνται ως φορείς, η οποία επηρεάζει την αλληλεπίδραση μεταξύ της ενεργούς φάσης και του φορέα.

2.5 Ενίσχυση καταλυτών

Τρόποι προώθησης (ενίσχυσης) καταλυτών

(α) Κλασσική προώθηση:

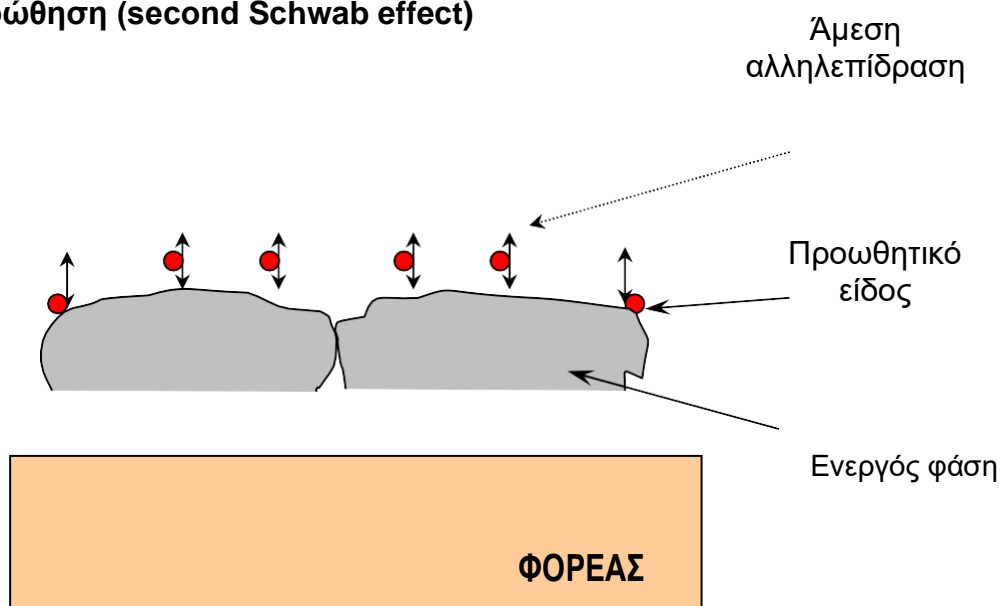
Η κλασσική προώθηση στην κατάλυση επιτυγχάνεται με δυο κυρίως τρόπους:

A) την **απευθείας ή επιφανειακή προώθηση** (second Schwab effect; Surface or direct promotion) [2.21] στην οποία έχουμε διασπορά του προωθητή στην **επιφάνεια** της ενεργούς φάσης, αλληλεπιδρώντας ηλεκτρονικά ή και στερεοχημικά απευθείας με αυτήν, επηρεάζοντας την καταλυτική συμπεριφορά των ενεργών κέντρων, και

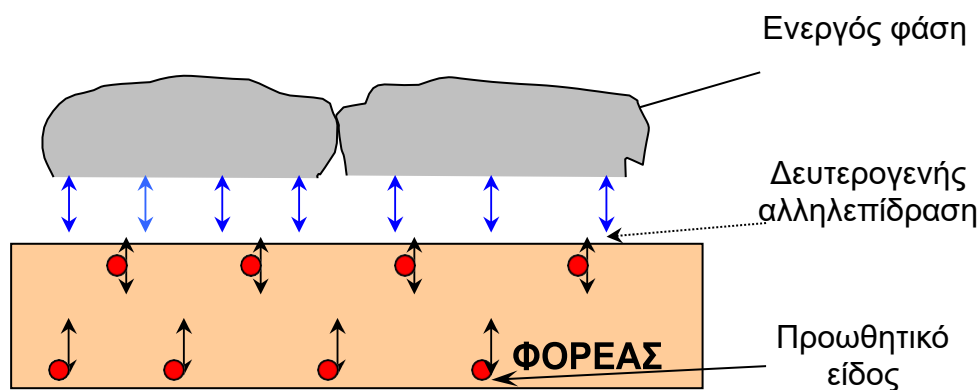
B) την **έμμεση προώθηση** (first Schwab effect; Support mediated promotion) [2.21] όπου η προωθητική ουσία αναμιγνύεται στον φορέα, τροποποιώντας την δομή και τις φυσικοχημικές του ιδιότητες, και αυτή η αλληλεπίδραση μεταβιβάζεται δευτερογενώς στην ενεργό φάση που είναι σε επαφή με τον τροποποιημένο φορέα (**φαινόμενο DIMSI: Dopant Induced Metal Support Interactions**) [2.21].

Οι δυο μέθοδοι προώθησης, άμεση και έμμεση παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα:

(α) Άμεση προώθηση (second Schwab effect)



(β) Έμμεση προώθηση (first Schwab effect)



Σχήμα 2.3: Άμεσος και έμμεσος τρόπος προώθησης των καταλυτών(Πηγή:

<https://www.pccplab.tuc.gr/>)

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[2.26].

Οι ενισχυτές χρησιμοποιούνται συνήθως σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις(ppm) είτε για να βοηθήσουν στη διατήρηση της φυσικής υπόστασης του καταλύτη είτε για να αυξήσουν τον ρυθμό 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[2.19] καθώς μπορούν να βελτιώσουν την καταλυτική συμπεριφορά. Έχει βρεθεί ότι η προσθήκη Mg μπορεί να αποτρέψει την εναπόθεση άνθρακα και να ενισχύσει τη σταθερότητα[2.20] σε καταλύτες Ni/Al₂O₃. Οι Qin et al.[2.21] 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 [2.25]. Οι Zhang et al. [2.23] 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 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. 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.[2.22] 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 6wt%. 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[2.24].

