

ΤΑΥΤΟΧΡΟΝΗ ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΚΑΙ ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕ ΦΥΣΙΚΗ ΑΝΑΜΙΞΗ ΔΥΟ ΥΛΙΚΩΝ: Na₂O/Al₂O₃ και Ni(Ru)/Pr-CeO₂

Α. Τσιότσιας¹, Π. Μανωλόπουλος¹, Ν.Δ. Χαρισίου¹, Μ.Α. Γούλα^{1,*}

¹Εργαστήριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Περιβαλλοντικής Κατάλυσης (LAFEC), Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα

*mqoula@uowm.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκε σύνθεση δι-λειτουργικών υλικών μέσω φυσικής ανάμιξης ενός προσροφητικού υλικού τύπου Na₂O/Al₂O₃ και ενός μονομεταλλικού καταλύτη Ni ή διμεταλλικού καταλύτη Ru-Ni που υποστηρίζονται σε CeO₂ τροποποιημένο με Pr (Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-δ}). Ο φορέας Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-δ} συντέθηκε μέσω τροποποιημένης σύνθεσης Pechini ενώ ο φορέας Al₂O₃ ήταν εμπορικός (Akzo). Η προσροφητικά ενεργή φάση Na₂O (12 wt%) και οι καταλυτικά ενεργές φάσεις Ni (10 wt%) και Ru (1 wt%) εισήχθησαν μέσω υγρού εμποτισμού. Τα υλικά χαρακτηρίστηκαν μέσω πολλαπλών τεχνικών χαρακτηρισμού συμπεριλαμβανομένων XRD, φυσιορρόφηση N₂, H₂-TPR και αξιολογήθηκαν για τη συνδυασμένη προσρόφηση και μεθανοποίηση του CO₂.

Το προσροφητικό υλικό Na₂O/Al₂O₃ βρέθηκε να έχει υψηλό πορώδες, επιφανειακή βασικότητα και διασπορά ροφητικά ενεργών θέσεων Al-O-Na⁺. Οι καταλύτες περιείχαν καλά διεσπαρμένα μεσαίου μεγέθους νανοσωματίδια Ni με υψηλή αναγωγιμότητα λόγω της διεπαφής Ni-CeO₂. Για το διμεταλλικό καταλύτη το Ru βρισκόταν ως ατομικά διεσπαρμένο ή με τη μορφή μικρών clusters τόσο στο υπόστρωμα, όσο και στη φάση του Ni, ενώ μπορούσε να αυξήσει περαιτέρω την αναγωγιμότητα της φάσης του Ni.

Μελετήθηκε η επίδραση του λόγου του βάρους καταλύτη προς προσροφητικό στα υλικά με φυσική ανάμιξη και παρατηρήθηκε πως υψηλές αναλογίες καταλύτη: προσροφητικό είχαν αυξημένη κινητική παραγωγή CH₄, ωστόσο η καλύτερη συνολική απόδοση σε CH₄ βρέθηκε για αναλογία βάρους καταλύτη: προσροφητικό = 1:3. Η θερμοκρασία που μπορούσε να παρέχει τη βέλτιστη απόδοση CH₄ με καλή κινητική μεθανοποίησης ήταν 300 °C.

Στη συνέχεια τα δι-λειτουργικά υλικά δοκιμάστηκαν σε αυτές τις βέλτιστες συνθήκες για πολλαπλούς κύκλους προσρόφησης-μεθανοποίησης και βρέθηκε πως έχουν καλή σταθερότητα. Η παρουσία O₂ κατά το στάδιο της προσρόφησης μπορούσε να οδηγήσει σε οξείδωση της κύριας μεταλλικής φάσης του Ni και στην καθυστέρηση παραγωγής CH₄. Ωστόσο και τα δύο υλικά έδειξαν ικανοποιητική παραγωγή CH₄ στη χαμηλή θερμοκρασία των 300 °C, λόγω της υψηλής αναγωγιμότητας του Ni στην καταλυτικά ενεργή φάση. Η επιπρόσθετη παρουσία υδρατμών κατά την προσρόφηση (προσομοιωμένο απαέριο καύσης) δε βρέθηκε να έχει μεγάλη επίδραση. Τέλος, η χρήση του διμεταλλικού καταλύτη μπορούσε να παρέχει καλύτερη κινητική μεθανοποίησης σε χαμηλότερους λόγους βάρους καταλύτη: προσροφητικό και θερμοκρασίες, αλλά και ισχυρότερη αντίσταση ως προς τις οξειδωτικές συνθήκες κατά το στάδιο της προσρόφησης.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Δέσμευση CO₂, Μεθανοποίηση CO₂, Δι-λειτουργικά υλικά, Διμεταλλικοί καταλύτες, Αναγωγιμότητα.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια, η δέσμευση και η αξιοποίηση του εκπεμπόμενου CO₂ (CO₂ Capture and Utilization – CCU) έχει αποκτήσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον κατά την προσπάθειά να μειωθούν οι εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα και τη μετάβαση σε μία κυκλική και

