



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Τμήμα ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης (ΜΔΕ) στη

«Περιβαλλοντική Μηχανική»

Κατεύθυνση: ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ, ΒΙΩΣΙΜΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ  
ΚΑΙ ΚΛΙΜΑΤΙΚΗ ΑΛΛΑΓΗ

Μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο:

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ  
ΤΩΝ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ RH, NI & ΤΩΝ  
ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ RU-NI ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ  
ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (CO<sub>2</sub>).**

Της φοιτήτριας: *Ανατολή Ροντογιάννη*

A.M. 2016057432

Επιβλέπων Καθηγητής :

*Γεντεκάκης Ιωάννης*

Τριμελής Επιτροπή :

*Γεντεκάκης Ιωάννης*

*Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος*

*Γιδαράκος Ευάγγελος*

Χανιά, Νοέμβριος 2017



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της καταλυτικής αποδοτικότητας και σταθερότητας των καταλυτών 10%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10%Ni/CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>, 10%Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>, 1%Ru-10%Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1%Ru-10%Ni / CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>, 1%Ru-10%Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>, 1%Rh/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1%Rh/ CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>, 1%Rh/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>. Επιπλέον στοχεύεται η συγκριτική τους αξιολόγηση κατά την αντίδραση υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub> προς παραγωγή CH<sub>4</sub>, μια διεργασία εξέχουσας σημασίας για τον έλεγχο των εκπομπών του CO<sub>2</sub> που είναι και ο κύριος παράγοντας για την ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου από την βιομηχανική επανάσταση και έπειτα, περιβάλλον το οποίο και θα αποτυπώσουμε.

Λέξεις Κλειδιά : Μεθανοποίηση του CO<sub>2</sub>, Κατάλυση, Πράσινη Ενέργεια, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, αέρια του θερμοκηπίου

## ABSTRACT

The aim of this diploma thesis is the study of the catalytic efficiency and stability of following catalysts 10% Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10% Ni / CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>, 10% Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>, 1% Ru-10% Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Rh / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Rh / CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>, 1% Rh / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>, 1% Ru-10% Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>, 1% Rh / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and a comparative evaluation during the hydrogenation reaction of CO<sub>2</sub> to produce CH<sub>4</sub>. The above is a process of paramount importance for the control of CO<sub>2</sub> emissions which is the main factor enhancing the greenhouse effect from the industrial revolution and beyond.

Key Words : CO<sub>2</sub> Methanation, Green Energy, Catalysis, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, greenhouse gases

## CONTENTS

Εισαγωγή .....	12
Κεφάλαιο 1° .....	14
Η ατμοσφαιρική ρύπανση & η διαχείριση της .....	14
1.0 Το φαινόμενο του θερμοκηπίου .....	14
1.1 Τα αέρια του φαινομένου του θερμοκηπίου (Greenhouse Gases) & Πηγές. ....	16
1.1.1 Η καμπύλη Keeling.....	21
1.1.1.α Ο δείκτης CCPI.....	26
1.2 Πολιτικές διαχείρισης της περιβαλλοντικής κρίσης.....	28
1.2.α Η σύμβαση των Ηνωμένων Εθνών .....	28
1.2.β Η « Ενεργειακή Βίβλος» .....	28
1.2.γ Ευρωπαϊκό σχέδιο χαμηλών εκπομπών άνθρακα έως ο 2030 .....	29
1.2.δ Σχέδιο της ΕΕ για μια ανταγωνιστική οικονομία χαμηλών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα έως το 2050 .....	30
1.2.ε Συμφωνία του Παρισιού .....	31
Κεφάλαιο 2° .....	33
Η Διαχείριση του CO <sub>2</sub> με στόχο την βιωσιμότητα .....	33
2.1 Η διαχείριση του ρυπου CO <sub>2</sub> .....	33
κεφαλαιο 3° .....	36
Η καταλυτική υδρογόνωση του CO <sub>2</sub> προς μεθάνιο .....	36
1.0 Ανασκόπηση στο περιβάλλον μελέτης μας.....	36
1.0.1. Η απαρχή της αντίδρασης μεθανοποίησης .....	37
1.0.2 Μεθανοποίηση ως τεχνικός καθαρισμός .....	37
1.0.3 Η διαδικασία Fischer-Tropsch .....	39
1.1 Καταλύτες.....	40

1.1.2 Επισκόπηση των μετάλλων Rh , Ni και του Διμεταλλικού καταλύτη Ru-Ni .....	41
Ρουθενίο (Ru). .....	41
Νικέλιο (Ni). .....	41
Ροδίο (Rh).....	41
1.1.3 Επισκόπηση των φορέων Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al-Ce-Zr, Ce-Zr.....	42
Οξείδιο του δημητρίου (συρια) - CeO <sub>2</sub> .....	43
Οξείδιο του ζirkονίου - ZrO <sub>2</sub> .....	43
Οξείδιο του αργιλίου ή αλουμίνα - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	44
Κεφάλαιο 4° .....	45
Πειραματική μελέτη.....	45
4.1 Η σύνθεση των φορέων και η παρασκευή των καταλυτών.....	45
4.1.1 Σύνθεση καταλυτών.....	45
Διαδικασία παρασκευής μικτών οξειδίων Al-Ce-Zr, Ce-Zr και AL .....	46
Μέθοδος Εμποτισμού .....	47
Παρασκευή Καταλύτων Rh, Ru και Ni .....	47
Μέθοδος BET (Brunauer-Emmett-Teller).....	48
4.1.2 Ενόργανη χημική ανάλυση – Πειραματική διάταξη.....	48
Μονάδα τροφοδοσίας .....	49
Μονάδα αντιδραστήρα: .....	49
Μονάδα ανάλυσης .....	50
4.1.3 Μελέτη.....	50
4.2 Σταθερότητα .....	51
4.2 a. Καταλύτες Ni .....	52
Νικέλιο που υποστηρίζεται από αλουμίνα.....	52
4.2.b. Καταλύτες Rh .....	54
4.2.c. Διμεταλλικοί Ru-Ni.....	56

4.3 LIGHT OFF ME ροή F=100cc/min .....	57
4.3 a.i. Καταλύτες Ni .....	58
4.3.a.ii Καταλύτες Ni Μετά από οξείδωση.....	58
4.3.b. Καταλύτες Rh .....	60
4.3.c. Διμεταλλικοί Ru-Ni.....	62
4.4 light off με ροή F=50cc/min .....	64
4.4 a.i. Καταλύτες Ni .....	64
4.4.a.ii Καταλύτες Ni Μετά από οξείδωση.....	66
4.4.b. Καταλύτες Rh .....	68
4.4.c. Διμεταλλικοί Ru-Ni.....	69
4.5 σταθερότητα μετά από οξείδωση .....	71
4.5 a. Καταλύτες Ni .....	72
4.5.b. Διμεταλλικοί Ru-Ni .....	74
4.6 σταθερότητα μετά από αναγωγή .....	76
4.6 a. Καταλύτες Ni .....	76
4.6.b. Διμεταλλικοί Ru-Ni .....	78
Συμπεράσματα .....	81
Βιβλιογραφία .....	82
Ελληνόφωνη Βιβλιογραφία.....	82
Αγγλόφωνη βιβλιογραφία.....	83
Διαδικτυακοί τόποι.....	86
Παράρτημα Α.....	88
Παράρτημα Β.....	89

## Γραφήματα

Γράφημα 1 Τα αέρια του θερμοκηπίου ανά ποσοστό αερίου στην ατμόσφαιρα παγκοσμίως .....	17
Γράφημα 2 Οι εκπομπές CO <sub>2</sub> από το 1960 έως το 2015 .....	18
Γράφημα 3 Ποσοστιαία αποτύπωση των αερίων του θερμοκηπίου ανά οικονομικό τομέα.....	21
Γράφημα 4 Συγκέντρωση CO <sub>2</sub> στο παρατηρητήριο Mauna Loa, από το 1700 έως και σήμερα .....	22
Γράφημα 5 Συγκέντρωση CO <sub>2</sub> στο παρατηρητήριο Mauna Loa , από το 1958 έως σήμερα .....	23
Γράφημα 6 Πρόσφατος μηνιαίος μέσος όρος εκπομπών CO <sub>2</sub> στο Mauna Loa κατά το διάστημα 2013 -2018.....	23
Γράφημα 7 CH <sub>4</sub> yield Nicatalyst : Stability at 380oC for F=50cc/min .....	53
Γράφημα 8 CH <sub>4</sub> Selectivity for Ni catalyst: Stability at 380oC for F=50cc/min.....	53
Γράφημα 9 CO <sub>2</sub> conversion: for Nicatalist Stability at 380oC for F=50cc/min .....	54
Γράφημα 10 H <sub>2</sub> conversion Ni catalyst : Stability at 380oC for F=50cc/min .....	54
Γράφημα 11 CH <sub>4</sub> Selectivity for Rh catalyst: Stability at 380oC for F=50cc/min .....	55
Γράφημα 12 CH <sub>4</sub> yield for Rh catalyst: Stability at 380oC for F=50cc/min .....	55
Γράφημα 13 CO <sub>2</sub> conversion for Rh catalyst: Stability at 380oC for F=50cc/min.....	55
Γράφημα 14 H <sub>2</sub> conversion for Rh catalyst: Stability at 380oC for F=50cc/min .....	56
Γράφημα 15 14 CH <sub>4</sub> selectivity for Ru-Ni catalyst: Stability at 380oC for F=50cc/min.....	56
Γράφημα 16 14 CO <sub>2</sub> conversion for Ru-Ni catalyst: Stability at 380oC for F=50cc/min .....	57
Γράφημα 17 14 H <sub>2</sub> conversion for Ru-Ni catalyst: Stability at 380oC for F=50cc/min .....	57
Γράφημα 18 14 CH <sub>4</sub> yield for Ru-Ni catalyst: Stability at 380oC for F=50cc/min .....	57
Γράφημα 19 CH <sub>4</sub> yield για καταλύτες Ni , F=100cc/min .....	58
Γράφημα 20 CH <sub>4</sub> selectivity για καταλύτες Ni , light off F=100cc/min.....	59
Γράφημα 21 CH <sub>4</sub> yield για καταλύτες Ni , light off F=100cc/min.....	59
Γράφημα 22 CO <sub>2</sub> conversion για καταλύτες Ni , light off F=100cc/min .....	60
Γράφημα 23 H <sub>2</sub> conversion για καταλύτες Ni , light off F=100cc/min .....	60
Γράφημα 24 CH <sub>4</sub> selectivity για καταλύτες Rh , light off F=100cc/min.....	61
Γράφημα 25 CH <sub>4</sub> yield για καταλύτες Rh , light off F=100cc/min .....	61
Γράφημα 26 CO <sub>2</sub> conversion .....	61
Γράφημα 27 H <sub>2</sub> conversion για καταλύτες Rh , light off F=100cc/min.....	62
Γράφημα 28 CH <sub>4</sub> selectivity για καταλύτες Ru-Ni, light off F=100cc/min .....	62
Γράφημα 29 CH <sub>4</sub> yield για καταλύτες Ru-Ni, light off F=100cc/min.....	63
Γράφημα 30 CO <sub>2</sub> conversion για καταλύτες Ru-Ni , light off F=100cc/min.....	63
Γράφημα 31 H <sub>2</sub> conversion για καταλύτες Ru-Ni , light off F=100cc/min .....	63
Γράφημα 32 CH <sub>4</sub> yield για καταλύτες Ni , light off F=50cc/min .....	64
Γράφημα 33 CH <sub>4</sub> selectivity για καταλύτες Ni , light off F=50cc/min.....	65
Γράφημα 34 CO <sub>2</sub> conversion για καταλύτες Ni , light off F=50cc/min .....	65



Γράφημα 35 H <sub>2</sub> conversion για καταλύτες Ni , light off F=50cc/min .....	65
Γράφημα 36 CH <sub>4</sub> yield μετά από οξείδωση για καταλύτες Ni , light off F=50cc/min .....	66
Γράφημα 37 CH <sub>4</sub> selectivity μετά από οξείδωση για καταλύτες Ni , light off F=50cc/min .....	66
Γράφημα 38 CO <sub>2</sub> conversion μετά από οξείδωση για καταλύτες Ni , light off F=50cc/min .....	67
Γράφημα 39 H <sub>2</sub> conversion μετά από οξείδωση για καταλύτες Ni , light off F=50cc/min .....	67
Γράφημα 40 CH <sub>4</sub> selectivity για καταλύτες Rh, light off F=50cc/min .....	68
Γράφημα 41 CH <sub>4</sub> yieldγια καταλύτες Rh , light off F=50cc/min .....	68
Γράφημα 42 CO <sub>2</sub> conversion για καταλύτες Rh, light off F=50cc/min .....	69
Γράφημα 43 H <sub>2</sub> conversion για καταλύτες Rh, light off F=50cc/min.....	69
Γράφημα 44 CH <sub>4</sub> selectivity για καταλύτες Ru-Ni, light off F=50cc/min .....	70
Γράφημα 45 CH <sub>4</sub> yield conversion για καταλύτες Ru-Ni, light off F=50cc/min .....	70
Γράφημα 46 CO <sub>2</sub> conversion για καταλύτες Ru-Ni, light off F=50cc/min.....	71
Γράφημα 47 H <sub>2</sub> conversion για καταλύτες Ru-Ni, light off F=50cc/min.....	71
Γράφημα 48 CH <sub>4</sub> yield για καταλύτες Ni , stability after oxidation.....	72
Γράφημα 49 CH <sub>4</sub> selectivity για καταλύτες Ni , stability after oxidation .....	73
Γράφημα 50 CO <sub>2</sub> conversion για καταλύτες Ni , stability after oxidation .....	73
Γράφημα 51 H <sub>2</sub> conversion για καταλύτες Ni , stability after oxidation .....	74
Γράφημα 52 CH <sub>4</sub> selectivity για καταλύτες Ru-Ni , stability after oxidation .....	75
Γράφημα 53CH <sub>4</sub> yield για καταλύτες Ru-Ni , stability after oxidation .....	75
Γράφημα 54 CO <sub>2</sub> Conversion για καταλύτες Ru-Ni , stability after oxidation .....	75
Γράφημα 55 H <sub>2</sub> Conversion για καταλύτες Ru-Ni , stability after oxidation .....	76
Γράφημα 56 CH <sub>4</sub> selectivity για καταλύτες Ni , stability after reduction .....	77
Γράφημα 57 CH <sub>4</sub> Yield για καταλύτες Ni , stability after reduction .....	77
Γράφημα 58 CO <sub>2</sub> conversion για καταλύτες Ni , stability after reduction .....	78
Γράφημα 59 H <sub>2</sub> conversion για καταλύτες Ni , stability after reduction .....	78
Γράφημα 60 CH <sub>4</sub> selectivity για καταλύτες Ru-Ni , stability after reduction .....	79
Γράφημα 61 CH <sub>4</sub> yield για καταλύτες Ru-Ni , stability after reduction .....	79
Γράφημα 62 CO <sub>2</sub> conversion για καταλύτες Ru- Ni , stability after reduction .....	80
Γράφημα 63 H <sub>2</sub> conversion για καταλύτες Ru- Ni , stability after reduction.....	80

## Πίνακες

Πίνακας 1 Μερίδια των αερίων θερμοκηπίου στο φαινόμενο από τη συνεισφορά του .....	19
Πίνακας 2 Climate Change Performance Index -CCPI .....	27
Πίνακας 3 Οι στοχεύσεις έως το 2030.....	29
Πίνακας 5 Τρέχοντα έργα μεθανοποίησης CO <sub>2</sub> σε πιλοτική και εμπορική κλίμακα.....	40

Πίνακας 6 Ορισμός της μετατροπής CO και CO <sub>2</sub> , εκλεκτικότητα και απόδοση CH <sub>4</sub> και απόδοση άνθρακα .....	51
---	----



## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η περιβαλλοντική κρίση στο σήμερα , κομμάτι της οποίας αποτελεί και η κλιματική αλλαγή , οφείλεται κατά κάποιους επιστήμονες κυρίως στην αύξηση του πληθυσμού της γης η οποία εκτιμούν ότι έχει ως συνεπακόλουθο τη βιομηχανική και αστική ρύπανσης.(Τριαντάφυλλος 2014) Στη θεώρηση αυτή δεν υπάρχει αντιστοίχιση με τη πολιτιστική κουλτούρα των κατά τόπους πληθυσμών και της καπιταλιστικής ως κοινωνικοπολιτικό σύστημα εξέλιξης εάν εξετάσουμε την απαρχή αυτής δηλαδή στην βιομηχανική και μεταβιομηχανική εποχή στην οποία άλλωστε και παρατηρείται η κομβική διαφοροποίηση ως προς την αύξηση των περιβαλλοντικών ρύπων. Βέβαια, η δεύτερη επιβλήθηκε με όρους τέτοιους που ειδικότερα από την δεκαετία του '80 και μετά ολοένα και περισσότερα οικολογικά εγκλήματα ή έστω αστοχίες προερχόμενες από την βιομηχανική εξέλιξη έβλεπαν το φως της δημοσιότητας.

Πλέον, τα «απόνερα» εάν κάποιος, & ελαφρά τι καρδιά, μπορεί να τα ονοματίσει έτσι, της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης του πλανήτη φαίνονται περισσότερο από ποτέ. Παράλληλα τα τυπικά ως τώρα ενεργειακά πηγάδια στερεύουν. Αυτά τα στοιχεία αποτελούν το αναγκαίο και ικανό κίνητρο για την καλλιέργεια νέων ενεργειακών πηγών όπως μια τέτοια μπορεί να είναι η παραγωγή μεθανίου από την καταλυτική διαχείριση του ρύπου του CO<sub>2</sub>.

Στο πρώτο κεφάλαιο σκιαγραφείται το πλαίσιο που συνθέτουν τα αέρια του θερμοκηπίου υπό ένα πρίσμα πηγών ανάπτυξης αυτών και πολιτικών περιορισμού τους. Εξέχουσας σημασίας σε αυτή την ενότητα είναι η παρουσίαση της καμπύλης Keeling που καταδεικνύει τις αυξητικές τάσεις συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα.

Στο δεύτερο κεφάλαιο αναφέρονται τρόποι διαχείρισης του ρύπου ενώ στο ακόλουθο κεφάλαιο, το Κεφάλαιο 3 παρουσιάζονται η διαδικασία μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub> ο ρόλος των καταλυτών σε αυτήν και πιο συγκεκριμένα των καταλυτών Ru-Ni, Ni και Ph και των φορέων οξείδιο του δημητρίου (σύρια), οξείδιο του ζirkονίου (ζirkόνια) και οξείδιο του αλουμινίου (αλούμινα), που θα μελετήσουμε μέσω αέρια χρωματογραφίας παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 5.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>

# Η ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ & Η ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΗΣ

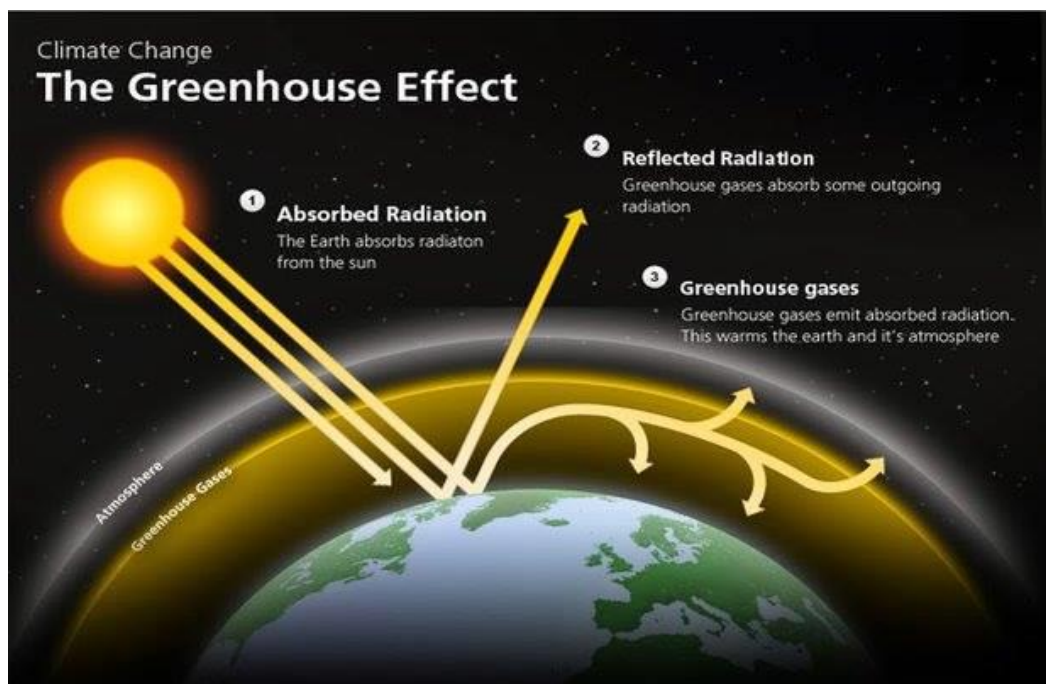
Η ατμοσφαιρική ρύπανση δεν αποτελεί απλά ένα δεδομένο πρόβλημα στο εδώ και στο τώρα, είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει, αποδεδειγμένα καθώς θα δούμε και στη συνέχεια, το βιώσιμο μέλλον των πληθυσμών σε κάθε μήκος και πλάτος του πλανήτη.