Βιβλιογραφία

Κεφάλαιο 2

- 2.1 Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Σημειώσεις eclass μεταπτυχιακού μαθήματος: Ειδικά θέματα Καταλυτικών Επιφανειών και Καταλυτικών Διεργασιών για Περιβαλλοντικές εφαρμογές
- 2.2 Γεώργιος Μαρνέλλος, Πανεπιστήμιο Μακεδονίας, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Σημειώσεις eclass Χημείας, Κεφάλαιο 13 Χημική Κινητική
- 2.3 <http://ir.lib.uth.gr/bitstream/handle/11615/13593/P0013593.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- 2.4 Κουτούση Βασιλική, Καταλυτική αντιμετώπιση πτητικών οργανικών ρύπων: παρούσα κατάσταση και προοπτικές
- 2.5 Θωμάς Αλέξανδρος Μπούρας, ΕΜΠ Αθήνα 2010, Μελέτη παραγωγής συνθετικού φυσικού αερίου από γαιάνθρακα_
http://dspace.lib.ntua.gr/dspace2/bitstream/handle/123456789/3730/bourasth_methanation.pdf?sequence=3
- 2.6 Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, 11^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Μελέτη της επίδρασης των δομικών χαρακτηριστικών του μετάλλου για την αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂
- 2.7 Νικολαράκη Έρση, Συγκριτική μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς υποστηριγμένων καταλυτών Ir και Ru κατά την υδρογόνωση του CO₂ προς παραγωγή CH₄
- 2.8 Athanasia Petala, Paraskevi Panagiotopoulou, Hydrogenation of CO₂ over supported noble metal catalysts
- 2.9 Peter Adeniyi Alaba, Ali Abbas, Wan Mohd Wan Daud, Insight into catalytic reduction of CO₂: Catalysis and reactor design
- 2.10 Patrizia Frontera, Anastasia Macario, Marco Ferraro and Pier Luigi Antonucci, Supported Catalysts for CO₂ Methanation: A Review
- 2.11 Manuel Gotz, Jonathan Lefebvre, Friedemann Mors, Amy McDaniel Koch, Frank Graf, Siegfried Bajohr, Rainer Reimert, Thomas Kolb Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review
- 2.12 Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies
- 2.13 Review on methanation – From fundamentals to current projects
- 2.14 Methanation of carbon dioxide: an overview

- 2.15 CO₂ methanation by Ru-doped ceria: the role of the oxidation state of the surface
- 2.16 Role of surface Ni and Ce species of Ni/CeO₂ catalyst in CO₂ methanation
- 2.17 Influence of the oxide support reducibility on the CO₂ methanation over Ru-based catalysts
- 2.18 Σπυροπούλου Ελένη, Φασματοσκοπική μελέτη (XPS) καταλυτικών συστημάτων περιβαλλοντικού και ενεργειακού ενδιαφέροντος - μέταλλα μετάπτωσης (Fe, Co, Ni, Cu) υποστηριγμένα σε οξείδιο του δολομίτη (CeO₂)
- 2.19 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
- 2.20 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
- 2.21 Ιωάννης Γεντεκάκης, Σημειώσεις μαθήματος: Τεχνολογίες επεξεργασίας αερίων εκπομπών <https://www.pccplab.tuc.gr/>
- 2.22 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
- 2.23 P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, Selective methanation of CO over supported Ru catalysts Appl. Catal. B 88(2009)470-478.
- 2.24 Athanasia Petala, Paraskevi Panagiotopoulou, Methanation of CO₂ over alkali-promoted Ru/TiO₂ catalysts: I. Effect of alkali additives on catalytic activity and selectivity
- 2.25 Qin H, Guo C, Wu Y, Zhang J. Effect of La₂O₃ promoter on NiO/Al₂O₃ catalysts for CO methanation. Korean J Chem Eng 2014; 31:1168–73.
- 2.26 Kristian Stangeland, Dori Kalai, Hailong Li, Zhixin Yu. CO₂ methanation: the effect of catalysts and reaction conditions. Energy Procedia 105 (2017) 2022 – 2027.

Κεφάλαιο 3: Πειραματικό μέρος

3.1 Παρασκευή φορέων και καταλυτών

Στην παρούσα εργασία, παρασκευάστηκαν καταλύτες ρουθηνίου (Ru) και νικελίου (Ni) υποστηριγμένοι σε διάφορους φορείς, οι οποίοι είτε παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο (0.5%Me-TiO₂, Me: Ce, Zr, Ca, Ba, La) ή προμηθεύτηκαν από το εμπόριο (CeO₂ Sigma Aldrich).

Καταλύτες
0.5%Ru/ 0.2% CeTiO ₂
0.5% Ru/ 0.5% Ce-TiO ₂
0.5% Ru/ 1.0% Ce-TiO ₂
0.5% Ru/ 0.2% Zr-TiO ₂
0.5% Ru/ 0.2% Ca-TiO ₂
0.5% Ru/ 0.2% Ba-TiO ₂
0.5% Ru/ 0.2% La-TiO ₂
5%Ni/ CeO ₂

Πίνακας 3.1 Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο

Παρασκευή φορέων

Η παρασκευή των ενισχυμένων με διάφορα μέταλλα (Ce, Zr, Ca, Ba, La) φορέων TiO₂ πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο χρησιμοποιώντας τη εξής διαδικασία: προζυγισμένη ποσότητα TiO₂ (Degussa P25) προστίθεται σε υδατικό διάλυμα της πρόδρομης ένωσης του μετάλλου (Ce(NO₃)₂·6H₂O, ZrO(NO₃)₂·6H₂O, CaO, Ba(NO₃)₂, La(NO₃)₂·6H₂O) υπό συνεχή ανάδευση. Ακολουθεί εξάτμιση του νερού με θέρμανση στους 70°C, ξήρανση στους 80°C για 24h, και πύρωση στους 600°C για 3h .

Παρασκευή καταλυτών

Οι υποστηριγμένοι καταλύτες Ru παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιώντας σαν πρόδρομη ένωση το άλας $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$, και τους ενισχυμένους με διάφορα μέταλλα φορείς TiO_2 που αναφέρθηκαν παραπάνω. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: προζυγισμένη ποσότητα φορέα προστίθεται σε υδατικό διάλυμα του $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ υπό συνεχή ανάδευση. Ακολουθεί εξάτμιση του νερού με θέρμανση στους 70°C , ξήρανση στους 110°C για 24h, και αναγωγή με H_2 στους 400°C για 2h. Η φόρτιση σε μέταλλο ήταν 0.5 wt.%

Οι υποστηριγμένοι καταλύτες Ni παρασκευάστηκαν ακολουθώντας την ίδια διαδικασία χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση του Νίτο άλας $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και εμπορικό φορέα CeO_2 , Η φόρτιση σε μέταλλο ήταν 5 wt.%.

Για την αναγωγή των καταλυτών χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας από quartz με εσωτερική διάμετρο 6mm. Η διαδικασία της αναγωγής περιλαμβάνει θέρμανση του δείγματος υπό ροή αζώτου (60cc/min) με ρυθμό περίπου 10°C/min μέχρι τους 400°C , παραμονή σε αυτή τη θερμοκρασία για 30 min και κατόπιν αλλαγή της τροφοδοσίας σε 100% H_2 (60cc/min). Η αναγωγή του καταλύτη διαρκεί 2h. Ακολουθεί αλλαγή της τροφοδοσίας σε άζωτο και ψύξη του δείγματος σε θερμοκρασία δωματίου.

3.2 Πειραματική διάταξη

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας αποτελείται από το σύστημα ροής, τον αντιδραστήρα σταθεράς κλίνης και το σύστημα ανάλυσης.

Το σύστημα ροής είναι εξοπλισμένο με μετρητές ροής μάζας για έλεγχο της ροής και ρύθμιση της σύστασης των εισερχόμενων αερίων (H_2 , CO_2 , He) και ένα σύστημα βαλβίδων, οι οποίες επιτρέπουν την εισαγωγή του μίγματος αερίων είτε μέσα από τον αντιδραστήρα είτε παρακάμπτοντας τον (bypass). Το μίγμα αερίων διοχετεύεται στον αντιδραστήρα μέσω ατσάλινων σωληνώσεων.

Ο αντιδραστήρας (Εικόνα 3.2) αποτελείται από ένα σωλήνα από quartz μήκους 40 cm και εξωτερικής διαμέτρου 6 mm. Στο κεντρικό τμήμα του σωλήνα βρίσκεται η καταλυτική κλίνη. Ο αντιδραστήρας είναι τοποθετημένος μέσα σε ένα ηλεκτρικό φούρνο, η θερμοκρασία του οποίου ελέγχεται χρησιμοποιώντας ένα θερμοστοιχείο τύπου K τοποθετημένο ανάμεσα στον αντιδραστήρα και τα τοιχώματα του φούρνου. Η θερμοκρασία της αντίδρασης μετριέται στο μέσο της καταλυτικής κλίνης μέσω ενός δεύτερου θερμοστοιχείου τύπου K το οποίο διατρέχει την καταλυτική κλίνη. Τέλος, ένας μετρητής πίεσης χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της πτώσης πίεσης στην καταλυτική κλίνη.

Το σύστημα ανάλυσης αποτελείται από ένα αέριο χρωματογράφο (Shimadzu) συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Ο χρωματογράφος είναι εξοπλισμένος με δύο στήλες (PorapakQ, Carboxen) για τον διαχωρισμό των αερίων (CO , CH_4 , H_2 , CO_2), και έναν ανιχνευτή (TCD) και λειτουργεί χρησιμοποιώντας σαν φέρον αέριο He . Η εισαγωγή του μίγματος αερίων στην επιθυμητή στήλη επιτυγχάνεται μέσω δύο εξάπορτων βαλβίδων. Ο υπολογισμός των συντελεστών ευαισθησίας επιτυγχάνεται με χρήση αερίων γνωστής σύστασης. Τα αέρια της αντίδρασης (He , H_2 , CO_2) παρέχονται από φιάλες υψηλής πίεσης και είναι υψηλής καθαρότητας.

3.3 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 μίγματος $50\% \text{H}_2$ - $50\% \text{He}$ (60 cc/min). Ο καταλύτης στη συνέχεια ψύχεται στους 150°C υπό ροή He και παραμένει σε αυτή τη θερμοκρασία για 15 min. Τέλος, εισάγεται στο σύστημα το μίγμα της αντίδρασης, το οποίο αποτελείται από $5\% \text{CO}_2$ και $20\% \text{H}_2$ σε He . Ο καταλύτης παραμένει σε αυτή τη θερμοκρασία για περίπου μία ώρα κατά τη διάρκεια της οποίας λαμβάνονται μετρήσεις. Οι μετατροπές των αντιδρώντων και των προϊόντων υπολογίζονται χρησιμοποιώντας το σύστημα ανάλυσης που περιγράφηκε προηγουμένως. Η μετατροπή του CO_2 υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{C_{\text{CO}_2, \text{in}} \cdot F_{\text{in}} - C_{\text{CO}_2, \text{out}} \cdot F_{\text{out}}}{C_{\text{CO}_2, \text{in}} \cdot F_{\text{in}}} \times 100$$

Παρόμοιες μετρήσεις λαμβάνονται ακολουθώντας μία σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας, μέχρι η μετατροπή του CO_2 να φτάσει τη μετατροπή της θερμοδυναμικής ισορροπίας. Σε

όλες τις περιπτώσεις, τα σημεία που λαμβάνονται είναι οι μέσοι όροι τουλάχιστον 2-3 μετρήσεων. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ατμοσφαιρική πίεση.

Τα πειράματα καταλυτικής σταθερότητας πραγματοποιήθηκαν ακολουθώντας την ίδια διαδικασία με την διαφορά ότι η θερμοκρασία παρέμενε σταθερή στους 330°C και λαμβάνονταν μετρήσεις με το χρόνο.

Όσον αφορά τα πειράματα στα οποία μελετήθηκε ο λόγος H_2/CO_2 στην τροφοδοσία, η μόνη διαφορά στην πειραματική διαδικασία ήταν η σύσταση του μίγματος τροφοδοσίας. Μελετήθηκαν οι εξής συστάσεις: 5% CO_2 , 20% H_2 , 75% He .

Οι εκλεκτικότητες ως προς CH_4 (S_{CH_4}) και CO (S_{CO}) υπολογίζονται χρησιμοποιώντας τις :

$$S_{CO} = \frac{C_{CO,out}}{C_{CO,out} + C_{CH_4,out}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

$$S_{CH_4} = \frac{C_{CH_4,out}}{C_{CH_4,out} + C_{CO,out}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

όπου $C_{CH_4,out}$ και $C_{CO,out}$ είναι οι συγκεντρώσεις του CH_4 και του CO , αντίστοιχα στην έξοδο του αντιδραστήρα.

Ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO_2 μετρήθηκε σε ξεχωριστά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης ($X < 15\%$), με σκοπό την ελαχιστοποίηση της επίδρασης των φαινομένων μεταφοράς μάζας και θερμότητας. Ο ρυθμός μετατροπής του CO_2 ανά γραμμάριο καταλύτη υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:

$$r_{CO_2} = \frac{C_{CO_2,in} \cdot F_{in} - C_{CO_2,out} \cdot F_{out}}{W}$$

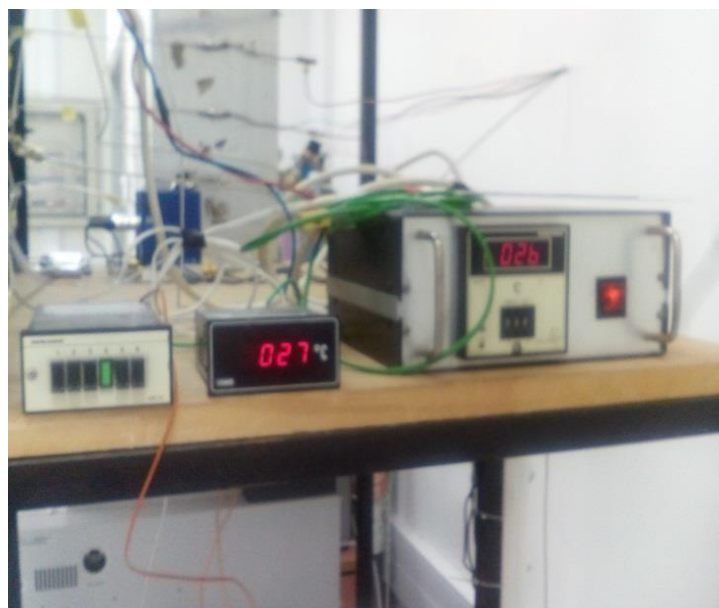
όπου r_{CO_2} είναι ο ρυθμός μετατροπής του CO₂ (mols⁻¹ g_{cat}⁻¹), F_{in} και F_{out} είναι οι συνολικές ροές στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα (cm³s⁻¹), αντίστοιχα, W είναι η μάζα του καταλύτη και $C_{CO_2,in}$, $C_{CO_2,out}$ είναι οι συγκεντρώσεις CO₂ στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα.



Εικόνα 3.1 Πειραματική διάταξη Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Κατάλυσης, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης



Εικόνα 3.2 Αντιδραστήρας



Εικόνα 3.3 Φούρνος που συνδέεται με τον αντιδραστήρα



Εικόνα 3.4 Συσκευή αέριας χρωματογραφίας

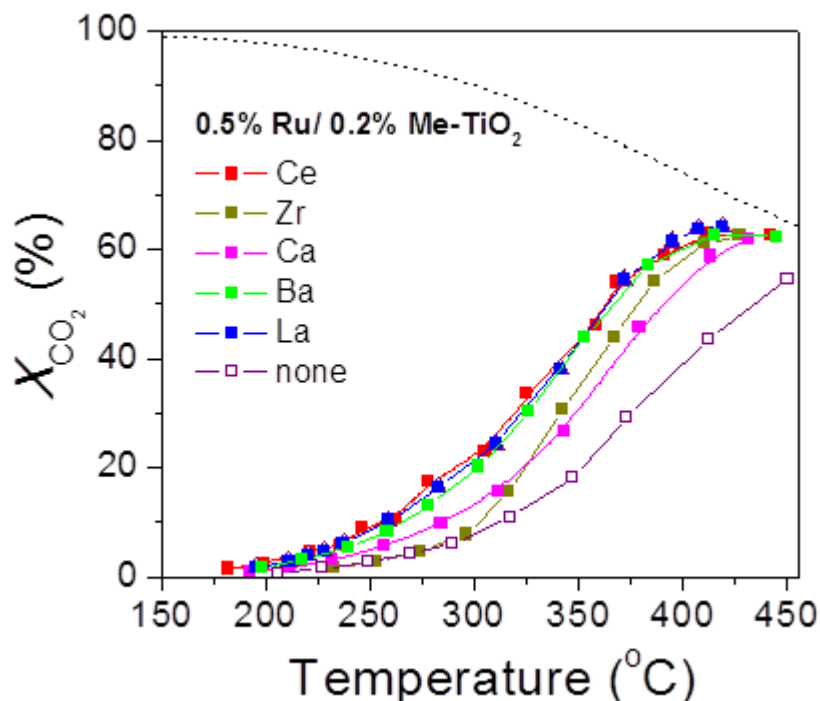
Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα – Συζήτηση

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

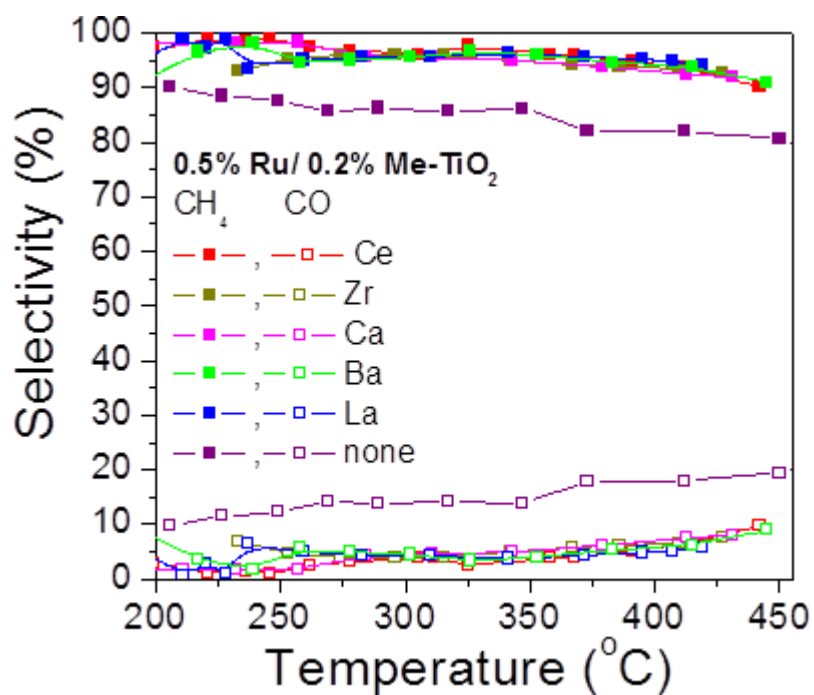
4.1.1 Επίδραση της φύσης του ενισχυτή:

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 όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 3 η προσθήκη των ενισχυτών έγινε στην επιφάνεια του TiO₂. Στο Σχήμα 4.1 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.

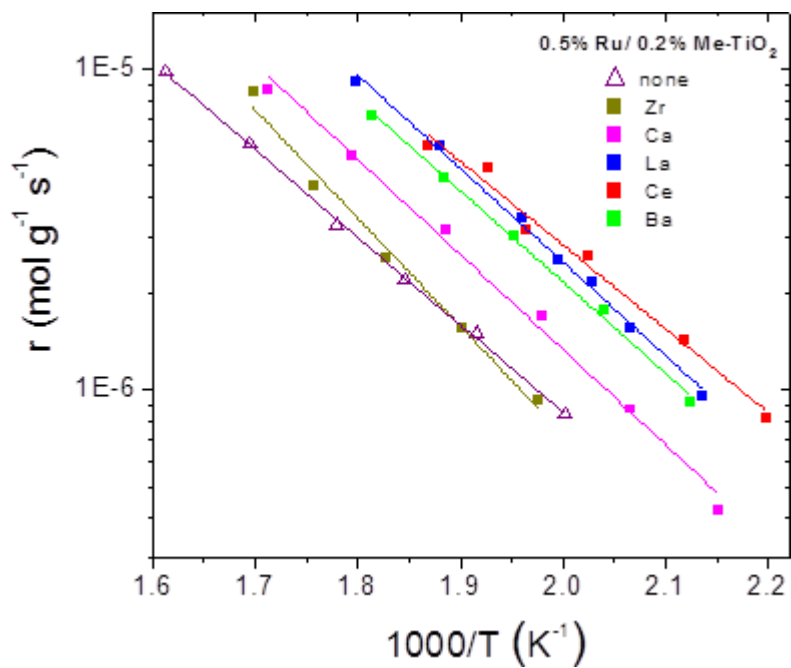
Η φύση του ενισχυτή επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τόσο την μετατροπή του CO₂ (Σχήμα 4.1) όσο και τον εγγενή ρυθμό της αντίδρασης (Σχήμα 4.3) ακολουθώντας τη σειρά Ce~La~Ba>Zr>Ca. Όσον αφορά την εκλεκτικότητα σε CH₄, αυτή αυξάνεται σε σχέση με εκείνη του μη ενισχυμένου δείγματος, χωρίς ωστόσο να επηρεάζεται από την φύση του ενισχυτή (Σχήμα 4.2)



