

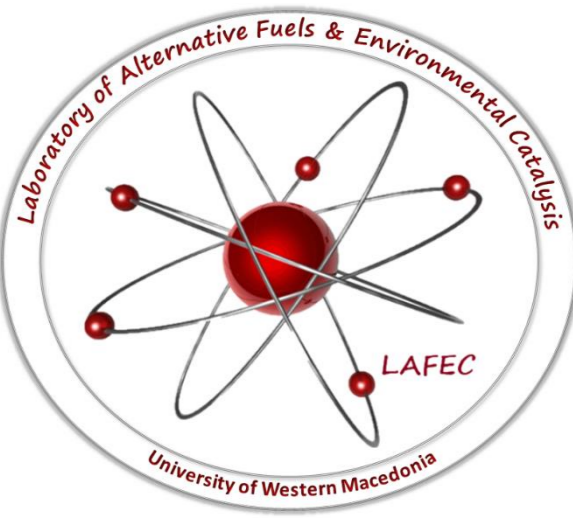
# ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ CO<sub>2</sub> ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Ni ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΩΝ ΣΕ CeO<sub>2</sub> ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΜΕ Pr

Αναστάσιος Ι. Τσιότσιας<sup>1</sup>, Χρήστος Ζώτος<sup>1</sup>, Γιώργος Ι. Σιακαβέλας<sup>1</sup>, Νικόλαος Δ. Χαρισίου<sup>1</sup>, Κυριακή Πολυχρονοπούλου<sup>2,3</sup> και Μαρία Α. Γούλα<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Εργαστήριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Περιβαλλοντικής Κατάλυσης, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, mgoula@uowm.gr

<sup>2</sup>Center for Catalysis and Separation, Khalifa University of Science and Technology, Abu Dhabi, P.O. Box 127788, United Arab Emirates

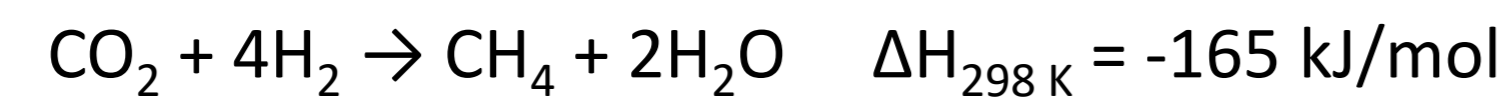
<sup>3</sup>Department of Mechanical Engineering, Khalifa University of Science and Technology, Abu Dhabi, P.O. Box 127788, United Arab Emirates



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

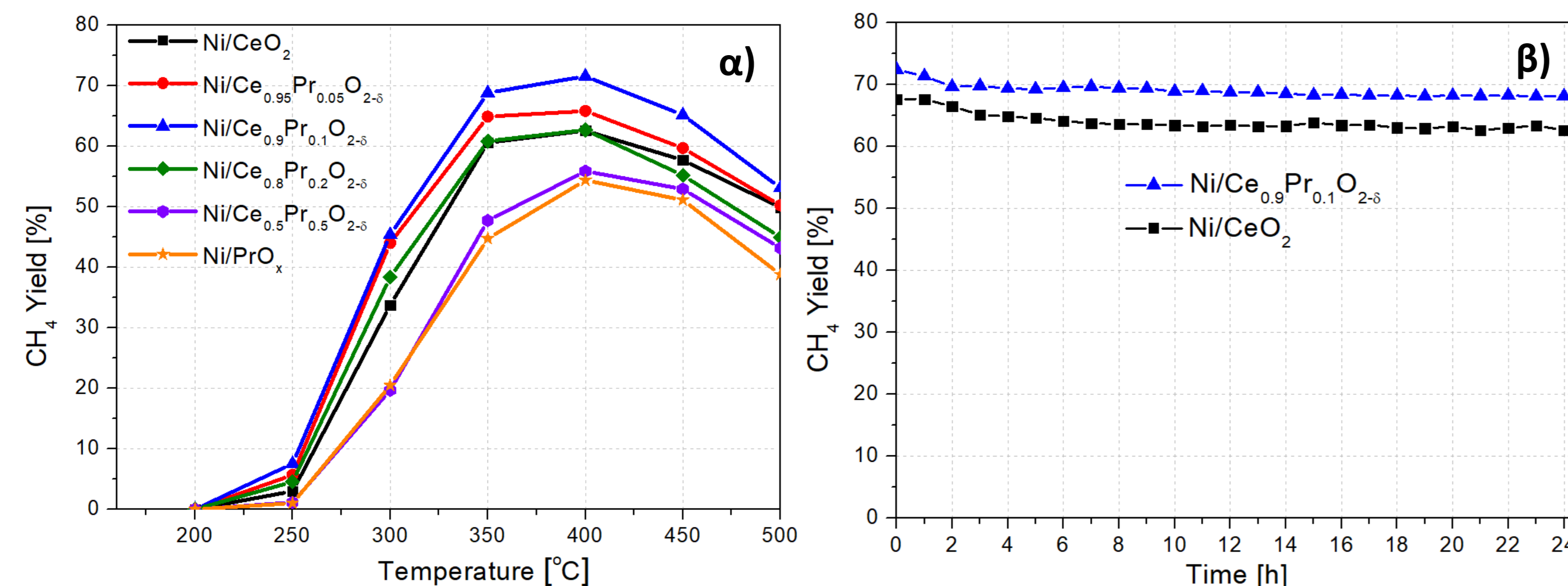
Η αντίδραση μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub> με χρήση H<sub>2</sub> ως αναγωγικό μέσο στοχεύει στην ταυτόχρονη αξιοποίηση του εκλυόμενου CO<sub>2</sub> από απαέρια καύσης, αλλά και H<sub>2</sub> που παράγεται μέσω ηλεκτρόλυσης νερού με τη χρήση ανανεώσιμης ενέργειας (πράσινο υδρογόνο), για την παραγωγή μεθανίου ή συνθετικού φυσικού αερίου (SNG). Η αντίδραση μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub> είναι μία εξώθερμη αντίδραση με την ακόλουθη εξίσωση [1]:



Οι καταλύτες Ni προτιμώνται για την αντίδραση μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub>, λόγω της υψηλής ενεργότητας και του χαμηλού τους κόστους. Επίσης, οι καταλύτες Ni υποστηριζόμενοι σε CeO<sub>2</sub> είναι πολύ πιο ενεργοί σε σύγκριση με αυτούς που υποστηρίζονται σε άλλα υποστρώματα (π.χ. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>), κυρίως λόγω της ιδιότητας της CeO<sub>2</sub> να επιτρέπει τη μεταφορά ενδιάμεσων ειδών οξυγόνου διαμέσου του κρυσταλλικού της πλέγματος. Η προσθήκη επιπλέον τροποποιητών στο πλέγμα της CeO<sub>2</sub> (π.χ. Pr) μπορεί επίσης να αυξήσει περαιτέρω τον πληθυσμό των κενών θέσεων οξυγόνου και να διευκολύνει την αρχική χημειορόφηση και ενεργοποίηση του CO<sub>2</sub>, αυξάνοντας περαιτέρω την καταλυτική ενεργότητα [2].

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

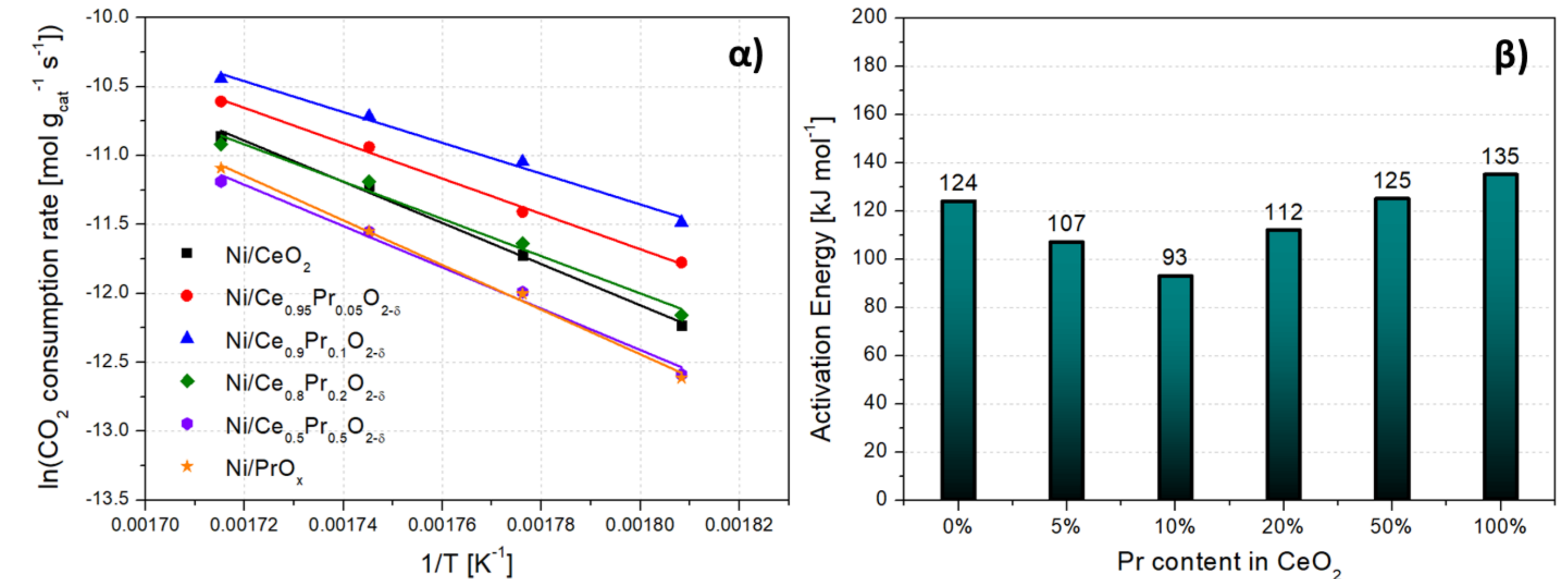
Οι φορείς τροποποιημένης CeO<sub>2</sub> με Pr παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel κιτρικού οξέος (citrate sol-gel), κάνοντας χρήση νιτρικών αλάτων του Ce και Pr, καθώς και κιτρικού οξέος, με θερμοκρασία πύρωσης τους 500 °C για 4 ώρες. Η ενεργή μεταλλική φάση του Ni (10% κ.β.) εισήχθη μέσω υγρού εμποτισμού και ακολούθησε πύρωση στους 400 °C για 4 ώρες. Οι καταλυτικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινο αντιδραστήρα (γυαλί χαλαζία) σε ατμοσφαιρική πίεση. Ο καταλύτης αρχικά ανάχθηκε υπό ροή καθαρού H<sub>2</sub> στους 500 °C για 1 h. Στη συνέχεια εισήχθη το αέριο ρεύμα εισόδου που αποτελούνταν από 10% vol CO<sub>2</sub>, 40% vol H<sub>2</sub> και 50% vol Ar με συνολική ροή 100 ml min<sup>-1</sup> και WHSV = 25000 ml g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Τα πειράματα ενεργότητας πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος 200 -500 °C και βήμα 50 °C. Τα πειράματα καταλυτικής σταθερότητας πραγματοποιήθηκαν στους 400 °C για 24 h, ενώ για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης το θερμοκρασιακό εύρος επιλέχθηκε μεταξύ 270 °C και 310 °C με βήμα 10 °C και WHSV = 100000 ml g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.