Οι ρύποι που συνθέτουν αυτό που καλούμε «ατμοσφαιρική ρύπανση» αφορούν κυρίως οξείδια του αζώτου, του θείου, του άνθρακα, αλογονούχες ενώσεις, φωτοχημικά οξειδωτικά, σωματιδιακούς ρύπους και λοιπούς επικίνδυνους και τοξικούς ρύπους που ανά περίπτωση εντοπίζονται στην ατμόσφαιρα ενός τόπου. Τα παραπάνω δε δύναται να αφορούν μόνον τον τόπο που εντοπίστηκαν. Η ατμόσφαιρα δεν είναι στατική, επομένως οι ρύποι μεταφέρονται άλλοτε σε μικροκλίμακα, μεσοκλίμακα, συνοπτική κλίμακα ή παγκόσμια που αφορούν αντίστοιχα μια έκταση της τάξεως των 0-100 μέτρων, δεκάδων έως εκατοντάδων χιλιομέτρων, χιλιάδων χιλιομέτρων ή σε έκταση ακτίνας μεγαλύτερης των 5000 km. (Γεντεκάκης, 2010)

### 1.0 ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου, το οποίο και παρουσιάζεται εν πολλής στην Εικόνα 1, και για το οποίο έχει αναζωπυρωθεί ο λόγος εξ αιτίας των ακραίων καιρικών συνθηκών που είχαν να αντιμετωπίσουν και μέχρι πρόσφατα πληθυσμοί (για παράδειγμα οι

εκτεταμένες καταστροφές από τους τυφώνες στην δυτική ακτή των ΗΠΑ και οι πλημύρες που κόστισαν τη ζωή σε εκατοντάδες Ινδούς κατά το τελευταίο τρίμηνο του 2017) αλλά και επ' αφορμής της ακραίας αντιδραστικής πολιτικής του ακροδεξιού προέδρου των ΗΠΑ D. Trump που αποκηρύσσει ως ψευδής την ύπαρξη αυτών των παραγόντων που το δημιουργούν, έχει ανοίξει ευρύτερα τον περί αυτού διάλογο.



Πηγή 1 <http://didaskaleio.weebly.com>

Εικόνα 1 Το φαινόμενο του θερμοκηπίου (Greenhouse Effect)

Δεν μπορούμε να αρνηθούμε ότι κλιματολογικά ο πλανήτης βρίσκεται σε φάση αναθέρμανσης, περνούμε δηλαδή την θερμή περίοδο του πλανήτη, οποία και θα διαρκέσει κάποιες χιλιάδες χρόνια. Παράλληλα όμως η ατμοσφαιρική σύνθεση και λόγω κυρίως του ανθρώπινου παράγοντα έχει αλλάξει, και επιταχύνει το κάδρο των κλιματικών αλλαγών στο τώρα και στο άμεσο μέλλον με δυσκολοδιαχείριστες επιπτώσεις στους τοπικούς αλλά και παγκόσμιο πληθυσμό του πλανήτη. Είναι αυτός ακριβώς ο λόγος που η μελέτη και διαχείριση της παρούσας κατάστασης κρίνεται κάτι περισσότερο από επιτακτική.

Το διοξείδιο του άνθρακα [CO<sub>2</sub>] αποτελεί το βασικό παράγοντα που προκαλεί το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η συσσώρευση -και μάλιστα με αυξητικές τάσεις όπως θα δούμε και παρακάτω- του αποβλήτου αυτού στην ατμόσφαιρα, έρχεται ως αποτέλεσμα της «τεχνολογικής εξέλιξης της ανθρωπότητας και των αναγκών της σε ενέργεια». (Γεντεκάκης, 2010)

Ακολούθως θα εξετάσουμε αναλυτικότερα τόσο το CO<sub>2</sub> και τα λοιπά αέρια που προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου.

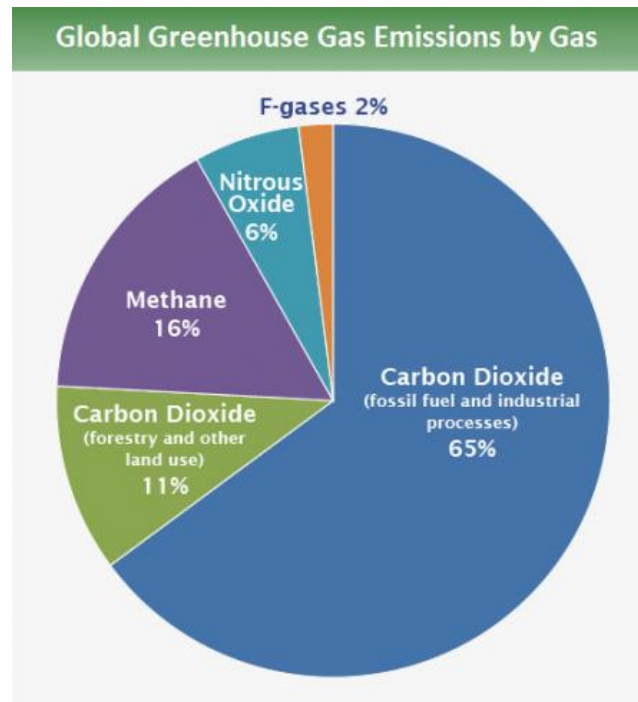
## 1.1 ΤΑ ΑΕΡΙΑ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ (GREENHOUSE GASES) & ΠΗΓΕΣ.

Ως προλογίσαμε διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) είναι ο βασικός παίχτης στην αλλοίωση της τροποσφαιρικής ατμόσφαιρας. Είναι ένα γραμμικό μόριο χωρίς διπολική ροπή και σε συνήθεις θερμοκρασίες έχει σχετική μοριακή μάζα 44,01 g/mol και είναι 1,5 φορά πυκνότερο σε σχέση με τον αέρα. Αποτελεί αέριο συστατικό της γήινης ατμόσφαιρας και είναι άοσμο, άχρωμο, αδρανές, μη τοξικό σε κανονικές συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και φυσικά σε χαμηλές συγκεντρώσεις. (Ebbing, 1999)

Οι μεγάλοι όγκοι CO<sub>2</sub> προκαλούνται ως προϊόν των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη χρήση ορυκτών προς καύση. Δευτερευόντως το CO<sub>2</sub> προκαλείται από λοιπές ανθρώπινες παρεμβάσεις όπως μέσω της αποψίλωσης των δασών, της εκκαθάρισης γαιών για τη γεωργία και της υποβάθμισης των εδαφών. Το CO<sub>2</sub> καλύπτει το 65% του όγκου των αερίων του θερμοκηπίου που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα, σύμφωνα με τα πρόσφατα (2016) στατιστικά στοιχεία του Οργανισμού Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (Γράφημα 1) ενώ ενδιαφέρον έχει και η κατάτμηση του Πίνακα 1 όπου καταγράφονται τα αντίστοιχα στοιχεία, σε παλαιότερο μεν χρόνο



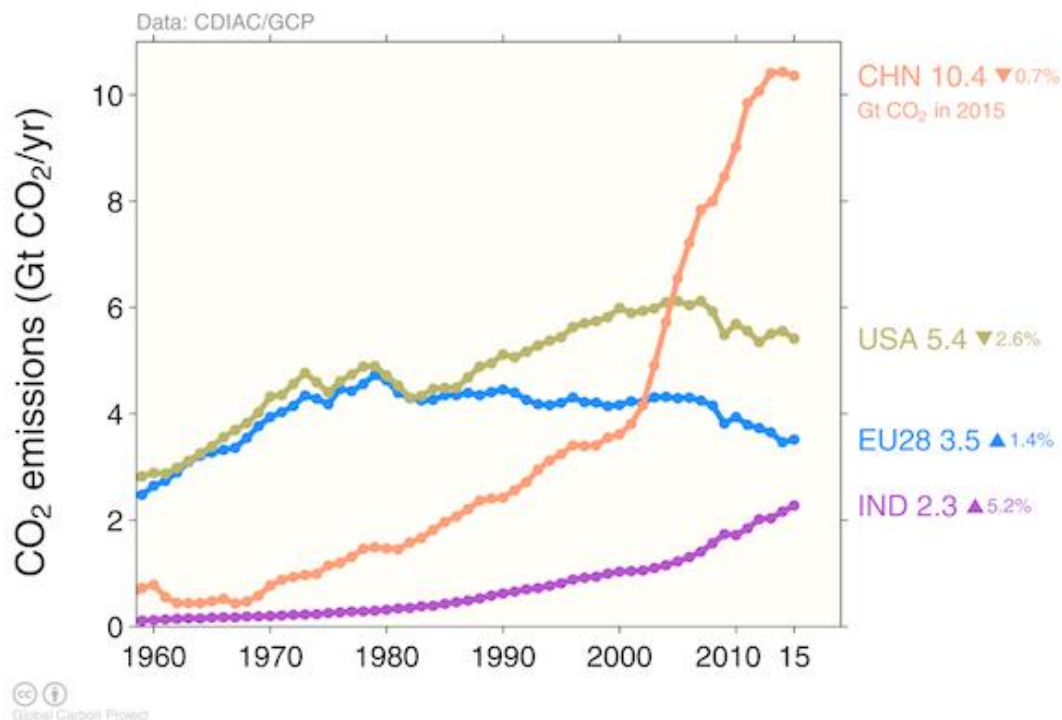
(1998) που καταγράφουν την συμβολή σε αέρια του θερμοκηπίου των ανεπτυγμένων χωρών όπου το ποσοστό του CO<sub>2</sub> φθάνει έως άνω του 80%.



Γράφημα 1 Τα αέρια του θερμοκηπίου ανά ποσοστό αερίου στην ατμόσφαιρα παγκοσμίως

Πηγή 2 <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data>

Μια τάση που τείνει να αλλάξει ως προς τον γεωγραφικό προσανατολισμό της καθότι στον δεύτερο και τρίτο κόσμο, με κορυφαίο το παράδειγμα της Κίνας όπως αποτυπώνεται και στο αμέσως επόμενο γράφημα (Γράφημα 2) όπου και οι εκπομπές CO<sub>2</sub> έχουν πολλαπλασιαστεί μέσα στις τελευταίες δεκαετίες και σημαντική πηγή αυτών αποτελούν οι εργοστασιακοί ρύποι, μιας και αυτή η δραστηριότητα φαίνεται να συσσωρεύεται



Πηγή 3 <http://www.climatechangenews.com/2017/03/31/chinese-co2-emissions-really-peaked/>

Γράφημα 2 Οι εκπομπές CO<sub>2</sub> από το 1960 έως το 2015

Έπειτα και σε μικρότερη σύσταση στη πίτα των αερίων του θερμοκηπίου βρίσκεται το «αέριο των ελών» το μεθάνιο (CH<sub>4</sub>), ενώ μεγάλες ποσότητες μεθανίου βρίσκεται δεσμευμένη στους «αιώνιους πάγους» & τη θάλασσα επομένως με την αύξηση της θερμοκρασίας λόγω του φαινομένου του θερμοκηπίου τα ποσά μεθανίου στην ατμόσφαιρα ομοίως θα αυξηθούν. Προς το παρόν πρακτικές καθημερινές επιλογές που αφορούν τη βελτίωση της γεωργικής δραστηριότητας, η διαχείριση αποβλήτων, η καύση βιομάζας συμβάλλουν στη μείωση των εκπομπών CH<sub>4</sub>.

Έπειτα, τα οξείδια του αζώτου σε μικρότεροι ποσοστό μεν με σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις δε αποτελεί μια γκάμα ενώσεων που συμβάλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Οι γεωργικές δραστηριότητες, όταν σε αυτές χρησιμοποιούνται εκτεταμένα λιπάσματα, αποτελούν την κύρια πηγή εκπομπών N<sub>2</sub>O. Η καύση ορυκτών καυσίμων δημιουργεί επίσης N<sub>2</sub>O ρύπους. (Πίνακας 1)

Τέλος, όπως βλέπουμε και στο γραφικό που ακολουθεί (γράφημα 2) και λόγω βιομηχανικών διεργασιών, η ψύξη και η χρήση ποικίλων καταναλωτικών προϊόντων

συμβάλλουν στις εκπομπές F-αερίων, οι οποίες περιλαμβάνουν υδροφθοράνθρακες (HFC), υπερφθοράνθρακες (PFC) και εξαφθοριούχο θείο (SF6).

(Ebbing , 1999 ; <https://www.epa.gov/> )

Αέριο	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	Άλλα	Σύνολο
Μερίδιο %	82%	12%	4%	2%	100%
Συνεισφορά του ενεργειακού τομέα	96%	35%	26%	-	85%
Κύριες πηγές ενεργειακού τομέα	Καύση ορυκτών καυσίμων	Διαφυγή από καύσιμα	Καύση ορυκτών καυσίμων	-	

Πηγή 4 United Nations, 1998

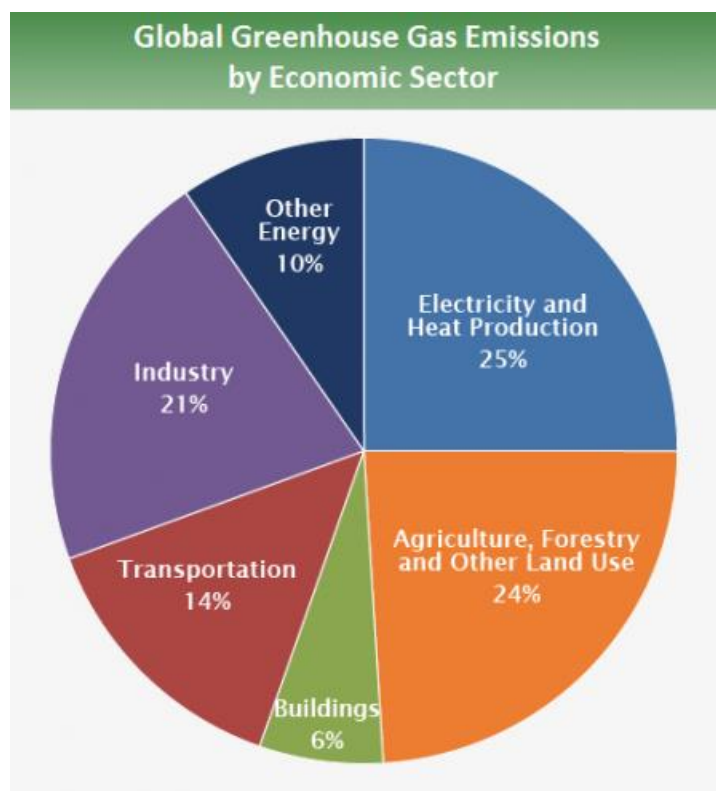
Πίνακας 1 Μερίδια των αερίων θερμοκηπίου στο φαινόμενο από τη συνεισφορά του

ενεργειακού τομέα των αναπτυσσόμενων χωρών.

Μετά τη σύντομη αποτύπωση των κύριων αερίων του θερμοκηπίου θα είχε ενδιαφέρον να παρακολουθήσουμε και τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες που τα δημιουργούν καθώς έτσι μπορούμε να καταστρώσουμε τις στοχευμένες πρακτικές που μπορούν να τα περιορίσουν. Συνολικά, αυτές αναφέρονται στο **γράφημα 3**, ενώ αναλυτικότερα έχουν ως εξής:

- ❖ **Παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας (25% των παγκόσμιων εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου το 2010):** Η καύση άνθρακα, φυσικού αερίου και πετρελαίου προς ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα είναι η μεγαλύτερη εκπομπών αερίων θερμοκηπίου.
- ❖ **Βιομηχανία (21% των παγκόσμιων εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου το 2010):** Οι εκπομπές αερίων θερμοκηπίου από τη βιομηχανία περιλαμβάνουν κυρίως ορυκτά καύσιμα που καίγονται επί τόπου στις εγκαταστάσεις ενέργειας. Ο τομέας αυτός περιλαμβάνει επίσης εκπομπές από χημικές, μεταλλουργικές και μεταλλικές μετασχηματιστικές μεθόδους που δεν σχετίζονται με την κατανάλωση ενέργειας και τις εκπομπές από δραστηριότητες διαχείρισης αποβλήτων.

- ❖ Γεωργία, δασοκομία και άλλες χρήσεις γης (24% των παγκόσμιων εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου το 2010): Οι εκπομπές αερίων θερμοκηπίου προέρχονται κυρίως από τη γεωργία και αποξύλωση . (FAO, 2014)
- ❖ Μεταφορές (14% των παγκόσμιων εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου το 2010): Οι εκπομπές αερίων θερμοκηπίου από τον τομέα αυτό αφορούν κατά κύριο λόγο ορυκτά καύσιμα που καίγονται για οδικές, σιδηροδρομικές, αεροπορικές και θαλάσσιες μεταφορές. Σχεδόν το σύνολο (95%) της παγκόσμιας ενέργειας μεταφοράς προέρχεται από καύσιμα με βάση το πετρέλαιο, κυρίως βενζίνη και ντίζελ.
- ❖ Κτίρια (6% των παγκόσμιων εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου το 2010): Οι εκπομπές αερίων θερμοκηπίου από τον τομέα αυτό προέρχονται από την επιτόπια παραγωγή ενέργειας και την καύση καυσίμων και υλικών όπως ξυλο για τη θερμότητα στα κτίρια ή το μαγείρεμα στα σπίτια.
- ❖ Άλλες Ενέργειες (10% των παγκόσμιων εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου το 2010): Αυτή η πηγή εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου αναφέρεται σε όλες τις εκπομπές από τον τομέα της ενέργειας που δεν συνδέονται άμεσα με την παραγωγή ηλεκτρισμού ή θερμότητας, όπως για παράδειγμα η εξόρυξη καυσίμων.



Γράφημα 3 Ποσοστιαία αποτύπωση των αερίων του θερμοκηπίου ανά οικονομικό τομέα

Πηγή 5 <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data>

---

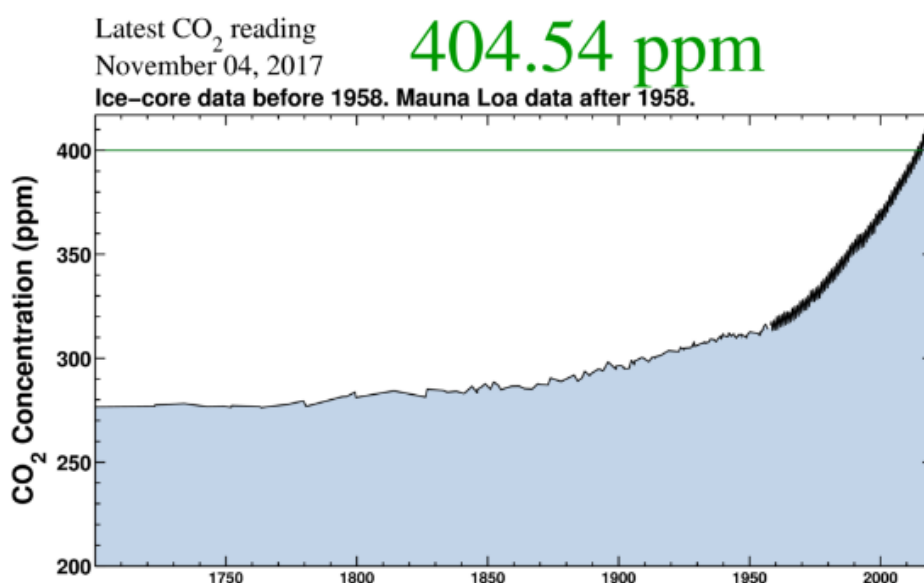
### 1.1.1 Η ΚΑΜΠΥΛΗ KEELING

Μετά την καταγραφή μιας γενικής εικόνας επί των αερίων που συνθέτουν αυτά του θερμοκηπίου και τις πηγές τους, θα επικεντρωθούμε στο CO<sub>2</sub> που θεωρείται η βασική συνιστώσα της αέριας ρύπανσης καθώς επίσης το CO<sub>2</sub> χρησιμοποιείται και ως αέριο αναφοράς. Ο λόγος που επιλέχθει το CO<sub>2</sub> είναι ο μεγάλος χρόνος παραμονής του στην ατμόσφαιρα που φτάνει έως τα 100 χρόνια ζωής. Κάποιο τμήμα του μπορεί να παραμένει στην ατμόσφαιρα για χιλιάδες χρόνια λόγω της πολύ αργής μεταφοράς του στα ιζήματα των ωκεανών. (Λαζαρίδης, 2008)

Ακολούθως θα δούμε αναλυτικότερα μια καταγραφή επί των ρύπων του CO<sub>2</sub> που συγκεντρώνονται στην ατμόσφαιρα, ώστε να έχουμε και μια πιο συγκεκριμένη καταγραφή του φαινομένου όπως αυτό εξελίσσεται από το παρελθόν έως το σήμερα καθώς έτσι θα διακρίνουμε και τις τάσεις που κυριαρχούν.

Το εργαλείο μελέτης μας αποτελούν οι καθημερινές μετρήσεις του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα από το ίδρυμα Ωκεανογραφίας Scripps στο UC San Diego. Οι γραφική απεικόνιση των μετρήσεων αυτών αποτυπώνονται στα γνωστά ως καμπύλες Keeling διαγράμματα, ονοματισμένα έτσι από τον χημικό David Keeling. Η καμπύλη Keeling είναι μια μέτρηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα που γίνεται στην κορυφή του βουνού Mauna Loa της Χαβάης από το 1958.<sup>1</sup>

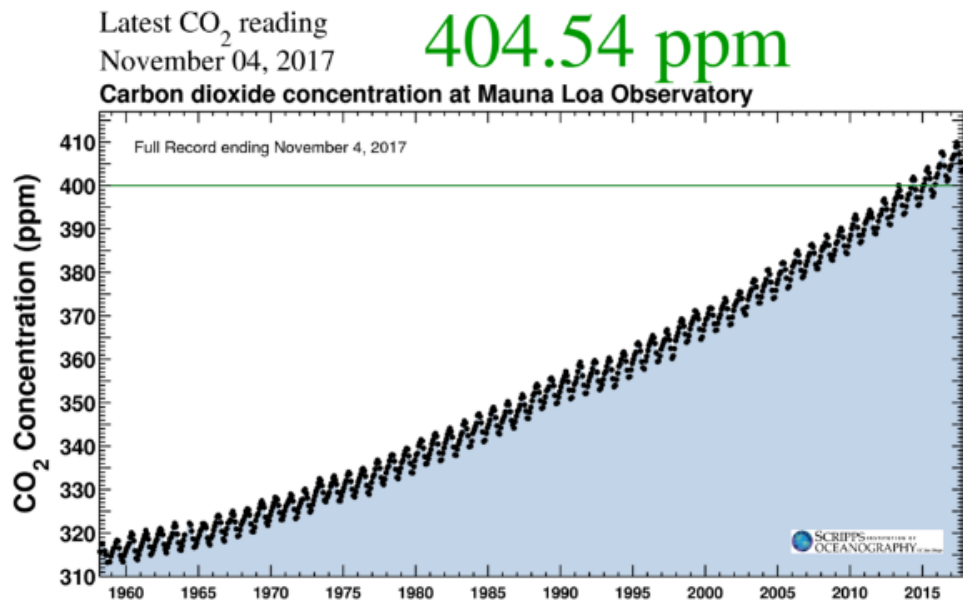
Στα **Γραφήματα 4 – 5 & 6** παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις από το 1700 έως σήμερα, το 1958 έως σήμερα καθώς και κατά τη τελευταία 5ετία, αντίστοιχα.



Γράφημα 4 Συγκέντρωση CO<sub>2</sub> στο παρατηρητήριο Mauna Loa, από το 1700 έως και σήμερα

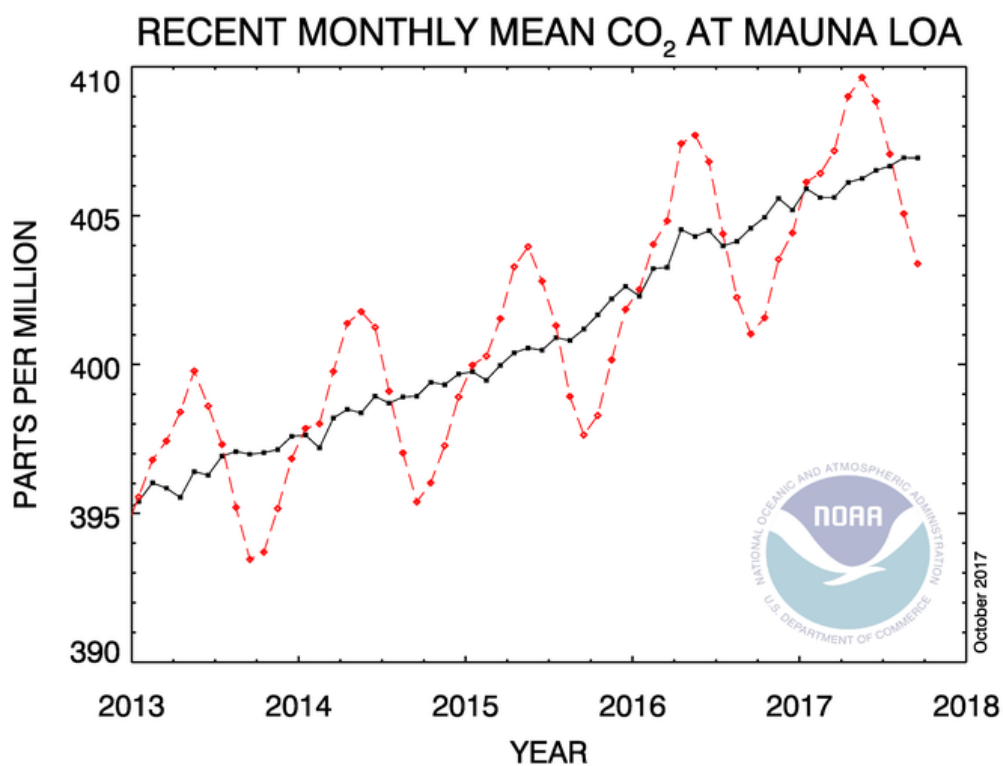
Πηγή 6 <https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/co2-graphs/#comment-173524>

<sup>1</sup> Πληροφορίες από τον σύνδεσμο παραπλεύρως  
<https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/2013/04/03/the-history-of-the-keeling-curve/>



Γράφημα 5 Συγκέντρωση CO<sub>2</sub> στο παρατηρητήριο Mauna Loa , από το 1958 έως σήμερα

Πηγή 7 <https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/co2-graphs/#comment-173524>



Πηγή 8 <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>

Γράφημα 6 Πρόσφατος μηνιαίος μέσος όρος εκπομπών CO<sub>2</sub> στο Mauna Loa κατά το διάστημα 2013 -2018

Η παραπάνω καταγραφή έγινε για να καταδείξουμε τις αυξητικές τάσεις συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα . Μάλιστα τα τελευταία τέσσερα έτη , 2013-2017 καταγράφονται μεγέθη ρεκόρ CO<sub>2</sub> (Γράφημα 6). Τα δεδομένα αναφέρονται ως κλάσμα μοριακού βάρους ξηρού αέρα που ορίζεται ως ο αριθμός μορίων διοξειδίου του άνθρακα διαιρούμενο με τον αριθμό όλων των μορίων στον αέρα, συμπεριλαμβανομένου του ίδιου του CO<sub>2</sub>, αφού αφαιρεθούν οι υδρατμοί. Το γραμμομοριακό κλάσμα εκφράζεται σε μέρη ανά εκατομμύριο (ppm) και στις αρχές Νοεμβρίου 2017 υπολογίστηκε στα 404.54 ppm .

Στο Διάγραμμα 6, η διακεκομμένη κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει τις μηνιαίες μέσες τιμές, με κέντρο το μέσο κάθε μήνα. Η μαύρη γραμμή με τα τετράγωνα σύμβολα αντιπροσωπεύει το ίδιο, μετά τη διόρθωση για τον μέσο εποχιακό κύκλο. Το τελευταίο έτος των στοιχείων είναι ακόμη προκαταρκτικό, εν αναμονή αναβαθμονόμησης των αερίων αναφοράς και άλλων ποιοτικών ελέγχων. Τα δεδομένα Mauna Loa αποκτώνται σε υψόμετρο 3400 m στα βόρεια υποτροπικά και μπορεί να μην είναι τα ίδια με τη μέση συγκέντρωση CO<sub>2</sub> στην επιφάνεια της θάλασσας.<sup>2</sup>

Στα του «οίκου μας» τώρα, η Eurostat εκτιμά ότι το 2016 οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) από την καύση ορυκτών καυσίμων μειώθηκαν κατά 0,4% στην ΕΕ, σε σύγκριση με το προηγούμενο έτος. Αυτές οι πληροφορίες σχετικά με τις πρώιμες εκτιμήσεις των εκπομπών CO<sub>2</sub> από τη χρήση ενέργειας για το 2016 δημοσιεύονται από την Eurostat, - τη στατιστική υπηρεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης.<sup>3</sup>

Θα είχε ενδιαφέρον να σημειώσουμε ότι οι μεγαλύτερες μειώσεις των εκπομπών CO<sub>2</sub> σημειώθηκαν στη Μάλτα και τη Βουλγαρία και οι μεγαλύτερες αυξήσεις στη Φινλανδία και την Κύπρο. Σύμφωνα με τις εκτιμήσεις της Eurostat, οι εκπομπές CO<sub>2</sub> αυξήθηκαν το 2016 στην πλειονότητα των κρατών μελών της ΕΕ, με τη μεγαλύτερη αύξηση να σημειώθηκε στη Φινλανδία (+ 8,5%), ακολουθούμενη από την Κύπρο (+ 7,0%), τη Σλοβενία (+ 5,8%) και τη Δανία + 5.7%). Μειώσεις σημειώθηκαν σε έντεκα κράτη μέλη, ιδίως στη Μάλτα (-18,2%), τη Βουλγαρία (-7,0%), την Πορτογαλία (-

<sup>2</sup> <https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/>

<sup>3</sup> [http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Greenhouse\\_gas\\_emission\\_statistics](http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Greenhouse_gas_emission_statistics)



5,7%) και το Ηνωμένο Βασίλειο (-4,8%).<sup>4</sup> Μεταξύ των κρατών μελών αυτών βρίσκεται και η χώρα μας με ανάλογη τάξης μεγέθους μείωση εκπομπών κατά το 2015 , δηλαδή περί το 4%.<sup>5</sup> . Η διπλανή καταγραφή είναι δηλωτική της ανάγκης λήψης μέτρων περιορισμού του CO<sub>2</sub> στην Ευρώπη συνολικά, καθότι οι παραπάνω χώρες που χαρακτηρίζονται από διαφορετικούς δείκτες –σε κάθε τομέα- ανάπτυξης στοιχείο που έχει ως τελικό αποδέκτη τον πολίτη της χώρας , όπως για παράδειγμα η κατά τα άλλα «πράσινη» Δανία και οικονομικά ασταθής Βουλγαρία, επιβαρύνουν με ρύπους ή θα επιβαρυνθούν από «γειτονικούς» ρύπους, επομένως μια κοινή χάραξη πολιτικής διαχείρισης είναι, α μη τι άλλο, θεμιτή.

Από την άλλη και όσον αφορά την Ελλάδα σε συγκεντρωτική έκθεση της WWF με στοιχεία του 2006 από την έτερη NGO Germanwatch αναφέρεται ότι :

- ☒ *Οι εκπομπές CO<sub>2</sub> από την παραγωγή ηλεκτρισμού στη χώρα μας είναι από τις χειρότερες παγκοσμίως. Ενδεικτικά, η Ελλάδα εκπέμπει 0,777 κιλά CO<sub>2</sub> ανά παραγόμενη κιλοβατώρα, όταν η Κίνα εκπέμπει 0,771 κιλά ανά kWh, και η Γερμανία 0,499 κιλά ανά kWh.*
- ☒ *Η συνολική κατανάλωση ενέργειας στη χώρα μας αυξάνεται κατά 2,7% κάθε χρόνο, μια από τις χειρότερες επιδόσεις σε Ευρωπαϊκό επίπεδο*
- ☒ *Κάθε Έλληνας παράγει σχεδόν 12,4 τόνους αερίων του θερμοκηπίου κάθε χρόνο, δηλαδή 12% πιο πάνω από το μέσο Ευρωπαϊκό όρο*
- ☒ *Έχουμε μια από τις μεγαλύτερες εξαρτήσεις από πετρέλαιο σε όλη την Ευρώπη των 25, μιας και το 2004 η ενεργειακή εξάρτηση της χώρας μας από πετρέλαιο έφτανε στο 65%*
- ☒ *Τα κτίρια μας είναι τρομερά ενεργοβόρα, όμως δεν έχουμε ακόμα ενσωματώσει την Οδηγία 2002/91 για την ενεργειακή αποδοτικότητα των κτιρίων και πλέον οδηγούμαστε στο Ευρωπαϊκό Δικαστήριο.*
- ☒ *Η κυβέρνηση απάλλαξε το λιγνίτη και το λιθάνθρακα, που αποτελούν τα πλέον ρυπογόνα καύσιμα παγκοσμίως, από κάθε φόρο*
- ☒ *Κίνητρα για την εξοικονόμηση ενέργειας και την εισαγωγή ΑΠΕ στον οικιακό τομέα δεν έχουν εφαρμοστεί*

4

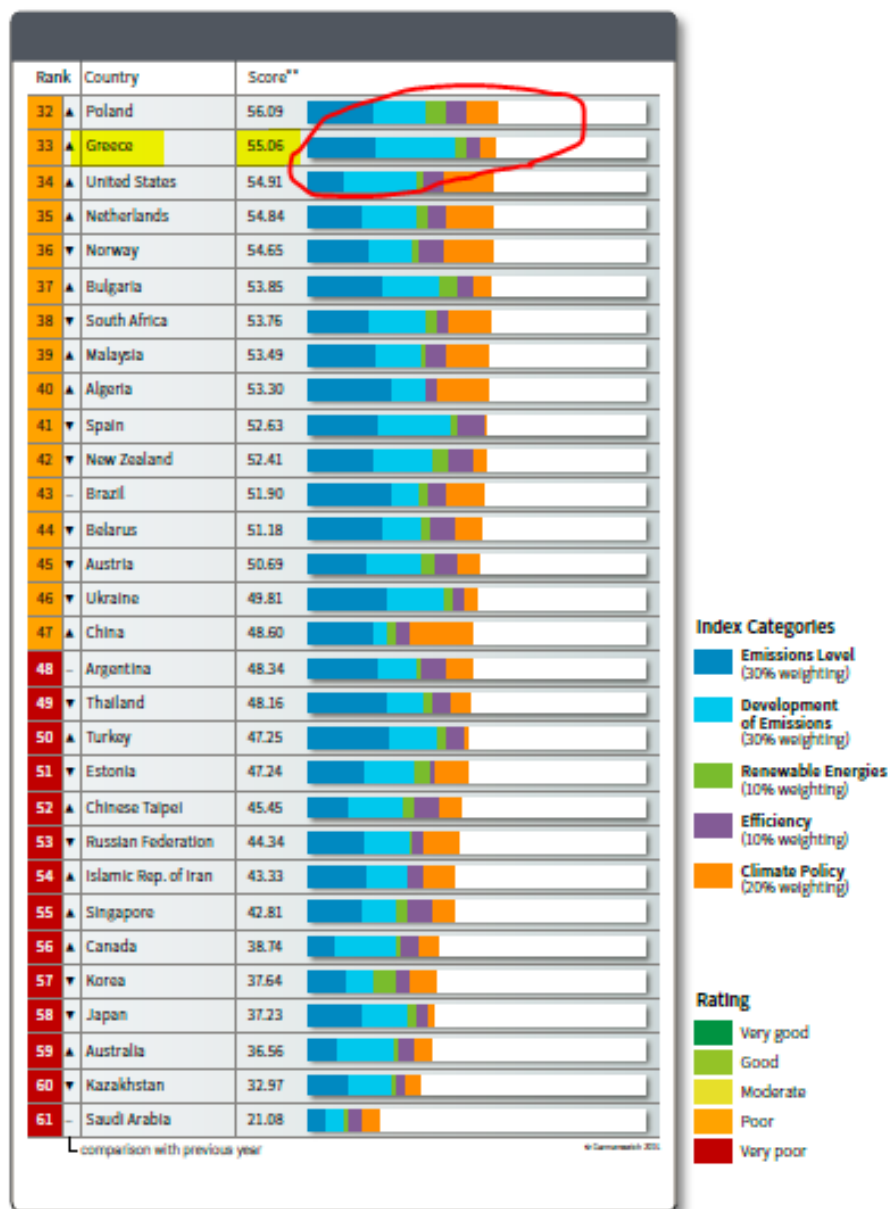
[http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/File:Total greenhouse gas emissions by countries \(including international aviation and indirect CO<sub>2</sub>, excluding LULUCF\), 2015, \(Index 1990 %3D 100\) new.png](http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/File:Total_greenhouse_gas_emissions_by_countries_(including_international_aviation_and_indirect_CO2_excluding_LULUCF),_2015_(Index_1990_%3D_100)_new.png)

<sup>5</sup> <https://www.indexmundi.com/facts/greece/co2-emissions> & <https://knoema.com/atlas/Greece/CO2-emissions-per-capita>

- ☒ Καταλαμβάνουμε την 41η θέση επί συνόλου 53 χωρών, αναφορικά με τα μέτρα που έχουμε λάβει για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής

#### 1.1.1.A Ο ΔΕΙΚΤΗΣ CCPI

Τα παραπάνω στοιχεία δυστυχώς επιβεβαιώνονται και από νεότερη έκθεση της Germanwatch του 2016. Ακολουθώς αναφέρεται πίνακας (Πίνακας 2) στον οποίο παρατηρείται η χώρα βρίσκεται σε μάλλον υψηλά επίπεδα εκπομπών ενώ αντίθετα χαμηλή είναι η διεύθυνση πολιτικών περιορισμού αυτών.



Εν γένει ο Δείκτης Απόδοσης της Κλιματικής Αλλαγής (Climate Change Performance Index - CCPI) που αποτυπώνεται στον Πίνακα 2 και όπου η χώρα μας βρίσκεται στην 33<sup>η</sup> θέση, είναι ένα μέσο που αποσκοπεί στη βελτίωση της διαφάνειας στη διεθνή πολιτική για το κλίμα. Στόχος του είναι να ασκήσει πολιτική και κοινωνική πίεση σε εκείνες τις χώρες που έως τώρα δεν κατάφεραν να λάβουν φιλόδοξα μέτρα για την προστασία του κλίματος. (Burck, 2016)

Με βάση τυποποιημένα κριτήρια, ο δείκτης αξιολογεί και συγκρίνει τις επιδόσεις προστασίας του κλίματος σε 58 χώρες, οι οποίες από κοινού ευθύνονται για πάνω από το 90% των παγκόσμιων εκπομπών CO<sub>2</sub> που σχετίζονται με την ενέργεια. Υπάρχουν άλλες χώρες με καλές ή και υψηλότερες επιδόσεις προστασίας του κλίματος, αλλά για μεθοδολογικούς λόγους, η ένταξή τους δεν είναι δυνατή. Δεδομένου ότι το CCPI βασίζεται κυρίως στις εκπομπές, οι χώρες με εξαιρετικά χαμηλές εκπομπές απλώς δεν μπορούν να ληφθούν υπόψη. Μετά από 7 χρόνια δημοσίευσης, το CCPI αξιολογήθηκε διεξοδικά το 2012. Η αξιολόγηση αυτή είχε δύο σημαντικά αποτελέσματα. Έκτοτε, ήταν δυνατόν να συμπεριληφθούν οι εκπομπές από την αποξήλωση και την υποβάθμιση των δασών, αν και όχι με τα ίδια ποιότητα δεδομένα όπως οι εκπομπές που σχετίζονται με την ενέργεια. Το δεύτερο επίτευγμα ήταν μια νέα διάρθρωση και στάθμιση των επιμέρους δεικτών με πολύ μεγαλύτερη έμφαση στην ανανεώσιμη ενέργεια και την αποδοτικότητα της ως τις πιο σημαντικές στρατηγικές μετριασμού. (Burck, 2016)

Στο Παράρτημα Α βρίσκεται ολόκληρος ο πίνακας που αφορά τις χώρες οι οποίες αξιολογήθηκαν με το Δείκτη Απόδοσης της Κλιματικής Αλλαγής (CCIP). Η κατάταξη του CCPI χαρακτηρίζεται με σχετικούς όρους (καλύτερα~χειρότερα) παρά με απόλυτους όρους. Ως εκ τούτου, ακόμη και οι χώρες με υψηλές βαθμολογίες δεν έχουν κανένα λόγο να καθυστερήσουν. Αντίθετα, τα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι ακόμη και αν όλες οι χώρες συμμετείχαν εξίσου με όμοια θετικά αποτελέσματα στην διαχείριση της κλιματικής αλλαγής, οι προσπάθειες δεν θα ήταν ακόμη επαρκείς για την πρόληψη της επικίνδυνης αλλαγής του κλίματος. Ως εκ τούτου, και πάλι φέτος, καμία χώρα δεν έλαβε την 1<sup>η</sup>, 2<sup>η</sup> ή 3<sup>η</sup> θέση στην κατάταξη.<sup>1</sup>

## 1.2 ΠΟΛΙΤΙΚΕΣ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΚΡΙΣΗΣ

Στην προηγούμενη ενότητα, συν της άλλης, έγινε προσπάθεια να καταδείξουμε την αναγκαιότητα λήψης πολιτικών αποφάσεων τέτοιων που να θεσμίζουν μια συλλογική πολιτική αντιμετώπισης των αερίων του θερμοκηπίου στις κατά τόπους εστίες τους. Προς τούτο θα είχε ενδιαφέρον μια σύντομη καταγραφή των έως τώρα κεντρικών πολιτικών επιλογών και μελλοντικών στοχεύσεων.