Σχήμα 4.1: Ποσοστιαία μετατροπή του CO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας για διαφορετικά μέταλλα ενίσχυσης του φορέα



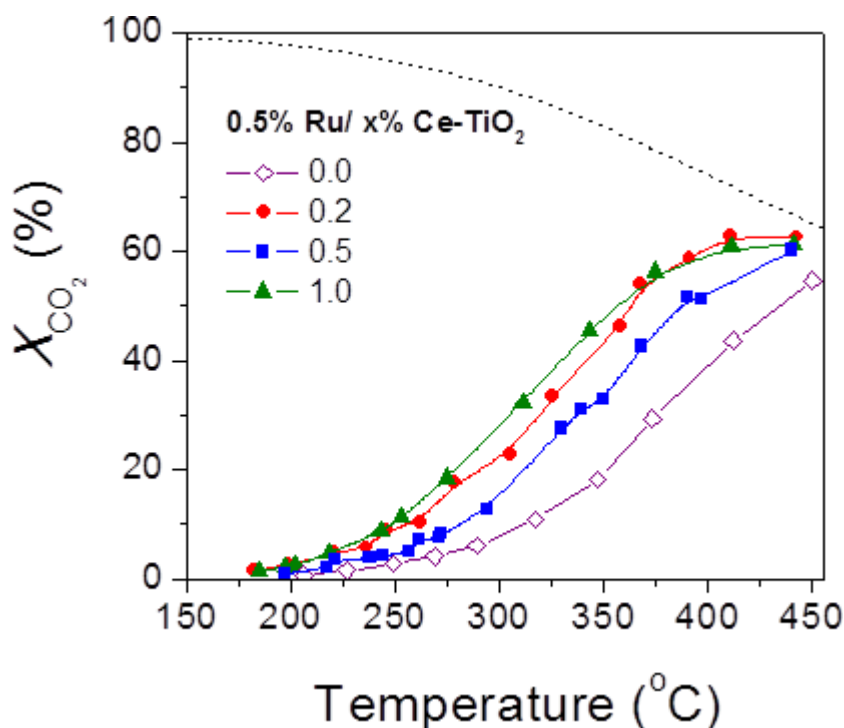
Σχήμα 4.2: Ποσοστιαία εκλεκτικότητα σε CH₄ και CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για διαφορετικά μέταλλα ενίσχυσης του φορέα



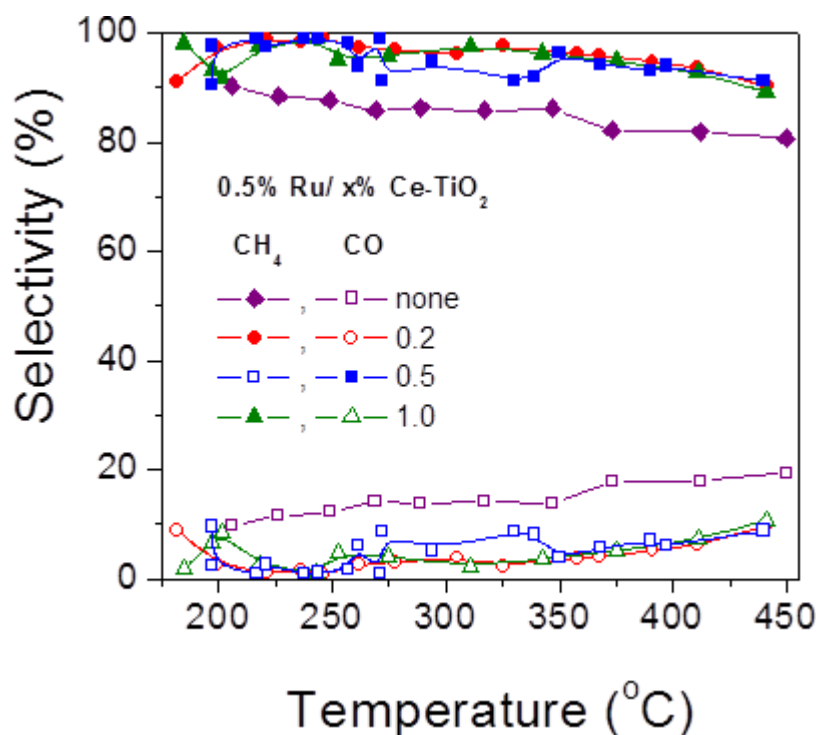
Σχήμα 4.3: Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής του CO₂ για καταλύτες 0.5%Ru/0.2%Me-TiO₂.