Σχήμα 1. α) Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας και β) Πειράματα καταλυτικής σταθερότητας.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η τροποποίηση της CeO<sub>2</sub> με Pr σε χαμηλό ποσοστό (έως και 10% Pr) οδήγησε σε αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας, καθώς και σε πτώση της ενέργειας ενεργοποίησης του CO<sub>2</sub>. Η απόδοση σε CH<sub>4</sub> στους 400 °C παρουσίασε μία τάση τύπου ηφαιστείου συναρτήσεως του ποσοστού Pr με μέγιστη τιμή για τον καταλύτη Ni/Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2.6</sub> υποστηριγμένο σε CeO<sub>2</sub> τροποποιημένη κατά 10% (κατά mol) με Pr. Η σειρά δραστηριότητας στους 400 °C ακολούθησε τη σειρά Ni/Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2.6</sub> > Ni/Ce<sub>0.95</sub>Pr<sub>0.05</sub>O<sub>2.6</sub> > Ni/Ce<sub>0.8</sub>Pr<sub>0.2</sub>O<sub>2.6</sub> ≈ Ni/CeO<sub>2</sub> > Ni/Ce<sub>0.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>O<sub>2.6</sub> > Ni/PrO<sub>x</sub>. Η ενέργεια ενεργοποίησης του CO<sub>2</sub> ακολούθησε επίσης ανάλογη συμπεριφορά και παρουσίασε τη χαμηλότερη τιμή της για τον καταλύτη Ni/Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2.6</sub>. Επιπλέον οι καταλύτες Ni/CeO<sub>2</sub> και Ni/Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2.6</sub> παρουσίασαν σταθερή καταλυτική απόδοση στους 400 °C για χρονικό διάστημα 24 h.



Σχήμα 2. α) Διαγράμματα Arrhenius και β) Ενέργειες ενεργοποίησης CO<sub>2</sub> για τους καταλύτες.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας έδειξαν ότι η τροποποίηση του πλέγματος της CeO<sub>2</sub> σε καταλύτες τύπου Ni/CeO<sub>2</sub> με Pr, μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της απόδοσης μεθανίου για την αντίδραση μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub> και σε μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης του CO<sub>2</sub>, ενώ το ιδανικό ποσοστό υποκατάστασης με Pr αποδείχθηκε πως ήταν 10% κατά mol.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] A.I. Tsiotsias, N.D. Charisiou, I.V. Yentekakis, M.A. Goula, Nanomaterials 11 (2021) 28.

[2] G.I. Siakavelas, N.D. Charisiou, S. Alkhoori, A.A. Alkhoori, V. Sebastian, et al. Appl. B Environ. 282 (2021) 119562.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Πράξης «Ανάπτυξη νέων καινοτόμων ενεργειακών τεχνολογιών χαμηλού ανθρακικού αποτυπώματος για την ενίσχυση της αριστείας στην Περιφέρεια Δυτικής Μακεδονίας» (MIS 5047197) που εντάσσεται στη Δράση «Ενίσχυση των Υποδομών Έρευνας και Καινοτομίας» και χρηματοδοτείται από το Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία» στο πλαίσιο του ΕΣΠΑ 2014-2020, με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης).