



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος

Κατεύθυνση: Μηχανικών Περιβάλλοντος

Χαρακτηρισμός και αξιολόγηση καταλυτικής συμπεριφοράς καταλυτών Ru/MCM-41 με διαφορετική φόρτιση μετάλλου κατά την αντίδραση Sabatier (υδρογόνωση του CO₂ προς μεθάνιο)

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΟΥ
ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΟΡΕΣΤΗ

ΧΑΝΙΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ, 2023



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών
Περιβάλλοντος

Κατεύθυνση: Μηχανικών Περιβάλλοντος

Μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς και
απόδοσης καταλυτών Ru υποστηριγμένων σε
MCM-41 κατά την αντίδραση μετατροπής CO_2
σε CH_4

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΟΥ
ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΟΡΕΣΤΗ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Ιωάννης Γεντεκάκης (Επιβλέπων Καθηγητής)

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κύριο Ιωάννη Γεντεκάκη, για την ανάθεση του πολύ ενδιαφέροντος θέματος της συγκεκριμένης εργασίας, καθώς για την καθοδήγηση και βοήθεια του καθ' όλη τη διάρκεια της συγγραφής και της διεξαγωγής των πειραμάτων στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών της σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την κύρια Κατερίνα Δρόσου για την πολύτιμη βοήθεια της, τον χρόνο της και την άψογη συνεργασία που είχαμε κατά της διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	3
Περιεχόμενα.....	4
Περιεχόμενα Διαγραμμάτων	6
Περίληψη	8
Abstract	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1- ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ	10
1.1 Εισαγωγή.....	10
1.2 Ορισμός του Φαινόμενου του Θερμοκηπίου	10
1.3 Αέρια Του Θερμοκηπίου	11
1.4 Διοξείδιο Του Άνθρακα (CO ₂)	13
1.4.1 Διαχείριση Διοξειδίου του Άνθρακα.....	14
1.5 Υδρογόνο (H ₂)	15
1.6 Μεθάνιο (CH ₄).....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ SABATIER	22
2.1. Αντίδραση Μεθανοποίησης του CO ₂	22
2.2.1.Επίδραση πίεσης και θερμοκρασίας	23
2.2.2.Επίδραση λόγου H ₂ /CO ₂ στη τροφοδοσία.....	24
2.2.3.Επίδραση της ταχύτητας χώρου χρόνου αντιδραστήρα (WGHSV)	24
2.3. Καταλύτες	24
2.3.1 Καταλυτικά συστήματα στην αντίδραση Sabatier	25
- Ρουθένιο (Ru)	26
2.4. Φορείς.....	27
2.4.1.MCM-41	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	30
3.1. Σύνθεση καταλυτών.....	30
3.2. Πειράματα ποροσιμετρίας (Brunauer, Emmett, Teller, BET)	30
3.3. Πειραματική Διάταξη	31
3.4 Κινητικά Πειράματα	32
3.4.1.Πείραμα Καταλυτικής Ενεργότητας.....	32
3.4.2.Πείραμα Καταλυτικής Σταθερότητας	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	34
4.1. Αποτελέσματα μετρήσεων ποροσιμετρίας	35
4.2. Πειράματα Καταλυτικής Ενεργότητας.....	36
- Καταλύτης 1.5% Ru/MCM-41	36

- Καταλύτης 3% Ru/MCM-41	38
- Καταλύτης 10% Ru/MCM-41	40
4.3. Πειράματα Καταλυτικής Σταθερότητας.....	44
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	45
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	46

Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1 Διάγραμμα μετατροπής CO_2 (X_{CO_2}) στονκαταλύτη 1.5% Ru/MCM-41 σε διαφορετικές τιμές παροχής. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°-600°C, $m_{\text{cat}}= 50\text{mg}$, $F_T= 18, 50$ και 100 cc/min (δηλ., WGHSV = 21 600, 60 000 και 120 000 mL/gh).....37

Διάγραμμα 2 Διαγράμματα παραγωγικότητας σε CH_4 (Y_{CH_4}) και CO (Y_{CO}) στονκαταλύτη 1.5% Ru/MCM-41 σε διαφορετικές τιμές παροχής. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°-600°C, $m_{\text{cat}}= 50\text{mg}$, $F_T= 18, 50$ και 100 cc/min (δηλ., WGHSV = 21 600, 60 000 και 120 000 mL/gh).....37

Διάγραμμα 3 Διάγραμμα εκλεκτικότητας σε CH_4 (S_{CH_4}) και CO (S_{CO}) στονκαταλύτη 1.5% Ru/MCM-41 σε διαφορετικές τιμές παροχής. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°-600°C, $m_{\text{cat}}= 50\text{mg}$, $F_T= 18, 50$ και 100 cc/min (δηλ., WGHSV = 21 600, 60 000 και 120 000 mL/gh).38

Διάγραμμα 4 Διάγραμμα μετατροπής CO_2 (X_{CO_2}) στονκαταλύτη 3% Ru/MCM41 σε διαφορετικές τιμές παροχής. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°-600°C, $m_{\text{cat}}= 50\text{mg}$, $F_T= 18, 50$ και 100 cc/min (δηλ., WGHSV = 21 600, 60 000 και 120 000 mL/gh).....39

Διάγραμμα 5 Διαγράμματα παραγωγικότητας σε CH_4 (Y_{CH_4}) και CO (Y_{CO}) στονκαταλύτη 3% Ru/MCM-41 σε διαφορετικές τιμές παροχής. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°-600°C, $m_{\text{cat}}= 50\text{mg}$, $F_T= 18, 50$ και 100 cc/min (δηλ., WGHSV = 21 600, 60 000 και 120 000 mL/gh).....39

Διάγραμμα 6 Διάγραμμα εκλεκτικότητας σε CH_4 (S_{CH_4}) και CO (S_{CO}) στονκαταλύτη 3% Ru/MCM-41 σε διαφορετικές τιμές παροχής. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°-600°C, $m_{\text{cat}}= 50\text{mg}$, $F_T= 18, 50$ και 100 cc/min (δηλ., WGHSV = 21 600, 60 000 και 120 000 mL/gh).40

Διάγραμμα 7 Διάγραμμα μετατροπής CO_2 (X_{CO_2}) στονκαταλύτη 10.11% Ru/MCM-41 σε διαφορετικές τιμές παροχής. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°-600°C, $m_{\text{cat}}= 50\text{mg}$, $F_T= 18, 50$ και 100 cc/min (δηλ., WGHSV = 21 600, 60 000 και 120 000 mL/gh).....41

Διάγραμμα 8 Διαγράμματα παραγωγικότητας σε CH_4 (Y_{CH_4}) και CO (Y_{CO}) στονκαταλύτη 10.11% Ru/MCM-41 σε διαφορετικές τιμές παροχής. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°-600°C, $m_{\text{cat}}= 50\text{mg}$, $F_T= 18, 50$ και 100 cc/min (δηλ.,WGHSV = 21 600, 60000 και 120 000 mL/gh).41

Διάγραμμα 9 Διάγραμμα εκλεκτικότητας σε CH_4 (S_{CH_4}) και CO (S_{CO}) στον καταλύτη 10.11% Ru/MCM-41 σε διαφορετικές τιμές παροχής. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°-600°C, $m_{\text{cat}} = 50\text{mg}$, $F_T = 18, 50$ και 100 cc/min (δηλ., WGHSV = 21 600, 60 000 και 120 000 mL/gh).....42

Διάγραμμα 10 Συγκριτικά διαγράμματα μετατροπής CO_2 (a) παραγωγικότητας σε CH_4 (b) και CO (c) και εκλεκτικότητας σε CH_4 και CO (d) σε καταλύτες Ru/MCM-41 διαφορετικής φόρτισης Ru. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°-600°C, $m_{\text{cat}} = 50\text{mg}$, $F_T = 18$ cc/min (δηλ., WGHSV = 21 600 mL/gh).43

Διάγραμμα 11 Διάγραμμα σταθερότητας των καταλυτών Ru/MCM-41 ως προς X_{CO_2} (%) και S_{CH_4} (%) στους 380°C για 12h. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm, $m_{\text{cat}} = 50\text{mg}$, $F_T = 50$ cc/min (δηλ., WGHSV = 60 000 mL/gh).....44

Περίληψη

Η κλιματική αλλαγή αποτελεί σήμερα ένα από το πιο σοβαρά περιβαλλοντικά θέματα του πλανήτη. Γίνονται πολλές προσπάθειες σε παγκόσμια κλίμακα για τον περιορισμό των επιπτώσεων της αλλά και για την μετάβαση σε μια διαδικασία παραγωγής ενέργειας που θα έχει θετικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Αρωγός σε αυτή την προσπάθεια είναι διάφορες νέες τεχνολογίες που προσπαθούν να μειώσουν τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου, όπως είναι το CO₂, ή ακόμα και να τις εκμεταλλευτούν με διάφορους τρόπους. Μια τέτοια τεχνολογία είναι η αντίδραση της υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα προς παραγωγή μεθανίου, μεθανόλης και άλλων υδρογονανθράκων με σκοπό την χρήση τους σε άλλες βιομηχανικές εφαρμογές με μικρότερο περιβαλλοντικό κόστος.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε η συγκριτική μελέτη καταλυτών ρουθηνίου υποστηριγμένων σε MCM-41 για την καταλυτική αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂, γνωστή και ως αντίδραση Sabatier. Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της συμπεριφοράς των καταλυτών ως προς την ενεργότητά τους, την σταθερότητά τους και τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά. Οι καταλύτες Ru/MCM-41, οι οποίοι παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού, μελετήθηκαν ως προς την μετατροπή του CO₂, την παραγωγικότητα σε CH₄ και CO και την εκλεκτικότητα σε CH₄ και CO. Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είχαν διαφορετική φόρτιση σε Ru, από 1.5% ως 10%.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ποροσιμετρίας, από τις οποίες εξήχθησαν συμπεράσματα σχετικά με τα δομικά χαρακτηριστικά των υπό μελέτη καταλυτών, δηλαδή την συνολική επιφάνεια, τον συνολικό όγκο πόρων και τη μέση διάμετρο μεγέθους πόρων των καταλυτών. Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η κινητική μελέτη των καταλυτών για τον προσδιορισμό της απόδοσής τους σε θερμοκρασιακό εύρος 100-600°C και σε τρεις διαφορετικές τιμές ταχύτητας χώρου αντιδραστήρα (WGHSV) ίσες με 21600mL/gh, 60000mL/gh και 120000mL/gh. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης, σε σταθερής σύστασης τροφοδοσία (5% CO₂/20% H₂/75%Ar) με λόγο H₂/CO₂ = 4 που αντιστοιχεί στη στοιχειομετρία της αντίδρασης Sabatier. Ακολούθησαν πειράματα καταλυτικής σταθερότητας, με σκοπό την αξιολόγηση των καταλυτών ως προς την διατήρηση της καταλυτικής τους ενεργότητας μετά από παρατεταμένο χρόνο λειτουργίας σε σταθερή θερμοκρασία. Τα πειράματα σταθερότητας διήρκεσαν 12 ώρες, στους 380°C ενώ η τιμή της WGHSV ήταν ίση με 60 000mL/gh.

Από τα αποτελέσματα των παραπάνω πειραμάτων διαπιστώθηκε ότι και οι τρεις καταλύτες έχουν πολύ καλή απόδοση ως προς την αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ και είναι εξαιρετικά σταθεροί με την πάροδο του χρόνου. Πιο συγκεκριμένα, καλύτερη απόδοση φάνηκε να έχει ο καταλύτης με την μεγαλύτερη φόρτιση σε ρουθίνιο, 10% Ru/MCM-41. Σημαντική επίδραση στην απόδοση των καταλυτών είχε και η ταχύτητα χώρου WGHSV με τη χαμηλότερη τιμή να οδηγεί σε υψηλότερη απόδοση του καταλύτη ως προς την αντίδραση Sabatier.

Abstract

Climate change is one of the most crucial environmental issues today. Many efforts are being carried out globally to limit its impact and help forward a transition to a production process with positive environmental footprint.

Various new technologies are helping in this effort, attempting to reduce greenhouse gas emissions, such as CO₂, or even utilize them in various ways. One such technology is the reaction of carbon dioxide hydrogenation to produce methane, methanol as well as other hydrocarbons for later use in other industrial applications with lower environmental impact.

In present thesis, a comparative study of ruthenium catalysts supported on MCM-41 was conducted for the catalytic reaction of CO₂ methanation. The purpose was to study their behavior regarding their kinetic state, stability, and physiochemical characteristics. The catalysts were studied in terms of their conversion of CO₂, CH₄ productivity, CO productivity, CH₄ selectivity and CO selectivity. The catalysts used, all with different metal loading, were 1.5% Ru/MCM-41, 3% Ru/MCM-41 and 10% Ru/MCM-41.

First, porosimetry experiments were performed to determine the structural characteristics of the catalysts under study, i.e., the total surface area, the total pore volume, and the average pore size diameter of the catalysts. Afterwards, the kinetic study of the catalysts was carried out to study their performance in a temperature range of 100-600°C and at three different values of reactor space velocity (Weight-basis Gas Hourly Space Velocity, WGHSV) equal to 21,600 mL/gh, 60,000 mL/gh and 120,000 mL/gh. The experiments were carried out in a fixed bed reactor, in a constant feed composition, 5% CO₂, 20% H₂ and 75% Ar, i.e., at a H₂/CO₂ = 4 ratio corresponding to the stoichiometry of the Sabatier reaction (CO₂ methanation). Catalytic stability experiments followed, to evaluate the catalysts in terms of their performance in relation to time. The experiments lasted 12 hours. The temperature was kept constant at 380°C as well as the WGHSV value which was equal to 60,000 mL/gh.

The results of the above experiments showed that all three catalysts present a very good performance in the CO₂ methanation reaction and are extremely stable over time. The catalyst with the highest ruthenium loading, 10% Ru/MCM-41, appeared to have the best performance. Significant differentiation in the results was also demonstrated by the change in the WGHSV, with the lower value leading to better results.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1- ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ

1.1 Εισαγωγή

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι ένα από τα πιο επίκαιρα θέματα, με το οποίο ασχολείται η επιστημονική κοινότητα και σχετίζεται με την κλιματική αλλαγή δηλαδή με τις μεταβολές των καιρικών συνθηκών, που παρατηρούνται ολοένα και πιο συχνά.

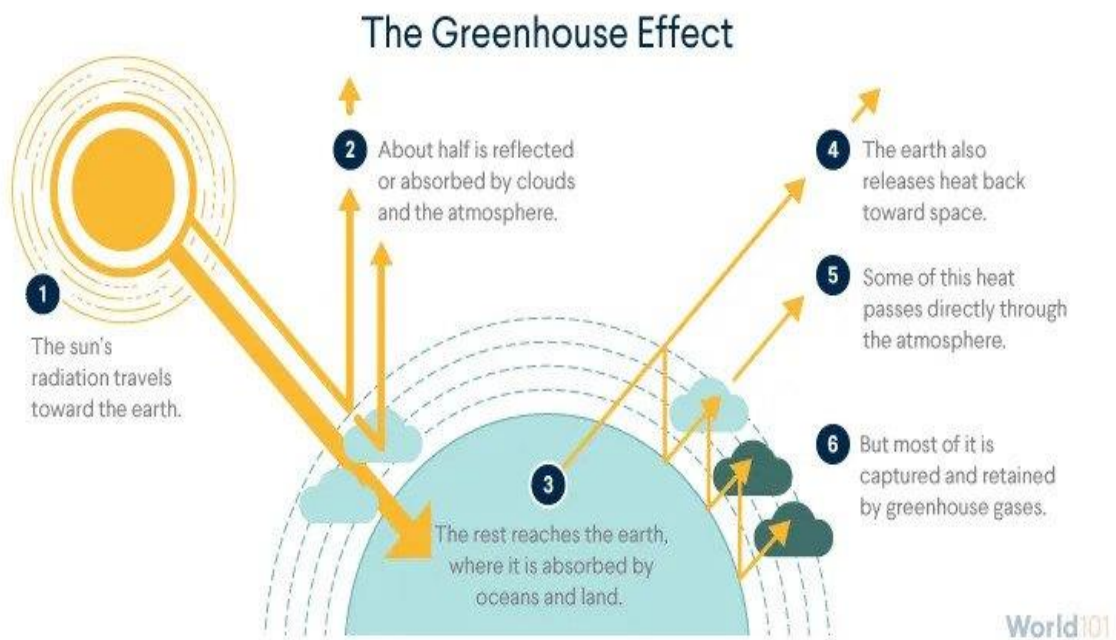
Αυτή η αργή, αλλά συνεχώς αυξανόμενη, αλλαγή στο κλίμα του πλανήτη έχει συνδεθεί με την έναρξη της βιομηχανική εποχής και κατ' επέκταση με την συνεχόμενη παρέμβαση του ανθρώπινου παράγοντα. Η διαρκώς αναπτυσσόμενη οικονομία σε συνδυασμό με την αύξηση του πληθυσμού εντείνουν την ανάγκη για εύρεση πηγών ενέργειας με το μικρότερο δυνατό περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Σε συνδυασμό με την κλιματική κρίση είναι επιτακτική η απεξάρτηση από τις παραδοσιακές πηγές ενέργειας, όπως είναι τα ορυκτά καύσιμα που συνοδεύονται από τεράστιες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου και κυρίως διοξείδιο του άνθρακα.

1.2 Ορισμός του Φαινομένου του Θερμοκηπίου

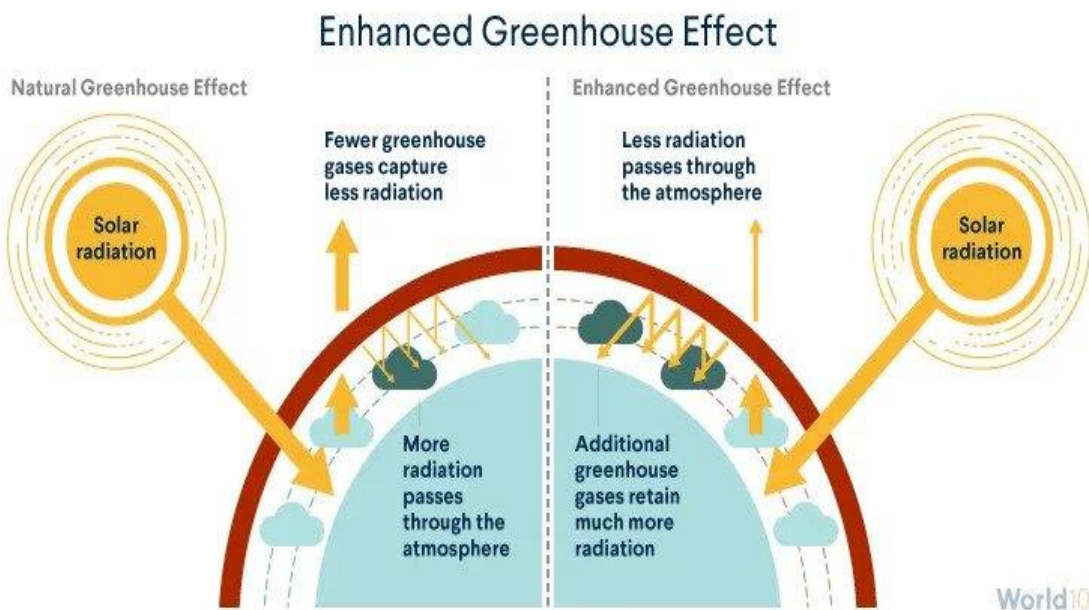
Το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι ένας όρος που εισήχθη για πρώτη φορά το 1824 από τον Joseph Fourier και μελετήθηκε περαιτέρω από τον Svante Arrhenius το 1896. Πήρε την ονομασία αυτή καθώς ο μηχανισμός του είναι πανομοιότυπος με αυτόν ενός θερμοκηπίου. Πρόκειται για μια φυσική διεργασία στην ατμόσφαιρα που έχει ως αποτέλεσμα τη διατήρηση της μέσης θερμοκρασίας της Γης στους 15°C, μια θερμοκρασία ευνοϊκή για την διατήρηση της ζωής όπως τη γνωρίζουμε ήδη [1].

