

Στόχος της παρούσας εργασίας

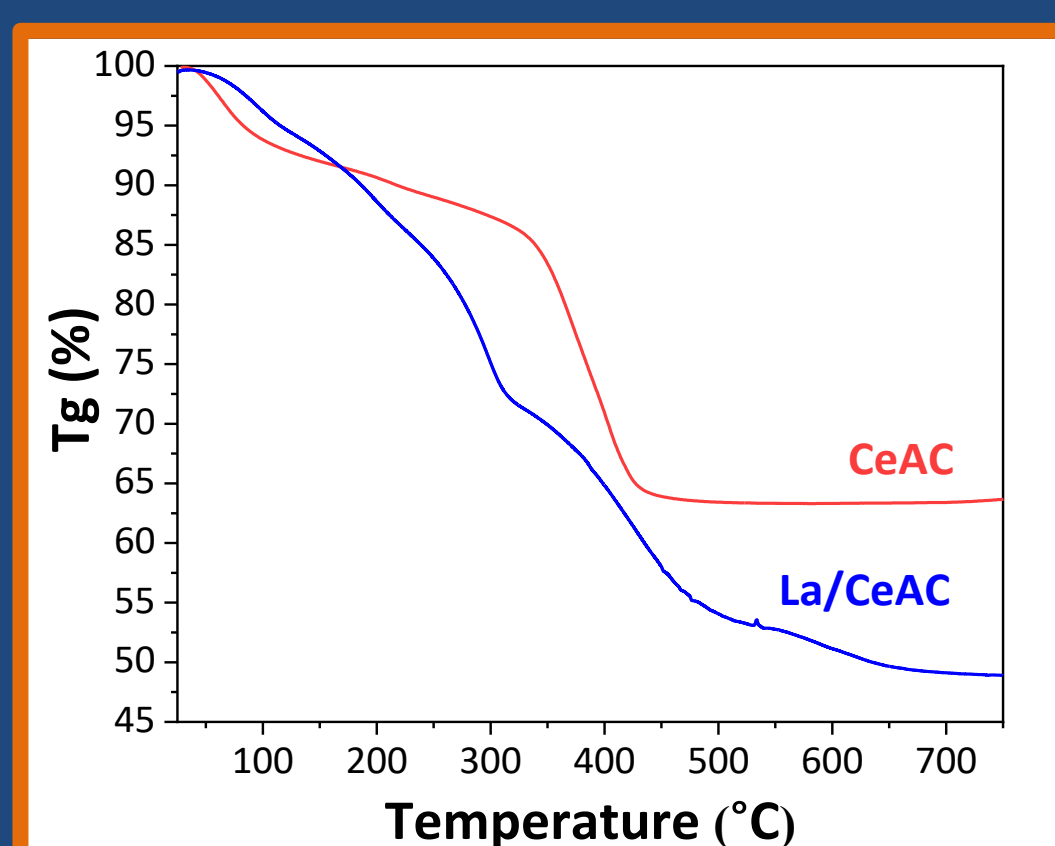
- Σύνθεση συνθετικών ανάλογων αμινοαργίλων με κεντρικά οξειδία Δημητρίου (Ce) και Λανθανίου/Δημητρίου (La/Ce), σε θερμοκρασία δωματίου μέσω της μεθόδου sol-gel [5] και η εφαρμογή τους ως φορείς νανοσωματιδίων Ru.
- Έλεγχος της καταλυτικής ενεργότητας και σταθερότητας των παραπάνω καινοτόμων υλικών στην αντίδραση μεθανιοποίησης του CO₂.



Εικόνα 1. Συνθετικά ανάλογα αμινοαργίλων λανθανίου/ δημητρίου - La/CeAC- (αριστερά) και δημητρίου -CeAC- (δεξιά).