---

### 1.2.A Η ΣΥΜΒΑΣΗ ΤΩΝ ΗΝΩΜΕΝΩΝ ΕΘΝΩΝ

Η σύμβαση των Ηνωμένων Εθνών για την κλιματική αλλαγή και το Πρωτόκολλο της θεσμοθετήθηκε στο Κιότο το 1992, αφορά την δέσμευση των κρατών μελών των Ηνωμένων Εθνών να δημιουργήσουν εθνικά προγράμματα για την μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου. Η σύμβαση έλαβε χώρα στο Κιότο είθισται να καλείται «Πρωτόκολλο του Κιότο». Το ενδιαφέρον σε αυτό έχει το γεγονός ότι αποτελεί την πρώτη διεθνή σύμβαση προς μια «πράσινη» κατεύθυνση αλλά ότι πολλές χώρες που έχουν βαριά βιομηχανία την επικύρωσαν 9 χρόνια μετά την θέσπιση της και μόλις το 2001. (Βάμβουκα, 2010)

---

### 1.2.B Η « ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΒΙΒΛΟΣ»

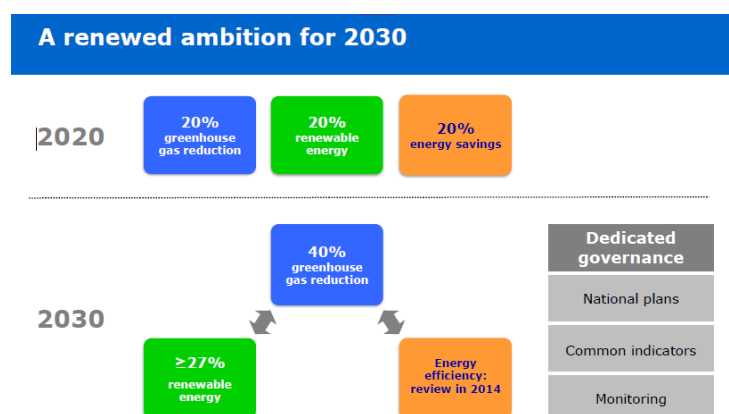
Στην Ευρώπη τα πρώτα βήματα προς μια πράσινη ανάπτυξη γίνονται περί το 1996 όπου και θεσπίζεται η «Πράσινη Βίβλος» που αφορά το διπλασιασμό της συμμετοχής ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην συνολική παραγωγή ενέργεια και άρα περιορισμού των ρύπων. Ακολουθεί η «Λευκή Βίβλος» ένα χρόνο αργότερα που προωθεί την εντονότερη εισχώρηση στο ενεργειακό ισοζύγιο ενέργειας προερχόμενη από βιομάζα και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

## 1.2.C ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΣΧΕΔΙΟ ΧΑΜΗΛΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΕΩΣ Ο 2030

Έως το 2030, θα χρειαστεί να μειωθούν οι εκπομπές αερίων θερμοκηπίου κατά 40% στην ΕΕ για να καταστεί δυνατόν να επιτευχθεί μείωση στις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου κατά 80-95% έως το 2050, ώστε, και με βάση τον διεθνώς συμφωνημένο στόχο, να περιορισθεί η αύξηση της θερμοκρασίας στην ατμόσφαιρα σε λιγότερο από 2 βαθμούς Κελσίου (Πίνακας 3).

Επιπλέον προσοχή δίνεται στην αύξηση των μεριδίων των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, οι βελτιώσεις στον τομέα της ενεργειακής απόδοσης και η συγκρότηση καλύτερων και εξυπνότερων υποδομών ενέργειας. Για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, τα σενάρια πολιτικής στον ενεργειακό χάρτη πορείας για το 2050 κάνουν λόγο για μερίδιο περίπου 30% το 2030.

Για τον εκσυγχρονισμό του ενεργειακού συστήματος απαιτούνται σημαντικές επενδύσεις, με ή χωρίς απαλλαγή από τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, πράγμα που θα έχει αντίκτυπο στις τιμές της ενέργειας κατά την περίοδο έως το 2030. Την συνιστώσα αυτή θα εξετάσουμε εκτενέστερα σε επόμενη ενότητα.



Πηγή 10 European Council, 2014

Πίνακας 3 Οι στοχεύσεις έως το 2030

Το πλαίσιο για το κλίμα και την ενέργεια του 2030 θέτει κωδικά τρεις βασικούς στόχους για το έτος 2030<sup>6</sup>:

- i. Τουλάχιστον 40% περικοπές των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου (από τα επίπεδα του 1990)
- ii. Τουλάχιστον 27% για ανανεώσιμες πηγές ενέργειας
- iii. Τουλάχιστον 27% βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης

---

#### 1.2.D ΣΧΕΔΙΟ ΤΗΣ ΕΕ ΓΙΑ ΜΙΑ ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΧΑΜΗΛΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΕΩΣ ΤΟ 2050

Ο γενικός στόχος της πολιτικής της ΕΕ για το κλίμα είναι να διατηρηθεί η παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας κάτω από τους 2 ° C σε σύγκριση με τα προβιομηχανικά επίπεδα. Ο οδικός χάρτης οικονομίας χαμηλών ανθρακούχων εκπομπών δείχνει ότι η μετάβαση προς μια ανταγωνιστική οικονομία χαμηλών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα σημαίνει ότι η ΕΕ πρέπει να προετοιμαστεί για μείωση των εγχώριων εκπομπών κατά 80% έως το 2050 σε σύγκριση με το 1990. Η Λευκή Βίβλος για τις μεταφορές του 2011 ορίζει πώς το σύστημα μεταφορών μπορεί να μειώσει τις εκπομπές του κατά 60% την ίδια περίοδο. Βραχυπρόθεσμα, η απόφαση περί κατανομής της προσπάθειας απαιτεί από τα κράτη μέλη της ΕΕ να μειώσουν το 2020 το 10% των εκπομπών σε σχέση με το 2005 ώστε οι περεταίρω στόχοι να θεωρηθούν επιτεύξιμοι. (Faber et al, 2012)

Ο χάρτης πορείας για την οικονομία χαμηλών εκπομπών άνθρακα και η Λευκή Βίβλος για τις μεταφορές αναγνωρίζουν επίσης ότι ενδέχεται να χρειαστούν αλλαγές συμπεριφοράς για την επίτευξη των στόχων σχετικά με τις εκπομπές ή ότι μπορούν να επιτευχθούν οι στόχοι με χαμηλότερο κόστος αλλαγής συμπεριφοράς. (Faber et al, 2012)

Κωδικά οι στόχοι για το 2050<sup>7</sup> έχουν ως εξής:

---

<sup>6</sup> [https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030\\_en#tab-0-0](https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030_en#tab-0-0)

<sup>7</sup> [https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2050\\_en](https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2050_en)

- i. Μέχρι το 2050, η ΕΕ θα πρέπει να μειώσει τις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου σε 80% κάτω από τα επίπεδα του 1990
- ii. Ορόσημα για να επιτευχθεί αυτό είναι οι περικοπές εκπομπών κατά 40% μέχρι το 2030 και το 60% μέχρι το 2040

---

## 1.2.Ε ΣΥΜΦΩΝΙΑ ΤΟΥ ΠΑΡΙΣΙΟΥ

Ο κεντρικός στόχος της Συμφωνίας των Παρισίων<sup>8</sup> είναι η ενίσχυση της παγκόσμιας αντίδρασης στην απειλή της κλιματικής αλλαγής, διατηρώντας την παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας τον αιώνα αυτό αρκετά κάτω από τους 2 βαθμούς Κελσίου πάνω από τα προβιομηχανικά επίπεδα και συνεχίζοντας τις προσπάθειες περιορισμού της αύξησης της θερμοκρασίας ακόμη περισσότερο στους 1,5 βαθμούς Κελσίου . Επιπλέον, η συμφωνία στοχεύει στην ενίσχυση της ικανότητας των χωρών να αντιμετωπίζουν τις επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής. Για να επιτευχθούν αυτοί οι φιλόδοξοι στόχοι, θα δημιουργηθούν κατάλληλες οικονομικές ροές, ένα νέο τεχνολογικό πλαίσιο και ένα ενισχυμένο πλαίσιο δημιουργίας ικανοτήτων, υποστηρίζοντας έτσι τις δράσεις των αναπτυσσόμενων χωρών και των πλέον ευάλωτων χωρών. Η συμφωνία προβλέπει επίσης αυξημένη διαφάνεια της δράσης και της στήριξης μέσω ενός ισχυρότερου πλαισίου διαφάνειας. Τέλος, σύμφωνα με την παράγραφο 2 του 14 άρθρου της Συμφωνίας, η συνδιάσκεψη και η πρώτη παγκόσμια αποτίμηση των μέτρων θα γίνει το 2023 και κάθε πενταετία εκ τότε. (United Nation, 2015)

Στο **Παράρτημα Β** αναφέρονται αναλυτικά οι σχετικές κανονιστικές πράξεις και οδηγίες καθώς όλα τα σχετικά έγγραφα αναφοράς. Ενώ στο κεφάλαιο 15 της 4<sup>ης</sup> έκθεσης του με τίτλο «National and Sub-national Policies and Institutions»<sup>9</sup> της Διακυβερνητικής Επιτροπής για την Κλιματική Αλλαγή (IPCC), σημειώθηκε σημαντική αύξηση των εθνικών πολιτικών και της νομοθεσίας για την αλλαγή του

---

<sup>8</sup> [http://unfccc.int/paris\\_agreement/items/9485.php](http://unfccc.int/paris_agreement/items/9485.php)

<sup>9</sup> <https://www.ipcc.ch/report/ar5/wg3/>

κλίματος · ωστόσο, αυτές οι πολιτικές, από κοινού, δεν έχουν ακόμη επιτύχει σημαντική απόκλιση των εκπομπών σε σχέση με τις παρελθούσες τάσεις.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>

# Η ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΟΥ CO<sub>2</sub> ΜΕ ΣΤΟΧΟ ΤΗΝ ΒΙΩΣΙΜΟΤΗΤΑ

Το πρώτο εισαγωγικό κεφάλαιο σκιαγράφησε το πλαίσιο των αναγκών και επομένως τις αναζητήσεις προς επίλυση των ζητημάτων που ανακύπτουν από τις εκπομπές του CO<sub>2</sub>. Προς τούτο θα επικεντρωθούμε λίγο εκτενέστερα στους τρόπους διαχείρισης του προτού προχωρήσουμε στην μελέτη του περιβάλλοντος που όρισε την εργαστηριακή μας μελέτη της μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub> υπό καταλυτικό περιβάλλον.

### 2.1 Η ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΟΥ ΡΥΠΟΥ CO<sub>2</sub>

Ως είδαμε και προγενέστερα εκτιμάται ότι ο τομέας της ενέργειας έχει τις μεγαλύτερες δυνατότητες μείωσης των εκπομπών. Μπορεί σχεδόν εξ' ολοκλήρου να εξαλείψει τις εκπομπές CO<sub>2</sub> μέχρι το 2050. Από την άλλη η ηλεκτρική ενέργεια θα μπορούσε εν μέρει να αντικαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα στις μεταφορές και στη θέρμανση.

Σύμφωνα με τους Faber et al (2012) και εάν εστιάσουμε στο Ευρωπαϊκό περιβάλλον ως ένα καλό δείγμα περίπτωσης μελέτης μπορούμε να εκτιμήσουμε ότι η ηλεκτρική ενέργεια θα προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές όπως η αιολική, η ηλιακή ενέργεια, το νερό και η βιομάζα ή άλλες πηγές χαμηλών εκπομπών όπως πυρηνικοί σταθμοί ή σταθμοί παραγωγής ενέργειας από ορυκτά καύσιμα εξοπλισμένα με τεχνολογία δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα. Αυτό θα απαιτεί επίσης ισχυρές επενδύσεις σε έξυπνα δίκτυα.

Οι εκπομπές από τις μεταφορές θα μπορούσαν να μειωθούν σε περισσότερο από 60% κάτω από τα επίπεδα του 1990 μέχρι το 2050. Βραχυπρόθεσμα, η μεγαλύτερη πρόοδος μπορεί να βρεθεί σε βενζινοκινητήρες και πετρελαιοκινητήρες. Στα μεσοπρόθεσμα και

μακροπρόθεσμα, τα plug-in υβριδικά και ηλεκτρικά αυτοκίνητα θα επιτρέψουν ακόμη μεγαλύτερες μειώσεις εκπομπών. (Faber et al, 2012)

Οι εκπομπές από σπίτια και κτίρια γραφείων μπορούν να μειωθούν σχεδόν - κατά περίπου 90% το 2050. Η ενεργειακή απόδοση θα βελτιωθεί δραστικά μέσω:

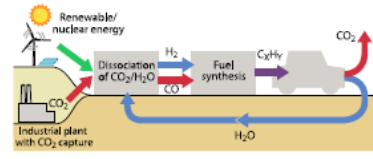
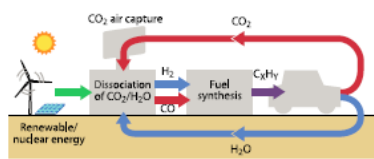
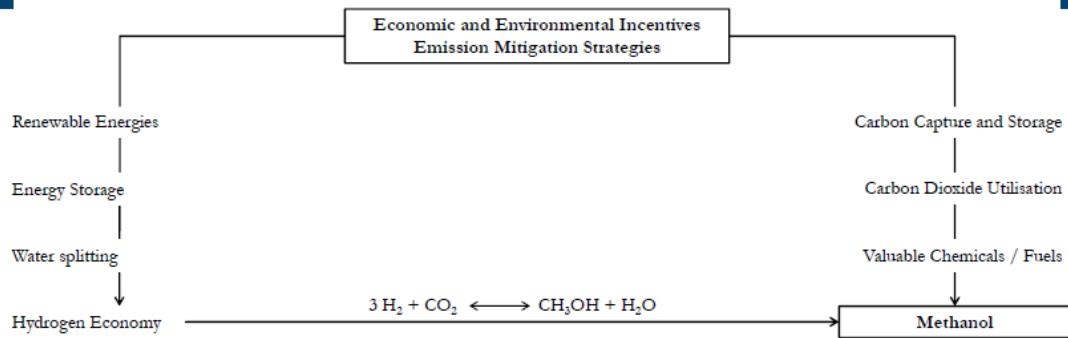
- ⇒ παθητική τεχνολογία στέγασης σε νέα κτίρια
- ⇒ την ανακαίνιση παλαιών κτιρίων για τη βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης
- ⇒ αντικατάσταση της ηλεκτρικής ενέργειας και των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας από τα ορυκτά καύσιμα σε θέρμανση, ψύξη και μαγείρεμα

Οι βιομηχανίες υψηλής έντασης ενέργειας θα μπορούσαν να μειώσουν τις εκπομπές κατά περισσότερο από 80% μέχρι το 2050. Οι χρησιμοποιούμενες τεχνολογίες θα έχουν καθαρότερη και πιο αποτελεσματική ενεργειακή απόδοση. Μετά το 2035, η τεχνολογία δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα θα εφαρμόζεται στις εκπομπές από βιομηχανίες . (Faber et al, 2012)

Καθώς η παγκόσμια ζήτηση τροφίμων αυξάνεται, το μερίδιο της γεωργίας στις συνολικές εκπομπές της ΕΕ θα αυξηθεί σε περίπου ένα τρίτο μέχρι το 2050, αλλά είναι δυνατές οι μειώσεις. Η γεωργία θα πρέπει να μειώσει τις εκπομπές από λιπάσματα, κοπριά και ζώα και μπορεί να συμβάλει στην αποθήκευση CO<sub>2</sub> σε εδάφη και δάση. (Faber et al, 2012)

Επομένως μιλάμε για την δόμηση ενός τεχνικού και τεχνολογικού περιβάλλοντος καθαρών τεχνολογιών και ενέργειας χαμηλών ή μηδενικών εκπομπών άνθρακα. Για να γίνει η μετάβαση, η ΕΕ θα χρειαστεί να επενδύσει επιπλέον 270 δισ. Ευρώ (ή κατά μέσο όρο 1,5% του ΑΕΠ της σε ετήσια βάση) τις επόμενες τέσσερις δεκαετίες.

Το εργαστήριο Transport Processes and Reactions Laboratory του Institute of Process Engineering του ETH στην Ζυρίχη έχει συνθέσει ένα συγκεντρωτικό γραφικό που παρουσιάζει οικονομικά και περιβαλλοντικά κίνητρα μείωσης των εκπομπών του CO<sub>2</sub>:



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>

# Η ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΤΟΥ CO<sub>2</sub> ΠΡΟΣ ΜΕΘΑΝΙΟ

Η καταλυτική υδρογόνωση του CO<sub>2</sub> προς το μεθάνιο λαμβάνει αυξημένη προσοχή ως μέθοδος περιορισμού της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα μέσω της παραγωγής συνθετικού φυσικού αερίου. Η εύρεση του αποτελεσματικού καταλύτη είναι ο βασικός παράγοντας για να καταστεί αυτή η διαδικασία εφικτή και είναι αυτό ακριβώς το πεδίο μελέτης μας.

### 3.0 ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΜΕΛΕΤΗΣ ΜΑΣ

Η ανακάλυψη της κατάλυσης είναι σχεδόν 200 ετών και εκτιμάται ότι πατέρας αυτής είναι ο Σουηδός επιστήμονα Jöns Jakob Berzelius για την οποία το 1835 βασίστηκε σε πρότερη έρευνα των Faraday και Döbereiner. Ωστόσο, η κατάλυση δεν είναι ένα «μαγικό φαινόμενο», χρησιμοποιούνταν και χρησιμοποιείται ήδη πολλά χρόνια σε καθημερινές ανθρώπινες εργασίες, όπως για παράδειγμα στην παραγωγή αιθανόλης στη ζύμης.

Ένας καταλύτης μπορεί να περιγραφεί απλώς ως μια ουσία που αυξάνει τον ρυθμό αντίδρασης χωρίς να καταναλώνεται. Ένας ακριβέστερος ορισμός του καταλύτη και της κατάλυσης δίνεται από την IUPAC όπου αναφέρεται ως « μια ουσία που αυξάνει τον ρυθμό μιας αντίδρασης χωρίς τροποποίηση της συνολικής πρότυπης, ενέργειας Gibbs στην αντίδραση. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται κατάλυση ».( McNaught D. and Wilkinson,1997)

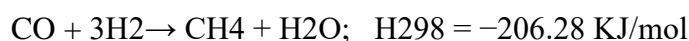
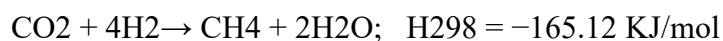
Στην περίπτωση που εξετάζονται εδώ, οι αντιδράσεις είναι αντιδράσεις αερίου φάσης και χρησιμοποιούνται στερεοί καταλύτες και προς τούτο ως όργανο της χημικής μας ανάλυσης είναι ο αέριος χρωματογράφος. Τέλος, πολλοί διαφορετικοί τύποι υλικών

μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες και γι' αυτό η συγκριτική αξιολόγηση αυτών είναι μια συνήθης τακτική.

---

### 3.0.1. Η ΑΠΑΡΧΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗΣ

Η αντίδραση μεθανοποίησης ανακαλύφθηκε πριν από έναν αιώνα περίπου, περί το 1902 από τους Paul Sabatier και Jean-Baptiste Senderens. Η αντίδραση μεθανοποίησης είναι η καταλυτική αντίδραση όπου το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με υδρογόνο για να σχηματίσει μεθάνιο και νερό. Η μεθανοποίηση περιλαμβάνει γενικά αυτή του διοξειδίου του άνθρακα και / ή τη μεθανοποίηση του μονοξειδίου του άνθρακα σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Παρά το γεγονός ότι η αντίδραση είναι πιο γνωστή πλέον των 100ετών, εξακολουθεί να είναι ένα δυναμικό πεδίο επιστημονικής έρευνας. (McArthur and Linda, 1980)

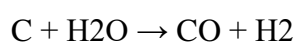
---

### 3.0.2 ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΩΣ ΤΕΧΝΙΚΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ

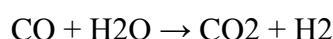
Για να κατανοήσουμε τη σημασία της μεθανοποίησης είναι απαραίτητο να εξετάσουμε τις εφαρμογές της. Η αντίδραση χρησιμοποιείται κυρίως ως μέθοδος καθαρισμού του αερίου. Είναι πολύ σημαντικό πολλές αντιδράσεις να καθαριστούν π.χ. Το πιο σημαντικό παράδειγμα αποτελεί η παραγωγή αμμωνίας, όπου ακόμη και μικρές ποσότητες καταλύτη αμμωνίας είναι δηλητηριώδης. Η αμμωνία συνήθως παράγεται από τη διαδικασία Haber-Bosch, όπου το άζωτο και το υδρογόνο αντιδρούν παρουσία καταλύτη για να σχηματίσουν αμμωνία. Η αμμωνία είναι μία από τις χημικές ουσίες στον κόσμο που παράγονται σε μεγαλύτερη ποσότητα. Μάλιστα, περί το 80% της αμμωνίας χρησιμοποιείται για τη λίπανση των γεωργικών καλλιεργειών. Άλλες

χρήσεις είναι τα εκρηκτικά, τα πλαστικά, οι ίνες, τα φαρμακευτικά προϊόντα και οι χρωστικές ουσίες. (Nielsen, 1995)

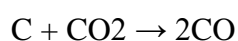
Η μεθανοποίηση έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον όχι μόνο ως τρόπο καθαρισμού, αλλά επίσης ως αντίδραση στην οποία σχηματίζεται μεθάνιο. Και αυτό το ερευνητικό περιβάλλον κερδίζει διαρκώς έδαφος. Χρησιμοποιώντας την αντίδραση είναι δυνατό να παραχθεί υποκατάστατο φυσικό αέριο (SNG) από νάφθα και άνθρακα ή εναλλακτικά βιομάζα. Η κεντρική ιδέα πίσω από αυτή τη διαχείριση της αντίδρασης είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας για πολλά χρόνια. Ο άνθρακας μπορεί να αεριοποιηθεί, με θέρμανση σε υδρατμούς:



Η αναλογία  $\text{H}_2 / \text{CO}$  μπορεί να αυξηθεί λόγω της αντίδρασης μετατόπισης του νερού-αερίου:



Σε υψηλές θερμοκρασίες ο άνθρακας μπορεί να αντιδράσει με  $\text{CO}_2$ , η συγκέντρωση του  $\text{CO}_2$  μειώνεται:



Αυτό σημαίνει ότι το αέριο σύνθεσης μπορεί να ληφθεί από τον άνθρακα και ένας καταλύτης μεθανοποίησης μπορεί στη συνέχεια να μετατρέψει αυτό το μείγμα αερίου σε μεθάνιο. (Satterfield, 1991)

Ένας σημαντικός παράγοντας όταν προσπαθούμε να βρούμε καλούς καταλύτες είναι να χρησιμοποιήσουμε την αρχή του Sabatier. Αυτή η αρχή δηλώνει ότι η διαδικασία σχηματισμού ενός σταθερού προϊόντος πρέπει να είναι σταθερή. Αυτό με τη σειρά του σημαίνει ότι οι **επιφανειακές ιδιότητες** είναι πολύ σημαντικές για την απόδοση του καταλύτη. (Mette Frey, 2008)

Η διάσπαση  $\text{CO}$  μπορεί να περιγραφεί με το ακόλουθο σχήμα αντίδρασης:

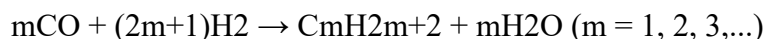
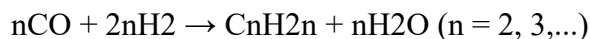


όπου \* δηλώνει τις ενεργές θέσεις στον καταλύτη.