Η Γη δέχεται πολύ μεγάλα ποσά ακτινοβολίας μικρού μήκους κύματος από τον Ήλιο, ίσα με 1366 W/m². Μέρος της ακτινοβολίας που εισέρχεται στο σύστημα Γη – Ατμόσφαιρα ανακλάται από τα νέφη κατά 20%, από την επιφάνεια της Γης κατά 4%, από την ατμόσφαιρα κατά 6% και στη συνέχεια επανεκπέμπεται προς το διάστημα. Το υπόλοιπο 70% απορροφάται και κατανέμεται ως εξής: το 16% απορροφάται από την ατμόσφαιρα, το 3% από τα νέφη και το 51% από την επιφάνεια της Γης και τους ωκεανούς (**Εικόνα 1**). Στη συνέχεια, η Γη επανεκπέμπει μέρος αυτής της ακτινοβολίας ως υπέρυθρη ακτινοβολία μεγάλου μήκους κύματος, η οποία απορροφάται από τα νέφη και τα ατμοσφαιρικά σωματίδια. Τα σωματίδια αυτά, που ονομάζονται αέρια του θερμοκηπίου, έχουν την ιδιότητα να είναι αδιαπέραστα από την ακτινοβολία που εκπέμπεται από τη Γη με αποτέλεσμα αυτή να παγιδεύεται και κατά συνέπεια να παρατηρείται αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της Γης.

Η υπέρμετρη παρέμβαση του ανθρώπου στο περιβάλλον έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των αερίων του θερμοκηπίου δημιουργώντας το ενισχυμένο φαινόμενο του θερμοκηπίου (**Εικόνα 2**), το οποίο συνοδεύεται από ακραία καιρικά φαινόμενα όλο και πιο συχνά (πυρκαγιές, πλημμύρες, λιώσιμο των πάγων) καθώς και μετακινήσεις πληθυσμών και οικονομικές αναταραχές [2].



Εικόνα 1 Σχηματική Απεικόνιση του φαινομένου του θερμοκηπίου [3]

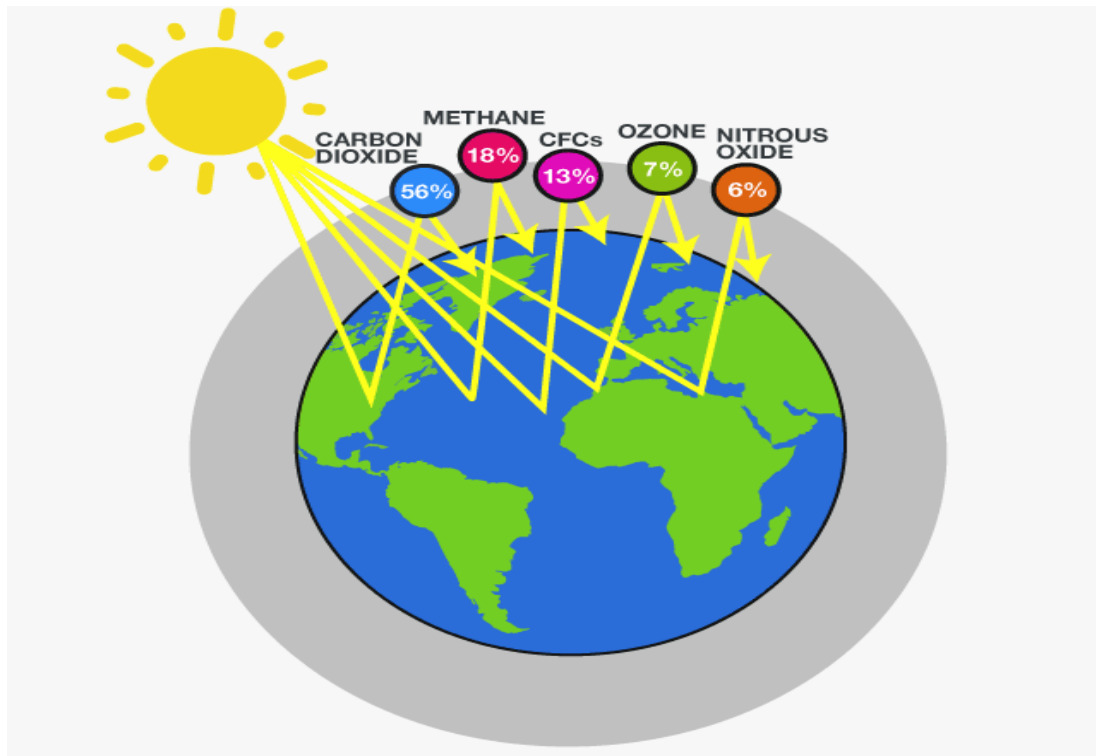


Εικόνα 2 Διαφορές φαινομένου του θερμοκηπίου και ενισχυμένου φαινομένου του θερμοκηπίου [3]

1.3 Αέρια Του Θερμοκηπίου

Η ατμόσφαιρα της Γης αποτελείται από δυο βασικά αέρια, το οξυγόνο και το άζωτο, σε περιεκτικότητα 21% και 79%, αντίστοιχα. Ενώ τα δυο αυτά αέρια δεν έχουν καμία

συμμετοχή στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, υπάρχουν και κάποια άλλα αέρια, σε πολύ μικρότερες περιεκτικότητες, τα οποία είναι υπεύθυνα για τις κλιματικές αλλαγές που παρατηρούνται στον πλανήτη. Πρόκειται για το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το μεθάνιο (CH_4), το υποξείδιο του αζώτου (N_2O), τους χλωροφθοράνθρακες (CFCs), τους υδρατμούς (H_2O) και το όζον (O_3) (**Εικόνα 3**).



Εικόνα 3 Αέρια του Θερμοκηπίου και η συνεισφορά τους στο φαινόμενο του Θερμοκηπίου [4].

Οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs) έχουν αποκλειστικά ανθρωπογενή προέλευση και χρησιμοποιούνται εκτεταμένα ως ψυκτικές ουσίες στα ψυγεία, τα κλιματιστικά και σε άλλες βιομηχανικές εφαρμογές. Το όζον είναι ένας δευτερογενής ρύπος που δημιουργείται μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων από ανθρωπογενείς εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα, υδρογονανθράκων και οξειδίων του αζώτου.

Τα τέσσερα κύρια αέρια του θερμοκηπίου βρίσκονταν ανέκαθεν στην ατμόσφαιρα προερχόμενα από φυσικές διεργασίες στα εδάφη και τους ωκεανούς. Παρ' όλ' αυτά, η αλόγιστη παρέμβαση του ανθρώπου στο περιβάλλον έχει επιφέρει αύξηση στην ατμοσφαιρική τους συγκέντρωση κυρίως μέσω της καύσης ορυκτών καυσίμων, των μέσων μεταφορών, της βιομηχανίας τσιμέντου, της εξόρυξης φυσικού αερίου, της εντατικής γεωργίας και της αποψίλωσης των δασών, δημιουργώντας ανισορροπία μεταξύ εκπομπών και πηγών απορρόφησης. Τα αέρια του θερμοκηπίου απορροφούν την ακτινοβολία της Γης και την επανεκπέμπουν στο σύστημα επιφάνειας – ατμόσφαιρας παγιδεύοντας την ως θερμική ενέργεια. Επομένως, γίνεται αντιληπτό πως κάθε αύξηση στην συγκέντρωση των

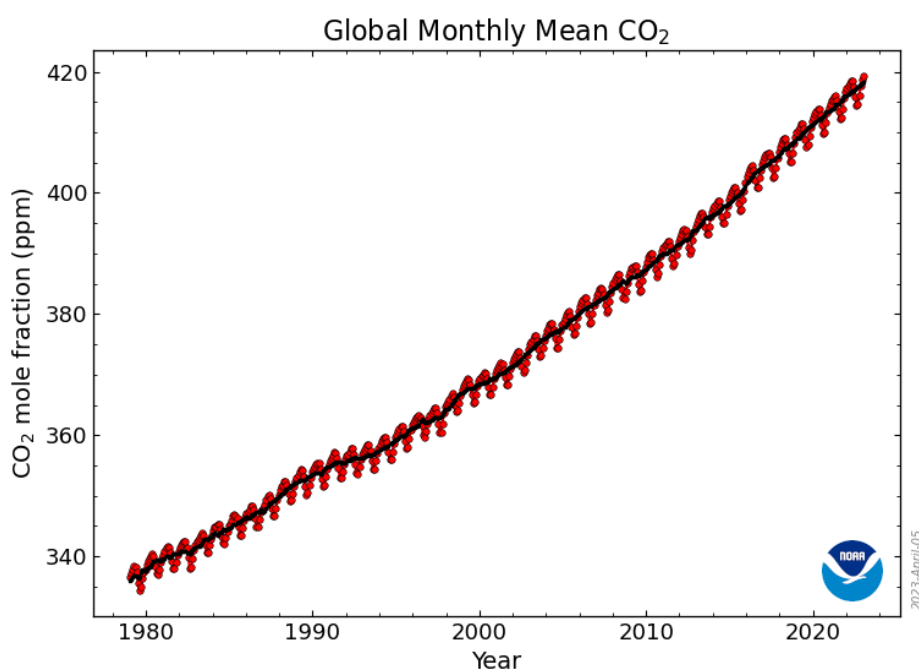
αερίων αυτών διαταράσσει τη θερμική ισορροπία της ατμόσφαιρας και επιφέρει κλιματικές αλλαγές.

Σε μία προσπάθεια μείωσης των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου, το 2015 θεσπίστηκε από την σύνοδο του Παρισιού ο στόχος της σταθεροποίησης της ανόδου της θερμοκρασίας του πλανήτη κάτω των 2°C [5].

1.4 Διοξείδιο Του Άνθρακα (CO₂)

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι μια άχρωμη, άγευστη, άοσμη και όχι άμεσα τοξική χημική ένωση αποτελούμενη από δύο άτομα οξυγόνου και ένα άτομο άνθρακα. Εισέρχεται στην ατμόσφαιρα μέσω φυσικών διεργασιών ως μέρος της φυσικής του κυκλοφορίας μεταξύ της ατμόσφαιρας, των ωκεανών, του εδάφους, των φυτών και των ζώων. Οι χερσαίοι και υδάτινοι φυτικοί οργανισμοί δεσμεύουν διοξείδιο του άνθρακα και το μετατρέπουν σε διάφορες οργανικές ενώσεις μέσω της φωτοσύνθεσης. Στη συνέχεια εισέρχεται στην τροφική αλυσίδα και μέσω της αναπνοής των φυτών, των ζώων, των μικροοργανισμών αλλά και της αποσύνθεσης οργανικών στοιχείων στο έδαφος καταλήγει ξανά στην ατμόσφαιρα.

Αποτελεί το κυριότερο αέριο του θερμοκηπίου, ανθρωπογενούς, κυρίως, προέλευσης, έχει τον μεγαλύτερο χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα και αντιπροσωπεύει πάνω από τις μισές εκπομπές στο σύνολο των αερίων του θερμοκηπίου. Η τεχνολογική εξέλιξη και κυρίως ο σύγχρονος τρόπος παραγωγής ενέργειας έχουν αυξήσει τη συγκέντρωση του κατακόρυφα. Συγκεκριμένα, το 87% των ανθρωπογενών εκπομπών προέρχεται από την καύση ορυκτών καυσίμων, το 9% από την αποψίλωση των δασών και το 4% από άλλες βιομηχανικές διεργασίες, όπως η παραγωγή τσιμέντου[6].



Εικόνα 4 Συγκέντρωση Διοξειδίου του Άνθρακα (ppm) [7]

Η σημερινή συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα είναι κοντά στα 420ppm, με αυξητική τάση (**Εικόνα 4**) [7]. Ο ρυθμός αύξησης του σήμερα είναι περί τα 2ppm/έτος.

Είναι λοιπόν αντιληπτό πως δημιουργείται όλο και πιο έντονα η ανάγκη για εύρεση μεθόδων που θα συμβάλλουν στην μείωση των εκπομπών CO₂ αλλά παράλληλα στην ταυτόχρονη αξιοποίησή τους με σύγχρονες τεχνολογίες.

1.4.1 Διαχείριση Διοξειδίου του Άνθρακα

Η διαχείριση του διοξειδίου του άνθρακα ως ρύπου απαιτεί μια ολοκληρωμένη προσέγγιση που θα μπορούσε να βασίζεται σε τρεις άξονες:

- την μείωση των εκπομπών του
- τη δέσμευση και αποθήκευσή του και τέλος
- την αξιοποίηση του

- Μείωση Εκπομπών CO₂

Το μεγαλύτερο μέρος των εκπομπών CO₂ προέρχεται από την καύση ορυκτών καυσίμων, είτε πρόκειται για μεταφορές, θέρμανση ή ηλεκτρική ενέργεια. Έκτος της συλλογικής ευθύνης, υπάρχει και η ατομική ευθύνη, η οποία δεν είναι ήσσονος σημασίας αλλά μπορεί να συμβάλλει καθοριστικά στη μείωση του ενεργειακού μας αποτυπώματος. Σημαντικό βήμα στην μείωση των εκπομπών CO₂ αποτελεί η σταδιακή ενσωμάτωση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (π.χ., η ηλιακή, η αιολική, η γεωθερμία και η υδροηλεκτρική) στον τομέα της παραγωγής ενέργειας καθώς και η χρήση άλλων καυσίμων και πηγών ενέργειας με πολύ μικρότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα.

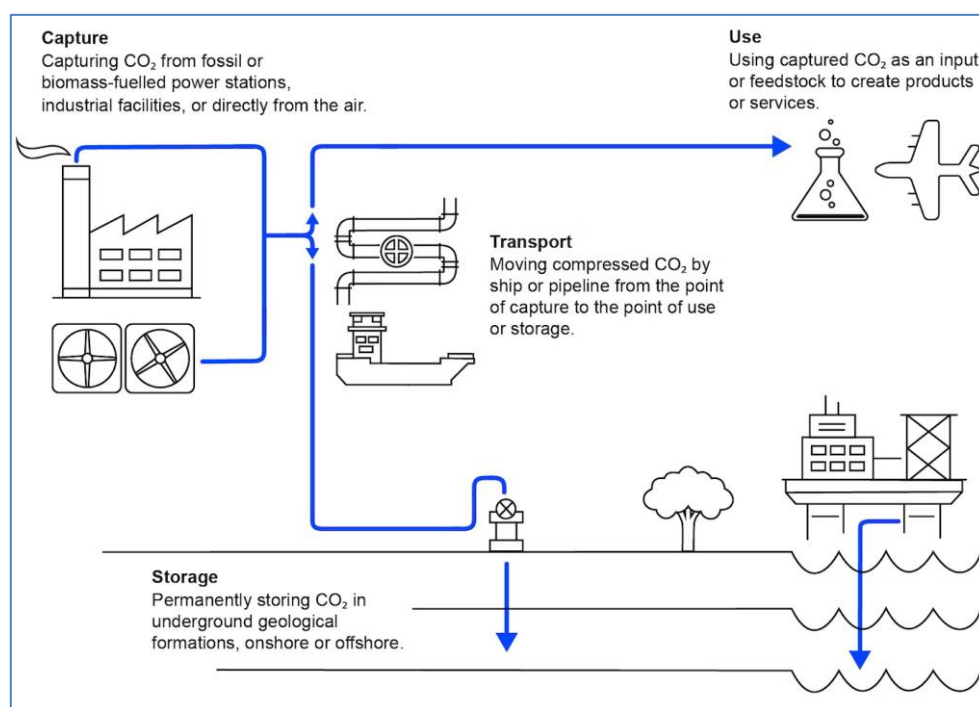
Μόνο έτσι θα μπορέσει η Ευρωπαϊκή Ένωση να επιτύχει τον στόχο των μηδενικών εκπομπών άνθρακα μέχρι το 2050, την ισορροπία δηλαδή μεταξύ των εκπομπών και της απορρόφησης CO₂ [8].

- Δέσμευση και Αποθήκευση CO₂

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, εκτός της μείωσης των εκπομπών, εξίσου σημαντική είναι και δέσμευση και επακόλουθη αποθήκευση του εκπεμπόμενου CO₂.

Η μέθοδος CCUS (Carbon Capture Utilization And Storage) είναι μια διαδικασία κατά την οποία το CO₂ που εκπέμπεται από βιομηχανικές εφαρμογές, διαχωρίζεται και μεταφέρεται μέσω αγωγών συνήθως σε βαθύς υπόγειους σχηματισμούς (**Εικόνα 5**). Ως τεχνολογία έχει το πλεονέκτημα της άμεσης εφαρμογής σε βιομηχανικές μονάδες χωρίς να υπάρχει σημαντική απαίτηση χώρου, όπως συμβαίνει για παράδειγμα με τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Ωστόσο, το μεγαλύτερο μειονέκτημα στην εφαρμογή της, είναι το αυξημένο κόστος. Η δέσμευση του ρύπου είναι το πιο ακριβό κομμάτι της διαδικασίας και το συνολικό κόστος κατασκευής εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι ο τρόπος και ο τόπος μεταφοράς του με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη μια σαφής εκτίμηση. Σήμερα

υπάρχουν 194 μονάδες παγκοσμίως που χρησιμοποιούν τη συγκεκριμένη τεχνολογία [9] ενώ αρκετές από αυτές, δεσμεύουν και άλλους ρύπους. Η μέθοδος αυτή αποτελεί σημαντικό εργαλείο για πολλές χώρες που προσπαθούν να βελτιώσουν το οικολογικό τους αποτύπωμα.



Εικόνα 5 Λειτουργία μια μονάδας CCUS [10]

- Αξιοποίηση CO₂

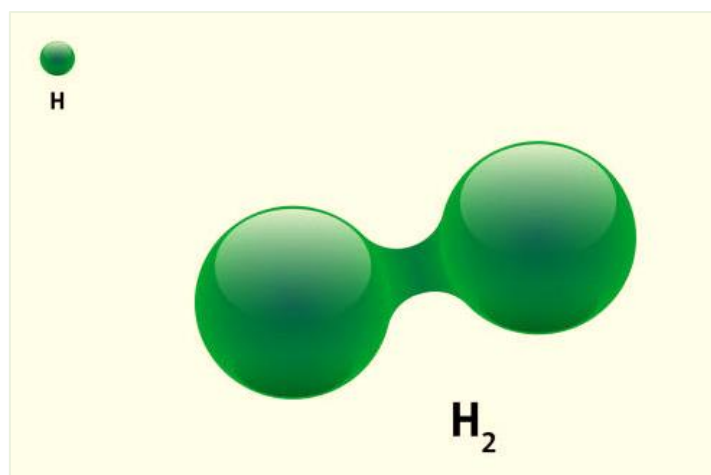
Επακόλουθο βήμα της δέσμευσης και αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα είναι η αξιοποίηση του. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές όπως είναι οι χημικές βιομηχανίες, οι βιομηχανίες ποτών, φαρμάκων, τσιμέντου.

Τα τελευταία χρόνια, υπάρχει έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον για την ανάπτυξη καινοτόμων τεχνολογιών μετατροπής του CO₂ σε άλλα χημικά προϊόντα όπως είναι το μεθάνιο, η μεθανόλη και άλλοι ανώτεροι υδρογονάνθρακες [11]. Προς αυτή την κατεύθυνση και αξιοποιώντας τις βασικές αρχές της κατάλυσης, η αντίδραση της μεθανοποίησης (δηλ., η αντίδραση μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα σε μεθάνιο) μπορεί να παίξει καθοριστικό ρόλο στην μετατροπή και αξιοποίηση του CO₂. Στο επόμενο κεφάλαιο, θα γίνει λεπτομερής περιγραφή του μηχανισμού και των ιδιοτήτων αυτής της αντίδρασης.