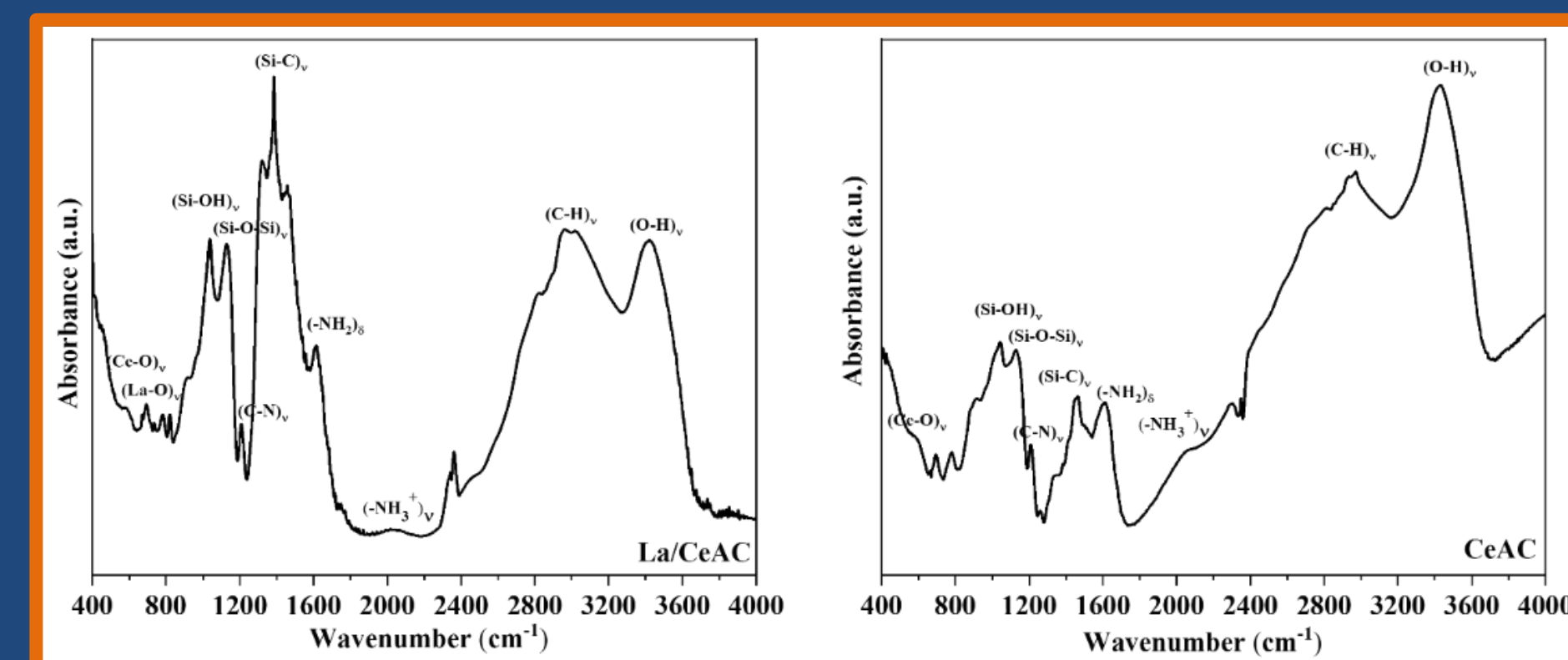
3. Αποτελέσματα

Από τα **αποτελέσματα των μετρήσεων XRD (Σχ.1)** παρατηρείται και στα δύο περιθλασιογραφήματα μία ισχυρή κορυφή, χαμηλής γωνίας, <12°, που αποδίδεται στην ανάκλαση 001. Η βασική απόσταση των δύο αργίλων υπολογίζεται σε d₀₀₁=27 Å για το δείγμα La/CeAC και d₀₀₁=8 Å για το CeAC, αντίστοιχα, το οποίο υποδεικνύει το πάχος δυο διαδοχικών στρωμάτων με διάταξη διπλής στιβάδας της λειτουργικής ομάδας προπυλαμίνης [3]. Οι διευρυμένες, εντός επιπέδου, κορυφές περιθλασης σε μεγαλύτερες γωνίες, d_{020°110}=3 Å και d_{130°200}=2 Å, αντιπροσωπεύουν την άμορφη φάση των SACAs, επιβεβαιώνοντας το σχηματισμό ενός υλικού παρόμοιο με αυτό του μαγνήσιο-φυλλοπυριτικού άργιλου, αναλογίας 2:1, με δομή αντίστοιχη με αυτή του τάλκη.[3]

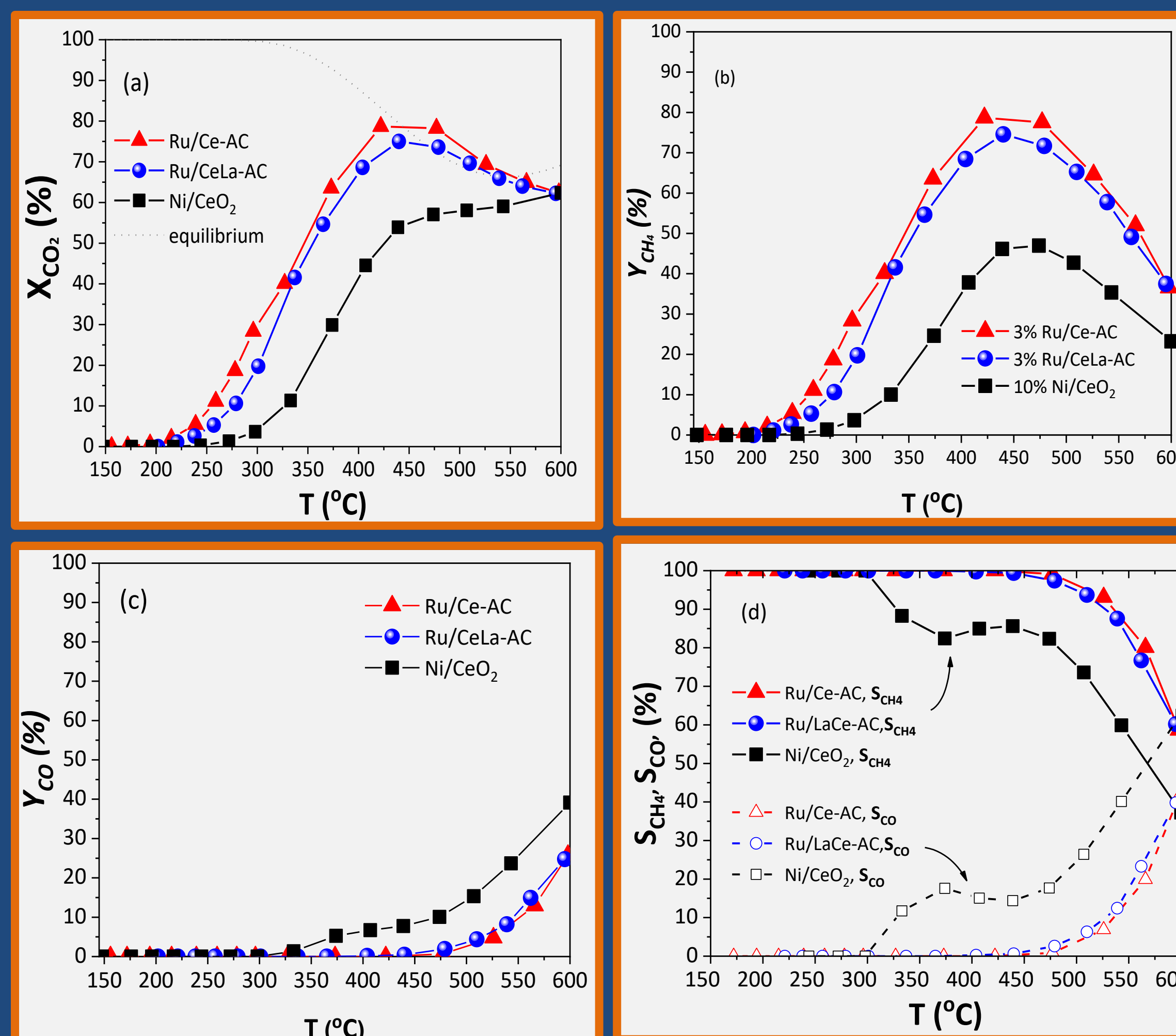


Σχήμα 2. Μετρήσεις TGA των La/CeAC και CeAC

Στα **φάσματα FTIR (Σχ.3)**, απεικονίζονται οι κορυφές των δονήσεων τάσης και κάμψης, τεκμηριώνοντας τον επιτυχή σχηματισμό των συνθετικών ανάλογων αμινοαργίλων. Και στα δύο φάσματα παρατηρούνται κορυφές στα 3415 cm⁻¹, 2960 cm⁻¹, 2030 cm⁻¹, 1380 cm⁻¹, 1207 cm⁻¹, 1130 cm⁻¹ και 1030 cm⁻¹ που αντιστοιχούν σε δονήσεις εκτάσης των δεσμών O-H, C-H, -NH₃⁺, Si-C, C-N, Si-O-Si, και Si-OH αντίστοιχα, ενώ ανιχνεύθηκε μία κορυφή απορρόφησης στα 1067 cm⁻¹ εξαιτίας δονήσεων κάμψης του δεσμού -NH₂ [6]. Επιπλέον, για το δείγμα La/CeAC, οι κορυφές στα 583 cm⁻¹ και 686 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης του Ce-O [7] και La-O [8], αντίστοιχα, ενώ για το δείγμα CeAC η κορυφή στα 576 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης του δεσμού Ce-O [7]



Σχήμα 3. Φάσματα FTIR των συνθετικών ανάλογων αμινοαργίλων La/CeAC και CeAC



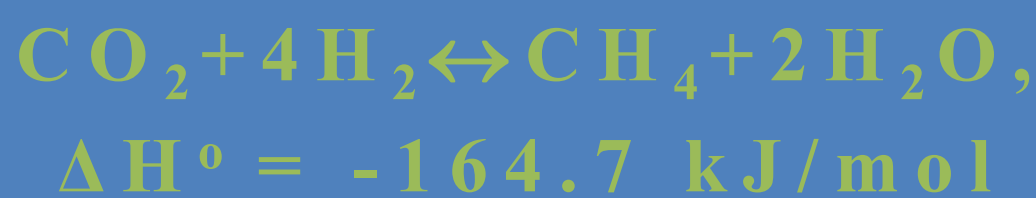
Σχήμα 4. Προφίλ μετατροπής CO₂ (X_{CO2}) (α), παραγωγής CH₄ (Y_{CH4}) και CO (Y_{CO}) (β) & (γ) και εκλεκτικότητας σε CH₄ και CO (S_{CH4} & S_{CO}) (δ), για τους καταλύτες Ru/Ce-AC, Ru/LaCe-AC και Ni/CeO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας, T. Πειραματικές συνθήκες: 25% H₂, 5% CO₂ σε ισορροπία με Ar, 1 atm, T (°C): 150- 600°C, F_i = 19 cc/min, m_{cat}= 60mg

Ευχαριστίες

Η εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού Έργου με τίτλο «Καινοτόμος σχεδιασμός σταθερών, αποτελεσματικών και επιτόπια αναγεννησιμων νανοκαταλυτών για την ανακύκλωση του CO₂ με τις διεργασίες Μεθανιοποίησης CO₂ και ξηρής (CO₂) αναμόρφωσης με μεθάνιο», της δράσης του ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. «Χρηματοδότηση της Βασικής Έρευνας (Οριζόντια υποστήριξη όλων των Επιστημών)» του Εθνικού Σχεδίου Ανάκαμψης και Ανθεκτικότητας «Ελλάδα 2.0» με τη χρηματοδότηση της Ευρωπαϊκής Ένωσης – NextGenerationEU (Αριθμός Έργου ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ.: 16916)