βιώσιμη οικονομία. Η μεθανοποίηση του CO₂ στοχεύει στη αξιοποίηση του εκπεμπόμενου CO₂ σε κάνοντας χρήση πράσινου H₂ που παράγεται από ανανεώσιμη ενέργεια με στόχο την παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου (CH₄) με υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, εύκολη αποθήκευση και μεταφορά (Power-to-Methane) [1].



Στην τεχνική της συνδυασμένης προσρόφησης και μεθανοποίησης του CO₂ (ICCU-Methanation) τα στάδια της προσρόφησης CO₂ από απαέρια καύσης ορυκτών καυσίμων (χαμηλές συγκεντρώσεις CO₂ παρουσία οξυγόνου και υδρατμών) πραγματοποιούνται σε μία ενιαία θερμοκρασία και καταλύονται από το ίδιο υλικό, που καλείται και ως δι-λειτουργικό υλικό (dual-function material, DFM) [2].

Σε αυτά τα υλικά, η σύνθετες καταλυτικά ενεργή φάση του Ni οξειδώνεται κατά την προσρόφηση του CO₂ από απαέρια καύσης που περιέχουν O₂ και στη συνέχεια δεν μπορεί να αναχθεί ξανά υπό τις τυπικές θερμοκρασίες λειτουργίας της διεργασίας (κοντά στους 300 °C). Η δημιουργία διμεταλλικών υλικών Ru-Ni με χαμηλά φορτία Ru, μπορεί ωστόσο να βελτιώσει την αναγωγικότητα έως ένα βαθμό. Γενικότερα, είναι ιδιαίτερα σημαντική η σύνθεση δι-λειτουργικών υλικών με βάση το Ni που μπορούν να λειτουργήσουν υπό οξειδωτική ατμόσφαιρα κατά το στάδιο της προσρόφησης του CO₂. Μια άλλη προσέγγιση που εφαρμόζεται είναι η χρήση δύο διαφορετικών υλικών (δηλαδή ενός προσροφητικού υλικού και ενός καταλύτη), τα οποία τοποθετούνται σε έναν αντιδραστήρα σε λειτουργία διπλής κλίνης, πολυστρωματικής κλίνης ή σε λειτουργία μονής κλίνης μέσω φυσικής ανάμειξης των δύο υλικών. Αυτή η προσέγγιση επιτρέπει τη χωριστή βελτιστοποίηση των δύο ξεχωριστών υλικών (προσροφητή και καταλύτη) με σκοπό την επίτευξη μεγάλης προσροφητικής ικανότητας για το προσροφητικό υλικό και υψηλής αναγωγισιμότητας και καταλυτικής ενεργότητας για το δι-λειτουργικό υλικό στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος (τυπικά 200 – 400 °C) [2].

Βάσει προηγούμενων ερευνών της εργαστηριακής μας ομάδας, έχει δείξει πως το προσροφητικό υλικό τύπου Na₂O/Al₂O₃ μπορεί να παρέχει γρήγορη κινητική προσρόφησης/εκρόφησης του CO₂ και την ικανότητα για αναγέννηση σε χαμηλές θερμοκρασίες [3]. Επιπλέον, καταλύτης Ni 10 wt% που υποστηρίζεται σε CeO₂ τροποποιημένο με Pr (Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-δ}), που παρασκευάζεται μέσω τροποποιημένης Pechini, μπορεί να προσφέρει υψηλή καταλυτική ενεργότητα μεθανοποίησης του CO₂ και υψηλή αναγωγισιμότητα για τη φάση του Ni [1]. Επιπλέον, οι ιδιότητες αυτές θα μπορούσαν να βελτιωθούν περαιτέρω μέσω της προσθήκης Ru σε μικρές ποσότητες (1 wt%) [4]. Επομένως, σε αυτήν την εργασία, δημιουργούνται φυσικά μείγματα των υλικών αυτών (δηλαδή Na₂O/Al₂O₃ και μονομεταλλικό ή διμεταλλικό καταλύτη Ni/Pr-CeO₂ και RuNi-Pr-CeO₂) και αξιολογούνται για τη συνδυασμένη διεργασία δέσμευσης και μεθανοποίησης του CO₂.