1.5 Υδρογόνο (H₂)

Το υδρογόνο είναι το πιο απλό σε δομή χημικό στοιχείο, αποτελούμενο από ένα ηλεκτρόνιο και ένα πρωτόνιο, με μοριακό τύπο H₂ (**Εικόνα 6**).

Είναι άχρωμο, άγευστο, άοσμο, μη τοξικό, εξαιρετικά εύφλεκτο και στη Γη υπάρχει σε αφθονία και κυρίως σε μοριακή μορφή. Στην ατμόσφαιρα υπάρχει σε παρά πολύ μικρές ποσότητες.

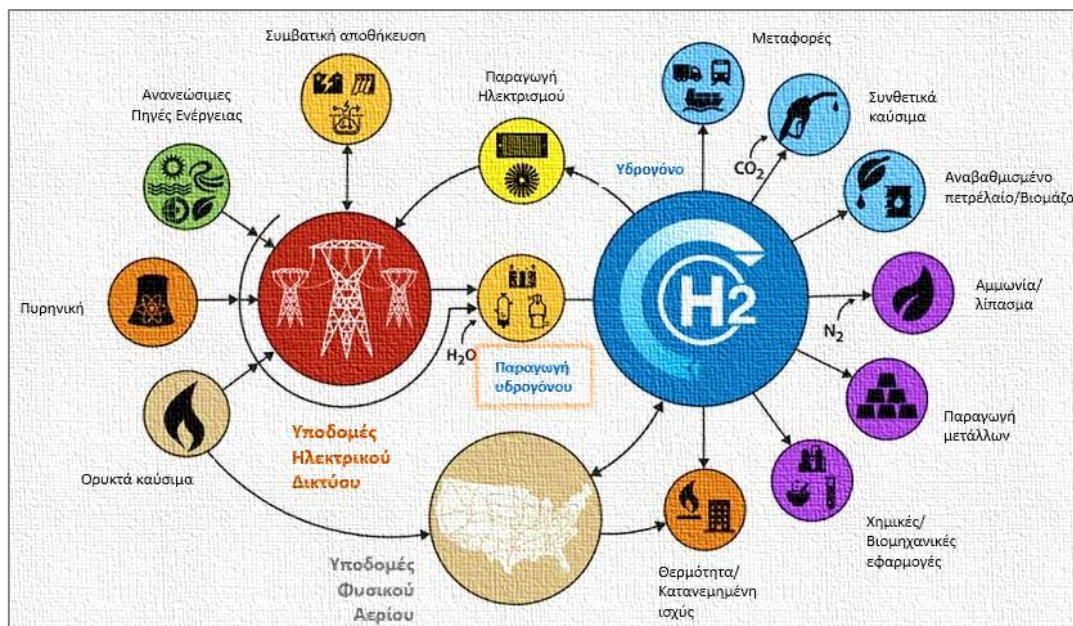


Εικόνα 6 Μόριο Υδρογόνου [12]

Το H_2 διαθέτει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο, κατά βάρος, συγκριτικά με οποιοδήποτε τυπικό καύσιμο. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι ένα κιλό H_2 μεταφέρει περίπου 33 kWh ενέργειας, περίπου τρεις φορές περισσότερη από τη βενζίνη. Ωστόσο, σε ατμοσφαιρική πίεση, έχει το χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο κατ' όγκο, σχεδόν τέσσερις φορές μικρότερο από αυτό της βενζίνης [13]. Τα βασικά πλεονεκτήματά του είναι ότι πρόκειται για ένα καθαρό αέριο, μη ρυπογόνο, αποθηκεύσιμο, ευέλικτο και ανανεώσιμο. Θα μπορούσε να θεωρηθεί η «απόλυτη ενέργεια» του 21^{ου} αιώνα. Χρησιμοποιείται σε διάφορους τομείς, όπως στη βιομηχανία, στη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και στις μεταφορές (**Εικόνα 7**).

Το υδρογόνο εμφανίζεται φυσικά στη Γη σε σύνθετη μορφή με άλλα στοιχεία. Μπορεί να συνδυαστεί με οξυγόνο, το οποίο οδηγεί σε νερό ή με άνθρακα, για να σχηματίσει διαφορετικές ενώσεις, όπως οι υδρογονάνθρακες που υπάρχουν στο φυσικό αέριο, τον άνθρακα ή το πετρέλαιο. Κατά συνέπεια, το υδρογόνο πρέπει να διαχωριστεί από τα άλλα στοιχεία για να καταναλωθεί ξεχωριστά. Ωστόσο, χρειάζεται περισσότερη ενέργεια για την παραγωγή και τον καθαρισμό του υδρογόνου από αυτή που αποδίδει όταν μετατρέπεται σε χρήσιμη ενέργεια[13].

Υπάρχουν ποικίλες μέθοδοι παραγωγής H_2 , ανάλογα με την αρχική πηγή υδρογόνου (π.χ. νερό, φυσικό αέριο, άνθρακας, πετρέλαιο), μερικές εκ των οποίων βρίσκονται ακόμη υπό διερεύνηση. Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι παραγωγής είναι η αναμόρφωση μεθανίου με ατμό (SMR), η οποία αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο μέρος του H_2 που παράγεται στο εμπόριο και η ηλεκτρόλυση, η οποία σήμερα καλύπτει ένα ποσοστό παραγωγής $H_2 < 4\%$ της συνολικής παραγωγής [13].



Εικόνα 7 Γραφική απεικόνιση της οικονομίας υδρογόνου που δείχνει τις πολλαπλές χρήσεις του στη βιομηχανία και τις μεταφορές [14].

Όπως προαναφέρθηκε, το υδρογόνο είναι ένα άχρωμο αέριο, αλλά υπάρχουν περίπου εννέα «χρώματα» για την αναγνώρισή του. Αυτά τα «χρώματα» αναφέρονται στη διαδικασία που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του, στην αξιολόγηση της μεθόδου παραγωγής, στους πόρους που καταναλώνονται για την απόκτηση της απαιτούμενης ενέργειας και στην ποσότητα των ρυπογόνων εκπομπών που παράγονται. Τα χρώματα που προσδιορίζουν αυτούς τους παράγοντες είναι το πράσινο, το γκρι, το καφέ ή το μαύρο, το μπλε, το τρκουάζ, το μωβ, το ροζ, το κόκκινο, το κίτρινο και το λευκό όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 8** [13].

Το πράσινο H₂, το οποίο συχνά ονομάζεται επίσης «καθαρό υδρογόνο», «ανανεώσιμο υδρογόνο» ή «υδρογόνο με χαμηλές εκπομπές άνθρακα», είναι εξ' ορισμού το υδρογόνο που παράγεται με ηλεκτρόλυση νερού χρησιμοποιώντας ηλεκτρική ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Με τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, η παραγωγή πράσινου υδρογόνου δεν παράγει εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) σε κανένα στάδιο. Αυτό το είδος υδρογόνου είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρον για την ενεργειακή μετάβαση προς ένα πιο βιώσιμο σύστημα ενέργειας και μεταφορών. Σήμερα, το πράσινο υδρογόνο αντιπροσωπεύει μόνο ένα μικρό ποσοστό της συνολικής παραγωγής υδρογόνου λόγω του υψηλού κόστους που συνεπάγεται η διεργασία του. Ωστόσο, έχει μια εξαιρετική προοπτική για το μέλλον, καθώς είναι ο καθαρότερος τύπος υδρογόνου, που θα συμβάλει στην ικανοποίηση των σχεδίων καθαρού μηδενικού άνθρακα [13].

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το ροζ H₂ παράγεται με ηλεκτρόλυση νερού χρησιμοποιώντας ηλεκτρισμό από μονάδες πυρηνικής ενέργειας. Επίσης, θεωρείται ότι το μωβ H₂ λαμβάνεται με τη χρήση πυρηνικής ενέργειας και θερμότητας μέσω συνδυασμένης ηλεκτρόλυσης και θερμοχημικής διάσπασης νερού [15]. Το κόκκινο H₂ παράγεται μέσω της

καταλυτικής διάσπασης του νερού σε υψηλή θερμοκρασία χρησιμοποιώντας την πυρηνική θερμική ενέργεια ως πηγή ενέργειας. Από κάποιους ερευνητές θεωρείται ότι και οι τρεις χρωματισμοί ανήκουν στην ίδια κατηγορία [13].

Το κίτρινο H₂ παράγεται με ηλεκτρόλυση χρησιμοποιώντας ηλεκτρική ενέργεια από δίκτυο ενέργειας (energy grid). Οι εκπομπές άνθρακα ποικίλλουν σημαντικά χρονικά, ανάλογα με τις πηγές ενέργειας του δικτύου [16]. Το δίκτυο προκύπτει από την «έγχυση» ηλεκτρικής ενέργειας από κάθε διαθέσιμη πηγή ενέργειας (αιολική ενέργεια, πυρηνική ενέργεια, ηλιακά φωτοβολταϊκά κλπ.) [13].

Το γκρι H₂ υποδηλώνει το υδρογόνο που παράγεται από αναμόρφωση μεθανίου ατμού, μερική οξείδωση ή αυτοθερμική αναμόρφωση. Επί του παρόντος, το μεγαλύτερο μέρος του παραγόμενου υδρογόνου αντιστοιχεί σε γκρι υδρογόνο. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι το 40% του γκρίζου υδρογόνου είναι υποπροϊόν άλλων χημικών διεργασιών. Το γκρί υδρογόνο χρησιμοποιείται γενικά στην πετροχημική βιομηχανία και στην παραγωγή αμμωνίας [13, 17].

Το τιρκουάζ H₂ χρησιμοποιεί επίσης μεθάνιο ως πρώτη ύλη, αλλά παράγεται μέσω πυρόλυσης μεθανίου. Σε αντίθεση με το SMR, το υποπροϊόν είναι στερεός άνθρακας που εμφανίζεται ως νηματώδης άνθρακας ή νανοσωλήνες άνθρακα. Αυτός ο τύπος υποπροϊόντος μπορεί να χρησιμοποιηθεί περαιτέρω και είναι πιο εύκολο να αποθηκευτεί, έχοντας έτσι χαμηλότερο αποτύπωμα άνθρακα [13, 18].

Το καφέ και το μαύρο H₂ αναφέρονται στον τύπο του λιγνίτη (καφέ) και του ασφαλούχου (μαύρου) άνθρακα. Θεωρείται ως η λιγότερο φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος παραγωγής υδρογόνου, παράγοντας τόσο CO₂ όσο η καύση του καυσίμου πηγής. Ενδεικτικά, περίπου 20 kg CO₂ απελευθερώνονται για κάθε κιλό καφέ/μαύρου υδρογόνου που παράγεται [19]. Αυτή είναι μια ιδιαίτερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος παραγωγής υδρογόνου, καθώς ο άνθρακας ανήκει στις πηγές ενέργειας από ορυκτά με τα μεγαλύτερα αποθέματα παγκοσμίως [13].

Το μπλε H₂ βασίζεται στην παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα, αλλά με σύστημα δέσμευσης, χρήσης και αποθήκευσης άνθρακα (CCUS), επομένως οι εκπομπές σε άνθρακα είναι χαμηλές. Όντας παραγόμενο από ορυκτά καύσιμα, το μπλε υδρογόνο έχει σήμερα χαμηλότερο κόστος από το πράσινο υδρογόνο. Καθώς δεν εκπέμπεται CO₂, η διαδικασία παραγωγής μπλε υδρογόνου θεωρείται ουδέτερη ως προς το αποτύπωμα της σε άνθρακα και θεωρείται μια εναλλακτική λύση κατά την ενεργειακή μετάβαση, καθώς εξακολουθεί να προσφέρει τη δυνατότητα κατανάλωσης ορυκτών καυσίμων [13].

Τέλος, το λευκό H₂ αναφέρεται στο φυσικό υδρογόνο. Βρίσκεται στη φύση ως ελεύθερο αέριο σε στρώματα του φλοιού της γης, βαθιά στον ωκεάνιο φλοιό ή σε ηφαιστειακά αέρια, θερμοπίδακες και υδροθερμικά συστήματα [13].

	Terminology	Technology	Feedstock/ Electricity source	GHG footprint*
PRODUCTION VIA ELECTRICITY	Green Hydrogen	Electrolysis	Wind Solar Hydro Geothermal Tidal	Minimal
	Purple/Pink Hydrogen		Nuclear	
	Yellow Hydrogen		Mixed-origin grid energy	Medium
PRODUCTION VIA FOSSIL FUELS	Blue Hydrogen	Natural gas reforming + CCUS Gasification + CCUS	Natural gas coal	Low
	Turquoise Hydrogen	Pyrolysis	Natural gas	Solid carbon (by-product)
	Grey Hydrogen	Natural gas reforming		Medium
	Brown Hydrogen	Gasification	Brown coal (lignite)	High
	Black Hydrogen		Black coal	

*GHG footprint given as a general guide but it is accepted that each category can be higher in some cases.

Εικόνα 8 Χρωματική κατηγοριοποίηση του H₂ ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής του [20]

Πίνακας 1 Σύγκριση των ειδών H₂ σε όρους κόστους και εκπομπών CO₂ [13]

Χρώμα H ₂	Κόστος [USD/kgH ₂]	Εκπομπές CO ₂ [kgCO ₂ /kgH ₂]
πράσινο	2.28–7.39	0
Μωβ, ροζ και κόκκινο	2.18–5.92	0
κίτρινο	6.06–8.81	*
Γκρι	0.67–1.31	8.5
Μαύρο/καφέ	1.2–2.0	20
Τιρκουάζ	2.0	**
Μπλε	0.99–2.05	1–2

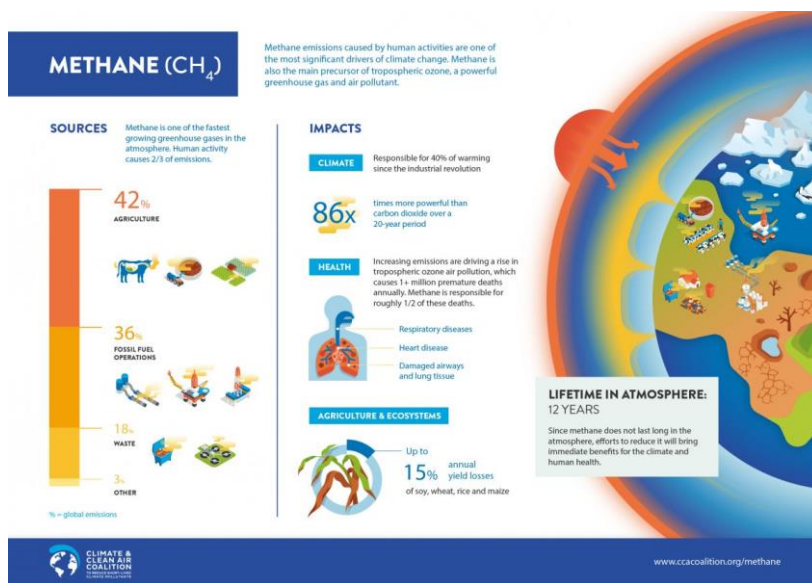
1.6 Μεθάνιο (CH₄)

Το μεθάνιο είναι μια οργανική χημική ένωση που έχει μοριακό τύπο CH₄, δηλαδή το μόριο του αποτελείται από ένα άτομο άνθρακα και τέσσερα άτομα υδρογόνου (**Εικόνα 9**) και είναι η απλούστερη οργανική ένωση και πιο συγκεκριμένα το πιο απλό αλκάνιο.



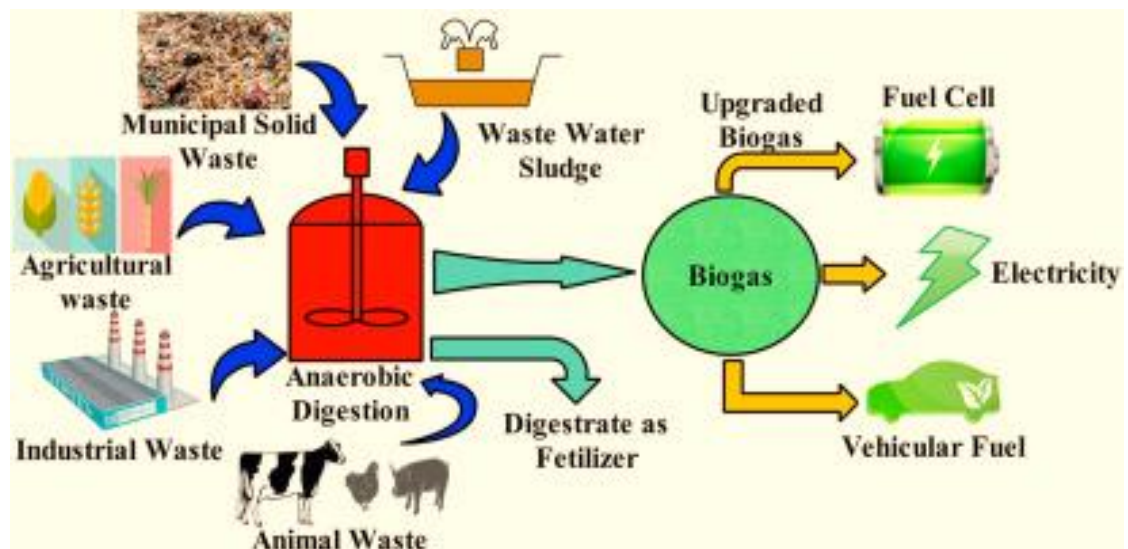
Εικόνα 9 Μόριο Μεθανίου [21]

Αποτελεί ένα από τα βασικότερα αέρια του θερμοκηπίου και σαν αέριο του θερμοκηπίου είναι είκοσι φορές πιο δραστικό από το διοξείδιο του άνθρακα. Η διαφορά του CH₄, σε σχέση με το CO₂, είναι ο χρόνος παραμονής του στην ατμόσφαιρα, που κατά μέσο όρο είναι στα 10 χρόνια, ενώ του CO₂ που μπορεί να φτάσει και τα 200 χρόνια. Το CH₄ αντιπροσωπεύει το 10% των συνολικών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου στην Ευρώπη. Σε παγκόσμιο επίπεδο, το 60% των εκπομπών είναι ανθρωπογενείς εκ των οποίων το 95% προέρχεται από την γεωργία, τα απόβλητα και την παραγωγή ενέργειας (**Εικόνα 10**).



Εικόνα 10 Πηγές εκπομπών και πληροφορίες σχετικά με το CH₄ [22]

Το μεθάνιο είναι το βασικό συστατικό του φυσικού αερίου (50-90%) και αποτελεί σημαντική επιλογή καυσίμου καθώς αποδίδει μεγάλες ποσότητες ενέργειας και μικρές εκπομπές ρύπων. Είναι επίσης βασικό συστατικό του βιοαερίου, το οποίο είναι ένα αέριο μίγμα αποτελούμενο από μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και μικρές ποσότητες από άλλα στοιχεία. Το βιοαέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ηλεκτρισμού, σε κελιά καυσίμου, να εκχυθεί στο δίκτυο φυσικού αερίου (μετά από αναμόρφωση) αλλά και να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για την κίνηση των οχημάτων (**Εικόνα 11**) [23].



Εικόνα 11 Εφαρμογές του βιοαερίου [24]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ SABATIER

2.1. Αντίδραση Μεθανοποίησης του CO₂

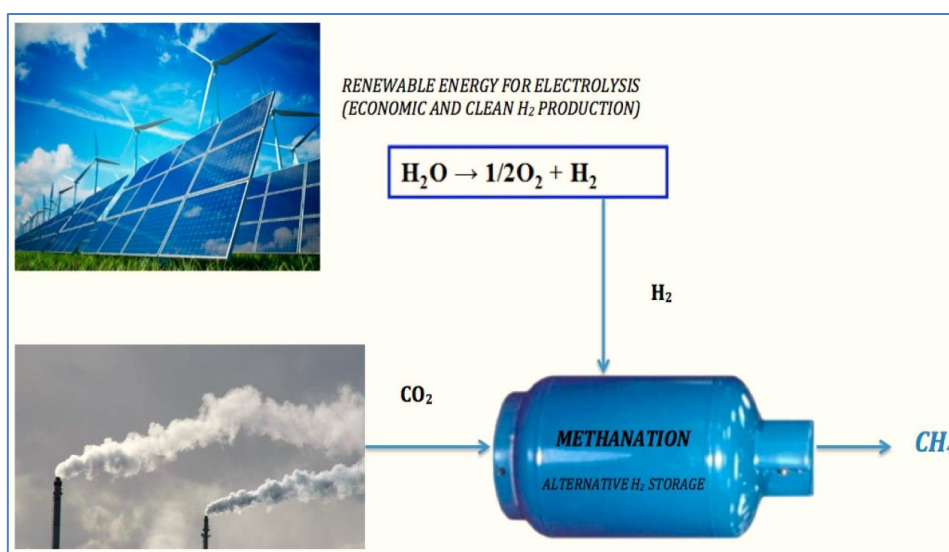
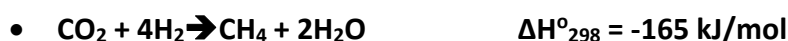
Μια από τις πιο ελπιδοφόρες τεχνολογίες προς την κατεύθυνση δέσμευσης και μετατροπής του CO₂ είναι η καταλυτική αντίδραση μεθανοποίησης.

Ήρθε για πρώτη φορά στην επιφάνεια από του επιστήμονες Jean – Baptiste Senderens και Paul Sabatier το 1902. Η υδρογόνωση του CO₂ για την παραγωγή CH₄, γνωστή και ως μεθανοποίηση του CO₂, φαίνεται να είναι μια εξέχουσα εναλλακτική λύση για την ανάκτηση και την ανακύκλωση του εκπεμπόμενου CO₂, η πρακτική εφαρμογή της οποίας δημιουργεί σοβαρές ελπίδες για να περιορισθεί η χρήση των ορυκτών καυσίμων και κατά συνέπεια να μειωθεί η συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα. Πρόκειται για μια ισχυρά εξώθερμη αντίδραση, που ευνοείται θερμοδυναμικά σε χαμηλές θερμοκρασίες (200°C – 400°C) και σε υψηλές πιέσεις (1bar – 30bar) [25].

Αποτελείται από δυο διαδοχικές αντιδράσεις, την Reverse Water-Gas Shift Reaction (RWGS), μέσω της οποίας παράγεται μονοξείδιο του άνθρακα και έπειτα την αντίδραση μεθανοποίησης από την οποία παράγεται μεθάνιο, το οποίο στη συνέχεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη χημική βιομηχανία (Εικόνα 12)[26].

- RWGS : $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H = +41.2 \text{ kJ/mol}$
- Μεθανοποίηση : $\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H = -206.3 \text{ kJ/mol}$

Ο συνδυασμός τους δίνει την αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂:



Εικόνα 12 Αντίδραση Μεθανοποίησης [27]

Επιπλέον, η αντίδραση της μεθανοποίησης συνοδεύεται και από άλλες πιθανές αντιδράσεις, όπως φαίνεται στον **Πίνακα 2** που ακολουθεί.

Πίνακας 2 Κύριες και πιθανές αντιδράσεις κατά την διάρκεια της αντίδρασης μεθανοποίησης [28].

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

Η αντίδραση Sabatier μπορεί να βρει εφαρμογή στην παραγωγή καυσίμων στα συστήματα υποστήριξης των αστροναυτών σύμφωνα με τη NASA [29].

Επιπλέον, μπορεί να θεωρηθεί ένας ασφαλής τρόπος αποθήκευσης και μεταφοράς του H_2 μέσω της λεγόμενης διαδικασίας Power-to-Gas (PtG), η οποία ξεπερνά τις δυσκολίες ασφαλείας και τα δαπανηρά υλικά που σχετίζονται με τη μεταφορά για χρήση του H_2 που παράγεται μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού με αξιοποίηση ηλεκτρικής ενέργειας παραγόμενη από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (αιολική, ηλιακή). Ως εκ τούτου, η τεχνολογία PtG μπορεί να επεκτείνει περαιτέρω τη βιωσιμότητα και τα φιλικά προς το περιβάλλον χαρακτηριστικά της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO_2 αντιμετωπίζοντας και τις δύο μεγάλες προκλήσεις, δηλαδή την ανακύκλωση των εκπομπών CO_2 και την ασφαλή μεταφορά/διανομή της πράσινης ενέργειας του H_2 . Επιπλέον, το παραγόμενο CH_4 (ανανεώσιμο CH_4 ή συνθετικό φυσικό αέριο, SNG) μπορεί να εγχυθεί απευθείας στο δίκτυο διανομής αερίου για ποικίλες εφαρμογές [30].

2.2. Παράμετροι που επηρεάζουν την αντίδραση Sabatier

2.2.1. Επίδραση πίεσης και θερμοκρασίας

Η αντίδραση μεθανοποίησης ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες και πιο συγκεκριμένα σε ένα εύρος από 200°C μέχρι περίπου 400°C. Λόγω κινητικών περιορισμών σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι απαραίτητη η χρήση καταλύτη, ο οποίος διευκολύνει και επιταχύνει την αντίδραση.

Η μετατροπή του CO_2 και η εκλεκτικότητα του καταλύτη σε CH_4 μπορούν να προσεγγίσουν το 100% όταν η θερμοκρασία είναι χαμηλότερα από 400°C. Σε υψηλότερες

θερμοκρασίες ευνοείται η αντίδραση RWGS, κατά την οποία παράγεται μονοξείδιο του άνθρακα και συνεπώς φθίνει η παραγωγικότητα σε μεθάνιο. Επιπλέον, υπάρχει ο κίνδυνος εναπόθεσης άνθρακα που μπορεί να οδηγήσει στην δηλητηρίαση και συνεπώς στην απενεργοποίηση του καταλύτη [31].

Όσον αφορά την πίεση, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η αντίδραση ευνοείται σε πιο υψηλές πιέσεις. Για παράδειγμα, σε πίεση μεγαλύτερη από 15bar και μικρότερη από 30 bar δεν παρατηρείται εναπόθεση άνθρακα [32] και σε συνδυασμό με την επιθυμητή θερμοκρασία, η μετατροπή CO₂ και η παραγωγικότητα CH₄ είναι βέλτιστες. Εάν η πίεση αυξηθεί περισσότερο δεν παρατηρείται βελτίωση στην αποδοτικότητα και επιπλέον η αντίδραση δεν είναι συμφέρουσα καθώς υπάρχει μεγάλη ενεργειακή απαίτηση.

2.2.2. Επίδραση λόγου H₂/CO₂ στη τροφοδοσία

Ένας επιπλέον παράγοντας, ο οποίος καθορίζει σημαντικά την ενεργότητα και τη σταθερότητα των καταλυτών της αντίδρασης Sabatier είναι ο λόγος των αερίων H₂/CO₂ στη τροφοδοσία. Όταν ο λόγος H₂/CO₂ είναι ο στοιχειομετρικός, δηλαδή 4/1 η παραγωγικότητα σε μεθάνιο και η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα είναι μέγιστες [31, 33]. Αυτό συμβαίνει διότι με αυτό τον τρόπο διευκολύνεται η επιφανειακή αντίδραση μεταξύ του προσροφημένου CO₂ με το πλεονάζον υδρογόνο [34]. Μεγαλύτερη αύξηση προκαλεί μείωση των δυο παραπάνω παραμέτρων.

Επιπλέον, όταν ο λόγος είναι στοιχειομετρικός δεν παρατηρείται εναπόθεση άνθρακα [35].

2.2.3. Επίδραση της ταχύτητας χώρου χρόνου αντιδραστήρα (WGHSV)

Η WGHSV είναι ο λόγος της ογκομετρικής παροχής των αντιδρώντων προς την μάζα του καταλύτη. Εκφράζει τη χρονική διάρκεια που έρχονται σε επαφή τα αντιδρώντα μόρια με τον καταλύτη και επηρεάζει σημαντικά την πορεία της αντίδρασης και τα αποτελέσματα. Για υψηλό WGHSV, η καταλυτική ενεργότητα και η μετατροπή του CO₂ μειώνονται σημαντικά καθώς ο χρόνος παραμονής είναι ελάχιστος και συνεπώς λιγότερα αντιδρώντα προσροφούνται στην επιφάνεια του καταλύτη [36-38].

2.3. Καταλύτες

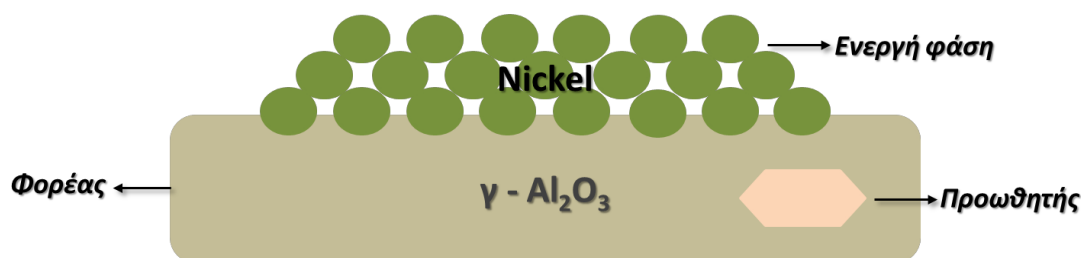
Οι καταλύτες είναι χημικές ουσίες, οι οποίες αυξάνουν, τον ρυθμό μιας αντίδρασης χωρίς να καταναλώνονται οι ίδιες ακολουθώντας τους κανόνες της χημικής θερμοδυναμικής. Οι καταλύτες συμμετέχουν στην αντίδραση περνώντας μέσα από μια αλληλουχία σταδίων, τον καταλυτικό κύκλο.

Στην ετερογενή κατάλυση, ο καταλύτης και οι αντιδρώσες ουσίες βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις και το σημείο της αντίδρασης είναι η επιφάνεια του στερεού καταλύτη. Ένας καταλύτης αποτελείται από τα εξής επιμέρους τμήματα (**Εικόνα 13**):

- **Τον φορέα:** Είναι συνήθως κάποιο οξείδιο μετάλλου (Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂), κάποιος ζεόλιθος ή κάποιο πορώδες υλικό (στην προκειμένη περίπτωση το υλικό MCM-41 που

χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία), το οποίο παρέχει την επιφάνεια για την διασπορά της καταλυτικά ενεργού φάσης.

- **Την καταλυτικά ενεργό φάση:** Είναι κάποιο μέταλλο (Ru, Ni, Pd, Rh, Ir, Fe, Co) το οποίο δημιουργεί τα ενεργά κέντρα.
- **Τον προωθητή:** Ορισμένες φορές προστίθεται σε παρά πολύ μικρές συγκεντρώσεις κάποιο αλκάλιο συνήθως (Na, K, Li, Cs, Rb) με στόχο την αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης ή την εκλεκτικότητα του καταλύτη.



Εικόνα 13 Καταλυτικό σύστημα Ni/γ-Al₂O₃ [39]

Υπάρχουν τρία βασικά κριτήρια, βάση των οποίων αξιολογείται κάθε καταλυτικό σύστημα για οποιαδήποτε διεργασία:

- **Εκλεκτικότητα :** Η ικανότητα ενός καταλύτη να επιταχύνει επιλεκτικά την παραγωγή κάποιου προϊόντος.
- **Ενεργότητα :** Αφορά τον ρυθμό, με τον οποίο επιταχύνεται η αντίδραση.
- **Σταθερότητα :** Αφορά την απενεργοποίηση του καταλύτη με την πάροδο του χρόνου.

2.3.1 Καταλυτικά συστήματα στην αντίδραση Sabatier

Ένας καταλύτης που χρησιμοποιείται στην αντίδραση της μεθανοποίησης του CO₂ θα πρέπει να παρουσιάζει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά. Αρχικά, θα πρέπει να είναι εκλεκτικός ως προς την παραγωγή μεθανίου και να έχει υψηλή ενεργότητα ως προς την αντίδραση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, θα πρέπει να έχει χαμηλό κόστος έτσι ώστε να έχει βιομηχανική εφαρμογή [40]. Ένα ακόμα χαρακτηριστικό είναι, ότι θα πρέπει να είναι ανθεκτικός σε τυχόν εναπόθεση άνθρακα και επακόλουθη δηλητηρίαση του καθώς αυτό το γεγονός θα μείωνε τις ενεργές θέσεις, στις οποίες θα πραγματοποιούνταν η επιφανειακή αντίδραση μεταξύ του καταλύτη και των αντιδρώντων.

Πολλά καταλυτικά συστήματα με χρήση ποικίλων μετάλλων έχουν μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί τόσο στην ετερογενή κατάλυση αλλά και πιο συγκεκριμένα στη αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂. Μεταξύ αυτών, το Ru και το Ni παρουσιάζουν την καλύτερη συμπεριφορά όσον αφορά την συγκεκριμένη αντίδραση καθώς έχουν σχεδόν 100% εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή CH₄.

Το Ni παρ' ότι έχει χαμηλότερο κόστος, έχει μικρότερο χρόνο ζωής λόγω της εναπόθεσης άνθρακα. Επιπλέον, η διαδικασία αναγέννησης του καταλύτη είναι κοστοβόρα και δημιουργεί επιπλέον εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου [25]. Μια μέθοδος εξάλειψης των παραπάνω μειονεκτημάτων του νικελίου είναι η χρήση ενός δεύτερου μετάλλου έτσι ώστε να δημιουργηθεί ένας διμεταλλικός καταλύτης [41, 42].

Το Pd είναι ένα ευγενές μέταλλο, με υψηλό κόστος και μεγαλύτερη εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή μεθανόλης και άλλων υδρογονανθράκων. Όσον αφορά την αντίδραση που μελετάμε, έχει χαμηλή ενεργότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες που είναι οι επιθυμητές για την αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ [43]. Ένα άλλο ευγενές μέταλλο που έχει χρησιμοποιηθεί στην αντίδραση Sabatier είναι το Rh, το οποίο, όπως το Ni και το Ru, παρουσιάζει υψηλή εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή του CH₄ [44, 45]. Επιπλέον, διαθέτει μεγάλη σταθερότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Αν και το υψηλό κόστος των ευγενών μετάλλων είναι ένας παράγοντας αποτρεπτικός για τη βιομηχανική εφαρμογή τους, εντούτοις, αντισταθμίζεται κατά κάποιο τρόπο από την υψηλή απόδοση και την σταθερότητά τους, εξαιτίας των χαρακτηριστικών τους κατά της πυροσυσσωμάτωσης και κατά της εναπόθεσης άνθρακα σε διάφορες καταλυτικές εφαρμογές που σχετίζονται με μίγματα αερίων συστατικών CO₂/CO/CH₄, σε αντίθεση με το Ni που έχει υψηλή τάση για θερμική συσσωμάτωση και σχηματισμό κωκ κάτω από παρόμοιες συνθήκες [30].

Με βάση την υπάρχουσα βιβλιογραφία, η σειρά ενεργότητας και εκλεκτικότητας ως προς την παραγωγή CH₄ διαφόρων μετάλλων, είναι η ακόλουθη [46]:

Ενεργότητα: Ru>Fe>Ni>Co>Rh>Pd>Pt>Ir

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

Στην παράγραφο που ακολουθεί δίνεται μεγαλύτερη έμφαση στην ανάλυση του Ru εφόσον είναι το μέταλλο που εξετάζεται στη συγκεκριμένη εργασία.

- Ρουθίνιο (Ru)

Το ρουθίνιο (**Εικόνα 14**) είναι ένα ευγενές μέταλλο, από τα σπανιότερα στη φύση και εξάγεται ως δευτερεύον προϊόν από την παραγωγή νικελίου και χαλκού. Θεωρείται πολύ καλός καταλύτης και χρησιμοποιείται σε μια πληθώρα βιομηχανικών εφαρμογών, όπως είναι και η αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ [47].

Στην αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂, η απόδοση του Ru φαίνεται να επηρεάζεται από τον φορέα στον οποίο εναποτίθεται, καθώς η επιλογή του κατάλληλου φορέα μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλα ποσοστά μετατροπής CO₂ και παραγωγής CH₄ [48]. Επιπλέον, διαθέτει υψηλή σταθερότητα, παράγει σχεδόν αποκλειστικά μεθάνιο και μόνο μικρή ποσότητα μονοξειδίου του άνθρακα ως παραπροϊόν σε υψηλές θερμοκρασίες [49].

Η φόρτιση του μετάλλου είναι ένας ακόμα παράγοντας που επηρεάζει την απόδοση της αντίδρασης καθώς ακόμα και μια μικρή φόρτιση, μπορεί να δώσει εξαιρετικά

αποτελέσματα [50, 51]. Παρ' όλ' αυτά, αυξάνοντας τη φόρτιση, δημιουργούνται νέες ενεργές θέσεις, προσροφάται μεγαλύτερη ποσότητα CO₂ και συνεπώς αυξάνονται τα ποσοστά μετατροπής του [52]. Υψηλή διασπορά Ru οδηγεί επίσης σε ελάττωση της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης [27].

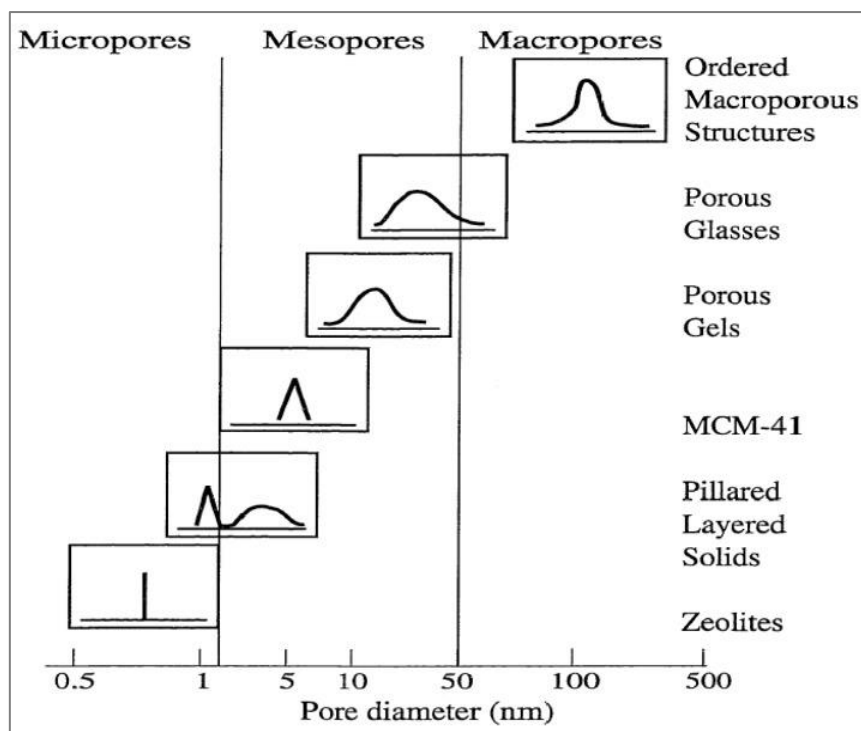
Συγκριτικά με το Ni, το Ru διαθέτει ένα επιπλέον πλεονέκτημα: η απουσία εναπόθεσης άνθρακα στην επιφάνειά του με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται δηλητηρίαση και κατ' επέκταση απενεργοποίηση του καταλύτη [53]. Ωστόσο υστερεί στο κόστος, καθώς πρόκειται για ένα ακριβό μέταλλο [47].



Εικόνα 14 Ρουθίνιο [54]

2.4. Φορείς

Εκτός από το μέταλλο που αποτελεί τα ενεργά κέντρα ενός καταλύτη, το δεύτερο σημαντικό κομμάτι ενός καταλύτη είναι ο φορέας. Συνήθως, ως φορέας χρησιμοποιείται κάποιο οξείδιο μετάλλου (SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, CeO₂), κάποιος ζεόλιθος ή κάποιο πορώδες υλικό (π.χ., MCM-41, SBA-15), το καθένα από τα οποία έχει διαφορετικό μέγεθος, διαφορετική διάμετρο πόρων και διαφορετικά φυσικά χαρακτηριστικά (**Εικόνα 15**).