1.Εισαγωγή

- Η **υδρογόνωση του CO₂** για παραγωγή CH₄, (μεθανιοποίηση CO₂ ή αντίδραση Sabatier) θεωρείται **μια υψηλά υποσχόμενη διεργασία ανακύκλωσης του CO₂** [1],[2]



- Εξώθερμη αντίδραση, θερμοδυναμικά ευνοούμενη σε χαμηλές θερμοκρασίες (200-400°C).
- Τα μέταλλα Ni και Ru θεωρούνται από τα πιο ενεργά μέταλλα στην αντίδραση και έχουν μελετηθεί εκτενώς σε μια προσπάθεια **βελτίωσης της ενεργότητάς τους μέσω αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα ή άλλων στρατηγικών** [1],[2]

- Τα συνθετικά ανάλογα αμινοαργίλων (SACA) διαθέτουν σημαντικές ιδιότητες όπως η διόγκωση, η ένθεση και η κατιοανταλλακτική ικανότητα [3]

- Πρόκειται για φυλλόμορφα οργανοπυριτικά υλικά με κεντρικά οξείδια, συνήθως Μαγνησίου που φέρουν στην επιφάνεια των φύλλων τους αμινοομάδες.

- Εφαρμογές** σε διάφορους τομείς μεταξύ αυτών και **στη κατάλυση** [4].

2. Πειραματικό μέρος

A) Σύνθεση Υλικών

- Για τη σύνθεση των συνθετικών ανάλογων αμινοαργίλων (La/CeAC και CeAC) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος sol gel, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. [5]
- Για την εναπόθεση του Ru (3% w/w) στα SACA χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του υγρού εμποτισμού.

B) Πειράματα κινητικά & TOS

- Αυλωτός χαλαζιακός αντιδραστήρας (d=3.0mm), σταθερής κλίνης,συνεχούς ροής.
- Σύσταση Αέριου Μίγματος Αντίδρασης: 5% CO₂, 25% H₂ (δηλ., H₂/CO₂=5) σε ισορροπία με Ar σε 1 bar, F_T=19 cm³/min, m_{cat}=60mg (wGHSV=19,000 mL/g·h).
- Μελέτη Sabatier σε θερμοκρασιακό εύρος 100-600°C.
- Προ-επεξεργασία καταλύτη σε δύο στάδια: (α) Προ-αναγωγή σε 20% H₂/Ar στους 400°C για 1 h (β) παραμονή στο μίγμα αντίδρασης στους 400°C για 1h.
- Πειράματα σταθερότητας, TOS, στους 380°C για 12 h.
- Ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των αντιδρώντων και προϊόντων με online GC (Shimadzu 14 B).
- Αξιολόγηση της καταλυτικής δραστηριότητας σε όρους X_{CO2}, Y_{CH4}, Y_{CO}, S_{CH4}, S_{CO} από τις Εξ. (1)-(5):

$$X_{\text{CO}_2} (\%) = 100 * \frac{[\text{CH}_4]_{\text{out}} + [\text{CO}]_{\text{out}}}{[\text{CO}_2]_{\text{out}} + [\text{CH}_4]_{\text{out}} + [\text{CO}]_{\text{out}}} \quad (1)$$

$$Y_{\text{CH}_4} (\%) = 100 * \frac{[\text{CH}_4]_{\text{out}}}{[\text{CO}_2]_{\text{out}} + [\text{CH}_4]_{\text{out}} + [\text{CO}]_{\text{out}}} \quad (2)$$

$$Y_{\text{CO}} (\%) = 100 * \frac{[\text{CO}]_{\text{out}}}{[\text{CO}_2]_{\text{out}} + [\text{CH}_4]_{\text{out}} + [\text{CO}]_{\text{out}}} \quad (3)$$

$$S_{\text{CH}_4} (\%) = 100 * \frac{[\text{CH}_4]_{\text{out}}}{[\text{CH}_4]_{\text{out}} + [\text{CO}]_{\text{out}}} \quad (4)$$