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Το προσροφητικό υλικό Na₂O/Al₂O₃ (NaAl) παρασκευάστηκε μέσω της διαδικασίας του υγρού εμποτισμού. Στερεό NaNO₃ αρχικά διαλύθηκε σε απιονισμένο H₂O σε κατάλληλη ποσότητα με σκοπό την επίτευξη 12 wt% ποσοστού φόρτισης της προσροφητικά ενεργής φάσης εκφρασμένης ως "Na₂O". Στη συνέχεια ο εμπορικός φορέας Al₂O₃ προστέθηκε στο διάλυμα μετά από προηγούμενη πύρωση (500 °C, 4h) και ακολούθησε αργή απομάκρυνση του νερού σε περιστροφικό εξατμιστή. Μετά από ολονύχτια ξήρανση, η εναπομείνουσα σκόνη πυρώθηκε στους 500 °C για 4 ώρες.

Για τους καταλύτες, το υπόστρωμα Pr-CeO₂ (Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-δ}) παρασκευάστηκε μέσω μίας τροποποιημένης σύνθεσης Pechini sol-gel, με χρήση αιθυλενογλυκόλης και κιτρικού οξέος, όπως περιγράφεται αναλυτικά σε προηγούμενη εργασία της ερευνητικής μας ομάδας [1]. Στη συνέχεια, η κύρια καταλυτικά ενεργή φάση του Ni (10 wt%) εισήχθη μέσω υγρού εμποτισμού με πύρωση στους 400 °C για 4 ώρες. Για το διμεταλλικό καταλυτική, η φάση του Ru (1 wt%) εισήχθη με

επακόλουθο βήμα υγρού εμποτισμού και πύρωση στους 250 °C για 4 ώρες. Οι αντίστοιχοι ανηγμένοι καταλύτες προέκυψαν με αναγωγή υπό ροή 10% H₂/Ar στους 400 °C για 1 ώρα.

Η περιθλαση ακτίνων Χ (XRD) διεξήχθη χρησιμοποιώντας με ένα περιθλασίμετρο σκόνης Rigaku MiniFlex II με ακτινοβολία Cu-K_{α1} στα 30 kV και 20 mA. Οι ισόθερμες φυσιορρόφησης N₂ λήφθηκαν στους 77K σε όργανο Autosorb iQ της Quantachrome Instruments, Anton Paar. Μετά από θέρμανση του δείγματος στους 300 °C για 4 ώρες, η ειδική επιφάνεια (SSA) προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (BET) στην περιοχή $p/p^0 = 0,07-0,3$ και η κατανομή μεγέθους πόρων προσδιορίστηκε μέσω της μεθόδου NLDFT (λογισμικό ASiQWin). Η θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή (H₂-TPR) πραγματοποιήθηκε σε συσκευή Autochem 2920 της εταιρίας Micromeritics. Μετά από θέρμανση υπό Ar στους 400 °C για 1 ώρα και ψύξη στους 30 °C, η ροή άλλαξε σε 10% H₂/Ar και στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 900 °C με ρυθμό 10 °C/min και καταγραφή του σήματος του ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD).