Εικόνα 15 Κατηγοριοποίηση υλικών (φορέων) βάση της διαμέτρου πόρων (nm) σε μικροπορώδη, μεσοπορώδη και μακροπορώδη [55]

Ο ρόλος του φορέα είναι πολύ σημαντικός καθώς μπορεί να βελτιώσει την προσρόφηση και διασπορά των αντιδρώντων, να μεταβάλλει τον μηχανισμό της αντίδρασης [56] και κατά συνέπεια να βελτιώσει την καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα του καταλύτη [57].

Στην περίπτωση της αντίδρασης Sabatier, όσον αφορά τους φορείς, αρκετά οξειδία και μικτά οξειδία όπως $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 , MgO , ZrO_2 , CeO_2 , LaO_x , PrO_x , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, μεταξύ άλλων έχουν διερευνηθεί μέχρι στιγμής [30]. Από τους φορείς αυτούς, εκείνοι που οι ιδιότητες τους σχετίζονται με άφθονες κενές θέσεις οξυγόνου στο πλέγμα τους, που συνοδεύονται από υψηλή αστάθεια και κινητικότητα ιόντων οξυγόνου ή που προσφέρουν βασικά κέντρα -σε χαμηλή έως μέση θερμοκρασία-, είναι ιδιαιτέρως αποτελεσματικοί στη μεθανοποίηση του CO_2 [30]. Αυτό αποδίδεται στη συμμετοχή ενός διλειτουργικού μηχανισμού αντίδρασης, στον οποίο οι κενές θέσεις οξυγόνου και τα βασικά κέντρα στην επιφάνεια του φορέα διευκολύνουν την προσρόφηση/διάσπαση του CO_2 , ενώ η υδρογόνωση του CO (που έχει παραχθεί), πραγματοποιείται σε συνεργασία με τις θέσεις των σωματιδίων του μετάλλου στο φορέα [30].

Θα πρέπει να τονιστεί σε αυτό το σημείο, ότι ένας ενεργός καταλύτης για την αντίδραση μεθανοποίησης του CO_2 απαιτεί δύο διακριτά ενεργά κέντρα: εκείνα που είναι υπεύθυνα για τη διάσπαση του H_2 (συνήθως ανηγμένες θέσεις μετάλλων) και εκείνα που μπορούν να ενεργοποιήσουν αποτελεσματικά το CO_2 (συνήθως θέσεις του φορέα που είναι σε επαφή με την ενεργό φάση, δηλαδή το μέταλλο)[30].

Σε πρόσφατες μελέτες, υπάρχει έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον για τη χρήση μεσοπορώδων υλικών (π.χ. MCM-41, SBA-15 και SBA-16) ως φορείς σε διάφορα καταλυτικά

υλικά, με αρκετές εξ αυτών να αφορούν την αντίδραση Sabatier [30]. Η κύρια αιτία του ενδιαφέροντος αυτού είναι οι ιδιότητες των υλικών αυτών και πιο συγκεκριμένα η μεγάλη τιμή επιφάνειας, ο όγκος των πόρων και η μοναδική δομή που διαθέτουν αυτά τα υλικά. Για παράδειγμα, ο SBA-15 έχει τυπικές τιμές $\sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ για την επιφάνεια, $\sim 0.7 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ για τον όγκο των πόρων και $\sim 7.0 \text{ nm}$, για τη μέση διάμετρο των πόρων [30].

2.4.1.MCM-41

Το MCM-41 (Mobil Composition Of Matter No.41) είναι ένα μεσοπορώδες υλικό της ομάδας M41S (**Εικόνα 16**), το οποίο ανήκει στην κατηγορία της σίλικας και ανακαλύφθηκε και κατασκευάστηκε από ερευνητές της Mobil.

Σύμφωνα με την IUPAC, μεσοπορώδη ονομάζονται τα υλικά με διάμετρο πόρων μεταξύ 2 nm και 50 nm [58]. Η διάταξή του είναι εξαγωνική και αποτελείται από ομοιόμορφους και ισομεγέθεις σωληνωτούς πόρους που δε συνδέονται μεταξύ τους έχει υψηλή θερμική σταθερότητα και υψηλή ειδική επιφάνεια ίση με $\sim 1100 \text{ m}^2/\text{g}$ επιφάνειας (BET), $\sim 1.0 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ όγκο πόρων και $\sim 3.0 \text{ nm}$ μέση διάμετρο πόρων [30] και χρησιμοποιείται ως καταλυτικός φορέας στη χημική βιομηχανία [59]. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά του MCM-41, το καθιστούν ιδανική μήτρα για τη διασπορά και/ή την ενσωμάτωση διαφόρων μετάλλων με υψηλή φόρτιση (π.χ. Ni, Cu), οξειδίων μετάλλων που μπορούν να δράσουν ως προωθητές της ενεργούς φάσης (π.χ. CeO_2 , Y_2O_3 , La_2O_3 , MgO) και την ανάπτυξη νέων υβριδικών υλικών [30].



Εικόνα 16 Υλικά της ομάδας M41S [54]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο Κεφάλαιο 3 παρουσιάζεται αναλυτικά η διαδικασία σύνθεσης και χαρακτηρισμού των καταλυτών Ru/MCM-41. Επιπλέον, παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη και η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την μελέτη των καταλυτών Ru/MCM-41.

3.1. Σύνθεση καταλυτών

Η σύνθεση των καταλυτών έγινε με τη χρήση της μεθόδου του υγρού εμποτισμού. Ως φορέας χρησιμοποιήθηκε το υλικό MCM-41 (του οποίου η μέθοδος σύνθεσης περιγράφεται λεπτομερώς από τους Rontogianni et al. [30]), ενώ η καταλυτικά ενεργός φάση αποτελούνταν από Ru σε τρεις διαφορετικές φορτίσεις.

Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν είναι οι εξής :

- 1.5% Ru/MCM-41
- 3% Ru/MCM-41
- 10% Ru/MCM-41

Για την ενεργό φάση Ru χρησιμοποιήθηκε το αντιδραστήριο $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Reagent Plus) ως πρόδρομη ένωση μετάλλου. Αρχικά, κατάλληλη ποσότητα από την πρόδρομη ένωση Ru προστέθηκε σε δις απεσταγμένο νερό, έτσι ώστε να σχηματιστεί διάλυμα επιθυμητής συγκέντρωσης Ru (2 mg/ml). Στη συνέχεια, κατάλληλη ποσότητα MCM-41 εμποτίστηκε με το παραπάνω διάλυμα Ru το οποίο προστέθηκε σταγόνα-σταγόνα.

Στη συνέχεια, το διάλυμα αναδεύτηκε στους 50–70 °C για να απομακρυνθεί ο διαλύτης, δηλ., το νερό. Ο προκύπτων πολτός ξηράνθηκε όλη τη νύχτα στους 110°C και στη συνέχεια πυρώθηκε στους 500°C για 4 ώρες (ρυθμός θέρμανσης 0.5°C/min). Κατόπι, όλοι οι καταλύτες υποβλήθηκαν σε ένα επιπλέον στάδιο που περιελάμβανε αναγωγή με ροή 50 mL/min, σύστασης 25% H_2/He , στους 400 °C για 2 ώρες ακολουθούμενη από περαιτέρω θέρμανση στους 650 °C για 1 ώρα και παροχή αέριου μίγματος σύστασης < 1% H_2/He ($50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Αυτή η παρατεταμένη επεξεργασία σε υδρογόνο επιτρέπει την αποτελεσματική απομάκρυνση του υπολειμματικού χλωρίου που υπάρχει από την πρόδρομη ένωση του χλωριούχου ρουθηνίου που χρησιμοποιήθηκε αλλά και για τη σταθεροποίηση της δομής του υλικού [30].

3.2. Πειράματα ποροσιμετρίας (Brunauer, Emmett, Teller, BET)

Η μέθοδος BET είναι μια μέθοδος χαρακτηρισμού καταλυτών και υπολογισμού της ειδικής επιφάνειας, χρησιμοποιώντας τις ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης N_2 .

Βασίζεται στην προσρόφηση ενός αδρανούς αερίου, όπως είναι το άζωτο, στην επιφάνεια ενός στερεού σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία (-196°C) και μετριέται ως συνάρτηση της σχετικής πίεσης με τη βοήθεια ενός αυτοματοποιημένου αναλυτή.

Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκε συσκευή ροής 2200eNova (Quantachrome).

Αρχικά, τα δείγματα απαερώθηκαν υπό κενό στους 350°C για 12 ώρες. Στη συνέχεια άζωτο σε αέρια μορφή εισήχθη στη συσκευή με σταθερή ροή, προσροφήθηκε στην επιφάνεια του καταλύτη, δημιουργώντας διαφορά πίεσης ανάμεσα στις δυο κυψελίδες. Υπολογίζοντας την διαφορά πίεσης συναρτήσει του όγκου του αέριου αζώτου υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια του καταλύτη.

3.3. Πειραματική Διάταξη

Για τα κινητικά πειράματα χρησιμοποιήθηκε η εξής διάταξη (**Εικόνα 17**):

- Αέριος Χρωματογράφος
- Φούρνος
- Αντιδραστήρας
- Ηλεκτρονικός Υπολογιστής
- Φιάλες Αερίων
- Βαλβίδα By-Pass

- Αέριος Χρωματογράφος

Η χρωματογραφία αποτελεί μια βασική μέθοδο ενόργανης ανάλυσης και χωρίζεται στην υγρή και την αέρια.

Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος (GC 2014 SHIMADZU) συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή και αποτελούμενος από χρωματογραφική στήλη από ανοξείδωτο ατσάλι (HavSep-D διαμέτρου 2mm). Η θερμοκρασία της στήλης είχε εύρος από 30°C – 130°C έτσι ώστε να καθαρίζει από το H₂O, υπό μορφή υδρατμών, που δημιουργείται ως προϊόν της αντίδρασης.

- Σύστημα Τροφοδοσίας

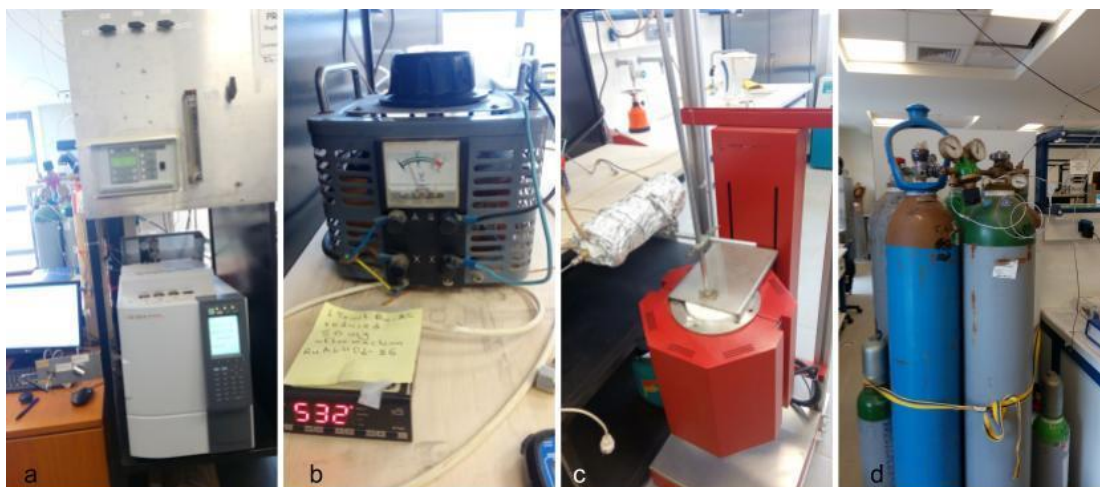
Το σύστημα τροφοδοσία αποτελούνταν από τις φιάλες υψηλής πίεσης των αντιδρώντων αερίων, H₂ και CO₂ και τη φιάλη του φέροντος αερίου, στην προκειμένη περίπτωση, Αργό (Ar). Η αναλογία των παραπάνω αερίων στην τροφοδοσία ήταν η στοιχειομετρική, ίση με $H_2/CO_2 = 4/1$ και υπόλοιπη ποσότητα Ar.

Επιπλέον, το σύστημα τροφοδοσίας ήταν εξοπλισμένο με τρεις βαλβίδες και ροόμετρα μάζας για κάθε αέριο ξεχωριστά, όπως και με μανόμετρα και εκτονωτές πίεσης με στόχο την ελεγχόμενη χρήση τους.

- Αντιδραστήρας

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε ήταν συνεχούς ροής και στερεάς κλίνης, πλαισιωμένος στο εσωτερικό ενός φούρνου με μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. Ο αντιδραστήρας αποτελούνταν στο εσωτερικό του από δυο φράγματα υαλοβάμβακα, τα οποία συγκρατούν 50mg στερεού καταλύτη (grain size: 180-250 μm) που τοποθετήθηκαν για το πείραμα καταλυτικής ενεργότητας. Η σωστή λειτουργία του φούρνου ελεγχόταν από

κατάλληλα προσαρμοσμένο θερμοστάτη. Επιπλέον, το σύστημα αποτελούνταν και από μια βαλβίδα δυο θέσεων (Βαλβίδα By-Pass), της οποίας ο ρόλος ήταν να επιτρέπει ή όχι την είσοδο του αντιδρώντος μείγματος στον αντιδραστήρα και μετέπειτα στον χρωματογράφο.



Εικόνα 17 Πειραματική Διάταξη, a: Χρωματογράφος , b: Φούρνος Ακριβείας , c : Αντιδραστήρας , d: Φιάλες Αερίων [60]

3.4 Κινητικά Πειράματα

3.4.1.Πείραμα Καταλυτικής Ενεργότητας

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν κινητικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με σκοπό την μελέτη της κινητικής συμπεριφοράς του καταλύτη ως προς τη μεταβολή της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

Αρχικά, 50mg στερεού καταλύτη τοποθετούνται στον αντιδραστήρα (ένας σωλήνας χαλαζία ID 3 mm, τύπου σταθερής κλίνης), ακολουθεί άνοιγμα του αέριου χρωματογράφου και του ηλεκτρονικού υπολογιστή, τα οποία ήταν συνδεδεμένα μεταξύ τους ώστε να ξεκινήσουν οι μετρήσεις και η καταγραφή των χρωματογραφημάτων. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας της στήλης από τους 30°C στους 130°C για να καθαριστούν τυχόν υπολείμματα υδρατμών για περίπου 1 ώρα.

Ακολουθεί άνοιγμα των φιαλών των αερίων που συμμετέχουν στην αντίδραση, δηλ., CO₂, H₂ και Ar, σε πίεση 1atm. Οι ροές των αερίων ρυθμίζονται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα (WGHSV), δηλ., 21 600mL/gh, 60000mL/gh και 120000mL/gh.

Πριν ξεκινήσει το πείραμα, πραγματοποιείται μία μέτρηση by-pass, δηλαδή μια μέτρηση – επαλήθευση της αναλογίας των αερίων χωρίς το αέριο μίγμα να διέρχεται από τον αντιδραστήρα και να πραγματοποιείται κάποια αντίδραση.

Πριν από την απόκτηση των πειραματικών δεδομένων -και ως βήμα ενεργοποίησης-, όλοι οι καταλύτες υποβλήθηκαν σε *in situ* προ-επεξεργασία, στους 400 °C, σε ροή 20 mL/min 20% H₂/He για 30 λεπτά ακολουθούμενη από λειτουργία 1 ώρας στο μείγμα αντίδρασης (H₂/CO₂ /Ar = 20%/5%/75%). Στη συνέχεια ψύχθηκαν στους ~ 100 °C και

πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις αυξάνοντας σταδιακά τη θερμοκρασία (περίπου 20-30 °C ανά βήμα) στους 600 °C, παραμένοντας σε κάθε βήμα για ~30 λεπτά για να επιτευχθούν συνθήκες σταθερής λειτουργίας.

3.4.2.Πείραμα Καταλυτικής Σταθερότητας

Το πείραμα καταλυτικής σταθερότητας (stability) ακολουθεί σχεδόν τα ίδια βήματα με το πείραμα καταλυτικής ενεργότητας. Η βασική διαφορά τους είναι ότι στο πείραμα της σταθερότητας μελετάται η συμπεριφορά του καταλύτη σε μια συγκεκριμένη και σταθερή θερμοκρασία, αντίθετα με το πείραμα της ενεργότητας, όπου η θερμοκρασία μεταβάλλεται συνεχώς.

Το πείραμα ξεκινάει-όπως και στα κινητικά πειράματα-με την εισαγωγή του καταλύτη στον αντιδραστήρα, το άνοιγμα του συστήματος του χρωματογράφου και των φιαλών των αερίων στις αναλογίες 20% H₂, 5% CO₂ σε ισορροπία με το αδρανές αέριο, Ar και με ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα (WGHSV) στα 60 000mL/g_h. Στη συνέχεια - και μετά τη λήψη του χρωματογραφήματος by-pass- αρχίζουν οι μετρήσεις για το πείραμα της σταθερότητας του καταλύτη σε συγκεκριμένη σταθερή θερμοκρασία (στους 380°C) ανά τακτά χρονικά διαστήματα για διάρκεια περίπου 12 ωρών. Η επιλογή τη θερμοκρασίας στη οποία πραγματοποιείται το πείραμα σταθερότητας έγκειται στα αποτελέσματα του πειράματος καταλυτική ενεργότητας. Συγκεκριμένα, επιλέγεται η θερμοκρασία στην οποία ο καταλύτης επιτυγχάνει το μεγαλύτερο ποσοστό παραγωγής σε μεθάνιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που αφορούν τον φυσικό χαρακτηρισμό των καταλυτών, τα οποία προέκυψαν μετά από τα πειράματα ποροσιμετρίας. Συγκεκριμένα, θα δοθούν πληροφορίες σχετικά με την ειδική επιφάνεια, τον συνολικό όγκο πόρων και το μέσο μέγεθος διαμέτρου πόρων των καταλυτών.

Πίνακας 3 Συγκεντρωτικός πίνακας των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν.