---

### 3.0.3 Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ FISCHER-TROPSCH

Στη διαδικασία Fisher-Tropsch<sup>10</sup>, σχηματίζονται αλκένια, αλκάνια και οξυγονωμένα προϊόντα όπου οξυγονωμένα προϊόντα αντιπροσωπεύονται από αλκοόλες.



Ο πλέον δραστικός καταλύτης για τη διεργασία ευρέθη ότι είναι ρουθίνιο, αλλά αυτές οι ομάδες μεταλλικού λευκοχρύσου είναι σπάνιες και δαπανηρές και οι εμπορικές εφαρμογές δεν είναι δυνατές όπως θα δούμε και παρακάτω. Τα δύο μέταλλα που χρησιμοποιούνται συνήθως για βιομηχανικές εφαρμογές είναι ο σίδηρος και το κοβάλτιο. Ο σίδηρος έχει μάλλον περιορισμένη δραστηριότητα. Οι καταλύτες κοβαλτίου είναι πολύ δραστικοί και σταθεροί, αλλά ένα μειονέκτημα είναι ότι η τιμή είναι υψηλότερη από τον καταλύτη σιδήρου. (Mette Frey, 2008)

Οι εξελίξεις της διαδικασίας μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub> βασίζονται κυρίως στην έρευνα για τη μεθανοποίηση του CO. Βασικές μελέτες που αφορούσαν διεργασίες μεθανοποίησης CO<sub>2</sub> διεξήχθησαν στη δεκαετία του 1980. Αυτές οι μελέτες επικεντρώνονται στη χρήση αερίου οπτανθρακοποίησης ή αερίου υψικαμίνου για μεταγενέστερη της διαδικασίας. Ωστόσο, μόνο μερικές από αυτές τις έννοιες φθάνουν στην εμπορική κλίμακα. (Weatherbee and Bartholomew, 1982; Hiller and Reimert, 2006)

Παράλληλα, οι διαδικασίες μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub> απέκτησαν εκ νέου λαμπρό πεδίο έρευνας σε ερευνητικά ιδρύματα και στη βιομηχανία λόγω της αύξησης της ζήτησης για την αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας ως είδαμε και στα αρχικά κεφάλαια. Οι ερευνητικές προσεγγίσεις βελτιστοποίησης επικεντρώνονται κυρίως στην ενίσχυση του ελέγχου της θερμοκρασίας, της οικονομικής απόδοσης και της μεθανοποίησης.

Μια επισκόπηση των σημερινών έργων μεθανίου CO<sub>2</sub> σε πιλοτική και εμπορική κλίμακα δίνεται στον Πίνακα 5 που ακολουθεί. Τα έργα μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub> λαμβάνουν χώρα κυρίως στη Γερμανία. Αυτό οφείλεται στη μετατροπή του

---

<sup>10</sup> <http://www.fischer-tropsch.org>

γερμανικού ενεργειακού συστήματος σε ένα σύστημα 100% βασισμένο στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, το οποίο συνδέεται με την αυξανόμενη ζήτηση για χημική αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας και την αντιστάθμιση της διακύμανσης της παροχής αιολικής και ηλιακής ενέργειας. (Rönsch et al, 2016)

Current CO<sub>2</sub> methanation projects at pilot and commercial scale (without plants using coke oven gas).

Project name	Location	Capacity	Methanation	Status
Hashimoto CO <sub>2</sub> recycling plant (IMR)	Sendai (Japan)	n.s.	IMR	Pilot plant 1996 (not in operation)
PtG ALPHA plant Bad Hersfeld (ZSW, IWES)	Bad Hersfeld (Germany)	25 kW power input	Etogas/ZSW	Pilot plant 2012 <sup>a</sup>
PtG ALPHA plant Morbach (Jowi AG, ZSW, Etogas, Etogas)	Morbach (Germany)	25 kW power input	Etogas/ZSW	Pilot plant 2011 <sup>a</sup>
PtG ALPHA plant Stuttgart (ZSW, Etogas)	Stuttgart (Germany)	25 kW power input	Etogas/ZSW	Pilot plant 2009 <sup>a</sup>
PtG test plant Stuttgart (ZSW, IWES, Etogas)	Stuttgart (Germany)	250 kW power input	Etogas/ZSW	Pilot plant 2012
PtG test plant Rapperswil (Erdgas Obersee AG, Etogas, HSR)	Rapperswil (Switzerland)	25 kW power input	Etogas/ZSW	Pilot plant 2014 <sup>a</sup>
E-Gas/PtG BETA plant (ZSW, Audi, Etogas, EWE, IWES)	Werlte (Germany)	6300 kW power input	MAN	Commercial operation 2013

n.s.: not specified.

<sup>a</sup> Using the same portable methanation reactor (no simultaneous operation possible).

Πίνακας 4 Τρέχοντα έργα μεθανοποίησης CO<sub>2</sub> σε πιλοτική και εμπορική κλίμακα

Πηγή 11 Rönsch et al, 2016

### 3.1 ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Στην αρχή της εργασίας τους, οι Sabatier και Senderens ανακάλυψαν ότι το νικέλιο ήταν ικανό να καταλύει την αντίδραση μεταξύ μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου για να σχηματίσει μεθάνιο και νερό. Τώρα, περισσότερο από 100 χρόνια αργότερα, πολλά μέταλλα κυρίως στις ομάδες 8-10 έχουν βρεθεί ότι είναι δραστικά για αντίδραση μεθανοποίησης. Οι Fischer F, Tropsch H, Diltthey P. μελέτησαν αυτά τα μέταλλα ως μη υποστηριζόμενους μεταλλικούς καταλύτες υπό συνθήκες μεθανοποίησης και διαπίστωσαν ότι η δραστηριότητά τους ποικίλλει ως εξής:

Activity: Ru> Ir> Rh> Ni> Co> Os> Pt> Fe> Mo> Pd> Ag

Ωστόσο οι Fischer F, Tropsch H, Diltthey P. δεν ήταν σε θέση να εξετάσουν διαφορές όσον αφορά την επιφάνεια του μετάλλου. Επομένως, αρκετά χρόνια αργότερα ο Vannice (1976) δημοσίευσε μια άλλη σειρά για τη δραστηριότητα και εκλεκτικότητα των αντίστοιχων μετάλλων, την ακόλουθη:



Activity: **Ru** > Fe > **Ni** > Co > Rh > Pd > Pt > Ir

Selectivity: Pd > Pt > Ir > **Ni** > **Rh** > Co > Fe > **Ru**

(Rönsch ,2016)

Επί της πειραματικής μας μελέτης τα μέταλλα που χρησιμοποιούμε είναι : τα Ni, Rh και η σύνθεση διμεταλλικού καταλύτη Ru-Ni σε φορείς  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , και  $\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$ . Πριν περάσουμε στην πειραματική διαδικασία θα δούμε λίγες περισσότερες πληροφορίες επ' αυτών.

---

### 3.1.2 Επισκόπηση των μετάλλων Rh , Ni και του Διμεταλλικού καταλύτη Ru-Ni

**ΡΟΥΘΗΝΙΟ (RU).** Το ρουθήνιο είναι γνωστό ότι είναι το πιο δραστικό μέταλλο για μεθάνωση CO, CO<sub>2</sub> ή μιγμάτων καθώς είναι ένας από τους πιο δραστικούς καταλύτες μεθανοποίησης. Η καταλυτική δραστικότητα και η εκλεκτικότητα του σε CH<sub>4</sub> εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη διασπορά της μεταλλικής φάσης ,από τον τύπο του φορέα και από την προσθήκη προωθητών που περισσότερο ή λιγότερο χημικά αλληλεπιδρούν με το μέταλλο. Οι καταλύτες Ru υποστηρίχθηκαν από διάφορα υλικά οξειδίων, όπως τα  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , C, και  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ . (Panagiotopoulou et al, 2009 ; Powell, 1985)

**ΝΙΚΕΛΙΟ (NI).** Το νικέλιο είναι ο πλέον επιλεκτικός καταλύτης μεθανοποίησης. Εξαιτίας αυτού και επειδή το νικέλιο εξακολουθεί να έχει υψηλή δραστηριότητα και συγκριτικά χαμηλή τιμή, είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο ενεργό μέταλλο για εφαρμογές εμπορικής μεθανοποίησης.(Mills et.al, 1974)

**ΡΟΔΙΟ (RH)** Το υποστηριζόμενο Rh αποδείχθηκε ότι είναι ένας πολύ αποτελεσματικός καταλύτης για την υδρογόνωση του CO & CO<sub>2</sub>. Το Ρόδιο είναι ένας από τους πλέον μελετημένους προς μεθανοποίηση καταλύτες, ιδιαίτερα παρουσία αλουμίνας ως υποστηρίγματος. Τα στάδια που οδηγούν στο μεθάνιο θα μπορούσαν να

είναι: (i) χημική απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα, (ii) διάσπαση διοξειδίου του άνθρακα σε CO και O προσροφημένο στην επιφάνεια, (iii) αντίδραση των διαχωρισμένων ειδών με υδρογόνο. Η κατάσταση οξείδωσης του μετάλλου μπορεί επίσης να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη της αντίδρασης, δεδομένου ότι το CO<sub>2</sub> οξειδώνει τον καταλύτη. Επιπλέον, η παραγωγή μεθανίου εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την πίεση, την παρουσία και την απουσία προαγωγών. Προφανώς, όταν μεταβάλλεται η περιεκτικότητα του Rh τα μεγέθη των σωματιδίων των μετάλλων μεταβαλλονται. Ως προς αυτό το χαρακτηριστικό η δραστηριότητα μεγαλύτερων μεγεθών σωματιδίων του Rh βρέθηκε να είναι υψηλότερη από αυτή των μικρότερων. Επιπλέον, η προσθήκη των Ba και K επί του υποστρώματος Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> επιτρέπει σημαντικές διαφορές στην καταλυτική συμπεριφορά στην περιοχή θερμοκρασιών 300 έως 700 ° C. (Solimosy, 1981)

---

### 3.1.3 ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΤΩΝ ΦΟΡΕΩΝ AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AL-CE-ZR, CE-ZR

Το οξείδιο του δημητρίου ή αλλιώς σύρια, είναι ένα οξείδιο που απέκτησε πρόσφατα σημαντικό ρόλο για τα καταλυτικά συστήματα. Η σπουδαιότητά του οφείλεται κυρίως στην ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου. Το οξείδιο του ζirkονίου, ή ζirkόνια, θεωρείται επίσης ένας πολύ καλός φορέας, αν και έχει μικρή ολική επιφάνεια. Έχουν γίνει πολλοί συνδυασμοί φορέων αλούμινας, σύριας και ζirkόνιας υποστηριγμένων σε διάφορα μέταλλα, κυρίως για οξειδωτικές αντιδράσεις. Ο συνδυασμός δύο οξειδίων μπορεί να παράγει υλικά με δομικές ή ηλεκτρονικές ιδιότητες, οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα ή εκλεκτικότητα. (Ιωσηφίδης, 2012)

Φορείς οξειδίων μετάλλων CeO<sub>2</sub> και ZrO<sub>2</sub> χρησιμοποιήθηκαν εκτεταμένα λόγω της καλής τους οξειδοαναγωγής και της κινητικότητας του οξυγόνου

---

## ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ (ΣΥΡΙΑ) - $\text{CeO}_2$

Το  $\text{CeO}_2$  έχει πολλές ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Η σημαντικότερη από αυτές είναι η ευκολία να μεταβαίνει από την  $\text{Ce}^{4+}$  στην  $\text{Ce}^{3+}$  οξειδωτική κατάσταση και αντιστρόφως, με αποτέλεσμα να έχει την ικανότητα να ελευθερώνει και να αποθηκεύει οξυγόνο υπό αναγωγικές και οξειδωτικές συνθήκες αντίστοιχα.

Η σύρια είναι ένας καλός καταλυτικός φορέας διότι επιβοηθά στη βελτίωση της διασποράς των ευγενών μετάλλων στο υποστηρικτικό υλικό και στην αύξηση της θερμικής σταθερότητας του αδρανούς υποστηρικτικού υλικού.

Η σύρια λειτουργεί ως προωθητής των καταλυτικών αντιδράσεων μετατόπισης αερίου-ύδατος (Water Gas Shift: WGS) και αναμόρφωσης ατμού (steam reforming) και ως προωθητής σε καταλυτική οξείδωση και απομάκρυνση ιχνών CO από μείγματα με  $\text{H}_2$  μέσω της οξείδωσης. (Ιωσηφίδης, 2012)

---

## ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΖΗΡΚΟΝΙΟΥ - $\text{ZrO}_2$

Το  $\text{ZrO}_2$  υιοθετεί μια μονοκλινή κρυσταλλική δομή σε θερμοκρασία δωματίου και μεταβαίνει στην τετραγωνική και κυβική σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η αύξηση του όγκου που προκαλείται από το μετασχηματισμό από κυβική δομή σε τετραγωνική και στη συνέχεια σε μονοκλινή προκαλεί μεγάλες πιέσεις, και αυτές οι τάσεις προκαλούν τη  $\text{ZrO}_2$  να σπάσει κατά την ψύξη από τις υψηλές θερμοκρασίες. Όταν η ζιρκόνια είναι αναμεμειγμένη με μερικά άλλα οξείδια, η τετραγωνική ή / και κυβικές φάσεις σταθεροποιούνται.

Βασικές Ιδιότητες οξειδίου του ζιρκονίου είναι η υψηλή πυκνότητα, η αντοχή σε τετηγμένα μέταλλα, η υψηλή αντοχή του, η χημική του αδράνεια και η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα η οποία εκτιμάται περί το 20% μικρότερη από εκείνη της αλουμίνας. (Ιωσηφίδης, 2012)

Ξεχωριστό ενδιαφέρον έχει τα οξείδιο του αργιλίου ή αλούμινα η χρήση της οποίας εντοπίζεται σε ένα ευρύτατο φάσμα εφαρμογών. Η Αλούμινα είναι ένα σχετικά φτηνό υλικό με καθαρότητα 94%. Το οξείδιο του αργιλίου κατέχει ισχυρό ιοντικό δεσμό που είναι υπεύθυνο για τα επιθυμητά χαρακτηριστικά υλικού. Μπορεί να υπάρχει σε διάφορες κρυσταλλικές φάσεις, οι οποίες όλες επανέρχονται στη πιο σταθερή εξαγωνική φάση άλφα σε αυξημένες θερμοκρασίες Αυτή είναι η φάση που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τις δομικές εφαρμογές. (Ιωσηφίδης, 2012)

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες της αλούμινας όπως συγκεντρώνονται από τον Ιωσηφίδη Α. (2012) είναι οι ακόλουθες:

- Σκληρό, ανθεκτικό στη φθορά
- Εξαιρετικές διηλεκτρικές ιδιότητες από DC σε GHz συχνότητες
- Ισχυρή αντίσταση σε επίθεση ισχυρών οξέων και αλκαλίων σε αυξημένες θερμοκρασίες
- Καλή θερμική αγωγιμότητα
- Εξαιρετικό μέγεθος και ικανότητα σχήματος(Excellent size and shape capability)
- Μεγάλη δύναμη και ακαμψία

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

#### 4.1 Η ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΦΟΡΕΩΝ ΚΑΙ Η ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Σε πρώτη φάση θα καταγράψουμε τα χαρακτηριστικά που φέρουν οι καταλύτες και φορείς που χρησιμοποιήσαμε στην πειραματική μας μελέτη. Οι καταλύτες αυτοί είναι οι : 10%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10%Ni/ CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>, 10%Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>, 1%Ru-10%Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1%Ru-10%Ni / CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>, 1%Ru-10%Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>, 1%Rh/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1%Rh/ CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>, 1%Rh/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>.

Για την μελέτη των τριών τελευταίων, δηλαδή , 1%Rh/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1%Rh/ CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>, 1%Rh/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub> οι πειραματικές μετρήσεις έγιναν σε συνεργασία με τις Μποτζολάκη Γεωργία, Χημικό υποψήφια διδάκτωρ και Ιωάννα Μπέτση-Αργυροπούλου Msc Μηχανικό Περιβάλλοντος.

---

##### 4.1.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Η έρευνα για την σύνθεση νέων καταλυτών και βελτίωση αυτών που ήδη υπάρχουν είναι κομβικής σημασίας για την χημική βιομηχανία. Τα στοιχεία που καθορίζουν την αποδοτικότητα και την καταλληλότητα ή μη ενός καταλύτη είναι τόσο η χημική του σύσταση όσο και τα φυσικά του χαρακτηριστικά όπως το εμβαδόν της επιφάνειας, το μέγεθος των κόκκων, το μέγεθος των πόρων και η κατανομή αυτών. Τα παραπάνω καθώς και η κρυσταλλική δομή είναι που επηρεάζουν την ενεργότητα και εκλεκτικότητα για μια αντίδραση. (Βερύκιος, 2004)

---

## ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΜΙΚΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ AL-CE-ZR, CE-ZR ΚΑΙ AL

Τα μικτά οξείδια παρασκευάζονται με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης. Αρχικά, χρησιμοποιούνται υδατικά διαλύματα πρόδρομων ενώσεων, οι οποίες για κάθε οξείδιο είναι οι εξής:

Αλούμινα (Οξείδιου του αργιλίου)  $\rightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Σύρια (Οξείδιο του δημητρίου)  $\rightarrow \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Ζιρκόνια (Οξείδιο του ζιρκονίου)  $\rightarrow \text{Zr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Για την παρασκευή του μικτού οξειδίου Al-Ce-Zr υπολογίζονται οι απαιτούμενες ποσότητες του κάθε οξειδίου για περιεκτικότητα 80wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 10wt%  $\text{CeO}_2$  - 10wt%  $\text{ZrO}_2$ .

Για την παρασκευή του μικτού οξειδίου Ce-Zr υπολογίζονται οι απαιτούμενες ποσότητες του κάθε οξειδίου για περιεκτικότητα 50wt %  $\text{CeO}_2$  - 50wt%  $\text{ZrO}_2$ .

Στη συνέχεια ακολουθεί ανάμιξη των διαλυμάτων των πρόδρομων ενώσεων σε καθένα από τα μικτά οξείδια και προσθήκη αμμωνίας  $\text{NH}_3$  (~25%), υπό ανάδευση. Η προσθήκη της αμμωνίας  $\text{NH}_3$  (~25%) πραγματοποιείται με γρήγορο ρυθμό, ώστε το pH να φτάσει γρήγορα σε τιμές 9-10. Κατόπιν, παρακολουθείται το pH και διατηρείται στο 10 για 3 ώρες, προσθέτοντας  $\text{NH}_3$ , εάν είναι απαραίτητο. Έπειτα, ακολουθεί φιλτράρισμα του πηκτώματος υπό κενό με χρήση φίλτρων διήθησης και ξήρανση αυτού στους 110°C για 12 ώρες και μετά πύρωση του δείγματος. Για τον φορέα CZ η πύρωση πραγματοποιήθηκε στους 800°C για μία ώρα. Για τον φορέα ACZ που η πύρωση πραγματοποιήθηκε στους 600°C, ενώ για τον ACZ που χρησιμοποιήθηκε στους καταλύτες Ροδίου στους 800°C για μία ώρα.

Για την δε αλούμινα χρησιμοποιήθηκαν pellets της εταιρίας Engelhard και μέσω BET η επιφάνεια τους υπολογίστηκε στα 177,715m<sup>2</sup>/gr

## ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΜΠΟΤΙΣΜΟΥ

---

Η μέθοδος του υγρού εμποτισμού που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των 1%Rh και 1%Ru αποτελεί την απλούστερη και ευκολότερη μέθοδο σύνθεσης καταλυτών. Με τη μέθοδο υγρού εμποτισμού:

- Το μέγεθος και το σχήμα του καταλύτη ορίζονται από αυτό του φορέα
- Προτιμάται στη σύνθεση καταλυτών ευγενών μετάλλων, όπου είναι επιθυμητή μεγάλη διασπορά του μετάλλου.

---

## ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ RH, RU ΚΑΙ NI

Αρχικά, τα Rh και Ru βρίσκονται σε μορφή διαλύματος 10%w/v σε 20-25%wt HNO<sub>3</sub>. Και RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O αντίστοιχα. Από το αρχικό διάλυμα παρασκευάζεται νέα διαλύματα με συγκέντρωση 2mg Rh/ml και 2mg Ru/ml αντίστοιχα.. Από αυτά υπολογίζονται οι απαιτούμενες ποσότητες Rh και Ru για τους καταλύτες για φόρτιση 1%. Οι φορείς που χρησιμοποιούνται προστίθενται στη συνέχεια αργά ώστε να επιτευχθεί ο υγρός εμποτισμός, και αναδεύονται υπό σταθερή θερμοκρασία περίπου στους 80ο C μέχρις ότου εξατμιστεί το δισαπεσταγμένο νερό. Έπειτα, το ίζημα απομακρύνεται από τη συσκευή ανάδευσης όταν έχει ακόμα ημίρρευστη μορφή, και ξηραίνεται σε ξηραντήρα με θερμοκρασία 110ο C για 12 ώρες..