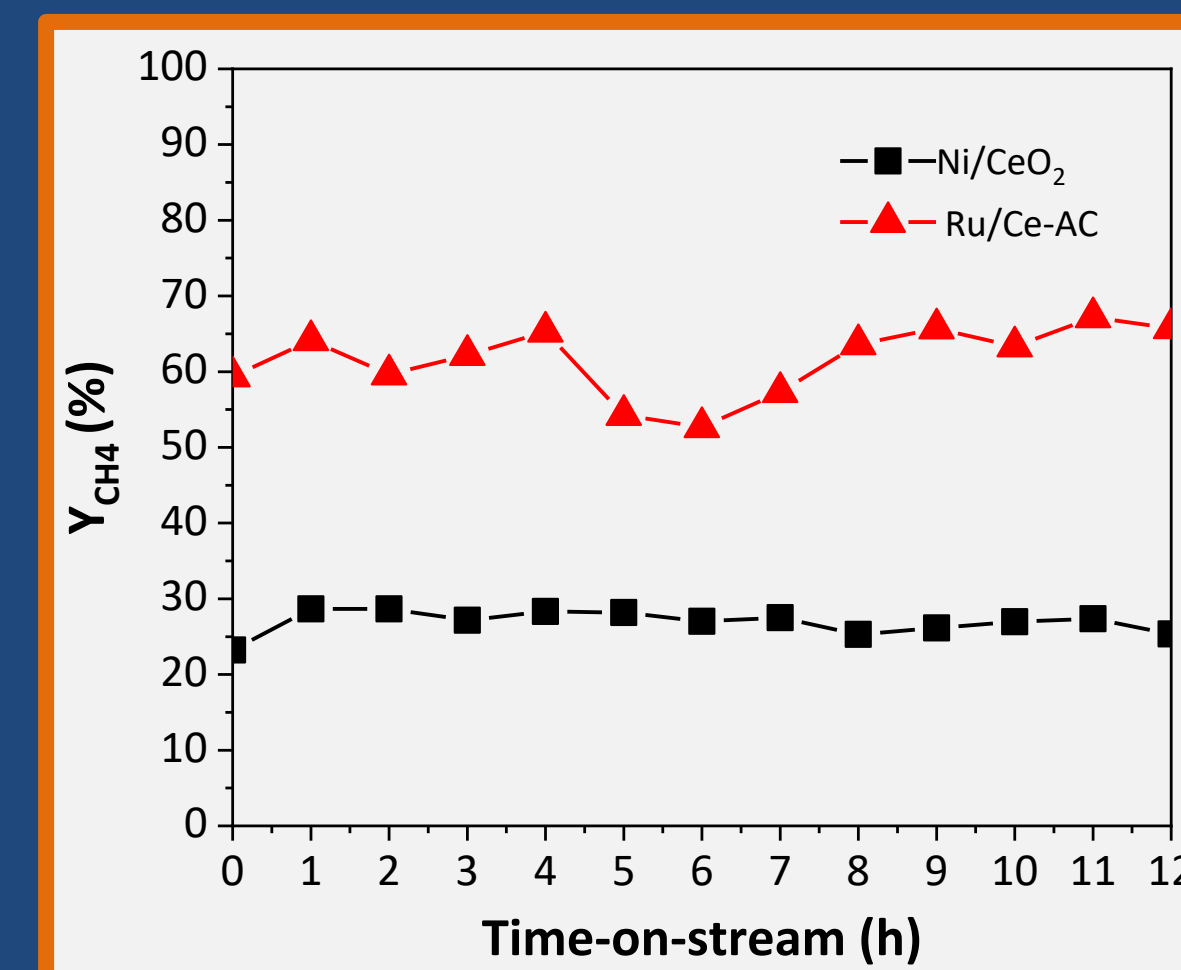
$$S_{\text{CO}} (\%) = 100 * \frac{[\text{CO}]_{\text{out}}}{[\text{CH}_4]_{\text{out}} + [\text{CO}]_{\text{out}}} \quad (5)$$