Καταλύτης	Πειραματικές Συνθήκες	
1.5% Ru/MCM-41	20% H ₂ /5%CO ₂ /75% Ar, 1 atm T(°C) = 100°-600° C _{mcat} =50mg, F _T = 18 cc/min (δηλ., WGHSV = 21600mL/gh)	Πειράματα κινητικής ενεργότητας
	20% H ₂ /5% CO ₂ /75% Ar, 1 atm T(°C) = 100°-600° C _{mcat} =50mg, F _T = 50 cc/min (δηλ., WGHSV = 60000mL/gh)	
	20% H ₂ /5% CO ₂ /75% Ar, 1 atm T(°C) = 100°-600° C _{mcat} =50mg, F _T = 100cc/min (δηλ., WGHSV=120000mL/gh)	
	20% H ₂ /5% CO ₂ /75% Ar, 1 atm T(°C) =380°C, m _{cat} = 50mg, F _T = 50 cc/min (δηλ., WGHSV = 60.000 mL/gh), 12hr	Πείραμα σταθερότητας
3 % Ru/MCM-41	20% H ₂ /5%CO ₂ /75% Ar, 1 atmT(°C) = 100°- 600°C,m _{cat} =50mg, F _T = 18 cc/min (δηλ., WGHSV = 21600 mL/gh)	Πειράματα κινητικής ενεργότητας
	20% H ₂ /5% CO ₂ /75% Ar, 1 atmT(°C) = 100°- 600°C,m _{cat} =50mg, F _T = 50 cc/min (δηλ., WGHSV = 60000 mL/gh)	
	20% H ₂ /5% CO ₂ /75% Ar, 1 atmT(°C) = 100°- 600°C,m _{cat} =50mg, F _T = 100 cc/min (δηλ., WGHSV=120000 mL/gh)	
	20% H ₂ /5% CO ₂ /75% Ar, 1 atmT(°C) =380°C, m _{cat} = 50mg, F _T = 50 cc/min (δηλ., WGHSV = 60000 mL/gh), 12hr	Πείραμα σταθερότητας
10%Ru/MCM-41	20% H ₂ /5%CO ₂ /75% Ar, 1 atm T(°C) = 100°- 600°C,m _{cat} =50mg, F _T = 18 cc/min (δηλ., WGHSV = 21.600 mL/gh)	Πειράματα κινητικής ενεργότητας
	20% H ₂ /5% CO ₂ /75% Ar, 1 atm T(°C) = 100°- 600°C,m _{cat} =50mg, F _T = 50 cc/min (δηλ., WGHSV = 60.000 mL/gh)	
	20% H ₂ /5% CO ₂ /75% Ar, 1 atm T(°C) = 100°- 600°C,m _{cat} =50mg, F _T = 100 cc/min (δηλ., WGHSV=120000 mL/gh)	
	20% H ₂ /5% CO ₂ /75% Ar, 1 atm T(°C) =380°C, m _{cat} = 50mg, F _T = 50 cc/min (δηλ., WGHSV = 60000 mL/gh), 12hr	Πείραμα σταθερότητας

Στην συνέχεια ακολουθεί παρουσίαση όλων των αποτελεσμάτων των κινητικών πειραμάτων καθώς και των πειραμάτων σταθερότητας που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια μελέτης καταλυτών ρουθινίου υποστηριγμένων σε φορέα MCM-41 (**Πίνακας 3**). Συγκεκριμένα μελετήθηκε η καταλυτική ενεργότητα καταλυτών ρουθινίου σε φορείς MCM-

41 με διάφορες τιμές φόρτισης (1.5%, 3% και 10% wt Ru) σε τρεις διαφορετικές τιμές WGHSV, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Όσον αφορά τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας, κατασκευάστηκαν διαγράμματα σε τρεις διαφορετικές ροές (WGHSV) για τους τρεις καταλύτες, με τις διαφορετικές φορτίσεις Ru, που συσχετίζουν την θερμοκρασία του πειράματος με τις εξής πέντε βασικές παραμέτρους :

- **Μετατροπή Διοξειδίου του Άνθρακα (X_{CO_2})**

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

- **Παραγωγικότητα Μεθανίου (Y_{CH_4})**

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

- **Παραγωγικότητα Μονοξειδίου του Άνθρακα (Y_{CO})**

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

- **Εκλεκτικότητα ως προς Μεθάνιο (S_{CH_4})**

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

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

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

Στη συνέχεια, για τα πειράματα καταλυτικής σταθερότητας (stability), κατασκευάστηκαν διαγράμματα σε όρους S_{CH_4} και X_{CO_2} συναρτήσει του χρόνου, t(h).

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή θερμοκρασία, στους 380°C καθώς και σε σταθερή ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα, WGHSV, στα 60 000 mL/g_h (δηλ., $F_T = 50 \text{ cc/min}$).

4.1. Αποτελέσματα μετρήσεων ποροσιμετρίας

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν πειράματα ποροσιμετρίας, για τον καθορισμό των φυσικών χαρακτηριστικών των καταλυτών. Από τα πειράματα αυτά υπολογίστηκε (α) η ολική επιφάνεια (m^2/gr), (β) ο συνολικός όγκος πόρων (cm^3/gr) και (γ) το μέσο μέγεθος της διαμέτρου των πόρων (nm). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4**.

Πίνακας 4 Φυσικά χαρακτηριστικά των καταλυτών Ru/MCM-41

Καταλύτης	Ειδική Επιφάνεια S_{BET} (m^2/gr)	Συνολικός Όγκος Πόρων (cm^3/gr)	Μέσο Μέγεθος Διαμέτρου Πόρων (nm)
1.5% Ru/MCM-41	865.42	0.75	3.5
3% Ru/MCM-41	883	0.76	3.4
10% Ru/MCM-41	779.3	0.66	3.4

Παρατήρηση: Η ειδική επιφάνεια είναι ένα μέτρο, το οποίο υποδηλώνει την επιφάνεια του καταλύτη, η οποία είναι διαθέσιμη για την αντίδραση. Καταλύτες με υψηλή ειδική επιφάνεια έχουν περισσότερες ενεργές θέσεις, γεγονός που αυξάνει τον ρυθμό της αντίδρασης.

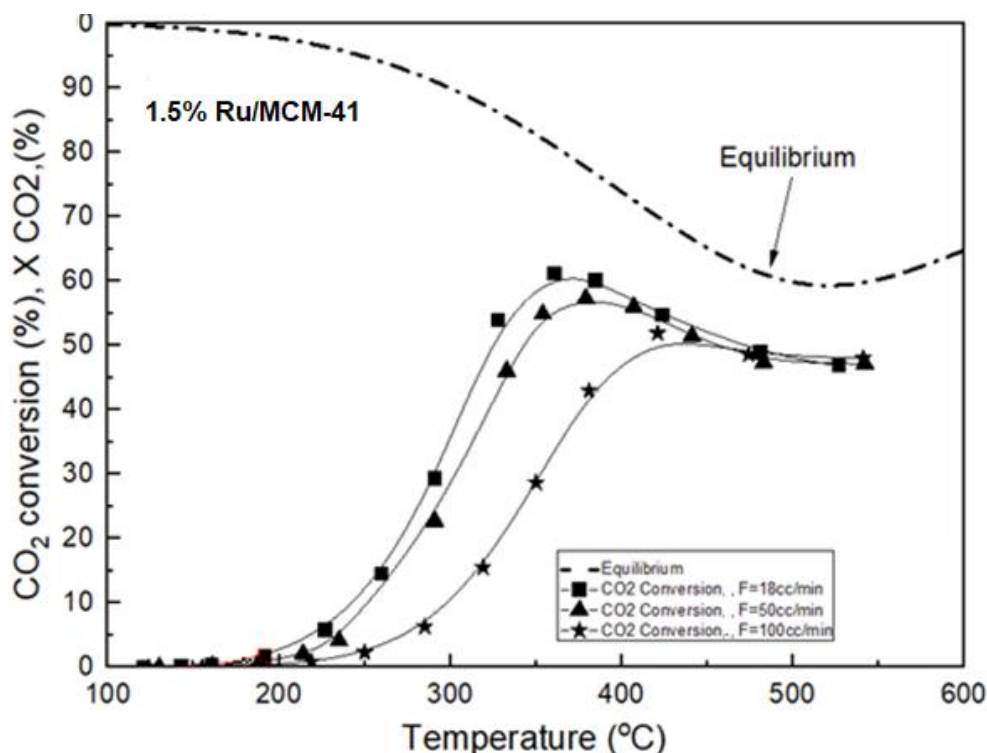
Από τα αποτελέσματα του **Πίνακα 4**, φαίνεται ότι όλοι οι καταλύτες έχουν σχετικά κοντινές τιμές ολικής επιφάνειας, μεταξύ των τιμών 779-883 m^2/g , οι οποίες είναι χαμηλότερες -αλλά όχι σημαντικά- από την τιμή του καθαρού φορέα MCM-41 (985 m^2/g). Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι δεν έχουν αλλάξει τα βασικά χαρακτηριστικά του φορέα MCM-41 κατά την προσθήκη του Ru, δηλαδή η εξαγωνική δομή της μεσοπορώδους πυριτίας διατηρήθηκε, και η όποια μικρή μείωση επιφάνειας οφείλεται σε μερικό φράξιμο των πόρων από τα νανοσωματίδια του Ru. Παρόμοια συμπεράσματα εξάγονται και από τις τιμές του όγκου των πόρων και την μέση διάμετρο αυτών.

4.2. Πειράματα Καταλυτικής Ενεργότητας

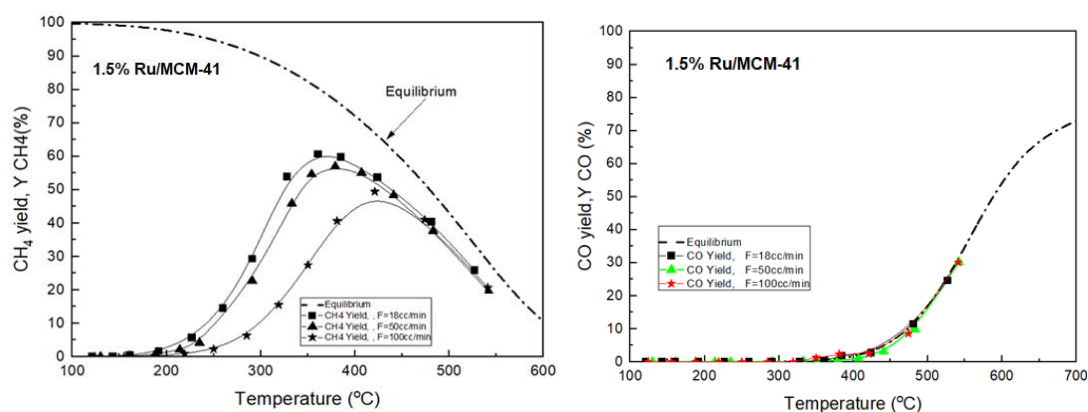
Αρχικά μελετήθηκε η καταλυτική ενεργότητα καταλυτών Ru εναποθετημένων σε φορέα MCM-41, για τρεις διαφορετικές φορτίσεις σε Ru (δηλ., 1.5%, 3% και 10%) σε θερμοκρασιακό εύρος $T(^{\circ}\text{C}) = 100^{\circ}\text{C} - 600^{\circ}\text{C}$. Κάθε καταλύτης μελετήθηκε σε τρεις διαφορετικές τιμές παροχής (**Πίνακας 3**).

- Καταλύτης 1.5% Ru/MCM-41

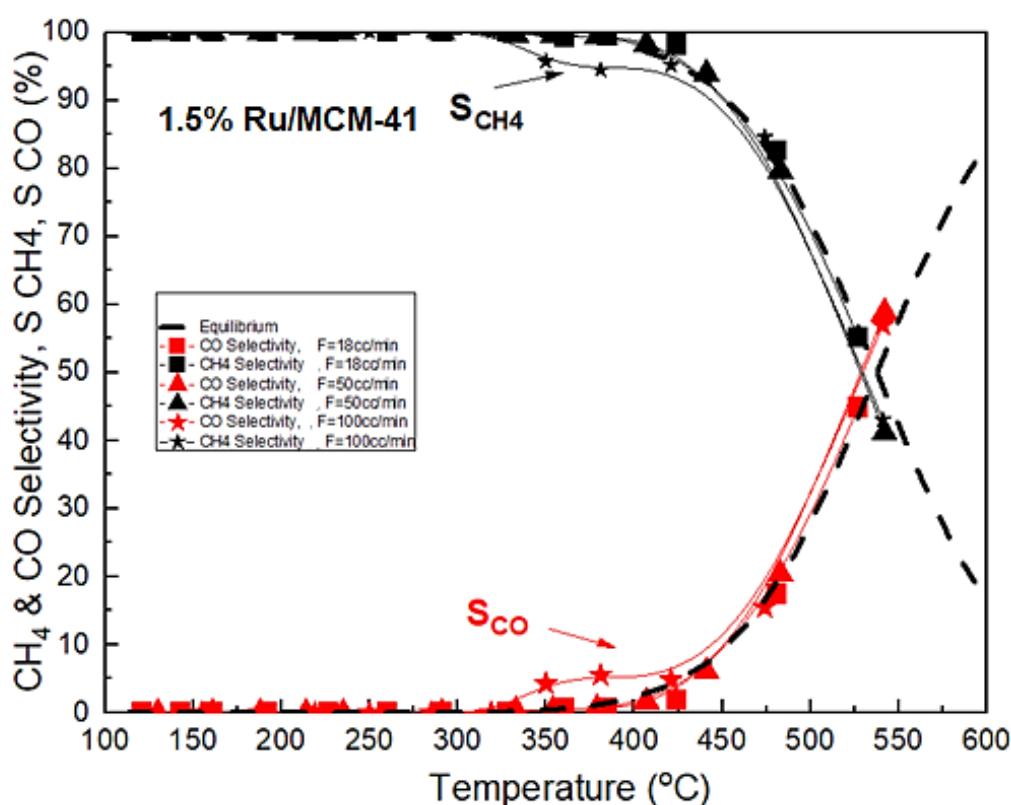
Αρχικά μελετήθηκε η καταλυτική ενεργότητα του καταλύτη 1.5% Ru/MCM-41 συναρτήση της θερμοκρασίας και σε όρους X_{CO_2} (%), Y_{CH_4} (%), Y_{CO} (%), S_{CO} (%) και S_{CH_4} (%). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα **Διαγράμματα 1, 2 και 3**.



Διάγραμμα 1 Διάγραμμα μετατροπής CO_2 , X_{CO_2} στον καταλύτη 1.5% Ru/MCM-41 σε διαφορετικές τιμές παροχής. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°-600°C, $m_{\text{cat}} = 50\text{mg}$, $F_T = 18, 50$ και 100 cc/min (δηλ., WGHSV = 21 600, 60 000 και 120 000 mL/gh).



Διάγραμμα 2 Διαγράμματα παραγωγικότητας σε CH_4 (Y_{CH_4}) και CO (Y_{CO}) στον καταλύτη 1.5% Ru/MCM-41 σε διαφορετικές τιμές παροχής. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°-600°C, $m_{\text{cat}} = 50\text{mg}$, $F_T = 18, 50$ και 100 cc/min (δηλ., WGHSV = 21 600, 60 000 και 120 000 mL/gh).



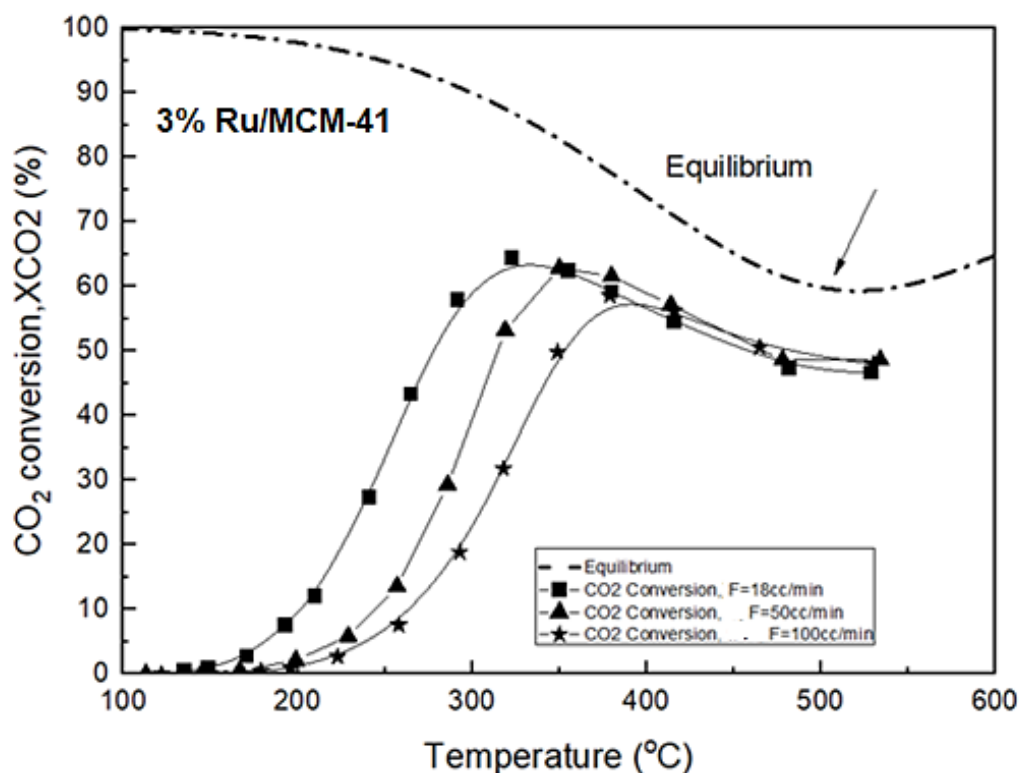
Διάγραμμα 3 Διάγραμμα εκλεκτικότητας σε CH₄ (S_{CH_4}) και CO (S_{CO}) στον καταλύτη 1.5% Ru/MCM-41 σε διαφορετικές τιμές παροχής. Πειραματικές συνθήκες: 20% H₂, 5% CO₂ σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°-600°C, m_{cat} = 50mg, F_T = 18, 50 και 100 cc/min(δηλ., WGHSV = 21 600, 60 000 και 120 000 mL/gh).

Στα **Διαγράμματα 1, 2 και 3** απεικονίζεται η επίδραση της ταχύτητας χώρου αντιδραστήρα (WGHSV) στην απόδοση μεθανοποίησης CO₂ για τον καταλύτη 1.5% Ru/MCM-41. Από τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει μια σημαντική βελτίωση της μετατροπής του CO₂ και της παραγωγικότητας σε CH₄ καθώς μειώνεται το WGHSV από 120 000 σε 21 600 mL/gh. Ταυτόχρονα, η απόδοση του CO παραμένει ανεπηρέαστη και πολύ κοντά στις τιμές που προβλέπονται από τη θερμοδυναμική της αντίδρασης. Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 350°C τόσο η μετατροπή CO₂ όσο και η απόδοση σε CH₄ τείνουν να προσεγγίζουν τις αντίστοιχες καμπύλες που προβλέπονται από τη θερμοδυναμική της αντίδρασης Sabatier, οι οποίες αντιστοιχούν στις μέγιστες επιτρεπόμενες αποδόσεις του συστήματος. Τέλος, για WGHSV = 21600 mL/gh, ο καταλύτης 1.5% Ru/MCM-41 επιτυγχάνει ~60% μέγιστη μετατροπή σε CO₂ και απόδοση σε CH₄ και 100% εκλεκτικότητα σε CH₄, σε θερμοκρασία 350°C.

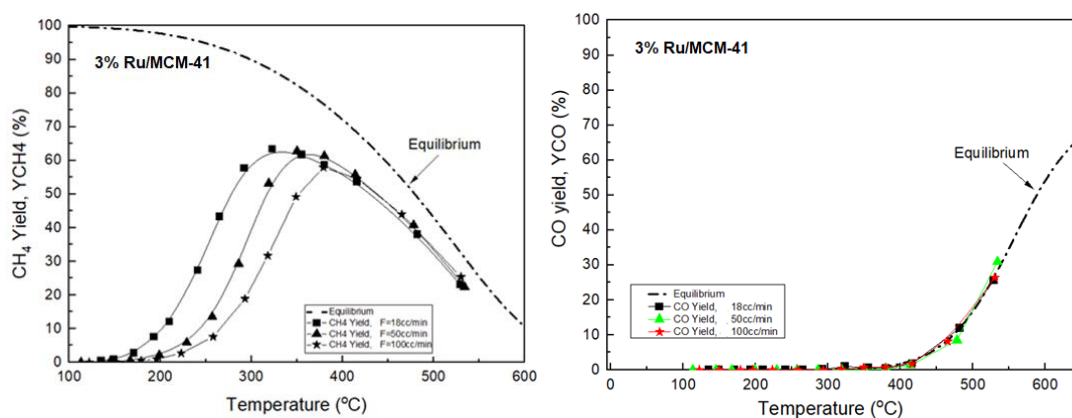
- Καταλύτης 3% Ru/MCM-41

Στη συνέχεια μελετήθηκε η καταλυτική ενεργότητα του καταλύτη 3% Ru/MCM-41, σε όρους X_{CO_2} (%), Y_{CH_4} (%), Y_{CO} (%), S_{CO} (%) και S_{CH_4} (%) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα

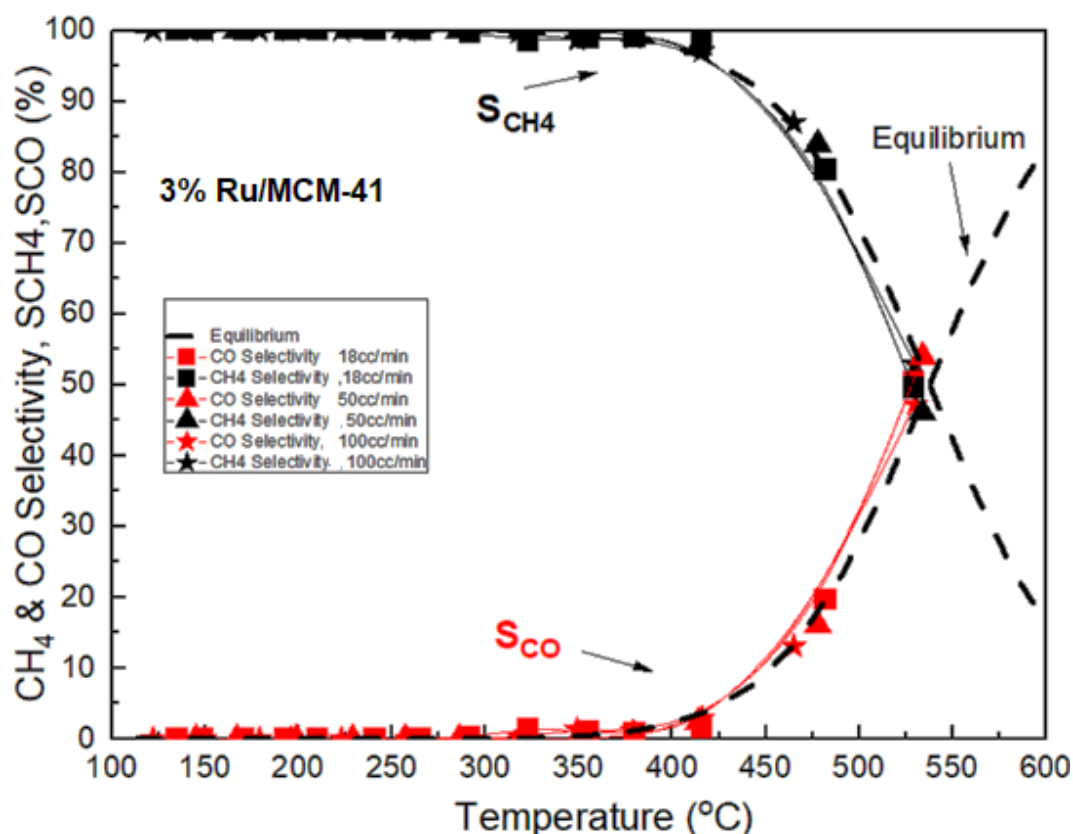
Διαγράμματα 4, 5 και 6.