Τέλος για το μεν Rh γίνεται αναγωγή υπό συνεχή ροή 50% H<sub>2</sub> σε He στους 400°C για 2 ώρες και έπειτα αναγωγή υπό συνεχή ροή 50% H<sub>2</sub> & 50% He στους 800°C για 1 ώρα και για το Ru αναγωγή στους 450°C υπό συνεχή ροή σε 100%H<sub>2</sub> για 2 ώρες.

Για το δε 10% Ni χρειάστηκε διάλυμα Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Από το αρχικό διάλυμα παρασκευάζεται νέο διάλυμα με συγκέντρωση 2mg Ni/ml. Από αυτά υπολογίζονται οι απαιτούμενες ποσότητες Ni για τους καταλύτες για φόρτιση 10%. Ακολουθείται η διαδικασία ομοίως με πριν και τέλος γίνεται πύρωση των μιγμάτων στους 500°C για μια ώρα υπό αέρα.

---

## ΜΕΘΟΔΟΣ BET (BRUNAUER-EMMETT-TELLER)

Για τους καταλύτες μελέτης μας πλην του Ροδίου δε πραγματοποιήθηκε η μέθοδος BET. Αυτό αποτελεί ένα κομβικό ανάχωμα για τον χαρακτηρισμό και την ακριβή εκτίμηση της καταλυτικής αποδοτικότητας των διεργασιών που μελετήσαμε. Όσον αφορά το Ρόδιο μελέτη με τη μέθοδο BET για τον χαρακτηρισμό της ολικής ειδικής επιφάνειας και του πορώδους έγινε από την Ιωάννα Μπέτση- Αργυροπούλου Msc Μηχανικό Περιβάλλοντος. Επομένως δεν μπορούμε να έχουμε συνολικά στοιχεία για τους καταλύτες μελέτης μας παρά μόνο τέτοια για το Ρόδιο για το οποίο μπορούμε να βγάλουμε ασφαλέστερα συμπεράσματα σε συσχέτιση και με τη χρωματογραφική μελέτη που θα ακολουθήσει.

Παραθέτω τις ερευνητικές μετρήσεις της συναδέρφου:

Κωδική ονομασία καταλύτη	Καταλύτης	Ειδική επιφάνεια BET $S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Συνολικός Όγκος Πόρων (cm <sup>3</sup> /g)	Μέσο μέγεθος διαμέτρου των πόρων (nm)
Rh/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1wt% Rh/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160.07	0.57	14.24
Rh/ACZ	1wt% Rh/(80wt%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10wt%CeO <sub>2</sub> -10wt%ZrO <sub>2</sub> )	135.96	0.28	8.23
Rh/CZ	1wt% Rh/50wt%CeO <sub>2</sub> -50wt%ZrO <sub>2</sub>	16.88	0.052	12.28

(Μπέτση, 2017)

---

### 4.1.2 ΕΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ



Η ταχύτητα η ευαισθησία στον προσδιορισμός ιχνοποσοτήτων, η ανάλυση μικρών ποσοτήτων δείγματος και η δυνατότητα αυτοματοποιήσεως μερικών ή όλων των σταδίων είναι εκ των σημαντικότερων λόγων που κάνουν την αέρια χρωματογραφία ένα βασικό εργαλείο στα χέρια του ερευνητή. Εν προκειμένω χρησιμοποιήθηκε ο αέριος χρωματογράφος GC 2014 SHIMADZU με την χρωματογραφική στήλη από ανοξείδωτο ατσάλι Havsep-D διαμέτρου 2mm. Η θερμοκρασία της στήλης είναι στους 30 ° C και ανεβαίνει περιοδικά στους 130 ° C για να καθαρίσει από H<sub>2</sub>O που δημιουργούνται κατά την αντίδραση.

**ΜΟΝΑΔΑ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ :** Η μονάδα τροφοδοσίας αποτελείται από τις φιάλες υψηλής πίεσης (~200 bar) και καθορισμένης σύστασης των επιθυμητών αερίων ( CO<sub>2</sub>, He, H<sub>2</sub>). Περιλαμβάνει εκτονωτές πίεσης και μανόμετρα για τον έλεγχο και επίβλεψη των αερίων τροφοδοσίας, τέσσερις βαλβίδες, καθώς και μετρητές ροής μάζας για τη ρύθμιση της παροχής του κάθε αερίου. Καθεμία από τις βαλβίδες και τα ροόμετρα μάζας συνδέονται και με μία φιάλη αερίου. Το εισερχόμενο μίγμα παράγεται σε κατάλληλο θάλαμο που αποτελεί και το θάλαμο τροφοδοσίας του αντιδραστήρα και βρίσκεται μετά τις εξόδους των ροόμετρων μάζας. Η αναλογία του εισερχόμενου μίγματος είναι 5%CO<sub>2</sub> , 20%H<sub>2</sub> και το υπόλοιπο Ar.

**ΜΟΝΑΔΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ:** Αποτελεί την κεντρική μονάδα του συνολικού συστήματος. Καταλύτης 50mg τοποθετείται υπό στερεή μορφή στο εσωτερικό του αντιδραστήρα , ο οποίος είναι τύπου αυλωτού στερεάς κλίνης, συνεχούς ροής, κατασκευασμένος από χαλαζία εσωτερικής διαμέτρου 3 mm και συγκρατείται μεταξύ δύο φραγμάτων υαλοβάμβακα. Ο αντιδραστήρας βρίσκεται τοποθετημένος σε κατάλληλα κατασκευασμένο φούρνο με μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας (T<1000° C). Για τον έλεγχο της θερμοκρασίας λειτουργίας του φούρνου, αλλά και της θερμοκρασίας των καταλυτών που συμμετέχουν στις αντιδράσεις, τοποθετείται θερμοστοιχείο τύπου K, στο κέντρο της καταλυτικής επιφάνειας, κοντά στην επιφάνεια του καταλύτη. Βασική μονάδα της πειραματικής διάταξης αποτελεί και η βαλβίδα 2 θέσεων η οποία είναι συνδεδεμένη με το θάλαμο τροφοδοσίας πριν τον αντιδραστήρα. Μέσω της βαλβίδας επιλέγεται εάν το αέριο μίγμα του βιοαερίου θα σταλεί στον αντιδραστήρα και έπειτα στον αέριο χρωματογράφο για την ανάλυση των προϊόντων

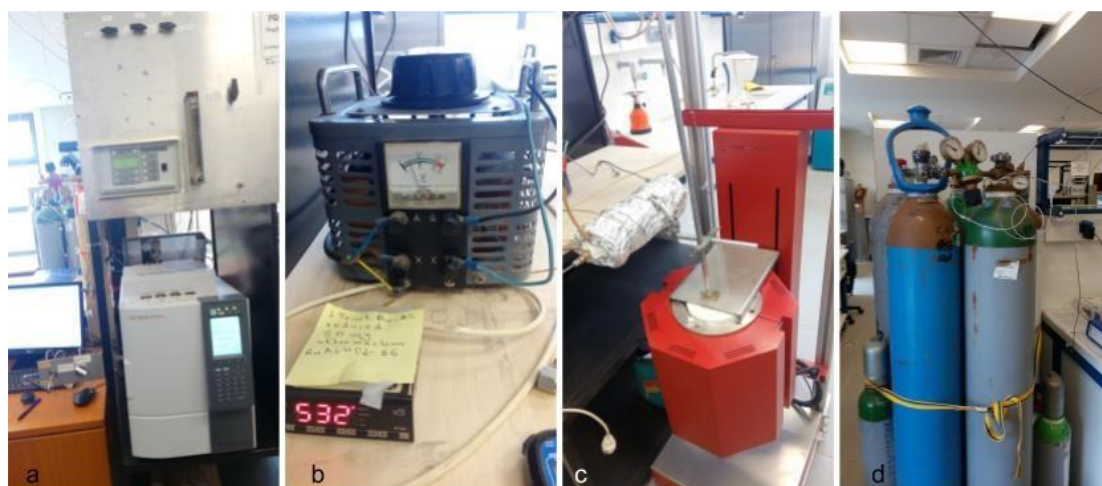
της αντίδρασης, είτε θα σταλεί το μείγμα εισόδου πριν την τροφοδότησή του στον αντιδραστήρα για τη ανάλυση της σύστασης των αντιδρώντων του αέριου μίγματος.

**ΜΟΝΑΔΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ:** Τα αποτελέσματα του χρωματογράφου που παρουσιάσαμε παραπάνω καταγράφονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος είναι εξοπλισμένος με κατάλληλο λογισμικό και συνδέεται με τον αέριο χρωματογράφο.

Η διάταξη των οργάνων φαίνεται στην φωτογραφία που ακολουθεί και έχει ως εξής:

A. αέριος χρωματογράφος.

B. Φούρνος , C. Αντιδραστήρας & D. Φιάλες τροφοδοσίας



#### 4.1.3 ΜΕΛΕΤΗ

Οι πειραματικές μας συνθήκες αφορούν λόγο αερίων τροφοδοσίας  $H_2/CO_2$  4/1 σε πίεση 1atm και για θερμοκρασιακό εύρος από 200 έως 600 °C. Ο λόγος τροφοδοσίας παίζει σπουδαίο ρόλο καθότι επιδρά τόσο την μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα όσο και την εκλεκτικότητα του μεθανίου.

Ακολούθως , στον Πίνακα 6 παρουσιάζουμε τους τύπους που χρησιμοποιήσαμε στο πρόγραμμα Origin Lab Pro 9.1 για τον υπολογισμό της μετατροπής  $CO$  και  $CO_2$ , εκλεκτικότητα και απόδοση  $CH_4$  και την απόδοση του άνθρακα.

Entry	Definition
CO conversion	$X_{CO}(\%) = \frac{F_{CO,in} - F_{CO,out}}{F_{CO,in}} \times 100$
CO <sub>2</sub> conversion	$X_{CO_2}(\%) = \frac{F_{CO_2,in} - F_{CO_2,out}}{F_{CO_2,in}} \times 100$
CH <sub>4</sub> selectivity (CO methanation system)	$S_{CH_4}^{CO}(\%) = \frac{F_{CH_4,out}}{F_{CH_4,out} + F_{CO_2,out} + F_{C,out}} \times 100$
CH <sub>4</sub> selectivity (CO <sub>2</sub> methanation system)	$S_{CH_4}^{CO_2}(\%) = \frac{F_{CH_4,out}}{F_{CH_4,out} + F_{CO_2,out} + F_{C,out}} \times 100$
CH <sub>4</sub> yield	$Y_{CH_4}(\%) = \frac{F_{CH_4,out}}{\sum_i N_i F_{i,in}} \times 100$
Carbon yield	$Y_C(\%) = \frac{F_{C,out}}{\sum_i N_i F_{i,in}} \times 100$

<sup>a</sup> Herein, *i* indicate all species that contain carbon (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) at inlet. *N<sub>i</sub>* is the number of carbon atom of species *i*.

Πηγή 12 Jiajian, et al,2012

Πίνακας 5 Ορισμός της μετατροπής CO και CO<sub>2</sub>, εκλεκτικότητα και απόδοση CH<sub>4</sub> και απόδοση άνθρακα

Η σειρά των πειραμάτων που έγινε έχει ως εξής: Αρχικά ελέγχθηκε η σταθερότητα για 5 ώρες σε θερμοκρασία 380°C . Η θερμοκρασία αυτή εκτιμήθηκε ως μια καλή θερμοκρασία αναφοράς καθώς βρίσκεται κοντά στο θερμοκρασιακό εύρος (με απόκλιση όχι περισσότερο από 40 °C) από τις θερμοκρασίες που παρατηρήθηκε να αποδίδουν το μέγιστο οι καταλύτες.

Έπειτα μελετήθηκαν οι μετατροπές και η απόδοση των αντιδρώντων και προϊόντων αντίστοιχα, με την άνοδο της θερμοκρασίας από τους 200 στους 600 °C (light off) και αυτό για δύο συστάσεις τροφοδοσίας 50cc/min & 100cc/min που ήθιστε να χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία.

Στη συνέχεια, έγινε επανάληψη του πειράματος σταθερότητας αφού οξειδώσαμε τον καταλύτη μας για 20min με O<sub>2</sub>. Ο κύκλος των πειραμάτων έκλεισε με ωριαία αναγωγή του καταλύτη (με καθαρό H<sub>2</sub> ) και επανάληψη των πειραμάτων της σταθερότητας. Ακολουθούν τα αναλυτικά αποτελέσματα των πειραμάτων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ανά καταλύτη και στο σύνολο των φορέων που χρησιμοποιήθηκαν ώστε να έχουμε την δυνατότητα σύγκρισης αυτών.

## 4.2 ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ

---

## 4.2 Α. ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΝΙ

---

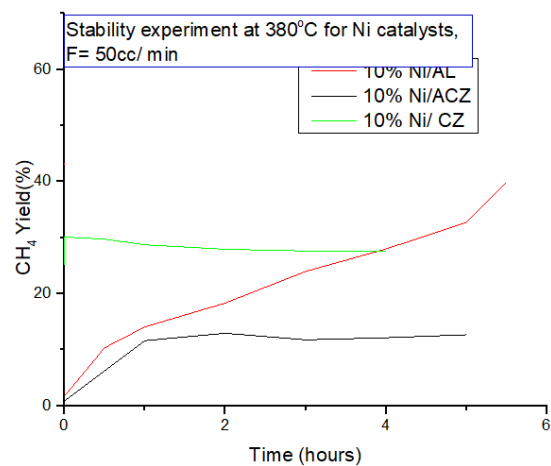
### ΝΙΚΕΛΙΟ ΠΟΥ ΥΠΟΣΤΗΡΙΖΕΤΑΙ ΑΠΟ ΑΛΟΥΜΙΝΑ

Σε τούτο το σημείο να σημειώσουμε ότι ο καταλύτης Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι ένας ευρέως μελετώμενος καταλύτης. Εν γένει παρουσιάζει υψηλή καταλυτική δραστηριότητα, αν και πάσχει από σοβαρή εναπόθεση άνθρακα ή κακή σταθερότητα λόγω της υψηλής θερμοκρασίας αντίδρασης που χρησιμοποιείται. Ο καταλύτης με 20% κατά βάρος Νί παρουσιάζει μεγαλύτερη δραστηριότητα και σταθερότητα μεταξύ 200 ° C και 350 ° C. Ο συνδυασμός των υψηλά διασπαρμένων σωματιδίων Ni με ισχυρό βασικό στήριγμα θεωρείται ότι είναι υπεύθυνος για την υψηλή απόδοση του καταλύτη. (Frontera, 2017)

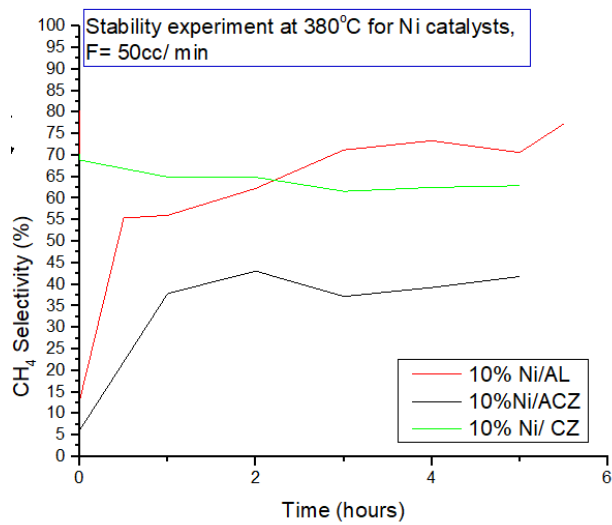
Στη δική μας περίπτωση μελέτης 10% Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> το μέγιστο αυτό μετατοπίζεται στους 380-420° C.

Θα πρέπει να σημειώσουμε ότι μελετητές έχουν παρατηρήσει ότι οι αλλαγές είναι αξιοσημείωτες στην αρχή της διαδικασίας πυροσυσσωμάτωσης και σταδιακά καθίστανται πολύ λιγότερο προφανείς. Φαίνεται ότι η συνολική απώλεια της περιοχής εναπόθεσης επηρεάζεται περισσότερο από τη θερμοκρασία, ενώ τόσο η θερμοκρασία όσο και η ατμόσφαιρα είναι σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη συρρίκνωση της περιοχής του νικελίου. (Xiaobo, 2014)

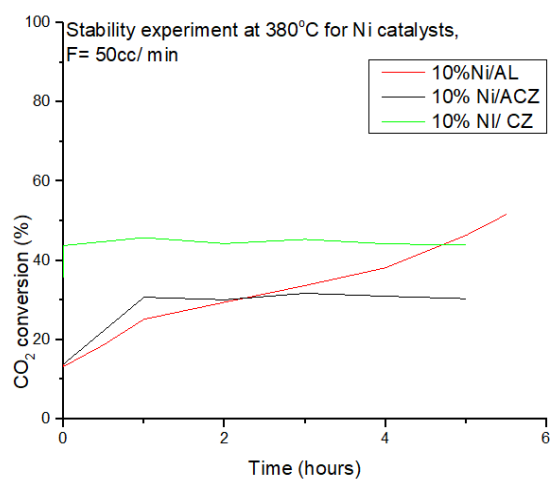
Στην περίπτωση μας έχουμε καταλύτη 10%Ni. Το πείραμα σταθερότητας διήρκτησε ανά περίπτωση φορέα και περισσότερο των 5 ωρών καθότι ο καταλύτης χρειαζόταν περισσότερο χρόνο για να σταθεροποιηθεί. Όπως βλέπουμε στα διπλανά διαγράμματα η αλούμινα επηρεάζει τον βαθμό με τον οποίο ο καταλύτης σταθεροποιείται. Η εικόνα που περιγράφηκε παραπάνω επιβεβαιώνεται και από τα δικά μας πειράματα. Η απόδοση σε CH<sub>4</sub> φτάνει περί το 30% για τον καταλύτη με φορέα CZ και είναι σημαντικά μεγαλύτερος για αυτόν με φορέα την αλούμινα.



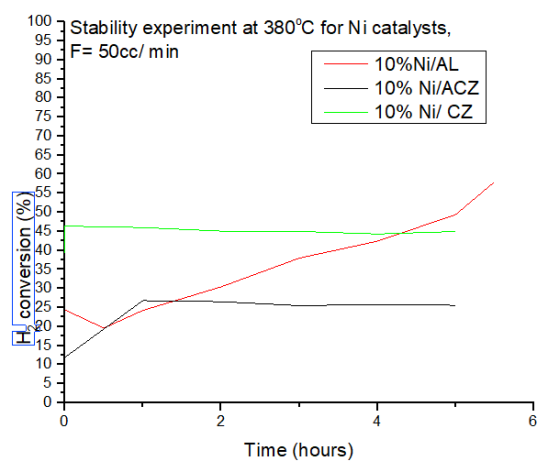
Γράφημα 7 CH<sub>4</sub> yield Nicatalyst : Stability at 380oC for F=50cc/min



Γράφημα 8 CH<sub>4</sub> Selectivity for Ni catalyst: Stability at 380oC for F=50cc/min



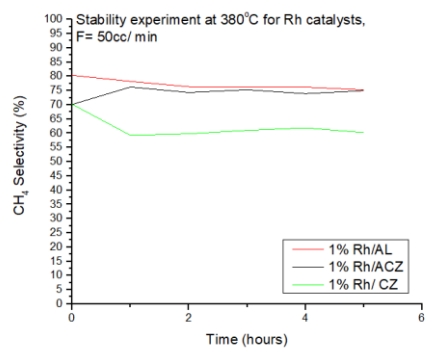
Γράφημα 9 CO<sub>2</sub> conversion: for Nicatalist Stability at 380oC for F=50cc/min



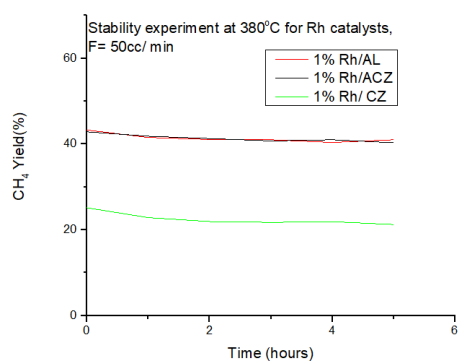
Γράφημα 10 H<sub>2</sub> conversion Ni catalyst : Stability at 380oC for F=50cc/min

#### 4.2.B. ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ RH

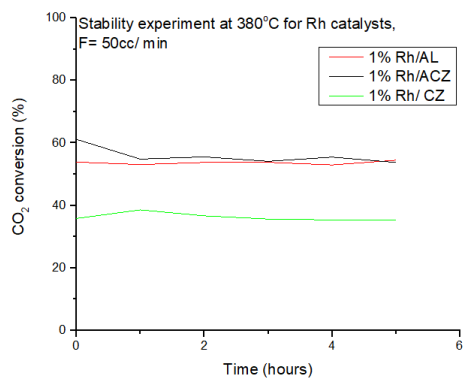
Αντίθετα με προηγούμενα, στους καταλύτες Ροδίου οι φορείς ACZ & Αλούμινα φαίνεται να επιδρούν με όμοιο τρόπο στην αντίδραση και παράγουν ανάλογες αποδόσεις προς μεθάνιο.