Οι καταλυτικές δοκιμές πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα χαλαζία σταθεροποιημένης κλίνης (I.D. 0,9 cm). 0,4 g του φυσικά αναμειγμένου υλικού (καταλύτης και προσροφητικό σε ορισμένη αναλογία βάρους) φορτώθηκαν στον αντιδραστήρα και στη συνέχεια υπέστησαν αναγωγή στους 400 °C για 1 ώρα (10% H₂/Ar). Στη συνέχεια, μετά από ψύξη στην απαιτούμενη θερμοκρασία, οι καταλυτικοί κύκλοι διεξήχθησαν ως εξής: i) Ροή 10% CO₂/Ar (50 ml/min) για 15 min (στάδιο προσρόφησης). ii) Καθαρισμός υπό ροή Ar (50 ml/min) για 5 min. iii) Ροή 10% H₂/Ar (50 ml/min) για 30 min (στάδιο υδρογόνωσης) και iv) Καθαρισμός ξανά υπό ροή Ar (50 ml/min) για 5 min. Για τα πειράματα σταθερότητας με πολλαπλούς κύκλους, κάθε επόμενος κύκλος διεξήχθη απευθείας μετά το τελικό στάδιο καθαρισμού με Ar. Για την επίδραση του O₂ στην τροφοδοσία προσρόφησης, το αέριο προσρόφησης ήταν 10% CO₂, 10% O₂/ Ar. Προκειμένου να αξιολογηθεί η πρόσθετη επίδραση του H₂O, μια αντλία νερού ενσωματώθηκε στο σύστημα για την έγχυση H₂O σε έναν ατμοποιητή. Η σύνθεση τροφοδοσίας προσρόφησης ήταν 10% CO₂, 10% O₂, 15% H₂O/ Ar. Μια παγίδα νερού ενσωματώθηκε επίσης στην έξοδο του αντιδραστήρα και οδήγησε σε αύξηση του όγκου διαδρομής. Η διάρκεια του σταδίου υδρογόνωσης για αυτά τα πειράματα επεκτάθηκε στα 60 λεπτά. Η ανάλυση των αερίων στην έξοδο του αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε μέσω αναλυτή QMS 300 Prisma της Pfeiffer.

Η ικανότητα προσρόφησης CO₂ (mmol/g) υπολογίστηκε ως εξής:

$$Q_{CO_2} = \frac{C_0 \cdot F_{in}}{W \cdot V_m} \int_0^t \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (2)$$

όπου C₀ είναι η συγκέντρωση CO₂ εισόδου. F_{in} είναι ο συνολικός ρυθμός ροής εισόδου. W είναι το βάρος του υλικού. V_m είναι ο γραμμομοριακός όγκος. C_t είναι η συγκέντρωση CO₂ στην έξοδο σε οποιαδήποτε δεδομένη στιγμή.

Οι αποδόσεις (mmol/g) για CH₄, CO, CO₂ υπολογίστηκαν ως εξής:

$$Y_i = \frac{F_{in}}{W \cdot V_m} \int_0^t (C_{i,t}) dt \quad (3)$$

όπου C_{i,t} είναι οι συγκεντρώσεις των αντίστοιχων αερίων (CH₄, CO, CO₂) στην έξοδο του αντιδραστήρα σε οποιαδήποτε δεδομένη στιγμή.

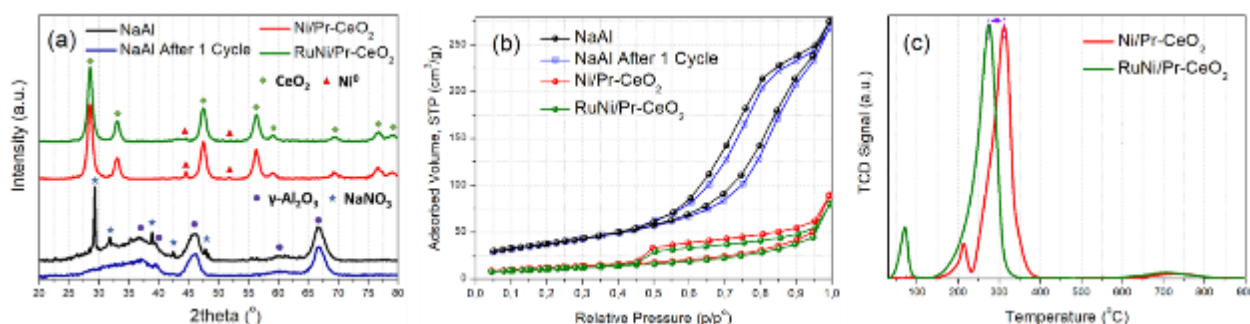
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η κρυσταλλικότητα των επιμέρους υλικών αξιολογήθηκε μέσω XRD (Σχήμα 1a). Για το προσροφητικό υλικό NaAl, εκτός από τις αντανάκλασεις για την κρυσταλλική φάση της γ-Al₂O₃, παρατηρούνται και έντονες ανακλάσεις που αποδίδονται σε κρυσταλλικό NaNO₃. Ωστόσο, αν ακολουθήσουμε τις τυπικές διαδικασίες αναγωγής, προσρόφησης CO₂ και αναγωγής ξανά (δηλαδή μετά από 1 κύκλο), οι αντίστοιχοι μεγάλοι κρυσταλλίτες NaNO₃ απομακρύνονται [3]. Για τους ανηγμένους καταλύτες, τα περιθλασιγράμματα περιλαμβάνουν τις κρυσταλλικές ανακλάσεις του CeO₂ (τροποποιημένο με Pr) και τις ανακλάσεις του μεταλλικού Ni. Το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών Pr-CeO₂ υπολογίστηκε στα 10 nm και για τους δύο καταλύτες, ενώ μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών Ni υπολογίστηκε στα 17 nm για τον Ni/Pr-CeO₂ και στα 14 nm για τον RuNi/Pr-CeO₂. Κρυσταλλικές