Διάγραμμα 4 Διάγραμμα μετατροπής CO₂ (X_{CO2}) στον καταλύτη 3% Ru/MCM-41 σε διαφορετικές τιμές παροχής. Πειραματικές συνθήκες: 20% H₂, 5% CO₂ σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°-600°C, m_{cat}= 50mg, F_T= 18, 50 και 100 cc/min (δηλ., WGHSV = 21 600, 60 000 και 120 000 mL/gh).



Διάγραμμα 5 Διαγράμματα παραγωγικότητας σε CH₄ (Y_{CH4}) και CO (Y_{CO}) στον καταλύτη 3% Ru/MCM-41 σε διαφορετικές τιμές παροχής. Πειραματικές συνθήκες: 20% H₂, 5% CO₂ σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°-600°C, m_{cat}= 50mg, F_T= 18, 50 και 100 cc/min (δηλ., WGHSV = 21 600, 60 000 και 120 000 mL/gh).

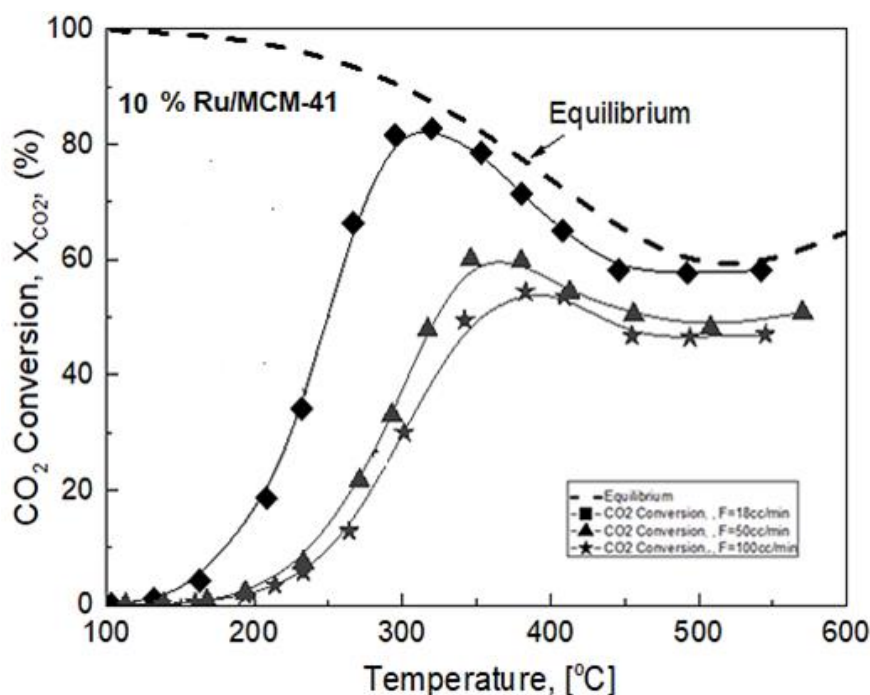


Διάγραμμα 6 Διάγραμμα εκλεκτικότητας σε CH_4 (S_{CH_4}) και CO (S_{CO}) στον καταλύτη 3% Ru/MCM-41 σε διαφορετικές τιμές παροχής. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°-600°C, $m_{\text{cat}} = 50\text{mg}$, $F_T = 18$, 50 και 100 cc/min (δηλ., WGHSV = 21 600, 60 000 και 120 000 mL/gh).

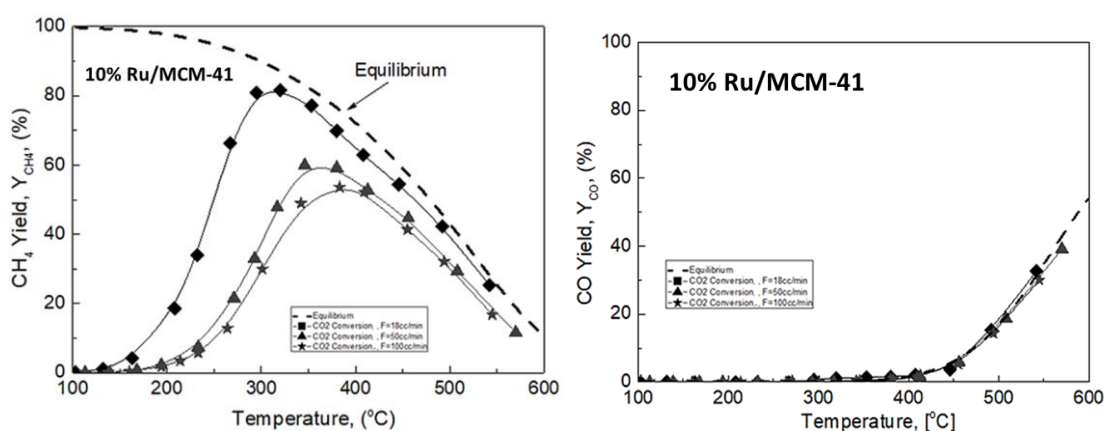
Στα **Διαγράμματα 4, 5 και 6** απεικονίζεται η επίδραση της ταχύτητας χώρου αντιδραστήρα (WGHSV) στην απόδοση μεθανοποίησης CO_2 για τον καταλύτη 3% Ru/MCM-41. Από τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι όπως και στην περίπτωση του καταλύτη 1.5% Ru/MCM-41, παρατηρείται μια σταδιακή βελτίωση της μετατροπής του CO_2 και της παραγωγικότητας σε CH_4 καθώς μειώνεται το WGHSV από 120 000 σε 21 600 mL/gh. Ταυτόχρονα, η απόδοση του CO παραμένει ανεπηρέαστη και κοντά στις τιμές που προβλέπονται από τη θερμοδυναμική της αντίδρασης. Τέλος, για WGHSV = 21 600 mL/gh ο καταλύτης 3% Ru/MCM-41 επιτυγχάνει ~64% μέγιστη μετατροπή σε CO_2 και απόδοση σε CH_4 και 100% εκλεκτικότητα σε CH_4 , σε μια χαμηλή θερμοκρασία, στους 300°C.

- Καταλύτης 10% Ru/MCM-41

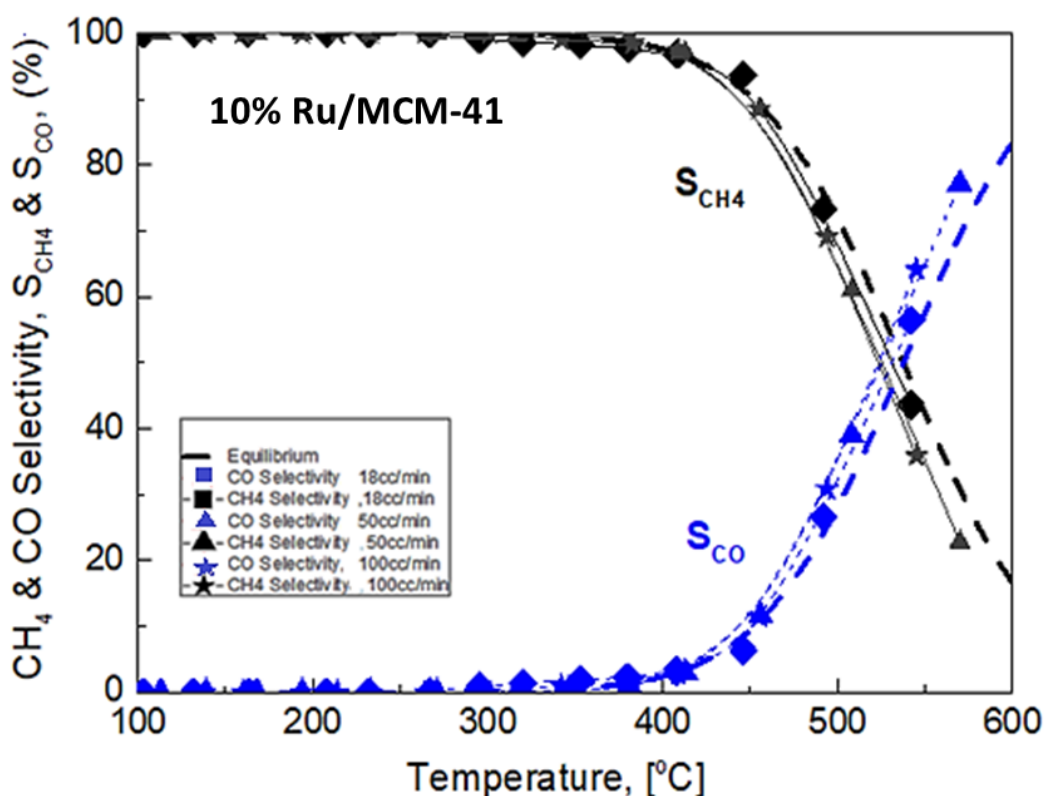
Στη συνέχεια μελετήθηκε η καταλυτική ενεργότητα του καταλύτη 10% Ru/MCM-41, σε όρους X_{CO_2} (%), Y_{CH_4} (%), Y_{CO} (%), S_{CO} (%) και S_{CH_4} (%) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα **Διαγράμματα 7, 8 και 9**.



Διάγραμμα 7 Διάγραμμα μετατροπής CO₂ (X_{CO₂}) στον καταλύτη 10% Ru/MCM-41 σε διαφορετικές τιμές παροχής. Πειραματικές συνθήκες: 20% H₂, 5% CO₂ σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°-600°C, m_{cat}= 50mg, F_T= 18, 50 και 100 cc/min (δηλ., WGHSV = 21 600, 60 000 και 120 000 mL/gh).



Διάγραμμα 8 Διαγράμματα παραγωγικότητας σε CH₄ (Y_{CH₄}) και CO (Y_{CO}) στον καταλύτη 10% Ru/MCM-41 σε διαφορετικές τιμές παροχής. Πειραματικές συνθήκες: 20% H₂, 5% CO₂ σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°-600°C, m_{cat}= 50mg, F_T= 18, 50 και 100 cc/min (δηλ., WGHSV = 21 600, 60 000 και 120 000 mL/gh).

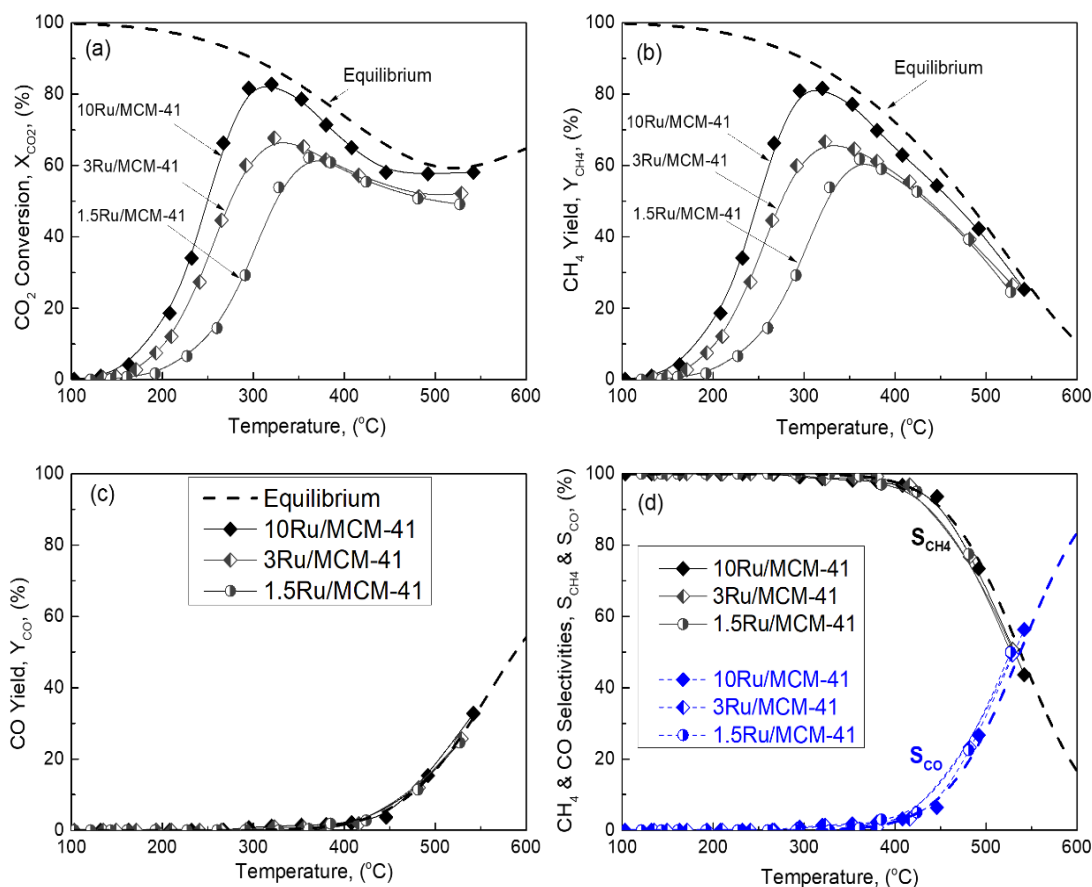


Διάγραμμα 9 Διάγραμμα εκλεκτικότητας σε CH₄ (S_{CH_4}) και CO (S_{CO}) στον καταλύτη 10% Ru/MCM-41 σε διαφορετικές τιμές παροχής. Πειραματικές συνθήκες: 20% H₂, 5% CO₂ σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°-600°C, m_{cat} = 50mg, F_T = 18, 50 και 100 cc/min (δηλ., WGHSV = 21 600, 60 000 και 120 000 mL/gh).

Στα **Διαγράμματα 7, 8 και 9** απεικονίζεται η επίδραση της ταχύτητας χώρου αντιδραστήρα (WGHSV) για τον καταλύτη 10% Ru/MCM-41. Από τα πειραματικά αποτελέσματα, όπως και στους προηγούμενους δύο καταλύτες, προκύπτει μια σημαντική βελτίωση της μετατροπής του CO₂ και της παραγωγικότητας σε CH₄ καθώς μειώνεται το WGHSV από 120 000 σε 21 600 mL/gh. Ταυτόχρονα, η απόδοση του CO παραμένει ανεπηρέαστη και πολύ κοντά στις τιμές που προβλέπονται από τη θερμοδυναμική της αντίδρασης. Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 280°C και η μετατροπή CO₂ αλλά και η απόδοση CH₄ τείνουν να προσεγγίζουν τις αντίστοιχες καμπύλες που προβλέπονται από τη θερμοδυναμική της αντίδρασης Sabatier, οι οποίες αντιστοιχούν στις μέγιστες επιτρεπόμενες αποδόσεις του συστήματος. Τέλος, για WGHSV = 21 600 mL/gh ο καταλύτης 10% Ru/MCM-41 επιτυγχάνει ~83% μετατροπή σε CO₂ και απόδοση σε CH₄ και 100% εκλεκτικότητα σε CH₄, και αυτά σε μια θερμοκρασία τόσο χαμηλή όσο οι 300°C, καθιστώντας τον ως ένα από τους καλύτερους καταλύτες που έχουν αναφερθεί μέχρι στιγμής στην βιβλιογραφία της αντίδρασης Sabatier.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, διαπιστώθηκε ότι η βέλτιστη τιμή WGHSV στο σύνολο των καταλυτών που μελετήθηκαν στη παρούσα διατριβή είναι εκείνη των 21600mL/gh, δηλαδή η μικρότερη τιμή όπως ήταν αναμενόμενο. Με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση της φόρτισης του Ru ετοιμάστηκε το **Διάγραμμα 10** (a, b, c, d) που ακολουθεί

παρακάτω.

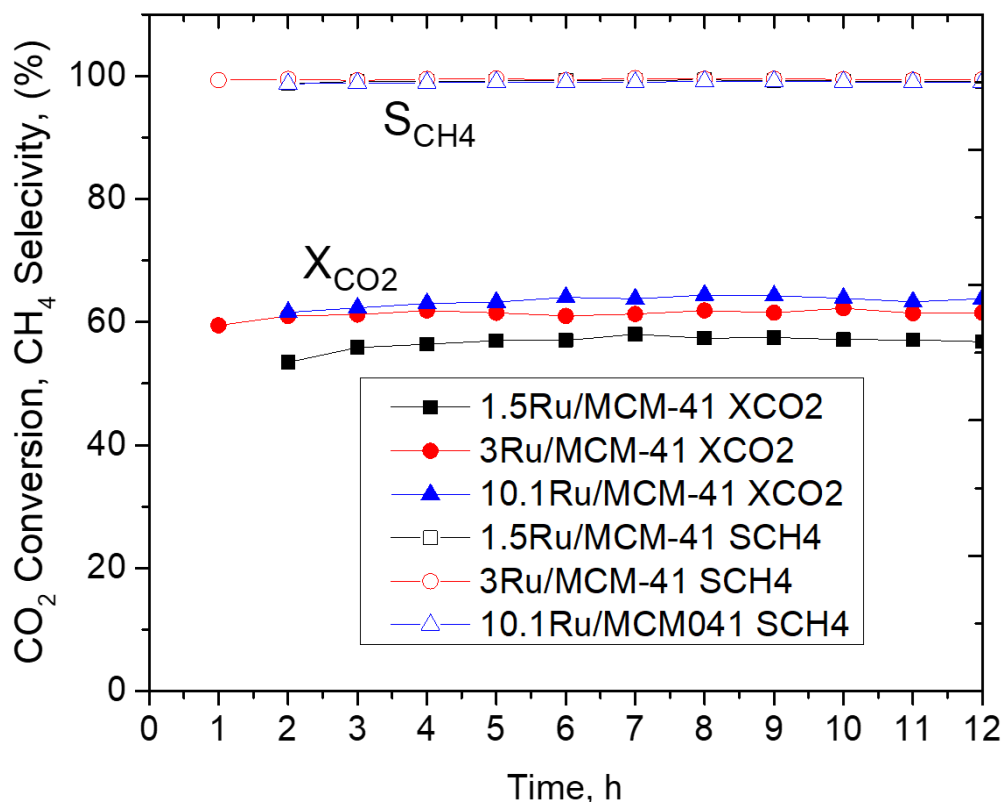


Διάγραμμα 10 Συγκριτικά διαγράμματα μετατροπής CO_2 (a) παραγωγικότητας σε CH_4 (b) και CO (c) και εκλεκτικότητας σε CH_4 και CO (d) σε καταλύτες Ru/MCM-41 διαφορετικής φόρτισης Ru. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm για θερμοκρασιακό εύρος 100°-600°C, $m_{\text{cat}} = 50\text{mg}$, $F_T = 18\text{cc/min}$ (δηλ., $\text{WGHSV} = 21\,600\text{mL/g.h}$).

