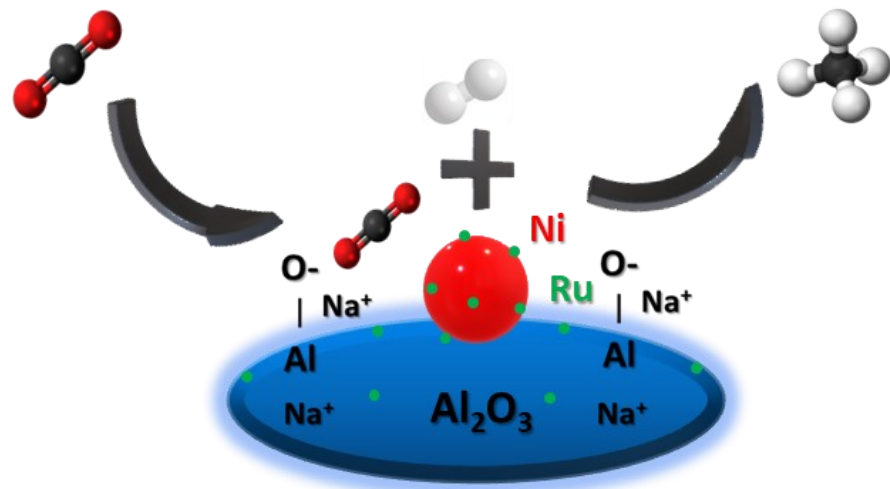


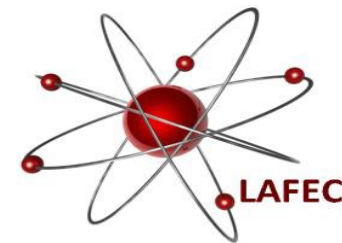


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ
ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ



Διμεταλλικά Δι-λειτουργικά Υλικά Ni-Ru με Χαμηλά Ποσοστά Ru για τη Συνδυασμένη Δέσμευση και Μετατροπή του CO₂ σε Συνθετικό Φυσικό Αέριο

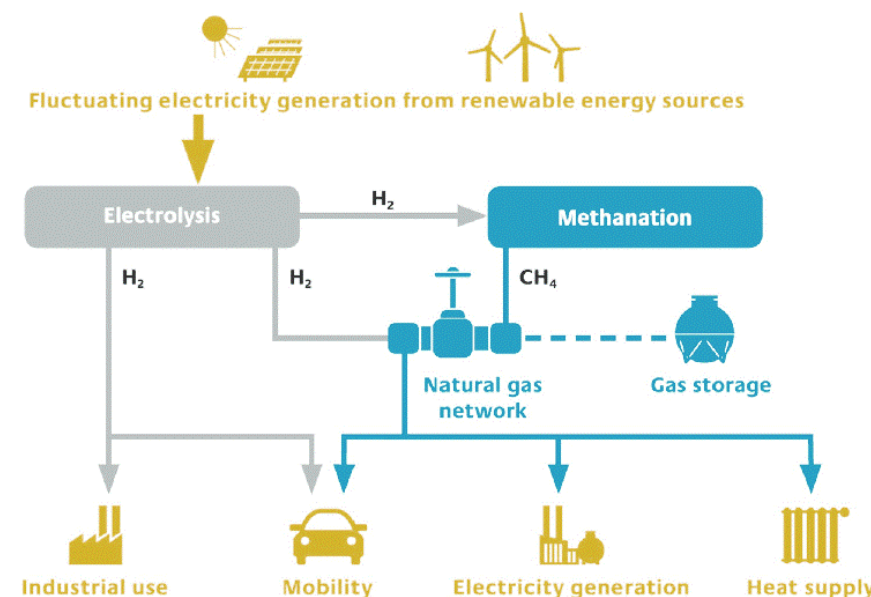
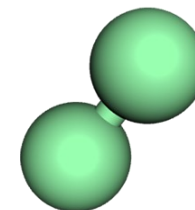
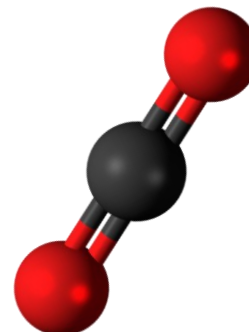
Αναστάσιος Τσιότσιας¹, Νικόλαος Δ. Χαρισίου¹, Μαρία Α. Γούλα¹



¹Εργαστήριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Περιβαλλοντικής Κατάλυσης (LAFEC), Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, 50100, ΖΕΠ, Κοζάνη

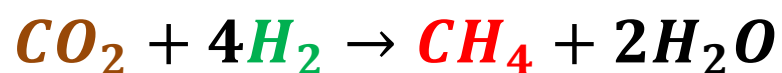
Μεθανοποίηση του CO₂ για εφαρμογές Power-to-Gas

- Η αύξηση των ανθρωπογενών εκπομπών CO₂ έχει αυξήσει το ενδιαφέρον για τεχνολογίες δέσμευσης και μετατροπής του CO₂ (CCU)
- CO₂ που δεσμεύεται από **απαέρια καύσης** μπορεί να μετατραπεί σε **χρήσιμα προϊόντα**
- Πλεόνασμα παραγωγής **ανανεώσιμης ενέργειας** για τη λειτουργία συσκευών ηλεκτρόλυσης => **Πράσινο H₂**
- **H₂** έχει χαμηλή ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα, δύσκολη μεταφορά και αποθήκευση



J. Moore, et al., Energies, 2016, 9.9: 674.

=> **Δεσμευμένο CO₂** και **πράσινο H₂** μπορούν να μετατραπούν σε **CH₄** ή **συνθετικό φυσικό αέριο (SNG)** μέσω της μεθανοποίησης του CO₂ (αντίδραση Sabatier). Το **CH₄** συνδυάζει υψηλή ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα, καθώς και εύκολη μεταφορά, αποθήκευση και χρήση



$$\Delta H_{298\text{ K}} = -164 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Συνδυασμένη προσρόφηση και μεθανοποίηση του CO₂ με χρήση δι-λειτουργικών υλικών

Συνδυασμένη διεργασία (στην ίδια θερμοκρασία):

- 1) **Προσρόφηση** CO₂ από απαέρια καύσης
- 2) **Μεθανοποίηση** του προσροφημένου CO₂ με **πράσινο H₂**

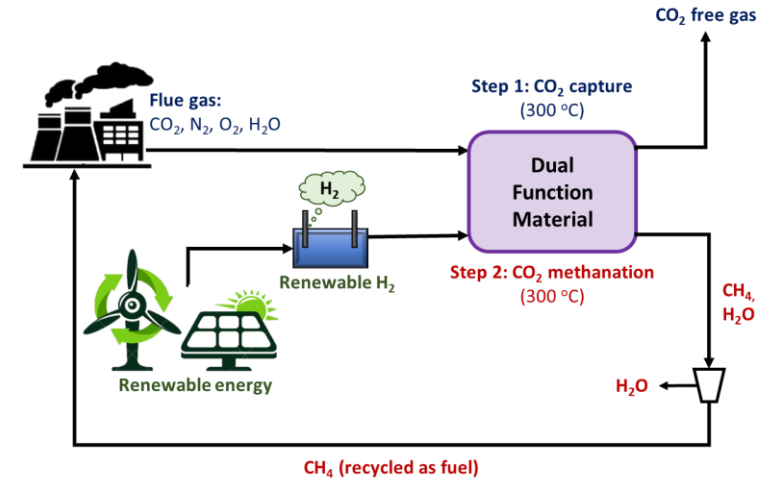
Και τα δύο στάδια καταλύονται από το ίδιο **υλικό (δι-λειτουργικό υλικό – DFM)** που περιέχει τόσο ροφητικά όσο και καταλυτικά ενεργές φάσεις

Προσρόφηση CO₂:

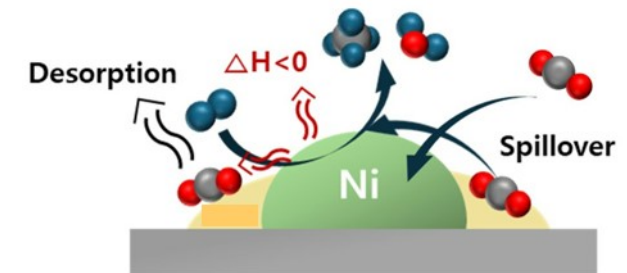
- Από οξείδια/ ανθρακικά άλατα **αλκαλίων/ αλκαλικών γαιών** (π.χ., CaO, MgO, Na₂CO₃, κτλ.)

Μεθανοποίηση CO₂:

- **Μεταλλικό Ru ή Ni:** Το Ru προτιμάται λόγω της πολύ υψηλής αναγωγισιμότητας, αλλά το Ni έχει αρκετά χαμηλότερο κόστος



A.I. Tsotsias, et al., Catalysts, 2020, 10:812.

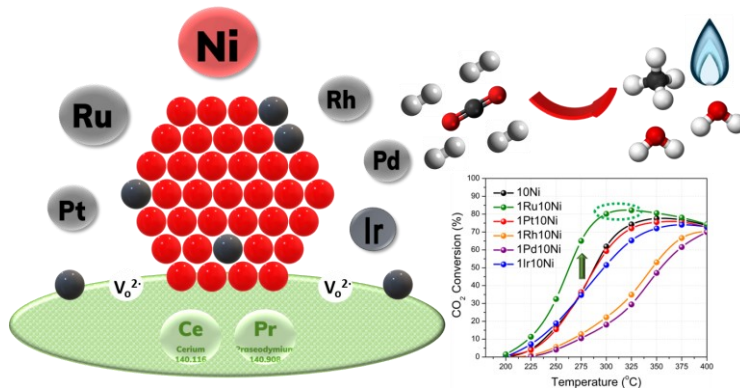


D. Seop-Choi, et al., Catalysts, 2024, 14:834.

- ❖ Πρόκληση: Σύνθεση υλικών **βασισμένων στο Ni** (ή και με πολύ χαμηλά ποσοστά ευγενών μετάλλων) που να μπορούν να λειτουργήσουν σε συνθήκες **πραγματικών απαερίων καύσης** => Δύσκολη αναγωγή NiO

Προηγούμενη εργασία 1:

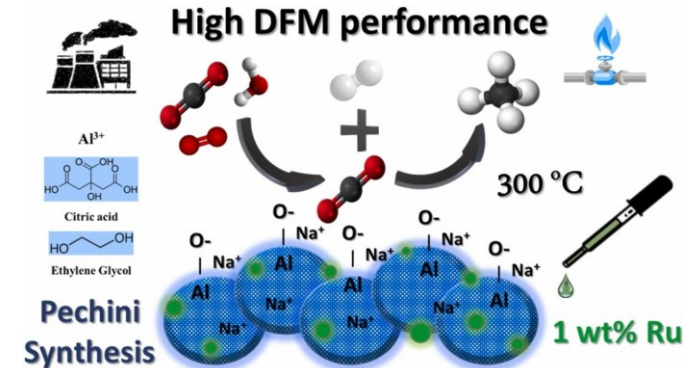
- Προώθηση της καταλυτικής ενεργότητας μεθανοποίησης του CO₂, και της αναγωγισιμότητας, σε καταλύτες Ni με την προσθήκη Ru



A. I. Tsiotsias, et al., Applied Surface Science, 2024, 646:158945.

Προηγούμενη εργασία 2:

- Υποστρώμα Al₂O₃ που παρασκευάστηκε με σύνθεση Pechini οδήγησε σε καλύτερα αποτελέσματα από τις άλλες μεθόδους σύνθεσης



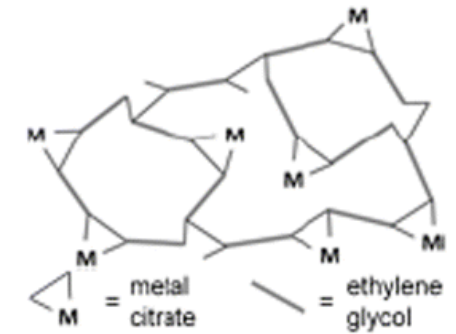
A. I. Tsiotsias, et al., Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12:112712.

Στην παρούσα
εργασία:

Βελτιστοποίηση δι-λειτουργικών υλικών βασισμένων στο Ni:
20% Ni/ 12% Na₂O/Al₂O₃
με προσθήκη χαμηλών ποσοστών **Ru (0.1-1 wt%)**

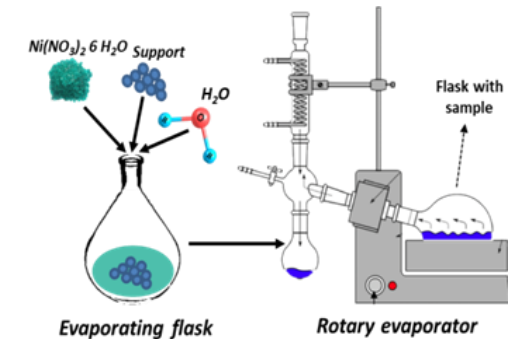
1) Σύνθεση Pechini για το υπόστρωμα Al_2O_3 :

- $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, κιτρικό οξύ και αιθυλενογλυκόλη διαλύονται σε d- H_2O
- Μεταλλικά ιόντα (Al^{3+}): Κιτρικό οξύ: Αιθυλενογλυκόλη = 1:1.5:3
- Αύξηση θερμοκρασίας στους 80 °C για την αντίδραση πολυσυμπήκνωσης. Ολονύχτια ξήρανση στους 130 °C, πύρωση στους 400 °C, 1h και 500 °C, 4h



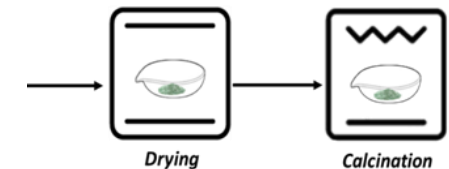
2) Εισαγωγή προσροφητικά ενεργής φάσης Na_2O (12%) με υγρό εμποτισμό:

- Διάλυση $NaNO_3$ σε 100 ml d- H_2O και προσθήκη του φορέα Al_2O_3
- Συνεχής ανάδευση με παράλληλη εξάτμιση H_2O σε περιστροφικό εξατμιστή
- Ολονύχτια ξήρανση στους 130 °C, πύρωση στους 500 °C, 4h



3) Εισαγωγή καταλυτικά ενεργών φάσεων Ni (20%) και Ru (0.1 – 1%) με υγρό εμποτισμό:

- Διάλυση $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ή $Ru(NO)(NO_3)_x(OH)_y$ σε 100 ml d- H_2O και προσθήκη του εκάστοτε φορέα
- Πρώτα εισαγωγή Ni και μετά Ru. Πύρωση 400 °C (Ni) ή 250 °C (Ru)



- Κρυσταλλογραφία ακτίνων X (**XRD**)
- Προσρόφηση-εκρόφηση N₂
- Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή (**H₂-TPR**)
- Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση H₂ (**H₂-TPD**)
- Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση CO₂ (**CO₂-TPD**)
- Θερμοπρογραμματιζόμενη επιφανειακή αντίδραση (**TPSR**)



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ
ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

- Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (**TEM, HAADF-STEM**
και **EDS Mapping**)
- Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων (**XPS**)
- Φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων X (**EXAFS/ XANES**)



TU Delft



Universidad
Zaragoza



Διάταξη:

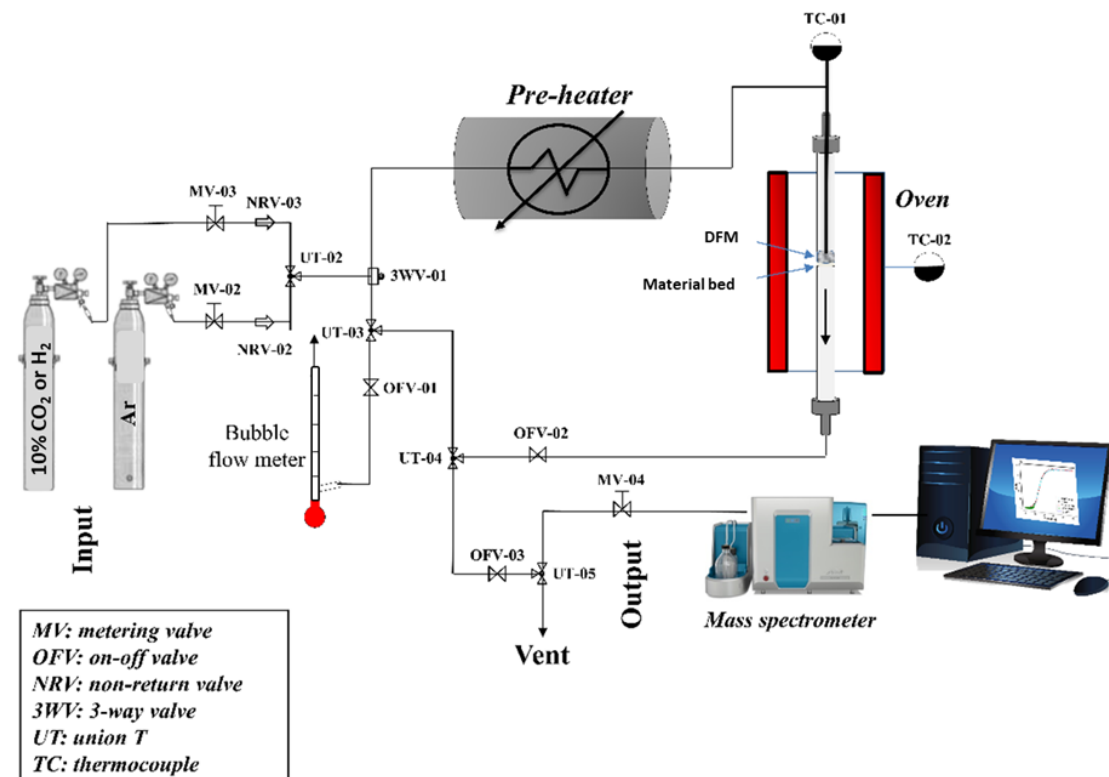
Καταλυτικό σύστημα με αντιδραστήρα χαλαζία
(I.D. = 9 mm) και αναλυτή φασματομέτρου
μαζών (MS) για συνεχή ανάλυση

Στάδιο #1 – Προσρόφηση CO₂:

Ροή 10% CO₂/Ar για 15 min
+ 5 λεπτά καθαρισμός με Ar

Στάδιο #2 – Μεθανοποίηση του προσροφημένου CO₂:

Ροή 10% H₂/Ar για 30 min



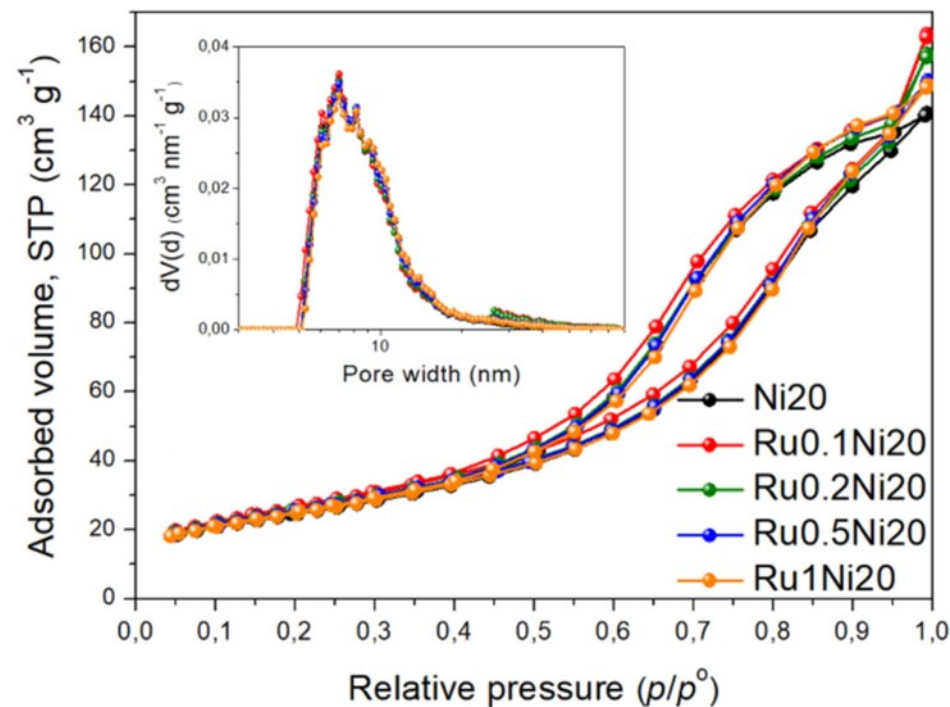
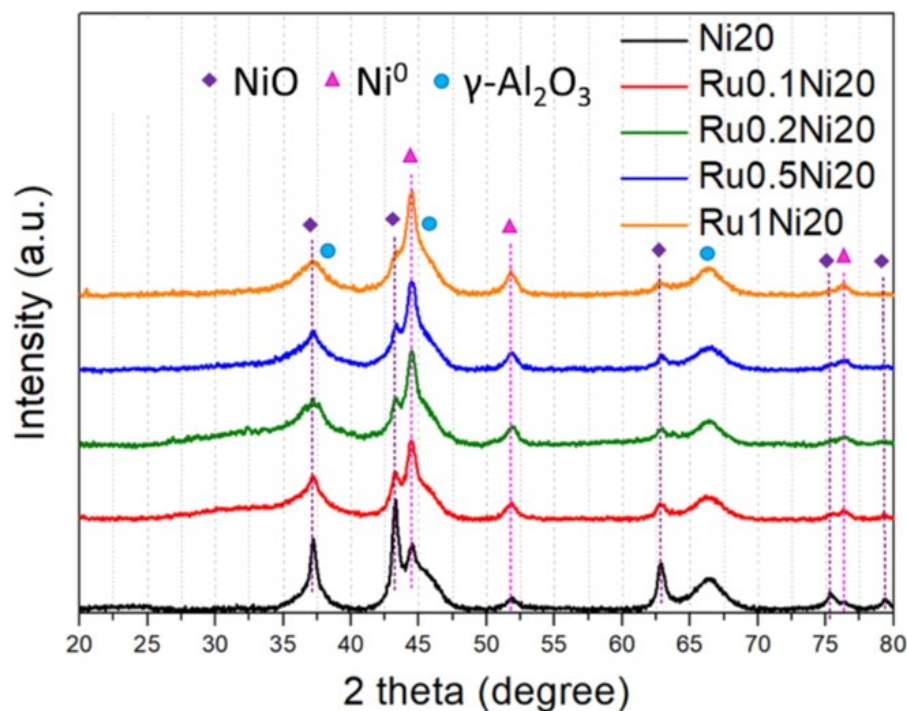
Πειράματα σταθερότητας με πολλαπλούς κύκλους και εισαγωγή O₂ κατά την προσρόφηση (400 °C):

Προσρόφηση CO₂ (Στάδιο #1): Ροή 10% CO₂/Ar ή 10% CO₂, 10% O₂/Ar για 10 min + 5 λεπτά καθαρισμός με Ar

Μεθανοποίηση του προσροφημένου CO₂ (Στάδιο #2): Ροή 10% H₂/Ar για 20 min

Κρυσταλλογραφία και φυσιορόφηση N₂

Ανηγμένα υλικά (400 °C)



- Ανακλάσεις για γ-Al₂O₃ και Ni⁰/NiO (όχι για Na₂O ή Ru)
- Μερική μόνο αναγωγή του NiO σε Ni⁰
- Η ένταση ανακλάσεων Ni⁰ αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού Ru
- Το Ru ευνοεί την αναγωγισιμότητα του NiO σε Ni⁰

➤ Μεσοπορώδη υλικά:

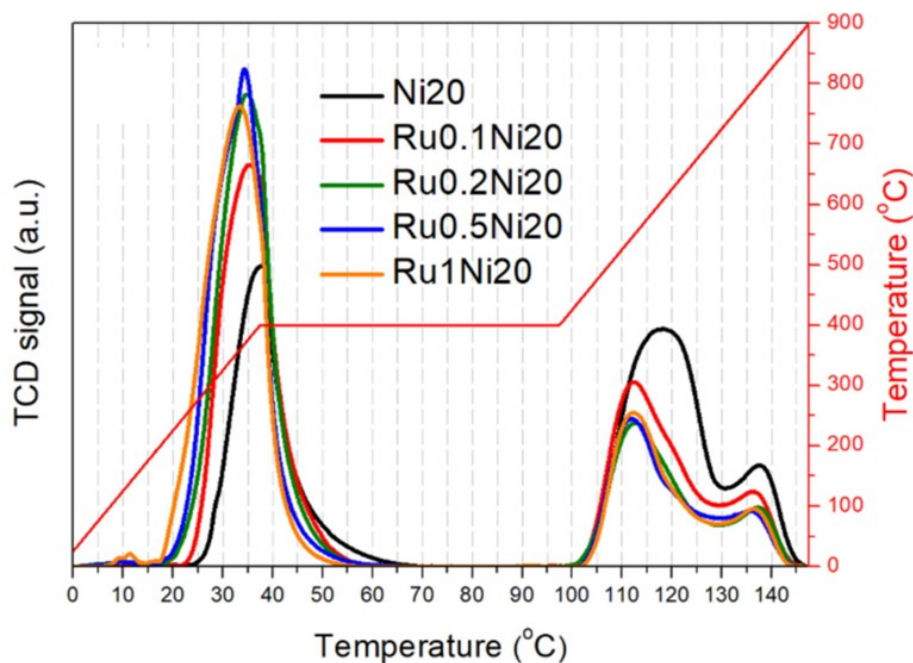
SSA: 89-92 m²/g

PV: 0.22 – 0.25 cm³/g

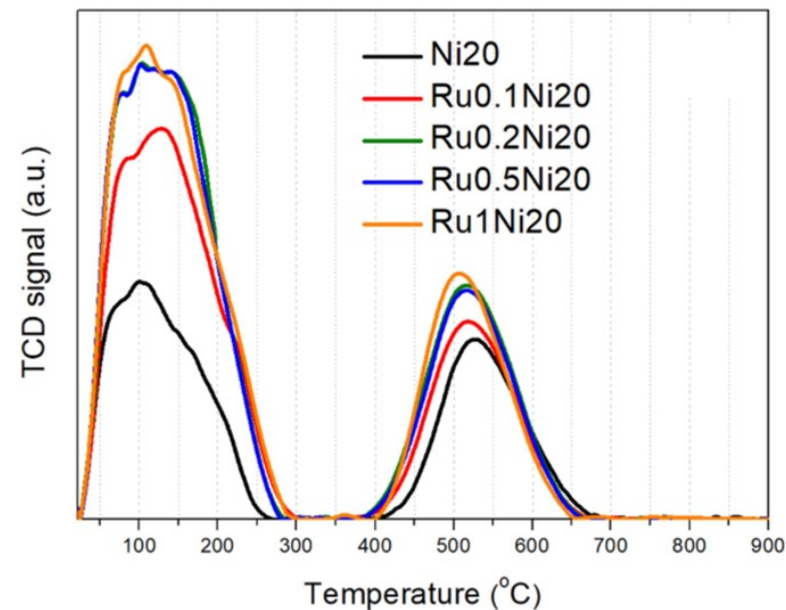
APD: 10-11 nm

H₂-TPR

Μετά από αναγωγή και επανοξείδωση

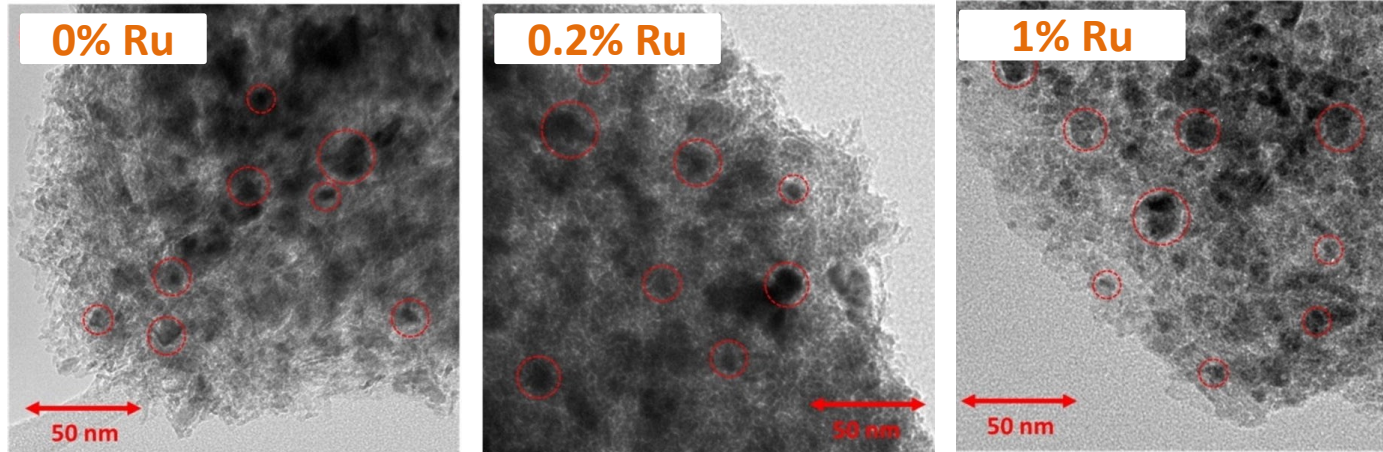


H₂-TPD



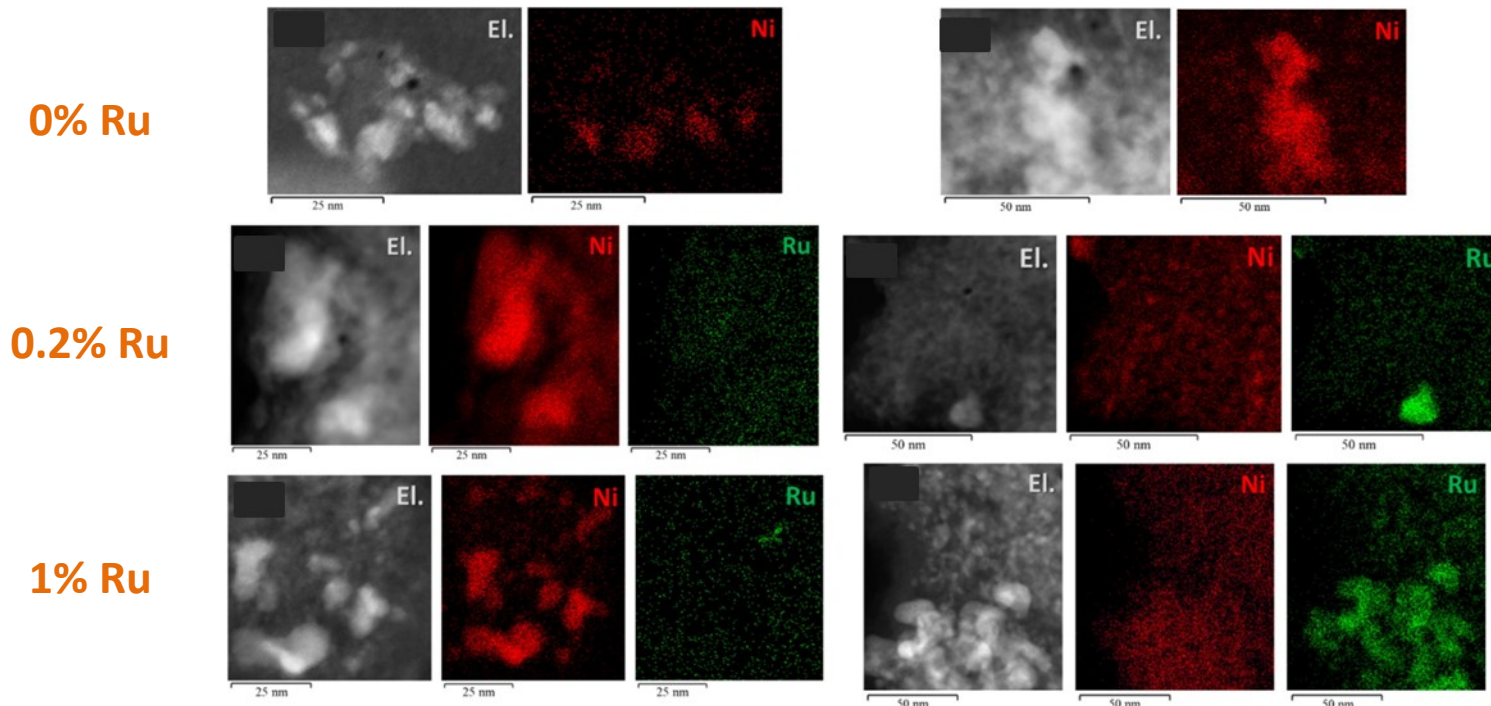
- Για τα ανηγμένα/ επανοξειδωμένα υλικά, υπολογίζεται η αναγωγή μόνο των οξειδίων **NiO/ RuO_x**
- Αύξηση της **κατανάλωσης H₂** και μείωση **θερμοκρασίας** της κορυφής αναγωγής με εισαγωγή **μικρών ποσοστών Ru**
- **TPD**: Αύξηση εκρ. H₂, άρα και της μεταλλικής επιφάνειας έως και **0.2% Ru**

Υλικό	Κατανάλωση H ₂ (mmol/g)	Βαθμός αναγωγής στους 400 °C	Εκρόφηση H ₂ (mmol/g)
Ni20	1.46	42%	0.057
Ru0.1Ni20	2.05	59%	0.099
Ru0.2Ni20	2.40	69%	0.111
Ru0.5Ni20	2.47	70%	0.115
Ru1Ni20	2.53	70%	0.125



Bright field TEM:

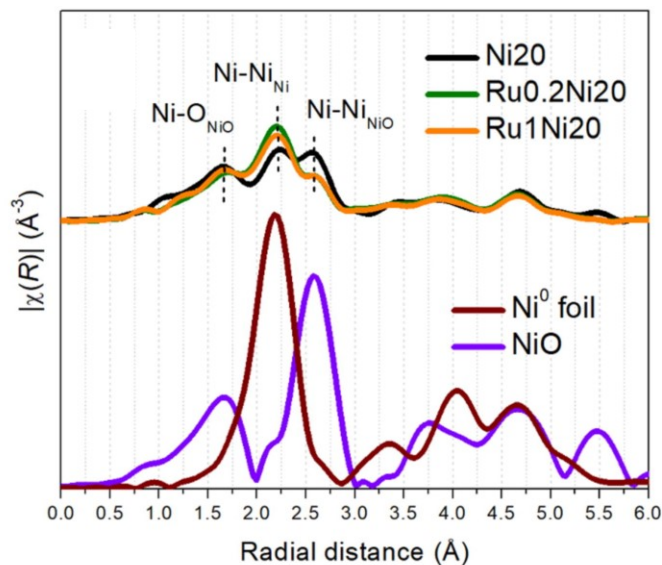
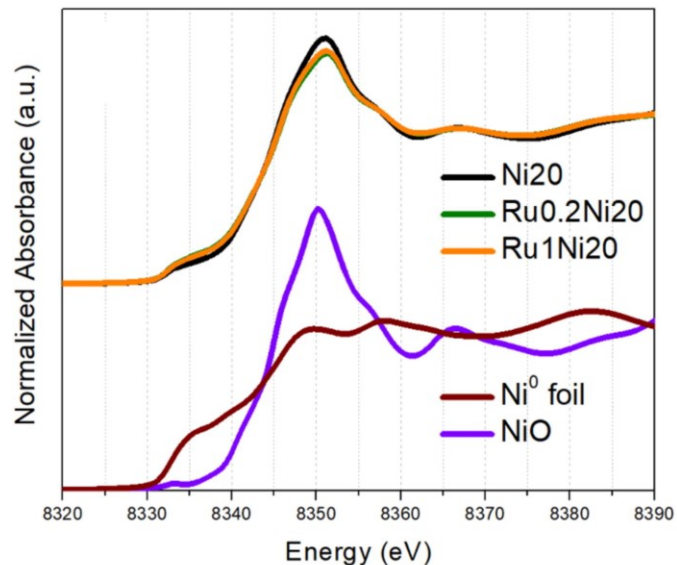
- Παρόμοια νανοδομή με υποστηριζόμενα νανოსωματίδια (~8-10 nm) στη μεσοπορώδη δομή του υποστρώματος



HAADF/STEM and EDS Mapping:

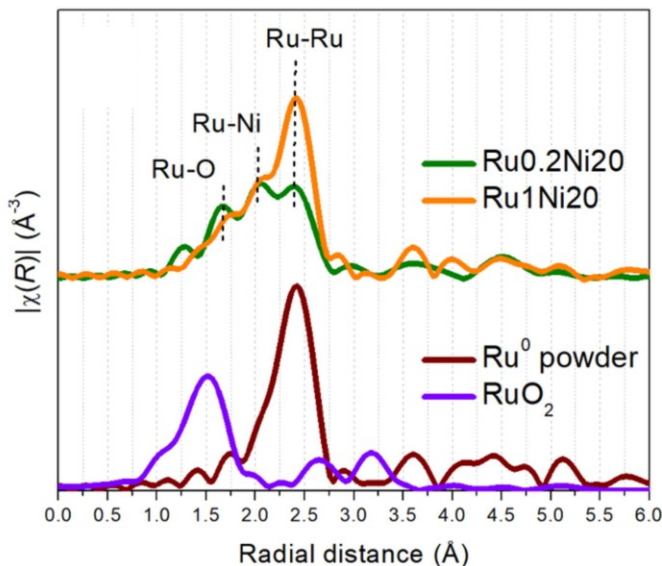
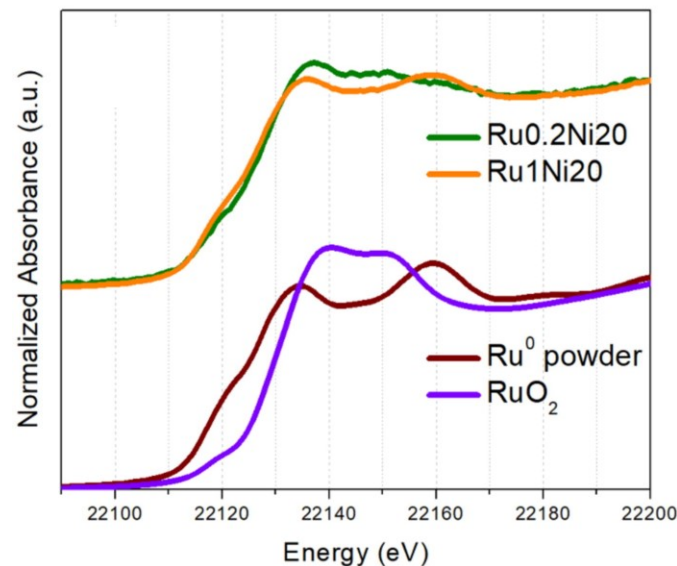
- Για 0.2% Ru:
Κυρίως ατομικά διεσπαρμένο Ru με μερικά μόνο μικρά διακριτά νανოსωματίδια Ru
- Για 1% Ru:
Μεγαλύτερο ποσοστό διαχωρισμού της φάσης του Ru σε μεταλλικά νανοςωματίδια

Φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων X (EXAFS/ XANES)



Ni K-edge:

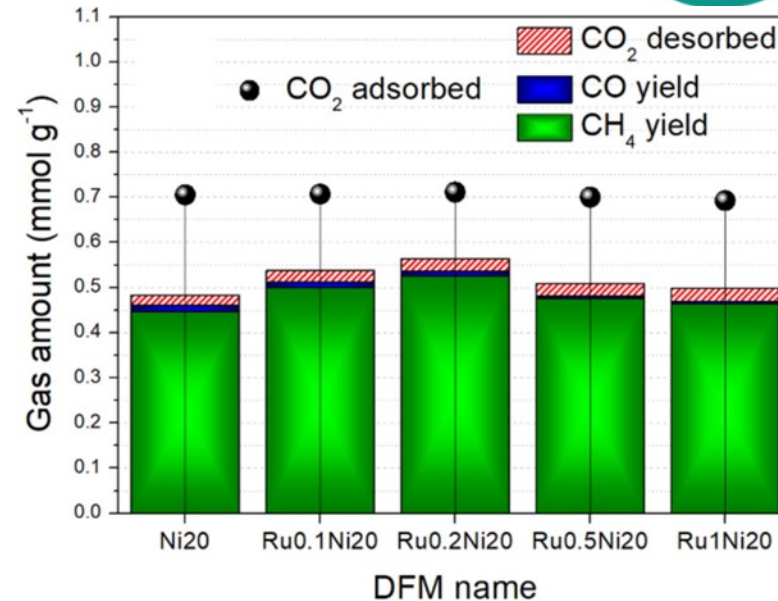
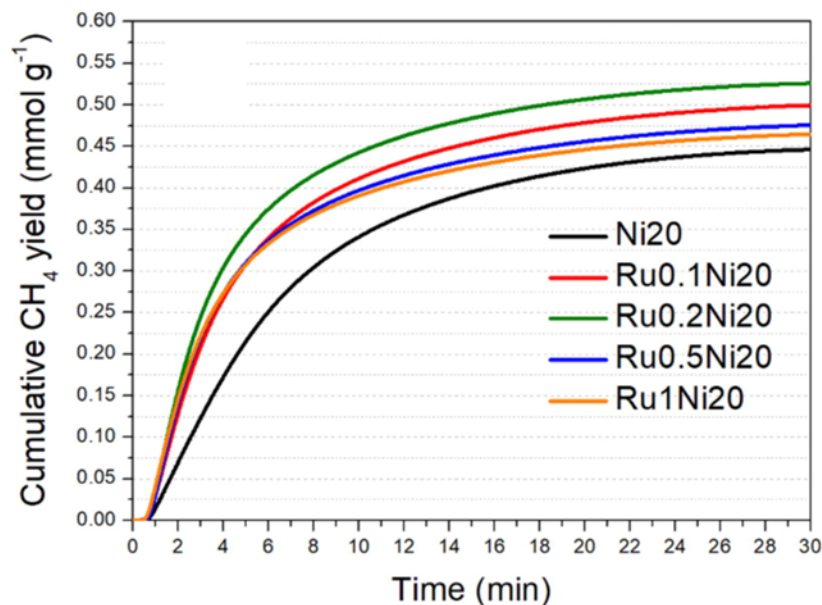
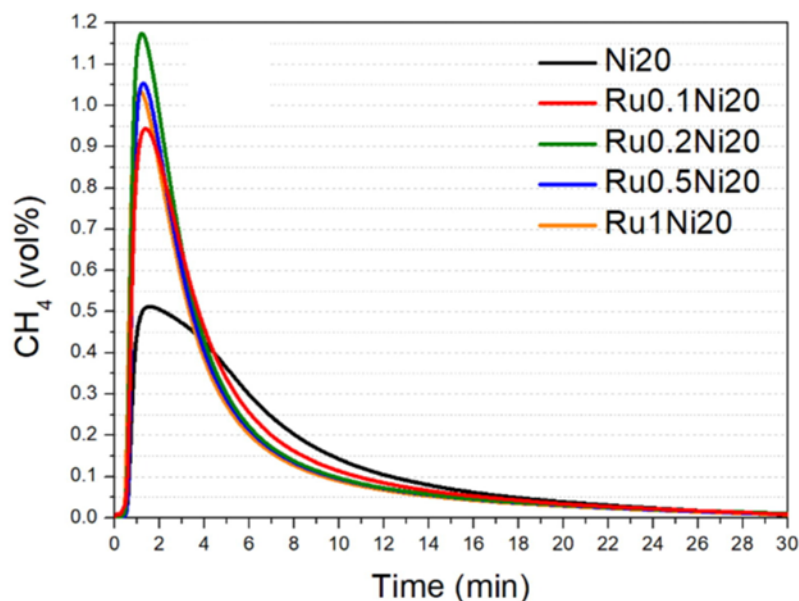
- Παρουσία τόσο μεταλλικού **Ni⁰**, όσο και οξειδωμένου **NiO**
- Αύξηση του ποσοστού **Ni⁰:NiO** από **26%:74%** (Ni20) σε **40%:60%** (Ru0.2Ni20)



Ru K-edge:

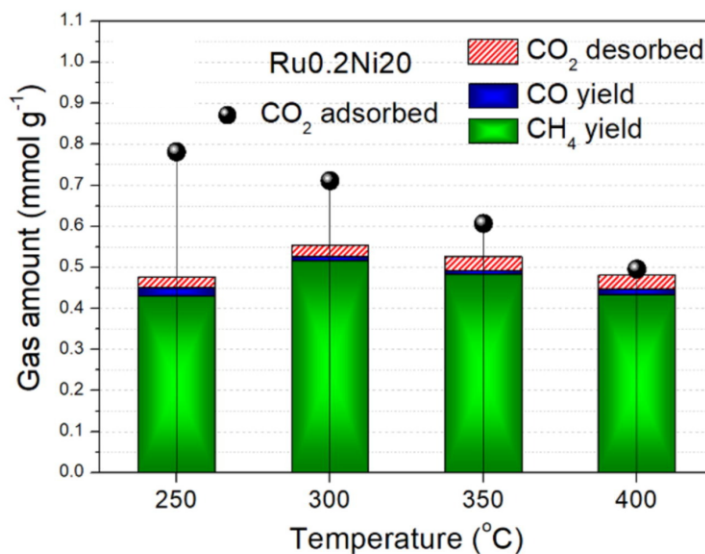
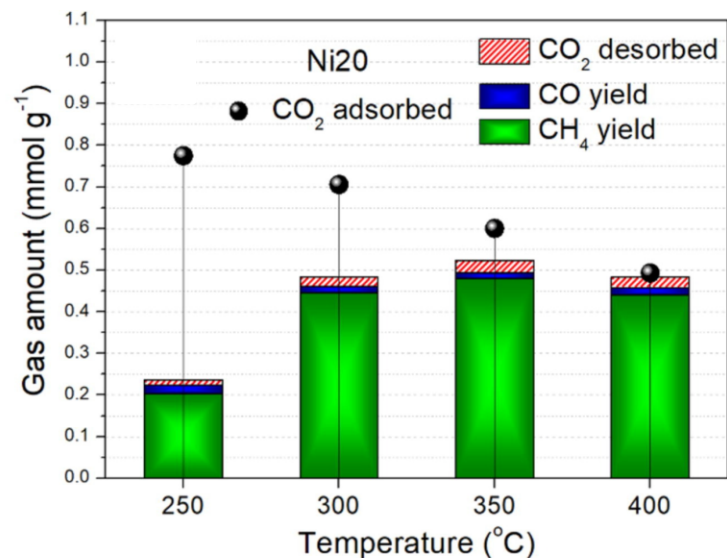
- Για μεγάλο ποσοστό **Ru (1%)**, κυρίως δεσμοί **Ru-Ru** (νανοσωματίδια Ru)
- Για μικρό ποσοστό **Ru (0.2%)**, μεγαλύτερη συνεισφορά **Ru-Ni** (κράμα) και **Ru-O** (Ru single atoms)

Μεταβολή του ποσοστού Ru (300 °C)

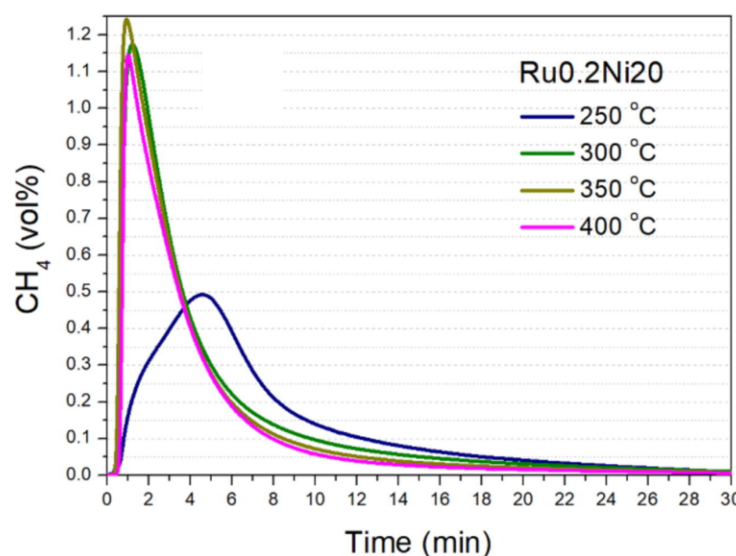
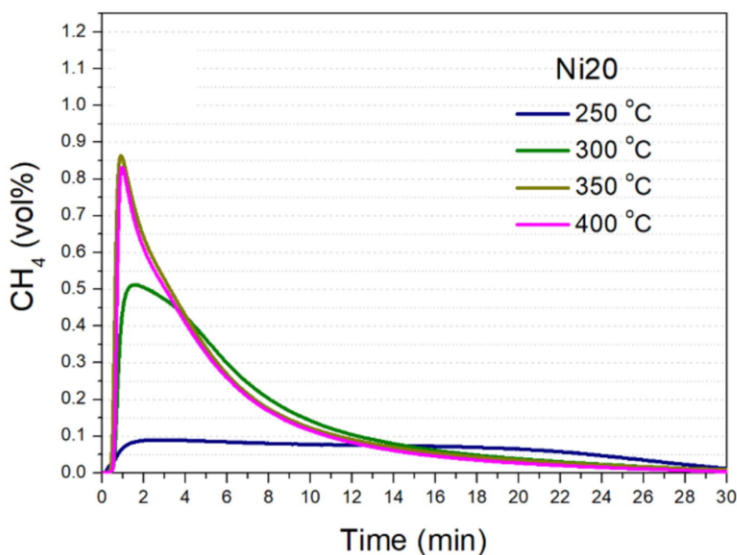


- Το σήμα του παραγόμενου CH₄ παρουσιάζει **πολύ πιο οξεία κορυφή** με την εισαγωγή μικρών μόνο ποσοστών Ru (**0.1-0.2%**), με **μέγιστη ένταση για 0.2% Ru**.
- Από αθροιστική παραγωγή CH₄ με το χρόνο => **γρηγορότερη κινητική παραγωγής CH₄ για 0.2% Ru**
- **Συνολική παραγωγή CH₄**: Από **0.45 mmol/g** για Ni20 σε **0.53 mmol/g** για Ru0.2Ni20. Μεγάλη εκλεκτικότητα ως προς CH₄ (**98%**)

Μεταβολή της θερμοκρασίας (0% και 0.2% Ru)



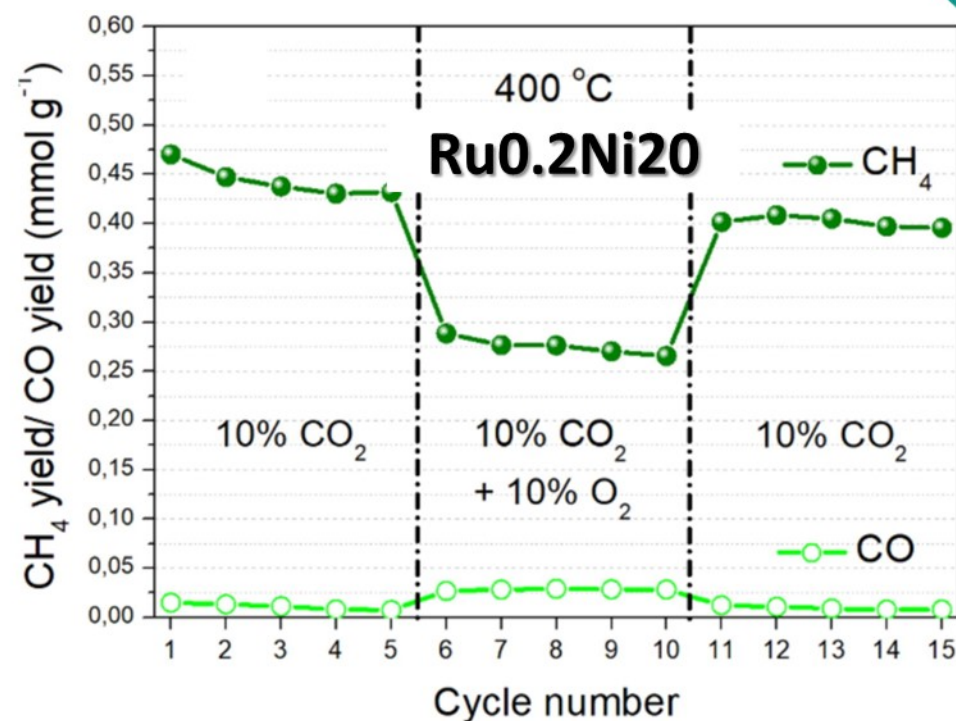
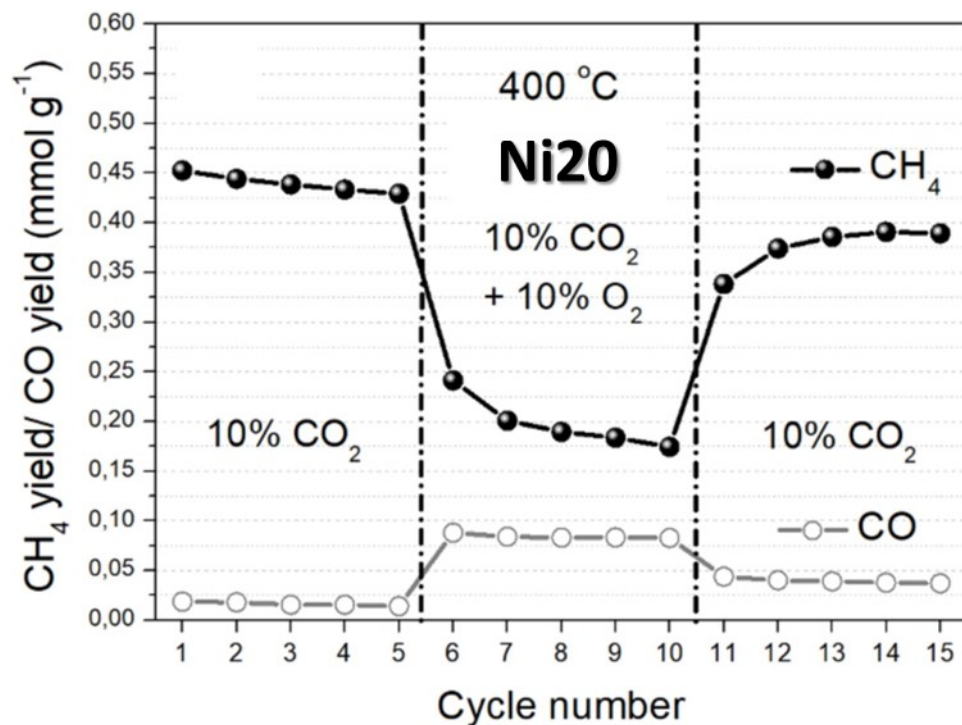
- Η αύξηση της θερμοκρασίας από 250 σε 300/350 °C βελτιώνει την **κινητική παραγωγής CH₄** και τη συνολική παραγωγή CH₄
- Στους 400 °C μειώνεται η παραγωγή CH₄ λόγω **μη-ευνοϊκής θερμοδυναμικής** (εξώθερμη προσρόφηση και μεθανοποίηση)



Σύγκριση Ni20 και Ru0.2Ni20:

- Η παραγωγή CH₄ γίνεται **πολύ ταχύτερα**, ειδικά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, με εισαγωγή **0.2% Ru**

Σταθερότητα και επίδραση του O_2

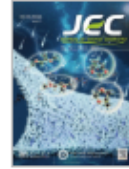


- 5 κύκλοι χωρίς O_2 / 5 κύκλοι παρουσία O_2 στην προσρόφηση/ και ξανά 5 κύκλοι χωρίς O_2
- Παρουσία O_2 κατά την προσρόφηση, το Ni^0 οξειδώνεται σε NiO , και πρέπει να αναχθεί ξανά στην ίδια θερμοκρασία => Πτώση της συνολικής παραγωγής CH_4 και της εκλεκτικότητας σε CH_4
- Για 0.2% Ru: Διατήρηση μεγαλύτερης παραγωγής CH_4 (~0.27 mmol/g) και μεγαλύτερης εκλεκτικότητας σε CH_4 (90%). => Αύξηση της αναγωγισιμότητας του Ni και της κινητικής παραγωγής CH_4 παρουσία Ru

- Η προσθήκη **πολύ μικρών ποσοτήτων Ru** (0.1 – 0.2 wt%) σε υλικά τύπου **Ni/Na₂O/Al₂O₃**, αυξάνει σημαντικά την **αναγωγισιμότητα** της κύριας φάσης του Ni και το **ποσοστό μεταλλικού Ni⁰**. Βελτιστοποίηση για μόλις **0.2 % Ru**.
- Το Ni δημιουργεί μεσαίου-μεγέθους νανοσωματίδια. Το Ru βρίσκεται κυρίως ως **ατομικά διεσπαρμένο** ή με τη μορφή **μικρών clusters** για **0.2% Ru**. **Μεγαλύτερος διαχωρισμός Ru** ως νανοσωματίδια για **μεγαλύτερα ποσοστά Ru** (1%).
- Η **κινητική παραγωγής CH₄** και η **συνολική ποσότητα παραγόμενου CH₄** αυξάνονται ραγδαία με την εισαγωγή πολύ μικρών ποσοστών **Ru (0.1 – 0.2%)**. **Βέλτιστη επίδοση για 0.2% Ru**. Μεγαλύτερη επίδραση σε **χαμηλές θερμοκρασίες**.
- Παρουσία **O₂** κατά την προσρόφηση, το διμεταλλικό υλικό με **0.2% Ru** οδηγεί σε **μεγαλύτερη παραγωγή CH₄** και **εκλεκτικότητα CH₄** => Βελτίωση της **αναγωγισιμότητας του Ni** και της **κινητικής παραγωγής CH₄**.



Journal of Energy Chemistry
Volume 102, March 2025, Pages 309-328

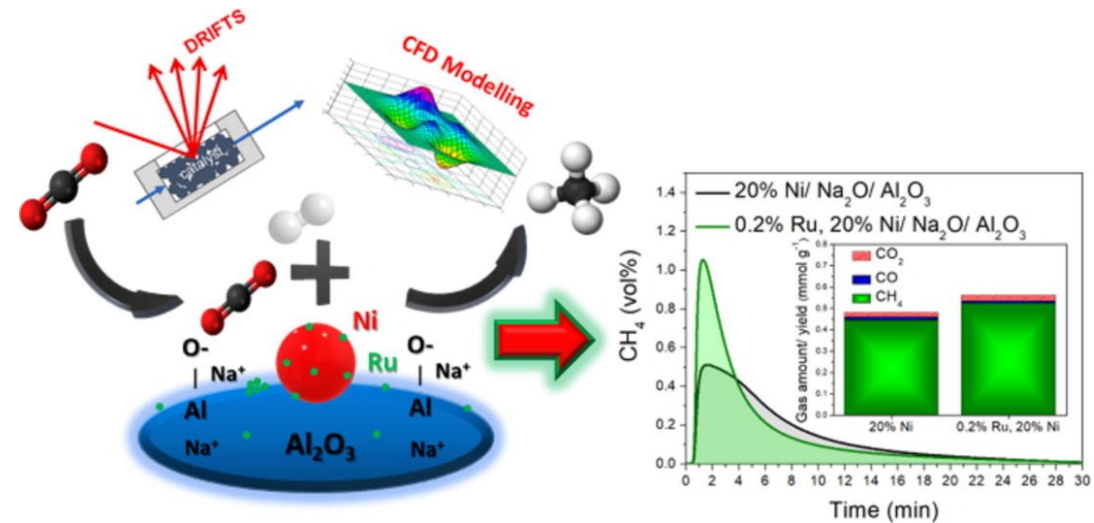


Very low Ru loadings boosting performance of Ni-based dual-function materials during the integrated CO₂ capture and methanation process

Ask Copilot: Save time, read 10X faster with AI

Save Related Papers Key Takeaways Purpose Conclusions
Points Discussed Biases or Limitations Summarize

Anastasios I. Tsiotsias^a, Eleana Harkou^b, Nikolaos D. Charisiou^a, Victor Sebastian^{c d e},
Dhanaji R. Naikwadi^f, Bart van der Linden^f, Atul Bansode^f, Dragos Stoian^g, George Manos^h,
Achilleas Constantinou^b, Maria A. Goula^{a i j} ✉



<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2024.11.001>