ανακλάσεις για μεταλλικό Ru δεν μπορούσαν να παρατηρηθούν στον RuNi/Pr-CeO₂, πιθανώς λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε Ru και της υψηλής διασποράς του [4].

Οι ισόθερμες φυσιορρόφησης N₂ των υλικών παρουσιάζονται στο Σχήμα 2b. Τα υλικά εμφανίζουν ισόθερμες τύπου IV με βρόχο υστέρησης, λόγω της μεσοπορώδους δομής τους. Το προσροφητικό υλικό NaAl είναι αρκετά πιο πορώδες σε σύγκριση με τους καταλύτες, με ειδική επιφάνεια 133 m²/g και όγκο πόρων 0,43 cm³/g (Πίνακας 1). Ο ανηγμένος καταλύτης Ni/Pr-CeO₂ βρέθηκε να είναι ελαφρώς πιο πορώδης από το RuNi/Pr-CeO₂. Σχετικά με το σχήμα του βρόγχου υστέρησης, για το NaAl είναι τύπου H3 (σωματίδια ράβδων/πλακών) ενώ οι καταλύτες Ni/Pr-CeO₂ και RuNi/Pr-CeO₂ παρουσιάζουν έναν βρόχο υστέρησης τύπου H2, καθώς ο βρόχος κλείνει σε χαμηλές τιμές p/p⁰ και είναι οριζόντιος σε μεγάλο κομμάτι της εκρόφησης [1].

Η τεχνική H₂-TPR διεξήχθη στους πυρωμένους καταλύτες Ni/Pr-CeO₂ και RuNi/Pr-CeO₂ (Σχήμα 1c). Ο καταλύτης Ni/Pr-CeO₂ περιέχει κορυφές αναγωγής των ειδών Ni σε μια ασθενή αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα (π.χ. είδη Ni²⁺ στη διεπαφή Ni-O-Ce, κοντά στους 210 °C), μια μεγάλη κορυφή κοντά στους 310 °C λόγω του κύριου γεγονότος αναγωγής του NiO σε μεταλλικό Ni και την απομάκρυνση επιφανειακού οξυγόνου από το υπόστρωμα μια τρίτη μικρή και ευρεία κορυφή κοντά στους 730 °C λόγω της απομάκρυνσης οξυγόνου από τον εσωτερικό όγκο του υποστρώματος [1]. Για τον διμεταλλικό καταλύτη RuNi/Pr-CeO₂ μια επιπλέον κορυφή σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι λόγω της αναγωγής των ειδών RuO_x, ενώ η κύρια κορυφή αναγωγής του NiO μετατοπίζεται κατά περίπου 40 °C στους 270 °C, λόγω της ενίσχυσης της αναγωγισιμότητας παρουσία Ru [4]. Μπορούμε ωστόσο να συμπεράνουμε ότι και οι δύο καταλύτες παρέχουν πολύ υψηλή αναγωγισιμότητα στην κύρια φάση του Ni, η οποία ενισχύεται παραπέρα παρουσία Ru.



Σχήμα 1. (a) Περιθλασιγράμματα ακτίνων Χ, (b) Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N₂ και (c) προφίλ H₂-TPR των επιμέρους υλικών NaAl, Ni/Pr-CeO₂ και RuNi/Pr-CeO₂.

Πίνακας 1. Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών Ni και Pr-CeO₂ που υπολογίζονται μέσω XRD. Ειδική επιφάνεια, όγκος πόρων και μέση διάμετρος πόρων που υπολογίζονται μέσω φυσιορρόφησης N₂. Ποσότητα H₂ που καταναλώνεται κατά τη διάρκεια του πειράματος H₂-TPR.