References

- [1] Botzolakı G., Goula G., Rontogianni A., Nikolarakı E., [...] Yentekakis I.V. (2020). *Catalysts* 10, 944
- [2] Ashok J., Pati S., Hongmanorom P., Tianxi Z., Junmei C., Kawi S., (2020). *Catal. Today* 356, 471-489.
- [3] Datta K.K.R., Achari A., Eswaramoorthy M. (2013). *J. Mater. Chem. A* 1(23), 6707-6718.
- [4] Bui V.K.H., Park D., Lee Y.-C. (2018). *Chem. Eng. J.* 336, 757-772.
- [5] Kaloudi A.S., Athinodorou A.M., Spyrou K., [...] Gournis D.P. (2023). *Appl. Mater. Today* 35, 102006 .
- [6] Lee, Y.-C., Lee, T.-H., Han, H.-K., Go, W. J., Yang, J.-W., Shin, H.-J (2010). *Photochem. Photobiol.* 86(3), 520-527.
- [7] Nhu Ngoc, L.T., Park, S.-M., Oh, J.-H., Shin, H.Y., Kim, M.I., Lee, H.U., Lee, K.-B., Lee, K.-S., Moon, J.-Y., Kwon, O.-H., Yang, H.Y., Lee, Y.-C. (2019). *ACS Biomater. Sci. Eng.* 5(11), 5857-5871.
- [8] Pathan, A.A., Desai, K.R., Bhasin, C.P. (2017). *Int. J. Nanomater. Chem.* 3(2), 21-25.

Στα **Σχ. 4 (α)-(d)** απεικονίζεται η απόδοση των καταλυτών Ru/CeAC and Ru/La-CeAC στην αντίδραση Sabatier, σε όρους X_{CO2}, Y_{CH4}, Y_{CO}, S_{CH4} και S_{CO}). Για τους καταλύτες Ru/CeAC & Ru/La-CeAC παρατηρούνται υψηλά ποσοστά (**X_{CO2}, 78% και 75%**), αντίστοιχα, συγκριτικά με τον καταλύτη Ni/CeO₂ που χρησιμοποιείται ευρέως στην συγκεκριμένη αντίδραση (**Ru/CeAC ~ Ru/La-CeAC >> Ni/CeO₂**).

Τέλος, στο **Σχ. 5**, ο καταλύτης Ru/CeAC - ο οποίος παρουσίασε την βέλτιστη απόδοση- είναι αρκετά σταθερός ως προς την παραγωγή CH₄ (Y_{CH4}), μετά από παρατεταμένη λειτουργία στους 380° C



Σχήμα 5. Προφίλ παραγωγής CH₄ (Y_{CH4}), για τους καταλύτες Ru/Ce-AC και Ni/CeO₂ συναρτήσει του χρόνου (TOS, h) στους 380° C. Πειραματικές συνθήκες ίδιες με Σχ. 4

4. Συμπεράσματα

- Τα **NPs Ru εναποθετημένα** στους καινοτόμους φορείς συνθετικών ανάλογων αμινοαργίλων, **επιδεικνύουν καλή απόδοση και TOS σταθερότητα στην αντίδραση Sabatier, υπερπέρχοντας ενός κλασσικού καταλύτη όπως είναι ο Ni/CeO₂.**
- Η **σημαντική παραγωγή CH₄ (Y_{CH4} ~80%), υποδεικνύει ότι οι συνθετικοί αμινοάργιλοι με πρόσθετη Ce (Ce-based ACs) μπορούν να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία ως φορείς για τον σχεδιασμό αποτελεσματικών καταλυτών για την αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂.**