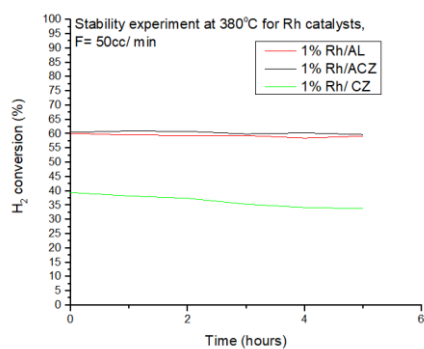
Γράφημα 11 CH<sub>4</sub> Selectivity for Rh catalyst: Stability at 380oC for F=50cc/min



Γράφημα 12 CH<sub>4</sub> yield for Rh catalyst: Stability at 380oC for F=50cc/min



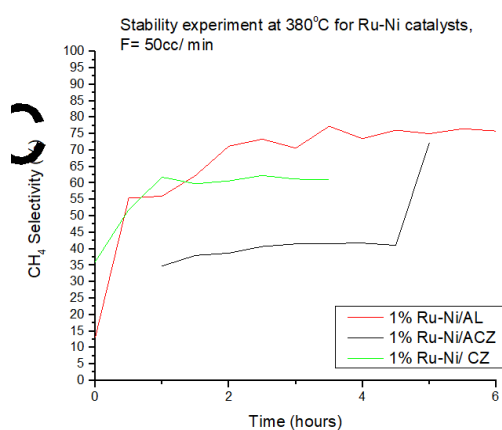
Γράφημα 13 CO<sub>2</sub> conversion for Rh catalyst: Stability at 380oC for F=50cc/min



Γράφημα 14  $H_2$  conversion for Rh catalyst: Stability at 380°C for F=50cc/min

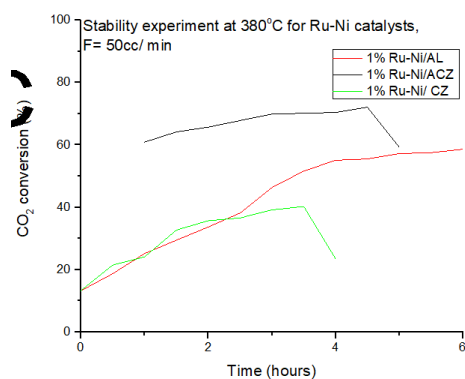
#### 4.2.C. ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΟΙ RU-NI

Και πάλι σε τούτη τη περίπτωση σταθερότητας, ο καταλύτης δε φαίνεται να σταθεροποιείται, όχι τουλάχιστον επί των 6 πρώτων ωρών που έλαβε χώρα το πείραμα. Μάλιστα φαίνεται ότι ο καταλύτης, ειδικά αυτός που φέρει αλούμινα αργεί αρκετά να ενεργοποιηθεί. Για το λόγο τούτο καλύτερα συμπεράσματα θα βγάλουμε από τα πειράματα που ακολουθούν στις επόμενες ενότητες

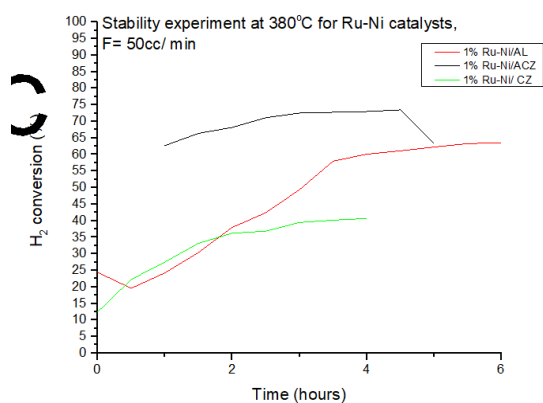


Γράφημα 15 14  $CH_4$  selectivity for Ru-Ni catalyst: Stability at 380°C for F=50cc/min

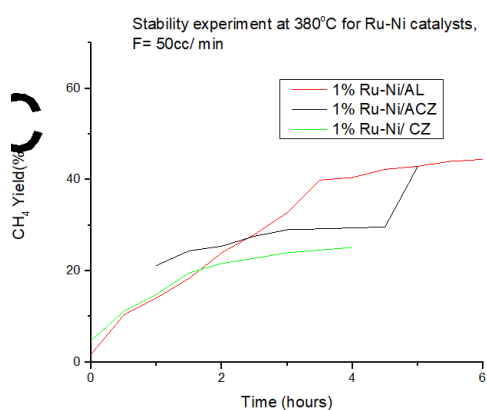




Γράφημα 16 14 CO<sub>2</sub> conversion for Ru-Ni catalyst: Stability at 380oC for F=50cc/min



Γράφημα 17 14 H<sub>2</sub> conversion for Ru-Ni catalyst: Stability at 380oC for F=50cc/min



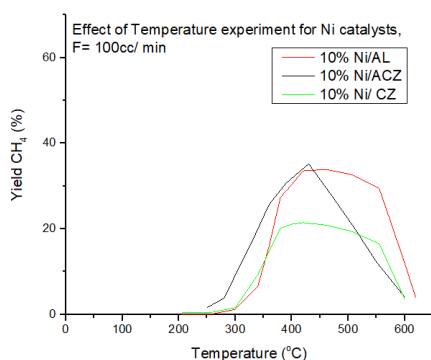
Γράφημα 18 14 CH<sub>4</sub> yield for Ru-Ni catalyst: Stability at 380oC for F=50cc/min

#### 4.3 LIGHT OFF ME POH F=100CC/MIN

---

### 4.3 Α.Ι. ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΝΙ

Το light off του καταλύτη Νι αρχικά έδωσε πολύ μικρές αποδόσεις προς την παραγωγή CH<sub>4</sub> (διάγραμμα 20) σε σχέση με τις αναμενόμενες τιμές της βιβλιογραφίας (Jiajian, et al,2012 ;Xiaobo, 2014) για το λόγο αυτό επαναλάβαμε το πείραμα αφότου οξειδώσαμε τον καταλύτη για 20 Min .

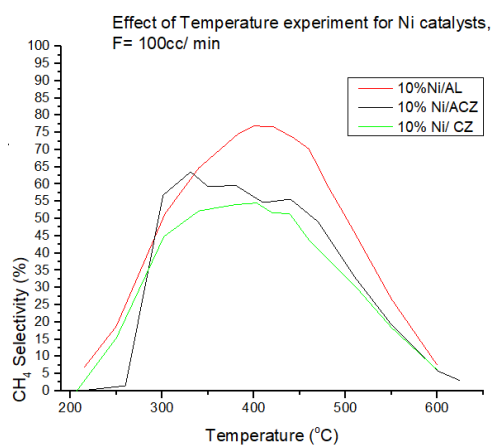


Γράφημα 19 CH<sub>4</sub> yield για καταλύτες Νι , F=100cc/min

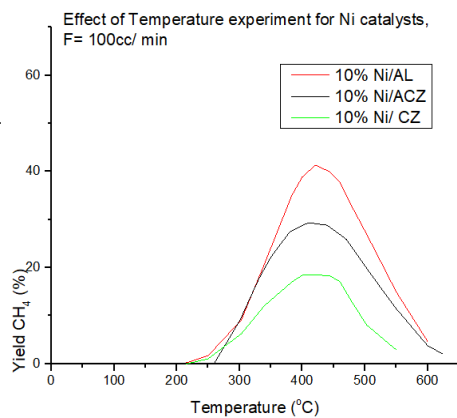
---

#### 4.3.Α.ΙΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΝΙ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

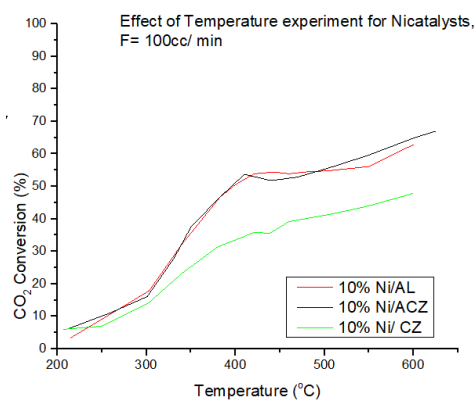
Η επανάληψη του πειράματος μετά από οξείδωση έδωσε αξιοσημείωτες αποδόσεις σε παραγωγή σε CH<sub>4</sub> , σε σχέση με πριν , με τον αποδοτικότερο καταλύτη να είναι αυτός του Ni /Al με εκλεκτικότητα σε CH<sub>4</sub> να φτάνει περί το 80% και απόδοση περί το 40% . Και εγώ η αλούμινα είτε ως συσσωμάτωμα ACZ είτε μόνη της φαίνεται να επιδρά θετικότερα στην καταλυτική διαδικασία από αυτή των CZ .



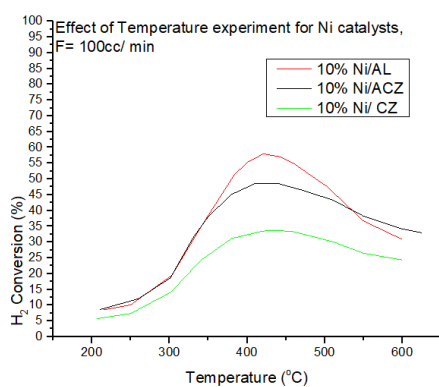
Γράφημα 20 CH<sub>4</sub> selectivity για καταλύτες Ni , light off F=100cc/min



Γράφημα 21 CH<sub>4</sub> yield για καταλύτες Ni , light off F=100cc/min



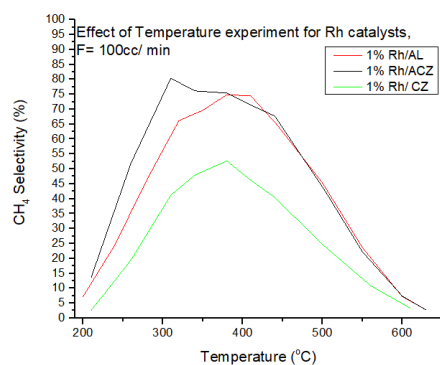
Γράφημα 22 CO<sub>2</sub> conversion για καταλύτες Ni , light off F=100cc/min



Γράφημα 23 H<sub>2</sub> conversion για καταλύτες Ni , light off F=100cc/min

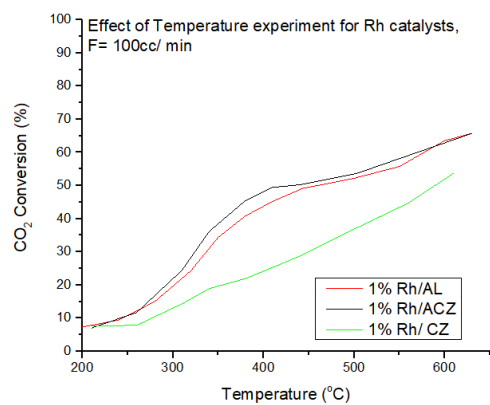
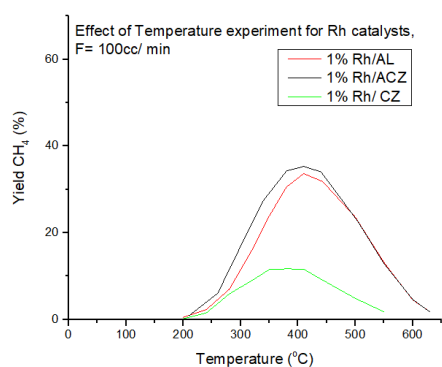
#### 4.3.B. ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ RH

Τα πειραματικά αποτελέσματα σε αυτή τη περίπτωση φαίνονται παρόμοια με αυτά του οοξειδωμένου καταλύτη 10%Ni για όλους τους φορείς που χρησιμοποιήθηκαν. Επομένως και λόγω κόστος του κάθε καταλύτη είναι προτιμότερος αυτός του Ni υπό τις παρούσες συνθήκες.



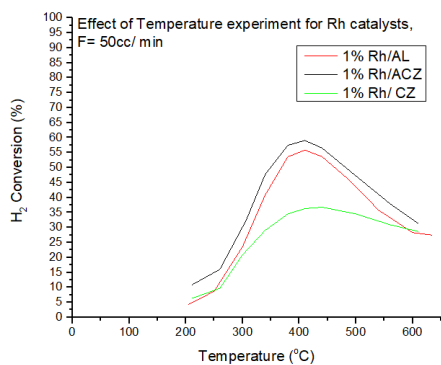
Γράφημα 24 CH<sub>4</sub> selectivity για καταλύτες Rh , light off F=100cc/min

Γράφημα 25 CH<sub>4</sub> yield για καταλύτες Rh , light off F=100cc/min



Γράφημα 26 CO<sub>2</sub> conversion

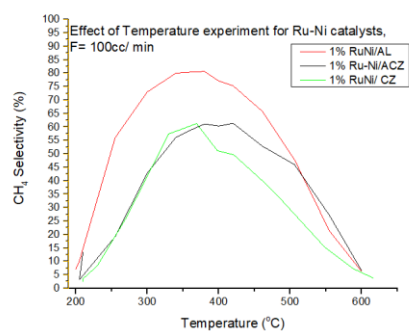
για καταλύτες Rh , light off F=100cc/min



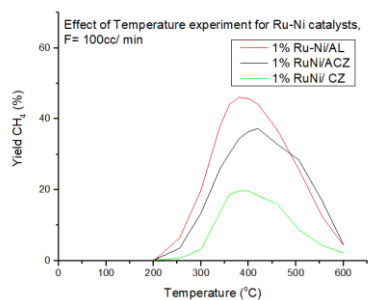
Γράφημα 27 H<sub>2</sub> conversion για καταλύτες Rh , light off F=100cc/min

#### 4.3.C. ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΟΙ RU-NI

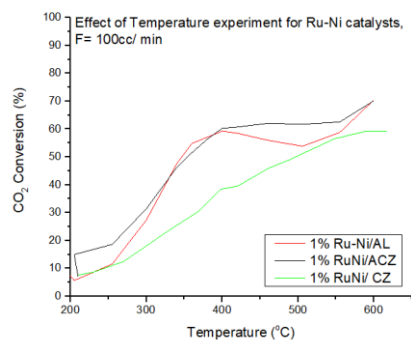
Αξιοσημείωτο σε αυτή την σειρά πειραμάτων, είναι ότι η μετατροπή του H<sub>2</sub> υπό αλούμινα και ACZ φτάνει σε παρόμοια μεγέθη. Από την άλλη η εκλεκτικότητα του CH<sub>4</sub> διατηρεί το καταλύτη Ru-Ni σε αλούμινα πιο αποτελεσματικό . Επομένως είναι κομβικής σημασίας για να βγάλουμε κρίσιμα συμπεράσματα, να μελετήσουμε το την ενεργή επιφάνεια, το μέγεθος των πόρων και των κρυσταλλιτών που δημιουργούνται για να καταλήξουμε σε κρίσιμα συμπεράσματα επί της απόδοσης του καταλύτη .



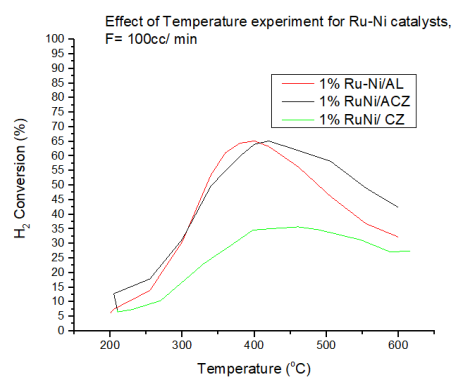
Γράφημα 28 CH<sub>4</sub> selectivity για καταλύτες Ru-Ni, light off F=100cc/min



Γράφημα 29 CH<sub>4</sub> yield για καταλύτες Ru-Ni, light off F=100cc/min



Γράφημα 30 CO<sub>2</sub> conversion για καταλύτες Ru-Ni , light off F=100cc/min

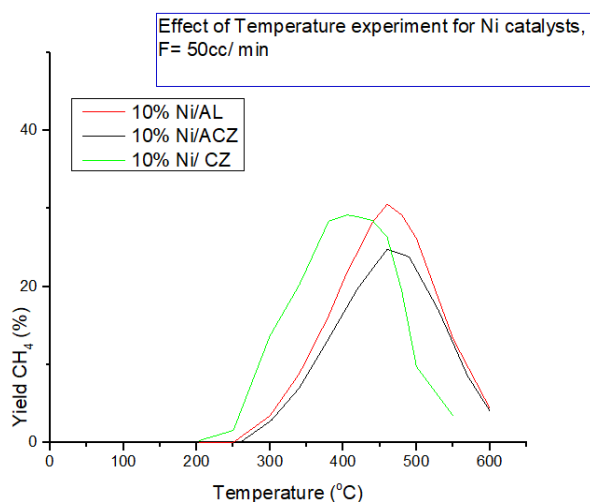


Γράφημα 31 H<sub>2</sub>conversion για καταλύτες Ru-Ni , light off F=100cc/min

#### 4.4 LIGHT OFF ME POH F=50CC/MIN

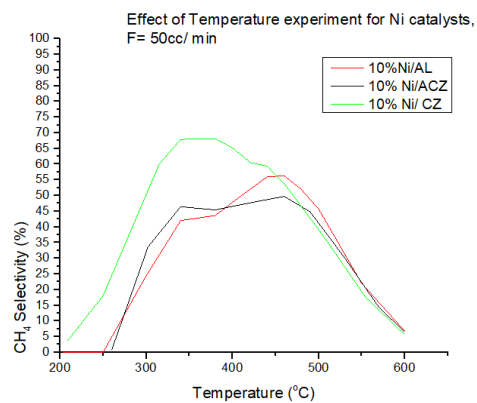
Η θερμοκρασία στην οποία εκκινούν οι καταλυτικές αντιδράσεις μέσα σε έναν καταλυτικό μετατροπέα για ροή 50cc/min έχει καλύτερα αποτελέσματα από αυτή των 100cc/min. Το ενδιαφέρον σε αυτή τη σειρά πειραμάτων εντοπίζονται στην μετατροπή του H<sub>2</sub> όπου εκεί οι καταλύτες ACZ φαίνεται να είναι περισσότερο ή το ίδιο αποδοτικοί με αυτούς της αλούμινας. Τέλος ο διμεταλλικός καταλύτης Ru-Ni/Al παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα σε αποδόσεις αντιδρώντων, παραγωγή σε μεθάνιο και εκλεκτικότητα ως προς αυτό που φτάνει κάτι περισσότερο από 90%.

#### 4.4 A.I. ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ NI

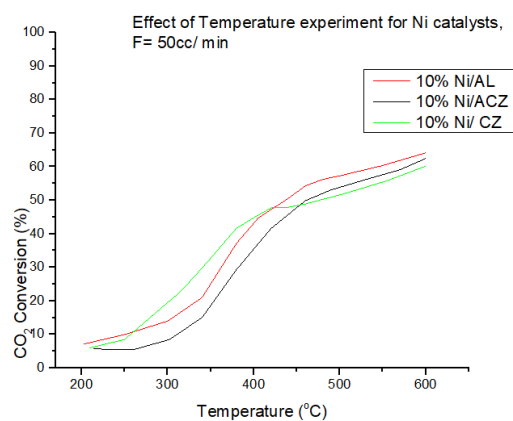


Γράφημα 32 CH<sub>4</sub> yield για καταλύτες Ni, light off F=50cc/min

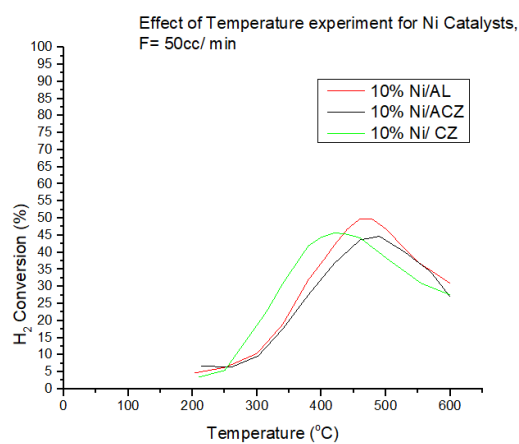




Γράφημα 33 CH<sub>4</sub> selectivity για καταλύτες Ni , light off F=50cc/min



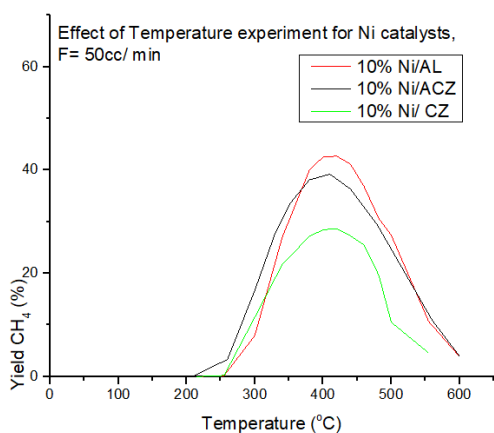
Γράφημα 34 CO<sub>2</sub> conversion για καταλύτες Ni , light off F=50cc/min



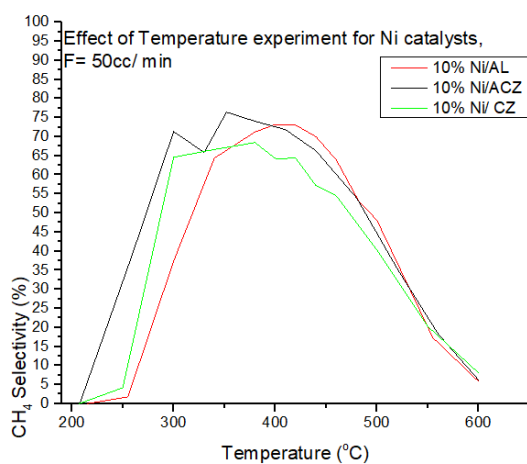
Γράφημα 35 H<sub>2</sub> conversion για καταλύτες Ni , light off F=50cc/min

#### 4.4.A.II ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΝΙ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

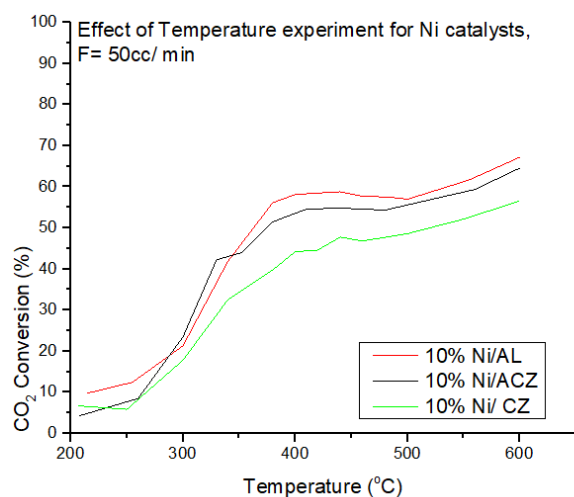
Στα Διαγράμματα 36 εως 40 αυτό που αποτυπώνεται είναι η απόδοση σε μεθάνιο υπό φορέα αλούμινας πάλι να φτάνει σε μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με τους άλλους δύο καταλύτες 1%Ni/ACZ – που είναι και ο αμέσως καλύτερος αποδοτικά – και 1%Ni/CZ.