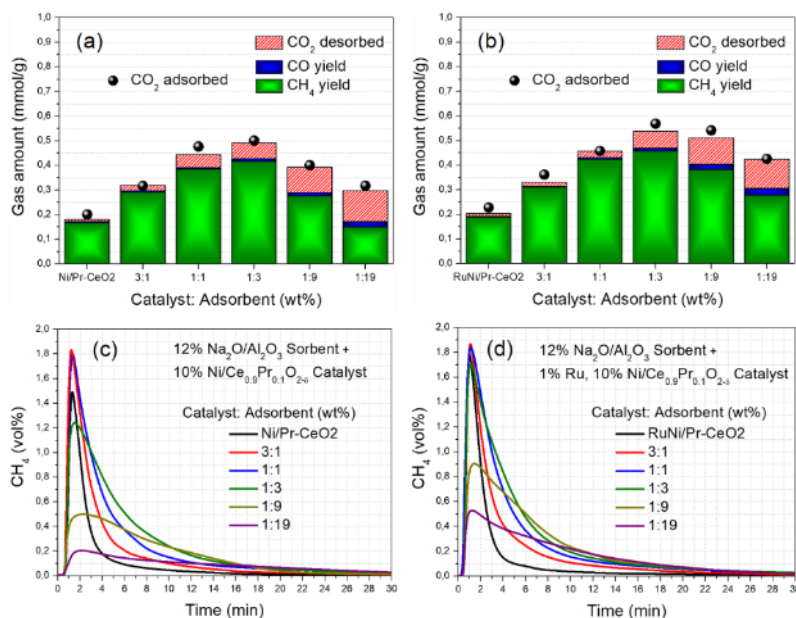
Υλικό	Μέγεθος κρυσταλλιτών Ni (nm)	Μέγεθος κρυσταλλιτών Pr-CeO ₂ (nm)	Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	Όγκος πόρων (cm ³ /g)	Κατανάλωση H ₂ (mmol/g)
NaAl	-	-	133	0.43	-
Ni/Pr-CeO ₂	17	10	42	0.14	1.78
RuNi/Pr-CeO ₂	14	10	39	0.13	1.97

Αξίζει επίσης να σημειωθεί πως περαιτέρω χαρακτηρισμοί όπως θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση CO₂ (CO₂-TPD) ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) και θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής αντίδρασης (H₂-TPSR, για τα φυσικά μίγματα με αναλογία βάρους καταλύτη: προσροφητικό = 1:3). Η τεχνική CO₂-TPD έδειξε πως το προσροφητικό υλικό NaAl περιέχει μακράν περισσότερες επιφανειακές βασικές θέσεις συγκριτικά με τους καταλύτες, τόσο ασθενούς ισχύος, όσο και μέτριας ισχύος. Μέσω τεχνικής TEM βρέθηκε πως τα

υλικά είναι πορώδη και για τους καταλύτες παρατηρούνται μεσαίου μεγέθους υποστηριζόμενα νανοσωματίδια Ni. Μέσω της τεχνικής HAADF-STEM με χαρτογράφηση EDS βρέθηκε πως το Na στο προσροφητικό υλικό είναι υψηλά διεσπαρμένο ως διεπιφανειακές θέσεις Al-O⁻-Na⁺ φιλικές ως προς την προσρόφηση CO₂ [3], ενώ το Ru στο διμεταλλικό καταλύτη βρίσκεται ατομικά διεσπαρμένο ή με τη μορφή μικρών clusters, τόσο στο υπόστρωμα, όσο και στα μεσαίου μεγέθους νανοσωματίδια Ni [4]. Τέλος μέσω της τεχνικής H₂-TPSR παρατηρήθηκε η ικανότητα παραγωγής CH₄ σε χαμηλές θερμοκρασίες (ξεκινώντας κάτω από 300 °C) και για τα δύο φυσικά μίγματα με καλή εκλεκτικότητα έναντι του CO. Η θερμοκρασία έναρξης παραγωγής CH₄ μπορούσε επίσης να μειωθεί ελαφρώς παρουσία Ru.