4.1.2 Επίδραση της περιεκτικότητας του ενισχυτή

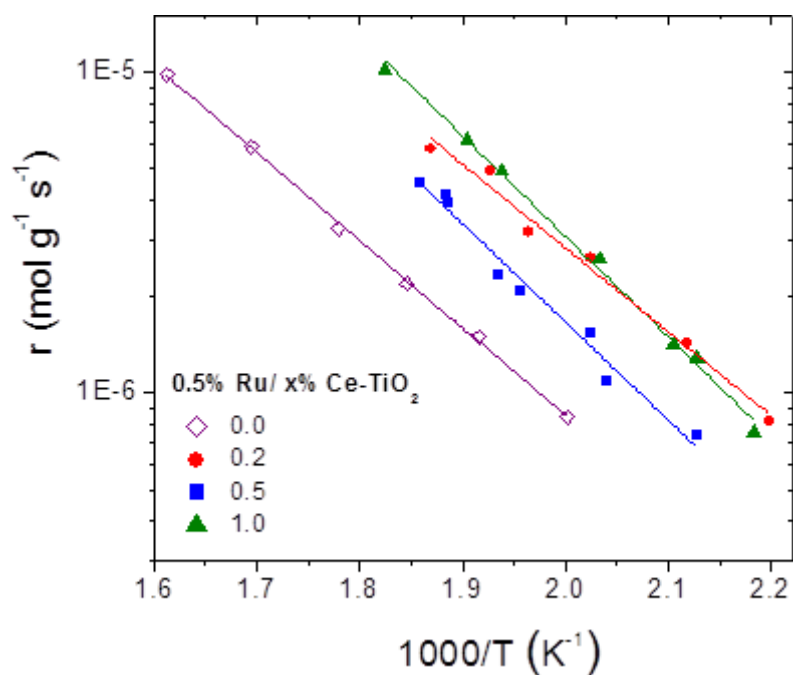
Η επίδραση της περιεκτικότητας του ενισχυτή στην καταλυτική συμπεριφορά μελετήθηκε για καταλύτες 0.5%Ru/Ce-TiO₂, με την περιεκτικότητα σε Ce να κυμαίνεται από 0.2 έως 1.0 %wt. Στο Σχήμα 4.4 απεικονίζεται η μετατροπή του CO₂ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όπου παρατηρείται ότι η μετατροπή του CO₂ δεν ακολουθεί κάποια τάση σε σχέση με την περιεκτικότητα του Ce. Το ίδιο ισχύει για τον εγγενή ρυθμό της αντίδρασης (Σχήμα 4.3) και την εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα CO και CH₄ (Σχήμα 4.5). 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 0.5wt.% παρουσιάζει χειρότερη συμπεριφορά. Στη βιβλιογραφία [4.1,4.2,4.3] έχει αναφερθεί αρκετές φορές ότι η προσθήκη ενισχυτών σε μικρή ποσότητα βελτιώνει την καταλυτική ενεργότητα παρουσιάζοντας μία βέλτιστη τιμή. Οι Liu et al. μεταξύ περιεκτικότητας 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 [4.1]. Επιπλέον, μεταξύ περιεκτικότητας 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 [4.1].



Σχήμα 4.4: Ποσοστιαία μετατροπή του CO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας για διαφορετικές συγκεντρώσεις του φορέα Ce-TiO₂



Σχήμα 4.5: Ποσοστιαία εκλεκτικότητα σε CH_4 και CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για διαφορετικές συγκεντρώσεις του φορέα Ce-TiO_2

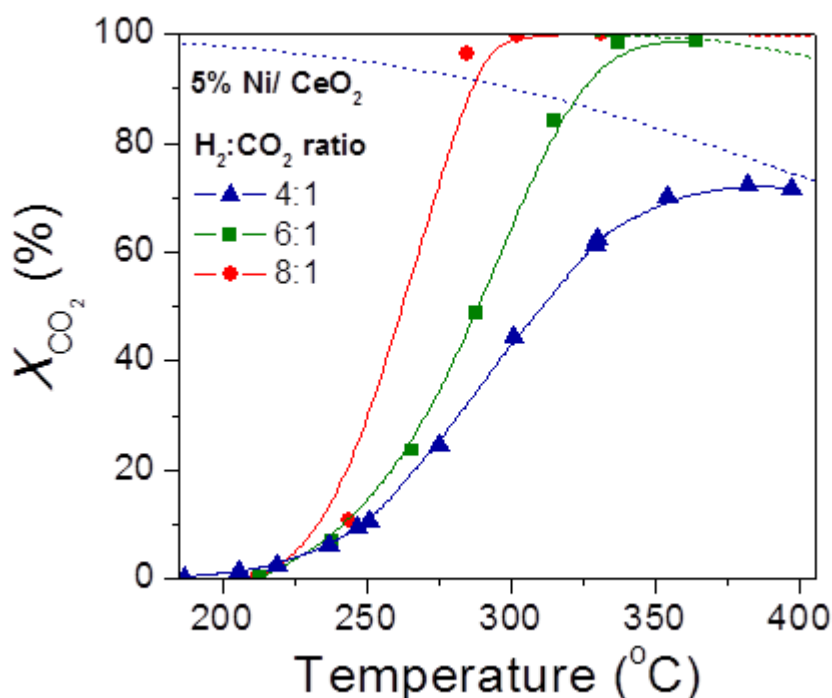


Σχήμα 4.6: Επίδραση της περιεκτικότητας του ενισχυτή στο ρυθμό της αντίδρασης για καταλύτες 0.5% Ru/ x% Ce-TiO

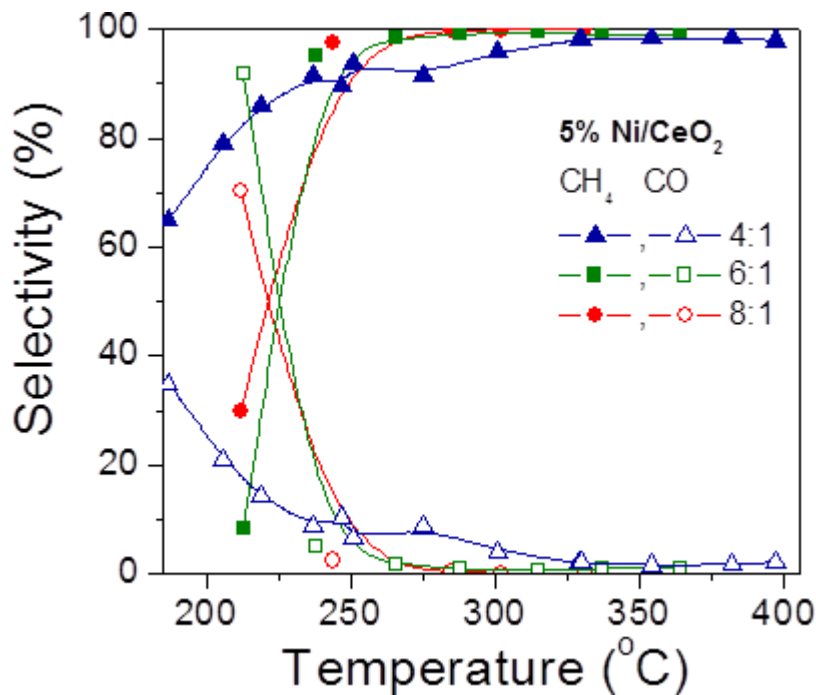
4.2 Μελέτη της επίδραση του λόγου H_2/CO_2 στην τροφοδοσία

Η επίδραση της μοριακής αναλογία H_2/CO_2 του αντιδρώντος μίγματος στην καταλυτική συμπεριφορά μελετήθηκε με χρήση καταλύτη 5%Ni/CeO₂, ο οποίος σε προηγούμενη εργασία του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Κατάλυσης παρουσίασε εξαιρετική ενεργότητα και εκλεκτικότητα. 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 4.7.

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 4.7 έχουν σχεδιαστεί οι καμπύλες θερμοδυναμικής ισορροπίας για κάθε περίπτωση. Παρατηρείται ότι 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 4.8) 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 8/1



Σχήμα 4.7: Ποσοστιαία μετετροπή CO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 5% Ni/CeO₂ και για διαφορετικούς λόγους H_2/CO_2

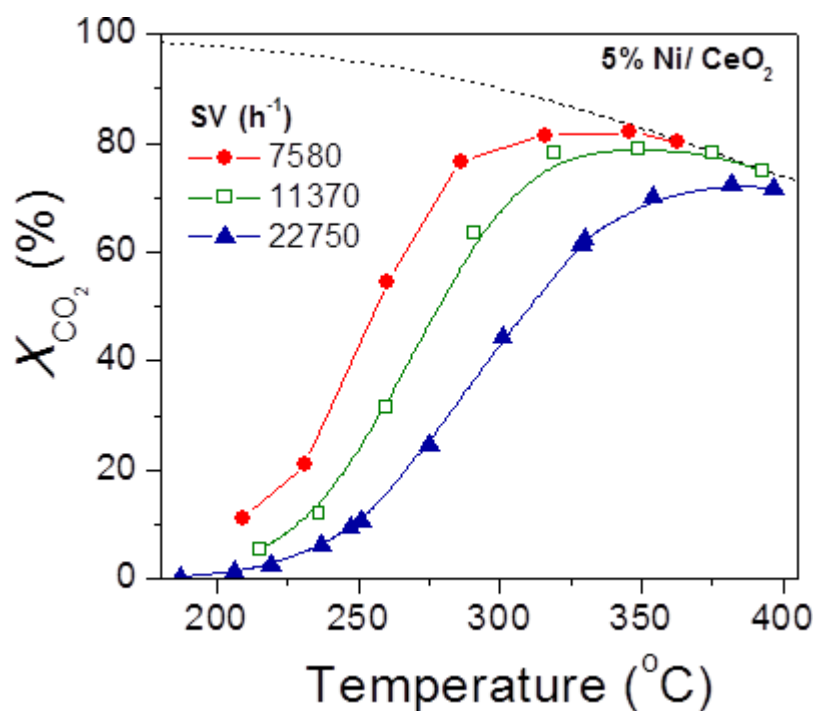


Σχήμα 4.8: Ποσοστιαία εκλεκτικότητα σε CH₄ και CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 5% Ni/CeO₂ και για διαφορετικούς λόγους H₂/CO₂

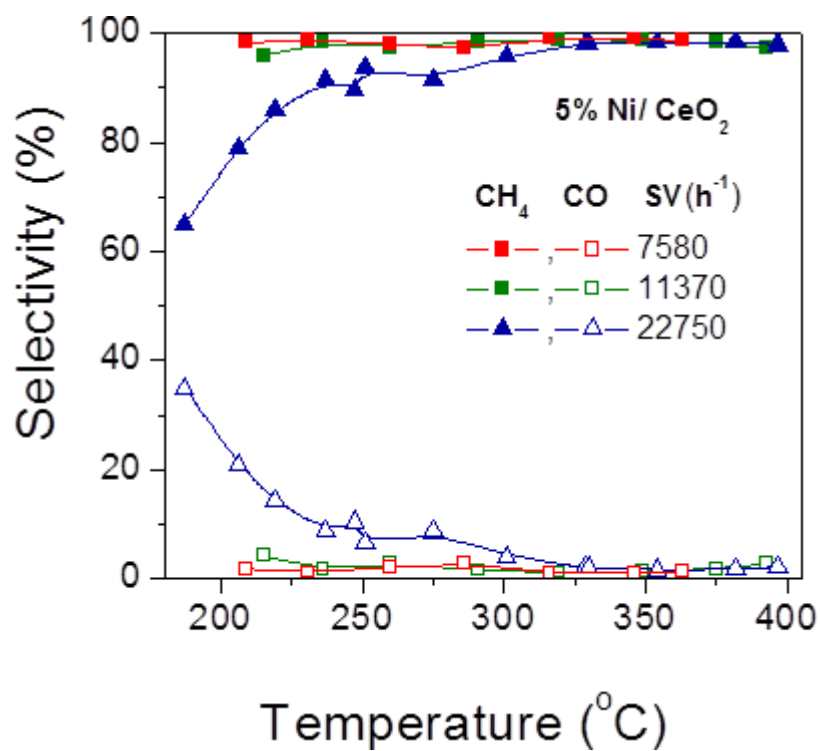
4.3 Επίδραση της ταχύτητας χώρου στην καταλυτική συμπεριφορά

Η επίδραση της ταχύτητας χώρου, space velocity SV, στην καταλυτική συμπεριφορά μελετήθηκε με χρήση του καταλύτη 5% Ni/CeO₂ και μοριακή αναλογία H₂/CO₂ στην τροφοδοσία ίση με 4/1. Η ταχύτητα χώρου κυμαίνονταν από 7580 h⁻¹ έως 22750 h⁻¹.

Τα αποτελέσματα της μετατροπής του CO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.9 όπου παρατηρείται ότι μείωση της ταχύτητας χώρου οδηγεί σε μετατόπισης της καμπύλης μετατροπής του CO₂ προς σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες και αυτό επιβεβαιώνεται και από προηγούμενες έρευνες Η εκλεκτικότητα ως προς CH₄ (Σχήμα 4.10) 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



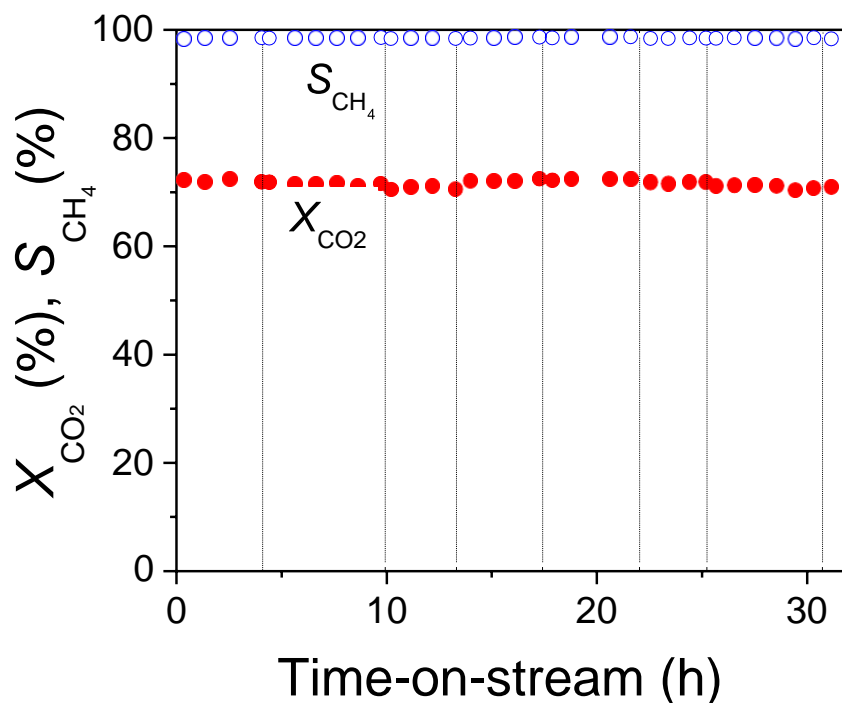
Σχήμα 4.9: Ποσοστιαία μετατροπή σε CO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 5% Ni/CeO₂ και για διαφορετικές ταχύτητες χώρου



Σχήμα 4.10: Ποσοστιαία εκλεκτικότητα σε CH_4 και CO για διαφορετικές ταχύτητες χώρου συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 5% Ni/CeO₂

4.4 Μελέτη της καταλυτικής σταθερότητας

Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες [4.6] οι καταλύτες νικελίου παρουσιάζουν το μειονέκτημα ότι σε πολλές περιπτώσεις απενεργοποιούνται σε μικρό χρονικό διάστημα λόγω της σύντηξης των κρυσταλλινών του μετάλλου ή της εναπόθεσης άνθρακα. Για τον λόγο αυτόν, εξετάστηκε η σταθερότητα του 5%Ni/CeO₂, ο οποίος παρουσίασε την βέλτιστη συμπεριφορά. Το χρονικό διάστημα στο οποίο εξετάστηκε είναι 33 ώρες χρησιμοποιώντας μοριακή αναλογία H₂/CO₂=4/1, F_{in}=100cm³/min και w_{cat}=100mg. Η θερμοκρασία στην οποία επιλέχθηκε να μελετηθεί η καταλυτική σταθερότητα είναι 350°C. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής φαίνονται στο Σχήμα 4.11, 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 τόσο η μετατροπή του CO₂ όσο και η εκλεκτικότητα σε CH₄ παραμένουν σταθερές και ίσες με 70 και 98,5%, αντίστοιχα για περίπου 33 ώρες. Επομένως, διαπιστώνεται ότι ο καταλύτης Ni/CeO₂ δεν παρουσιάζει μόνο υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα, αλλά και εξαιρετική σταθερότητα στο χρόνο και αυτό επιβεβαιώνεται και από προηγούμενη μελέτη και μάλιστα σε χρονικό διάστημα των 120 ωρών [4.4].



Σχήμα 4.11: Μελέτη της καταλυτικής σταθερότητας στην μετατροπή του CO₂ και την εκλεκτικότητα του CH₄ σε συνάρτηση με το χρόνο με χρήση καταλύτη 5%Ni/CeO₂.

Κεφάλαιο 4

- 41 Liu H, Zou X, Wang X, LuX, Ding W. Effect of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen. J Nat Gas Chem2012;21:703–7
- 42 P.Panagiotopoulou,D.I.Kondarides,X.E.Verykios,Selectivemethanation of CO over supportedRucatalystsAppl.Catal.B88(2009)470-478.
- 43 Athanasia Petala, Paraskevi Panagiotopoulou, Methanation of CO₂ over alkali-promoted Ru/TiO₂ catalysts: I. Effect of alkali additives on catalytic activity and selectivity
- 44 Choji Fukuhara, Kotaro Hayakawa,Yuji SuzukiWataru, 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, Pages12-18
- 45 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. CatalysisTodayVolume 242, Part A, 15 March 2015, Pages 184-192.
- 46 J.R. Rostrup-Nielsen, K. Pedersen, J. Sehested. High temperature methanation: Sintering and structure sensitivity. Applied Catalysis A: General 330 (2007) 134–138.

Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα – Προτάσεις

5.1 Συμπεράσματα

Τα βασικά συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα εργασία είναι τα εξής:

- Για όλους τους καταλύτες που εξετάστηκαν βρέθηκε ότι η μετατροπή του CO_2 και η εκλεκτικότητα ως προς CH_4 αυξάνονται με αύξηση της θερμοκρασίας.
- Η ενίσχυση καταλυτών 0.5%Ru/TiO₂ με μικρή ποσότητα διαφόρων μετάλλων, όπως Ce, La, Ba, Ca και Zr οδηγεί σε βελτίωση της καταλυτικής ενεργότητας και εκλεκτικότητας για την αντίδραση μεθανοποίησης του CO_2 . Βέλτιστη συμπεριφορά παρουσιάζει ο καταλύτης που είναι ενισχυμένος με Ce. Η βέλτιστη περιεκτικότητα Ce είναι ίση με 0.2 wt. %
- Μείωση της ταχύτητας χώρου οδηγεί σε βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς για καταλύτη 5%Ni/CeO₂.
- Αύξηση του λόγου H_2/CO_2 στην τροφοδοσία οδηγεί σε γρηγορότερη μετατροπή του CO_2 σε CH_4 .
- Ο καταλύτης 5% Ni/CeO₂ παρουσιάζει εξαιρετική σταθερότητα για περισσότερες από 30 ώρες αντίδρασης.

5.2 Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Σαν συνέχεια αυτής της εργασίας προτείνεται:

- ❖ Να χαρακτηριστούν οι καταλύτες με διάφορες τεχνικές (BET, XRD, TEM κλπ.) ώστε να προσδιοριστούν οι φυσικοχημικές ιδιότητες των υλικών και να συσχετισθούν με την καταλυτική ενεργότητα.
- ❖ Να εξεταστεί η επίδραση της φόρτισης του Ni σε καταλύτες Ni/CeO₂.
- ❖ Να εξεταστεί η σταθερότητα του ενισχυμένου με Ce καταλύτη 0.5% Ru/TiO₂, ο οποίος παρουσίασε υψηλή ενεργότητα.
- ❖ Να μελετηθεί ο μηχανισμός της αντίδρασης ώστε να κατανοηθεί η επίδραση της φύσης του ενισχυτή στις στοιχειώδεις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και οδηγούν στη μετατροπή του CO_2 σε CH_4 .
- ❖ Να εξεταστεί η ενίσχυση καταλυτών Ni/CeO₂ με διάφορα μέταλλα, όπως αλκάλια, αλκαλικές και σπάνιες γαίες.