Όπως φαίνεται, το **Διάγραμμα 10** απεικονίζει τα συγκριτικά αποτελέσματα των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας του συνόλου των καταλυτών Ru/MCM-41 που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, στην βέλτιστη WGHSV (δηλ. 21600mL/g.h). Είναι φανερό ότι και οι τρεις καταλύτες παρουσιάζουν πολύ υψηλά ποσοστά μετατροπών CO_2 , με τη δραστηρότητα τους να αυξάνεται με την αύξηση της φόρτισης του Ru, ακολουθώντας την εξής σειρά $1.5\text{Ru/MCM-41} < 3\text{Ru/MCM-41} < 10\text{Ru/MCM-41}$. Η παραγωγικότητά τους σε CH_4 ακολουθεί την ίδια τάση, ενώ αυτή προς CO εμφανίζονται πρακτικά σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 425°C, ακολουθώντας τις τιμές που καθορίζονται από τη θερμοδυναμική ισορροπία. Ως αποτέλεσμα, οι εν λόγω καταλύτες, Ru/MCM-41, παρουσιάζονται εξαιρετικοί για την αντίδραση υδρογόνωσης του CO_2 .

4.3. Πειράματα Καταλυτικής Σταθερότητας

Στην συνέχεια και προκειμένου να μελετηθεί η θερμική σταθερότητα των υπό μελέτη υλικών, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σταθερότητας σε σταθερή θερμοκρασία ($T = 380^\circ\text{C}$) και σταθερή ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα ($WGHSV = 60\,000\text{ mL/gh}$). Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών απεικονίζονται στο **Διάγραμμα 11**, σε όρους X_{CO_2} και S_{CH_4} συναρτήσει του χρόνου, t .



Διάγραμμα 11 Διάγραμμα σταθερότητας των καταλυτών Ru/MCM-41 ως προς X_{CO_2} (%) και S_{CH_4} (%) στους 380°C για 12h. Πειραματικές συνθήκες: 20% H_2 , 5% CO_2 σε ισορροπία με Ar σε πίεση 1 atm, $m_{\text{cat}} = 50\text{ mg}$, $F_T = 50\text{ cc/min}$ (δηλ., $WGHSV = 60\,000\text{ mL/gh}$).

Όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 11**, και οι τρεις καταλύτες εμφανίζονται εξαιρετικά σταθεροί ως προς την παραγωγή CO_2 συναρτήσει του χρόνου, χωρίς σημαντικές διαφορές μεταξύ τους, με τα ποσοστά παραγωγής στους 380°C να κυμαίνονται από 58% με 63%, με τον καταλύτη 10Ru/MCM-41 να είναι οριακά καλύτερος. Ομοίως σταθερή εμφανίζεται και η εκλεκτικότητα ως προς το CH_4 , με ποσοστό 100%. Από τα παραπάνω αποτελέσματα, προκύπτει ότι πρόκειται για υλικά εξαιρετικής σταθερότητας ιδιαιτέρως κατάλληλα για την αντίδραση Sabatier.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η καταλυτική απόδοση και θερμική σταθερότητα καταλυτών Ru σε φορείς MCM-41 στην αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂. Οι βασικές παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν η φόρτιση του μετάλλου και η ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα WGHSV.

Από τα πειράματα ποροσιμετρίας διαπιστώθηκε ότι οι καταλύτες έχουν σχετικά κοντινές τιμές ολικής επιφάνειας (779-883 m²/g) οι οποίες είναι κάπως, αλλά όχι σημαντικά, χαμηλότερες από την τιμή του καθαρού φορέα MCM-41 (985 m²/g), γεγονός που υποδηλώνει την διατήρηση της εξαγωνικής δομής της μεσοπορώδους πυριτίας.

Από τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας, διαπιστώθηκε ότι σε όλους τους καταλύτες (ανεξάρτητα φόρτισης) παρατηρείται μια σταδιακή βελτίωση της μετατροπής του CO₂ και της παραγωγικότητας σε CH₄ με τη μείωση του WGHSV από 120 000 σε 21 600 mL/g_h. Ταυτόχρονα, η απόδοση του CO παρέμεινε ανεπηρέαστη και κοντά στις τιμές που προβλέπονται από τη θερμοδυναμική της αντίδρασης.

Συγκρίνοντας τους τρεις καταλύτες στη βέλτιστη WGHSV (δηλ., 21600 mL/g_h), προκύπτει ότι και οι τρεις καταλύτες παρουσιάζουν πολύ υψηλά ποσοστά μετατροπών CO₂, με τη δραστηρότητα τους να αυξάνεται με την αύξηση της φόρτισης του Ru, ακολουθώντας την εξής σειρά 1.5Ru/MCM-41 < 3Ru/MCM-41 < 10 Ru/MCM-41. Συγκεκριμένα για τον καταλύτη 10/MCM-41 παρατηρήθηκε μέγιστο ποσοστό μετατροπής του CO₂ και της παραγωγικότητας σε CH₄ ~83% στους 300°C, μια αρκετά χαμηλή θερμοκρασία για την συγκεκριμένη αντίδραση. Επιπλέον το αντίστοιχο ποσοστό εκλεκτικότητας σε CH₄ ήταν 100%.

Τέλος, από τα πειράματα θερμικής σταθερότητας διαπιστώθηκε ότι και τρεις καταλύτες είναι εξαιρετικά σταθεροί ως προς την μετατροπή του CO₂ συναρτήσει του χρόνου, χωρίς σημαντικές διαφορές μεταξύ τους, με τα ποσοστά παραγωγής στους 380°C να κυμαίνονται από 58% με 63%, με τον καταλύτη 10% Ru/MCM-41 να είναι οριακά καλύτερος. Ομοίως σταθερή εμφανίζεται και η εκλεκτικότητα ως προς το CH₄, με ποσοστό 100%.

Σε κάθε περίπτωση, η έρευνα δεν σταματάει εδώ καθώς η αντίδραση της μεθανοποίησης κερδίζει συνεχώς έδαφος ως μια από τις πιο ελπιδοφόρες τεχνολογίες αντιμετώπισης ρύπων και η αναζήτηση καταλυτών που θα κάνουν την εν λόγω διαδικασία ακόμα πιο αποδοτική θα συνεχίσει να είναι στο προσκήνιο.

Αξιοποιώντας τα εν λόγω αποτελέσματα, η προσπάθεια μείωσης του ποσοστού φόρτισης σε ευγενές μέταλλο (στη συγκεκριμένη περίπτωση το Ru), αντικαθιστώντας το με ένα πιο οικονομικό αλλά δραστικό μέταλλο, όπως το νικέλιο, δημιουργώντας διμεταλλικούς καταλύτες είναι μία προοπτική για μελλοντική έρευνα. Τα πρώτα αποτελέσματα των παραπάνω μελετών έχουν ήδη αξιολογηθεί ως πολύ ενθαρρυντικά και έχουν δημοσιευθεί [30] ανοίγοντας τον δρόμο για περαιτέρω έρευνα και την ανάπτυξη καινοτόμων καταλυτικών συστημάτων κατάλληλων για την αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Ιωάννης Γεντεκάκης, Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Επιπτώσεις Έλεγχος Και Εναλλακτικές Τεχνολογίες, 2^η Έκδοση, Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2010
- [2] https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/3714/2/05_chapter_08_r1.pdf
- [3] <https://world101.cfr.org/global-era-issues/climate-change/greenhouse-effect>
- [4] <https://byjus.com/biology/list-of-greenhouse-gases/>
- [5] <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement>
- [6] <https://www.che-project.eu/news/main-sources-carbon-dioxide-emission>
- [7] <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/global.html>
- [8] <https://www.eumonitor.eu/9353000/1/j9vvik7m1c3gyxp/vl2fnepc5uzq?ctx=vjmhg41ub7pp>
- [9] <https://www.nationalgrid.com/stories/energy-explained/what-is-ccs-how-does-it-work>
- [10] <https://www.iea.org/reports/ccus-in-clean-energy-transitions/a-new-era-for-ccus>
- [11] R.-P. Ye, J. Ding, W. Gong, M.D. Argyle, Q. Zhong, Y. Wang, C.K. Russell, Z. Xu, A.G. Russell, Q. Li, M. Fan, Y.-G. Yao, CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis, Nature Communications 10 (2019) 5698.
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-13638-9>
- [12] <https://www.istockphoto.com/vector/chemistry-model-of-molecule-hydrogen-h2-scientific-element-integrated-particles-gm1178424126-329368797>
- [13] Arcos, J.M.M.; Santos, D.M.F. The Hydrogen Color Spectrum: Techno-Economic Analysis of the Available Technologies for Hydrogen Production. Gases 2023, 3, 25-46.
<https://doi.org/10.3390/gases3010002>
- [14] <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/h2scale>
- [15] The Colors of Hydrogen, Hydrogen Europe. Available online: <https://hydrogeneurope.eu/in-a-nutshell/>

- [16] Clifford, C. Hydrogen Power is Gaining Momentum, but Critics Say It's Neither Efficient nor Green Enough, CNBC. <https://www.cnn.com/2022/01/06/what-is-green-hydrogen-vs-blue-hydrogen-and-why-it-matters.html>
- [17] YukeshKannah, R.; Kavitha, S.; Preethi; Parthiba Karthikeyan, O.; Kumar, G.; Dai-Viet, N.V.; Rajesh Banu, J. Technoeconomic assessment of various hydrogen production methods—A review. *Bioresour. Technol.* 2021, 319, 124175. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124175>
- [18] Amin, A.M.; Croiset, E.; Epling, W. Review of methane catalytic cracking for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011, 36, 2904–2935. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.11.035>
- [19] Southern Green Hydrogen, Colours of Hydrogen Explained. <https://www.southerngreenhydrogen.co.nz/articles/colours-hydrogen>
- [20] A. Ajanovic, M. Sayer, R. Haas, The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47, 24136–24154, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.094>
- [21] <https://elements.envato.com/methane-molecule-RJNXR2>
- [22] <https://www.ccacoalition.org/en/slcp/methane>
- [23] M. Ramírez, J. Gómez, C. D, Biogas: sources, purification and uses, 2015, pp. 296–323. In book: *Hydrogen and Others technologies* 11 Chapter: 13 Publisher: Studium Press LLC Editors: U.C. Sharma, S. Kumar, R. Prasad
- [24] Devaraj Thiruselvi, Ponnusamy Senthil Kumar, Madhava Anil Kumar, Chyi-How Lay, Salma Aathika, Yuvarani Mani, D. Jagadiswary, Anuradha Dhanasekaran, Palaniyandi Shanmugam, Subramanian Sivanesan, Pau-Loke Show, A critical review on global trends in biogas scenario with its up-gradation techniques for fuel cell and future perspectives, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 16734–16750, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.023>
- [25] I. Kuznecova, J. Gusca, Property based ranking of CO and CO₂ methanation catalysts, *Energy Procedia* 128 (2017) 255–260. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.068>
- [26] R.-Y. Chein, C.-C. Wang, Experimental Study on CO₂ Methanation over Ni/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃, and Ru-Ni/Al₂O₃ Catalysts, *Catalysts* 10 (2020) 1112. <https://doi.org/10.3390/catal10101112>

- [27] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro, P. Antonucci, Supported Catalysts for CO₂ Methanation: A Review, *Catalysts*, 7 (2017) 59. <https://doi.org/10.3390/catal7020059>
- [28] Y. Xing, Z. Ma, W. Su, Q. Wang, X. Wang, H. Zhang, Analysis of Research Status of CO₂ Conversion Technology Based on Bibliometrics, *Catalysts*, 10 (2020) 370. <https://doi.org/10.3390/catal10040370>
- [29] W. Wei, G. Jinlong, Methanation of carbon dioxide: an overview, *Frontiers of Chemical Science and Engineering* 5 (2011) 2-10. <https://doi.org/10.1007/s11705-010-0528-3>
- [30] A. Rontogianni, N. Chalmes, E. Nikolaraki, G. Botzolaki, A. Androulakis, A. Stratakis, P. Zygouri, D. Moschovas, A. Avgeropoulos, M.A. Karakassides, D.P. Gournis, S. Tsatsos, G. Kyriakou, N.K. Boukos, P. Panagiotopoulou, I.V. Yentekakis, Efficient CO₂ hydrogenation over mono- and bi-metallic RuNi/MCM-41 catalysts: Controlling CH₄ and CO products distribution through the preparation method and/or partial replacement of Ni by Ru, *Chemical Engineering Journal*, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145644>.
- [31] N.D. Mohd Ridzuan, M.S. Shaharun, M.A. Anawar, I. Ud-Din, Ni-Based Catalyst for Carbon Dioxide Methanation: A Review on Performance and Progress, *Catalysts* 12 (2022) 469. <https://doi.org/10.3390/catal12050469>
- [32] J. Gao, Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, G. Xu, F. Gu, F. Su, A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas, *RSC Advances*, 2 (2012) 2358-2368. <https://doi.org/10.1039/C2RA00632D>
- [33] M.M. Jaffar, M. Nahil, P. Williams, Parametric Study of CO₂ Methanation for Synthetic Natural Gas Production, *Energy Technology* 7 (2019). <https://doi.org/10.1002/ente.201900795>
- [34] C. Pham, M. Bahari, P. SenthilKumar, S. Ahmed, L. Xiao, S. Kumar, A. Qazaq, J. Siang, H. Tran, A. Islam, A. Al-Gheethi, Y. Vasseghian, D.-V. Vo, Carbondioxidemethanationonheterogeneouscatalysts: areview, *EnvironmentalChemistryLetters*, 20 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01483-0>
- [35] K. Stangeland, D. Kalai, H. Li, Z. Yu, CO₂ Methanation: The Effect of Catalysts and Reaction Conditions, *Energy Procedia*, 105 (2017) 2022-2027. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.577>
- [36] S. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, R. Purcell, CO₂ recycling by reaction with renewably-generated hydrogen, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4 (2010) 44-50. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.09.012>

- [37] S. Abate, C. Asmelash, E. Giglio, F. Deorsola, S. Bensaid, S. Perathoner, R. Pirone, G. Centi, Catalytic Performance of γ -Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂-CeO₂ Composite Oxide Supported Ni-based Catalysts for CO₂ Methanation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00134>
- [38] D. Han, Y. Kim, H. Byun, W. Cho, Y. Baek, CO₂ Methanation of Biogas over 20 wt% Ni-Mg-Al Catalyst: on the Effect of N₂, CH₄, and O₂ on CO₂ Conversion Rate, *Catalysts*, 10 (2020) 1201. <https://doi.org/10.3390/catal10101201>
- [39] <https://eclass.uowm.gr>
- [40] G.I. Siakavelas, N.D. Charisiou, S. AlKhoori, A.A. AlKhoori, V. Sebastian, S.J. Hinder, M.A. Baker, I.V. Yentekakis, K. Polychronopoulou, M.A. Goula, Highly selective and stable nickel catalysts supported on ceria promoted with Sm₂O₃, Pr₂O₃ and MgO for the CO₂ methanation reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 282 (2021) 119562. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119562>
- [41] A.I. Tsiotsias, N.D. Charisiou, I.V. Yentekakis, M.A. Goula, Bimetallic Ni-Based Catalysts for CO₂ Methanation: A Review, *Nanomaterials*, 11 (2021) 28. <https://doi.org/10.3390/nano11010028>
- [42] I.V. Yentekakis, The 10th Anniversary of Nanomaterials, Recent Advances in Environmental Nanoscience and Nanotechnology, *Nanomaterials*, 12 (2022) 915. <https://doi.org/10.3390/nano12060915>
- [43] C.H. Tan, N.M. Saifuddin, A.H. Shamsuddin, Y.-K. Park, H. Hernández-Cocoletzi, P.-L. Show, Current Developments in Catalytic Methanation of Carbon Dioxide—A Review, *Frontiers in Energy Research*, 9 (2022). <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.795423>
- [44] Mendoza-Núñez, E.M., et al., Effect of platinum addition on the reaction mechanism of the CO₂ methanation catalyzed by ZrO₂-supported Rh. *Molecular Catalysis*, 2022. 533: p. 112801. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112801>
- [45] Yang, Y., et al., Reaction mechanism of CO₂ methanation over Rh/TiO₂ catalyst. *Fuel*, 2020. 276: p. 118093. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118093>
- [46] Lee, W.J., et al., Recent trend in thermal catalytic low temperature CO₂ methanation: A critical review. *Catalysis Today*, 2021. 368: p. 2-19. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.02.017>

- [47] Kowalczyk, Z., et al., Supported ruthenium catalysts for selective methanation of carbon oxides at very low CO_x/H₂ ratios. *Applied Catalysis A: General*, 2008. 342(1): p. 35-39. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.12.040>
- [48] Li, Y., et al., Experimental and theoretical insights into an enhanced CO₂ methanation mechanism over a Ru-based catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022. 319: p. 121903. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121903>
- [49] Falbo, L., et al., The effect of CO on CO₂ methanation over Ru/Al₂O₃ catalysts: a combined steady-state reactivity and transient DRIFT spectroscopy study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019. 256: p. 117791. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117791>
- [50] Fan, W.K. and M. Tahir, Recent trends in developments of active metals and heterogenous materials for catalytic CO₂ hydrogenation to renewable methane: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021. 9(4): p. 105460. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105460>
- [51] Xu, J., et al., Influence of pretreatment temperature on catalytic performance of rutile TiO₂-supported ruthenium catalyst in CO₂ methanation. *Journal of Catalysis*, 2016. 333: p. 227-237. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.10.025>
- [52] Ashok, J., et al., A review of recent catalyst advances in CO₂ methanation processes. *Catalysis Today*, 2020. 356: p. 471-489. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.023>
- [53] Raghu, A.K. and N.S. Kaisare, Microkinetic Modeling and Analysis of CO₂ Methanation on Ruthenium. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020. 59(37): p. 16161-16169. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02685>
- [54] <https://www.sci.news/physics/ruthenium-room-temperature-ferromagnetic-element-06046.html>
- [55] Allothman ZA. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials (Basel)*. 2012;5(12):2874-2902. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>
- [56] Shen, L., et al., Essential Role of the Support for Nickel-Based CO₂ Methanation Catalysts. *ACS Catalysis*, 2020. 10(24): p. 14581-14591. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03471>

- [57] Pandey, D. and G. Deo, Effect of support on the catalytic activity of supported Ni–Fe catalysts for the CO₂ methanation reaction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016. 33: p. 99-107. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.09.019>
- [58] Bhattacharyya, S., G. Lelong, and M.L. Saboungi, Recent progress in the synthesis and selected applications of MCM-41: a short review. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2006. 1(3): p. 375-395. <https://doi.org/10.1080/17458080600812757>
- [59] N. A. A, F., et al., CO₂ Methanation over Mesoporous Silica Based Catalyst: A Comprehensive Study. *Journal of Energy and Safety Technology (JEST)*, 2019. 2(2). <https://doi.org/10.11113/jest.v2n2.51>
- [60] Έρση Νικολαράκη, Συγκριτική μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς υποστηριγμένων καταλυτών Ir και Ru κατά την υδρογόνωση CO₂ προς παραγωγή CH₄, Διπλωματική Εργασία, Χανιά, 2018