Κατά τη διάρκεια των καταλυτικών πειραμάτων, αρχικά χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές αναλογίες βάρους μεταξύ του καταλύτη και του προσροφητικού υλικού στα φυσικά μίγματα με το προσροφητικό υλικό και είτε το μονομεταλλικό (Ni/Pr-CeO₂) είτε το διμεταλλικό (RuNi/Pr-CeO₂) καταλύτη (Σχήμα 2). Για τους σκέτους καταλύτες, η ικανότητα προσρόφησης CO₂ είναι χαμηλή, γεγονός που περιορίζει την απόδοση CH₄. Καθώς η περιεκτικότητα σε προσροφητικό υλικό NaAl αυξάνεται, η ικανότητα προσρόφησης CO₂ αυξάνεται σημαντικά και, ως εκ τούτου, η απόδοση CH₄ μέχρι το όριο 1:3 αναλογία βάρους καταλύτη: προσροφητικό. Στη συνέχεια, η ελάττωση της απόδοσης CH₄ για χαμηλότερους λόγους μπορεί να αποδοθεί στη μειωμένη επαφή μεταξύ των καταλυτικών και προσροφητικών θέσεων. Επίσης παρατηρείται πως το υλικό με το διμεταλλικό καταλύτη μπορεί να παρέχει υψηλότερη απόδοση CH₄ για χαμηλότερες αναλογίες βάρους καταλύτη: προσροφητικό. Αντίστοιχα πειράματα με μεταβολή της θερμοκρασίας έδειξαν πως η υψηλότερη απόδοση CH₄ επιτυγχάνεται για ισοθερμοκρασιακή λειτουργία στους 300 °C.

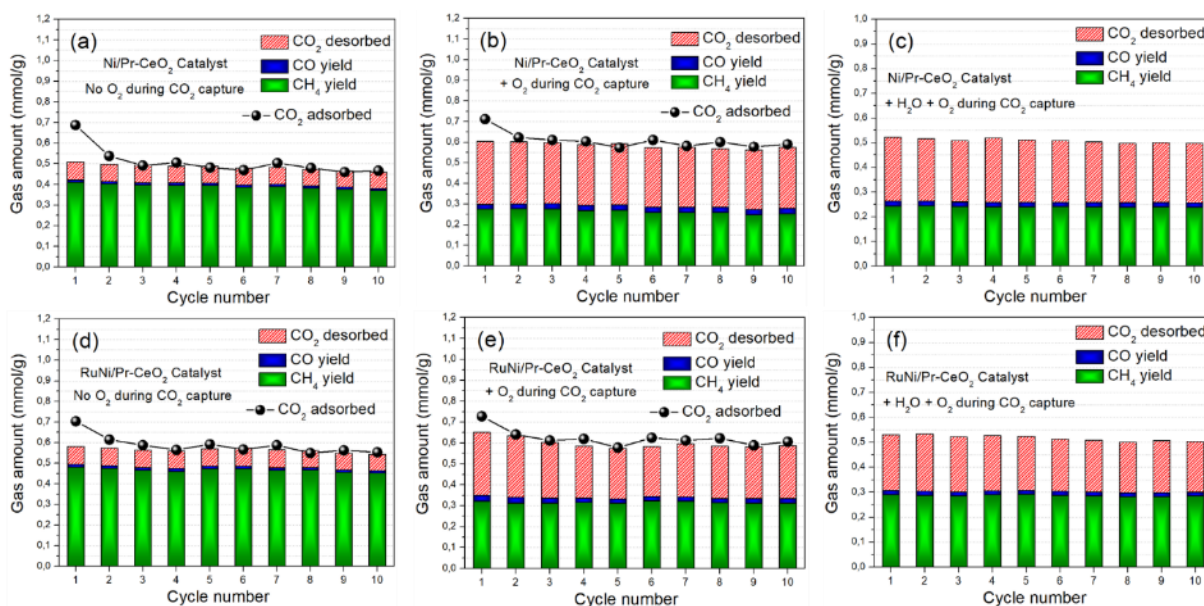
Εκτός από τις συνολικές αποδόσεις, το προφίλ συγκέντρωσης CH₄ με την πάροδο του χρόνου, είναι επίσης σημαντικό. Τα προφίλ συγκέντρωσης CH₄ στο Σχήμα 2 εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την αναλογία βάρους καταλύτη: προσροφητικό. Υψηλές αναλογίες βάρους οδηγούν σε αιχμηρές κορυφές σήματος CH₄, λόγω της γρήγορης κινητικής της αντίδρασης μεθανοποίησης του προσροφημένου CO₂, ενώ οι χαμηλότερες αναλογίες βάρους καταλύτη: προσροφητικό παρουσιάζουν πολύ ευρύτερα προφίλ συγκέντρωσης CH₄.



Σχήμα 2. (a,b) Αποδόσεις CH₄, CO και CO₂, καθώς και προσροφητική ικανότητα CO₂ και (c,d) Σήμα CH₄ ως συνάρτηση του χρόνου υδρογόνωσης για διαφορετικές αναλογίες βάρους καταλύτη: προσροφητικό στους 300 °C. Προσροφητικό: NaAl. Καταλύτης: (a,c) Ni/Pr-CeO₂, (b,d) RuNi/Pr-CeO₂.

Η σταθερότητα των υλικών διερευνήθηκε στη συνέχεια κατά τη διάρκεια πολλαπλών κύκλων προσρόφησης-μεθανοποίησης του CO₂, καθώς επίσης και υπό την παρουσία O₂ και τη

συν-παρουσία O_2 και H_2O κατά το στάδιο της προσρόφησης (Σχήμα 3). Για τη λειτουργία υπό ιδανικές συνθήκες προσρόφησης (απουσία O_2 και H_2O), τα υλικά είναι σχετικά σταθερά με σταθεροποιημένη απόδοση CH_4 στα 0,37 mmol/g και 0,45 mmol/g στην περίπτωση του μονομεταλλικού και διμεταλλικού καταλύτη αντίστοιχα. Παρουσία O_2 κατά την προσρόφηση οι τιμές αυτές πέφτουν στα 0,25 mmol/g και 0,31 mmol/g αντίστοιχα, ενώ παρατηρείται και μια πολύ μεγαλύτερη εκρόφηση CO_2 χωρίς να έχει μετατραπεί. Με συν-παρουσία O_2 και H_2O κατά την προσρόφηση, οι συνολικές αποδόσεις CH_4 βρέθηκαν να είναι παρόμοιες στα 0,24 mmol/g και 0,29 mmol/g αντίστοιχα. Η πτώση της απόδοσης CH_4 παρουσία O_2 οφείλεται στην αρχική οξειδωση του Ni σε NiO, που στη συνέχεια καθυστερεί μέχρι να αναχθεί πλήρως. Ωστόσο, οι τιμές απόδοσης CH_4 αυτές είναι αρκετά βελτιωμένες σε σύγκριση με τη βιβλιογραφία στους μόλις 300 °C [2], κάτι που μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη αναγωγισιμότητα του Ni μέσω της διατήρησης της διεπαφής Ni-CeO₂ στον καταλύτη [1], ενώ η παρουσία μικρού ποσοστού Ru μπορεί να αυξήσει σε ακόμη μεγαλύτερο ποσοστό την αναγωγισιμότητα του Ni και την απόδοση CH_4 [4].



Σχήμα 3. Αποδόσεις CH_4 , CO και CO_2 , καθώς και προσροφητική ικανότητα CO_2 για 10 κύκλους προσρόφησης-μεθανοποίησης με λόγο βάρους καταλύτη: προσροφητικό 1:3 στους 300 °C. Προσρόφηση: (a,d) 10% CO_2/Ar , (b,e) 10% CO_2 , 10% O_2/Ar , (c,f) 10% CO_2 , 10% O_2 , 15% H_2O/Ar . Προσροφητικό: NaAl. Καταλύτης: (a,c) Ni/Pr-CeO₂, (b,d) RuNi/Pr-CeO₂.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς είναι ευγνώμων για την οικονομική υποστήριξη από το Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας (ΠΑΜ).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Tsiotsias A, Charisiou ND, Harkou E, Hafeez S, Manos G, Constantinou A, Hussien AGS, Dabbawala AA, Sebastian V, Hinder SJ, Baker MA, Polychronopoulou K, Goula MA. (2022). *Appl. Catal. B Environ.*, 318, 121836.
- [2] Chen J, Xu Y, Liao P, Wang H, Zhou H. (2022). *Carbon Capture Sci. Technol.*, 4, 100052.
- [3] Tsiotsias A, Georgiadis AG, Charisiou ND, Hussien AGS, Dabbawala AA, Polychronopoulou K, Goula MA. (2024). *ACS Omega.*, 9, 11305–11320.
- [4] Tsiotsias A, Charisiou ND, Italiano C, Ferrante GD, Pino L, Vita A, Sebastian V, Hinder SJ, Baker MA, Sharan A, Singh N, Polychronopoulou K, Goula MA. (2024). *Appl. Surf. Sci.*, 646, 158945.