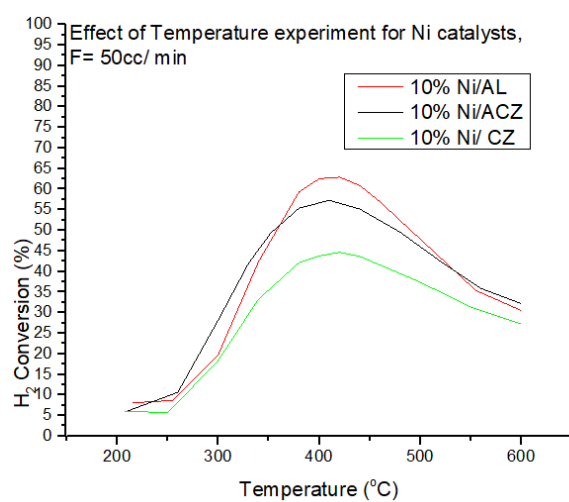
Γράφημα 36 CH<sub>4</sub> yield μετά από οξείδωση για καταλύτες Ni , light off F=50cc/min



Γράφημα 37 CH<sub>4</sub>selectivity μετά από οξείδωση για καταλύτες Ni , light off F=50cc/min



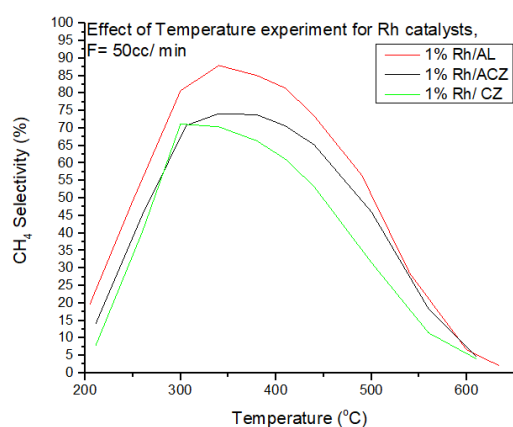
Γράφημα 38 CO<sub>2</sub> conversion μετά από οξείδωση για καταλύτες Ni , light off F=50cc/min



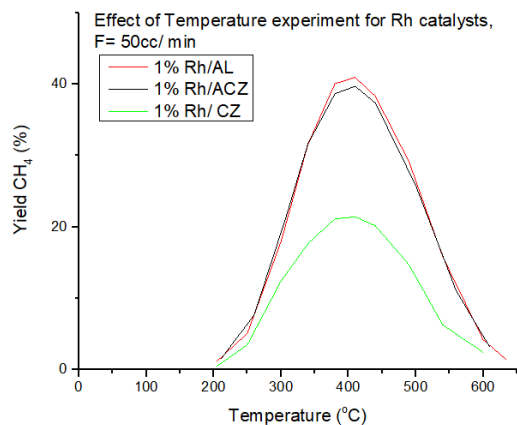
Γράφημα 39 H<sub>2</sub> conversion μετά από οξείδωση για καταλύτες Ni , light off F=50cc/min

#### 4.4.B. ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ RH

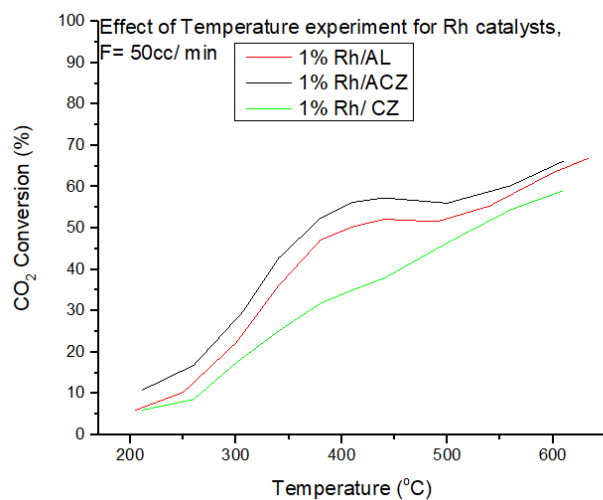
Τα αποτελέσματα του Light off στα 50cc/min για καταλύτες Rh αποτυπώνεται στα Δραφήματα 40 έως 44. Ενδιαφέρον έχει να παρατηρήσουμε ότι κι σε τούτη τη περίπτωση η εκλεκτικότητα ως προς μεθάνιο έχει ως εξής : 1%Rh/  $\text{Al}_2\text{O}_3$  > 1%Rh/  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$  > 1%Rh/  $\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$ .



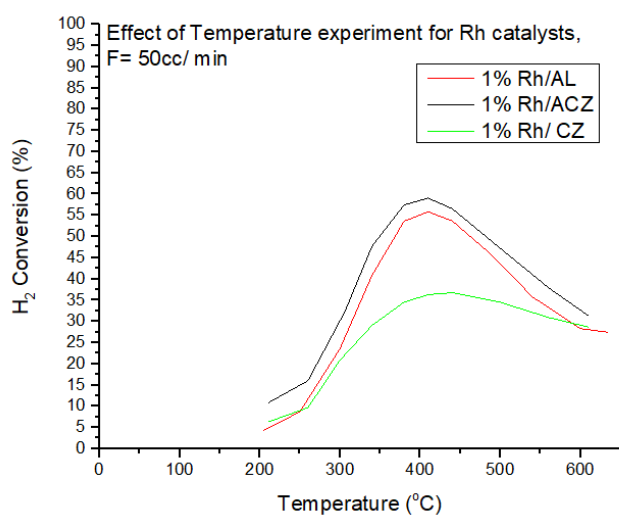
Γράφημα 40 CH<sub>4</sub> selectivity για καταλύτες Rh, light off F=50cc/min



Γράφημα 41 CH<sub>4</sub> yield για καταλύτες Rh, light off F=50cc/min



Γράφημα 42 CO<sub>2</sub> conversion για καταλύτες Rh, light off F=50cc/min

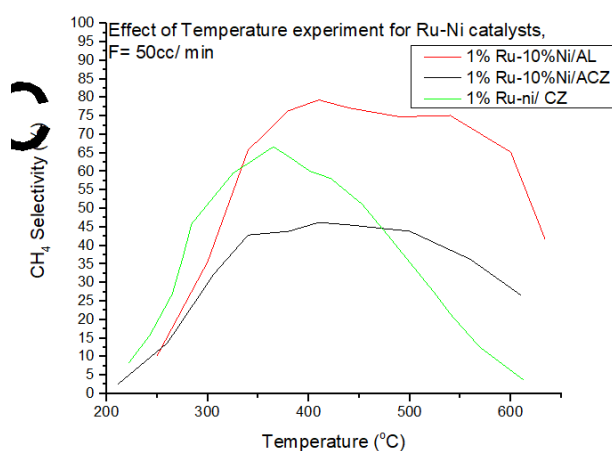


Γράφημα 43 H<sub>2</sub> conversion για καταλύτες Rh, light off F=50cc/min

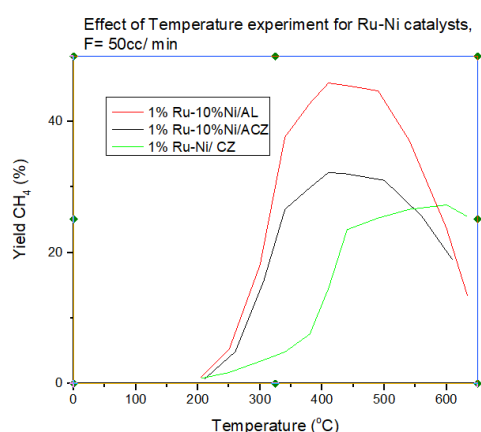
#### 4.4.C. ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΟΙ RU-NI

Η μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς σε θερμοκρασιακό εύρος 200 έως 500 °C & ροή 50 cc/min στο διμεταλλικό καταλύτη 1%Ru-10%Ni με φορείς  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$ , παρουσιάζεται στα *Δραγήματα 44-48*

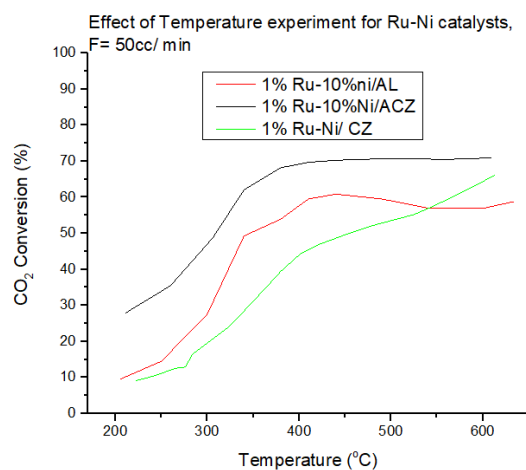
Το ενδιαφέρον στα αποτελέσματα της αέριας χρωματογραφίας ως προς την εκλεκτικότητα σε  $\text{CH}_4$  δεν παρουσιάζει τόσο το γεγονός – που αναμέναμε- η αλούμινα να εμφανίζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα, αλλά επιπλέον το μεγάλο θερμοκρασιακό παράθυρο στο οποίο συμβαίνει αυτό.



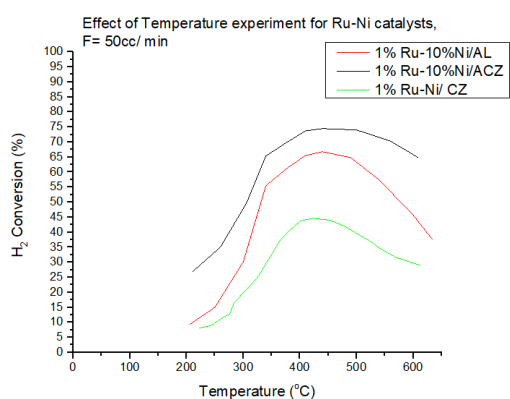
Γράφημα 44  $\text{CH}_4$  selectivity για καταλύτες Ru-Ni, light off F=50cc/min



Γράφημα 45  $\text{CH}_4$  yield conversion για καταλύτες Ru-Ni, light off F=50cc/min



Γράφημα 46 CO<sub>2</sub> conversion για καταλύτες Ru-Ni, light off F=50cc/min



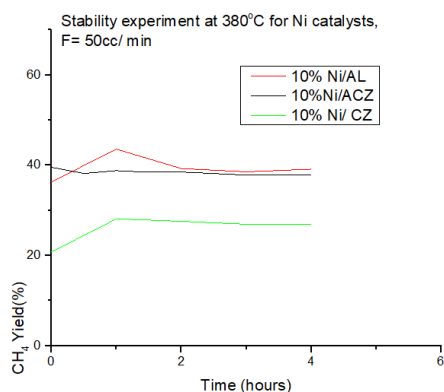
Γράφημα 47 H<sub>2</sub> conversion για καταλύτες Ru-Ni, light off F=50cc/min

## 4.5 ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

Μετά από εικοσάλεπτη οξείδωση τα αποτελέσματα όλων των σειρών πειραμάτων παρουσιάζουν βελτιώσεις στις αποδόσεις του γύρω από την μέγιστη θερμοκρασία των 380°C.

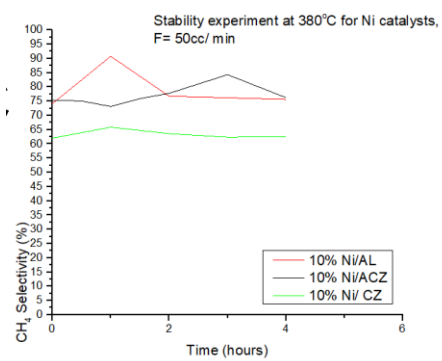
#### 4.5 Α. ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΝΙ

Στα πειράματα σταθερότητας μετά από οξείδωση τα αποτελέσματα της μελέτης φαίνονται ελαφρώς βελτιωμένα σε σχέση με την προ-οξειδωμένη κατάσταση. Μάλιστα η απόδοση παραγωγής προς μεθάνιο φτάνει στην περίπτωση του 10%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, που είναι και η μέγιστη, περί το 40%, στο δε 10%Ni / CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>, περί τα 25% ενώ για τον καταλύτη 10%Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub> κοντά στο 40 %. (Γραφήματα 48 - 51)

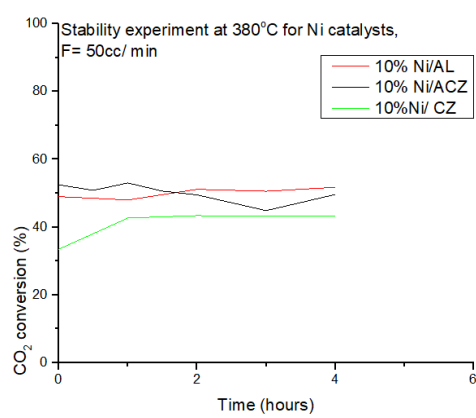


Γράφημα 48 CH<sub>4</sub> yield για καταλύτες Ni, stability after oxidation

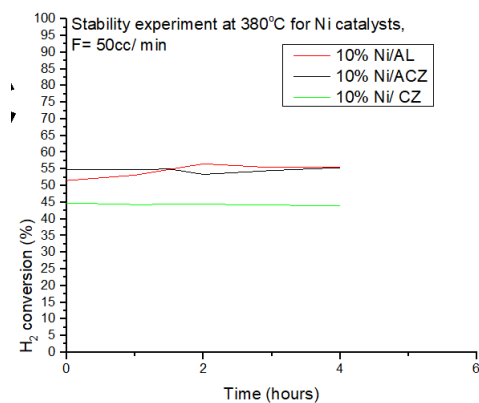




Γράφημα 49 CH<sub>4</sub> selectivity για καταλύτες Ni , stability after oxidation



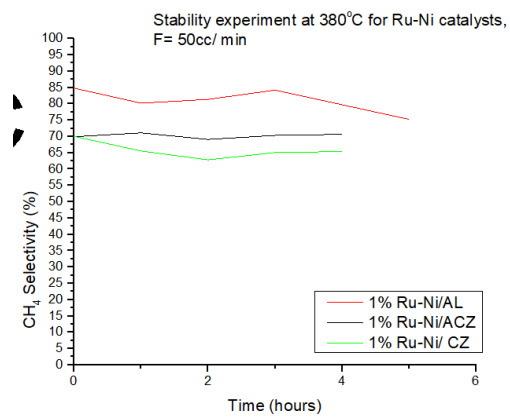
Γράφημα 50 CO<sub>2</sub> conversion για καταλύτες Ni , stability after oxidation



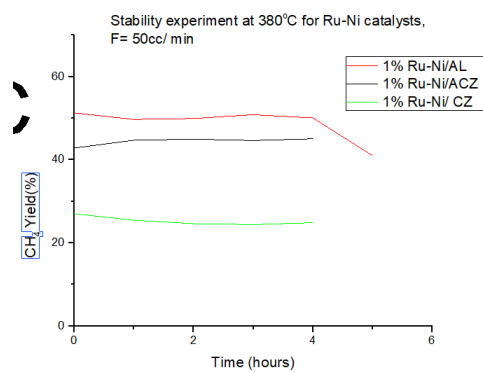
Γράφημα 51 H<sub>2</sub> conversion για καταλύτες Ni, stability after oxidation

#### 4.5.B. ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΟΙ RU-NI

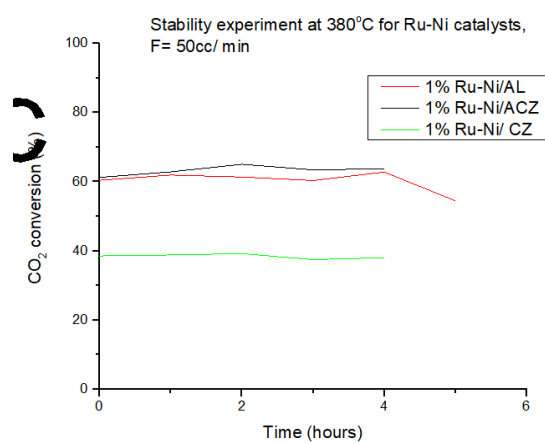
Στα πειράματα σταθερότητας μετά από οξείδωση τα αποτελέσματα της μελέτης φαίνονται ελαφρώς βελτιωμένα σε σχέση με την προ-οξειδωμένη κατάσταση. Μάλιστα η απόδοση παραγωγής προς μεθάνιο φτάνει στην περίπτωση του 1%Ru-10%Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, που είναι και η μέγιστη, περί το 85%, στο δε 1%Ru- 10%Ni / CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>, περί τα 70% ενώ για τον καταλύτη 1%Ru-10%Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub> κοντά στο 70 %. (Γραφήματα 52-55)



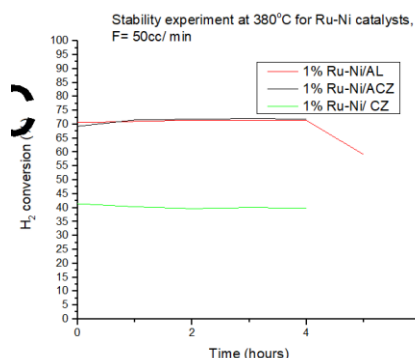
Γράφημα 52 CH<sub>4</sub> selectivity για καταλύτες Ru-Ni , stability after oxidation



Γράφημα 53 CH<sub>4</sub> yield για καταλύτες Ru-Ni , stability after oxidation



Γράφημα 54 CO<sub>2</sub> Conversion για καταλύτες Ru-Ni , stability after oxidation



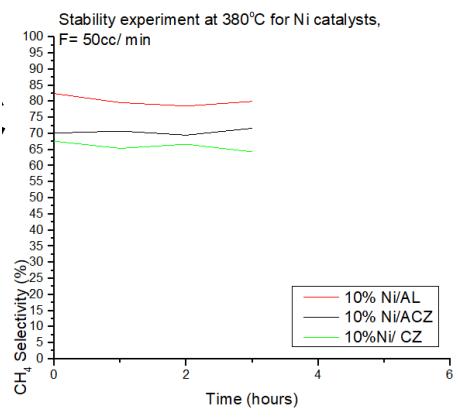
Γράφημα 55 H<sub>2</sub> Conversion για καταλύτες Ru-Ni , stability after oxidation

## 4.6 ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΑΝΑΓΩΓΗ

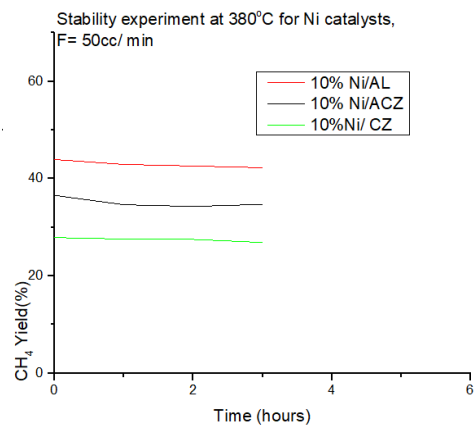
Τέλος, σε αυτό το βήμα που ολοκληρώνει τον κύκλο πειραμάτων παρουσιάζονται επιπλέον βελτιώσεις, ειδικά όσον αφορά τους καταλύτες με φορείς αλούμιν με βέλτιστα αποτελέσματα του Ru-Ni/Al . Συγκεκριμένα για τον διμεταλλικό καταλύτη Ru-Ni η εκλεκτικότητα προς CH<sub>4</sub> φτάνει περί το 95% . Σε αυτό το σημείο ομοίως ενδιαφέρον έχουν οι αποδόσεις σε H<sub>2</sub> & CO<sub>2</sub> και των καταλυτών που φέρουν ACZ και προς τούτο θα πρέπει να γίνει περισσότερο μελέτη.

### 4.6 Α. ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΝΙ

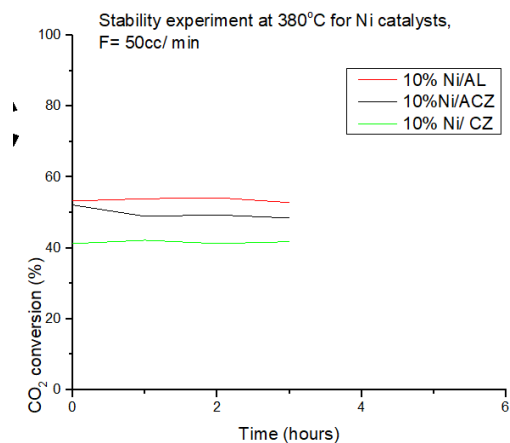
Οι καταλύτες Ni που παρουσιάζουν βελτίωση μετά την αναγωγική διαδικασία έχουν απόδοση προς μεθάνιο που ακολουθεί την διπλανή διάταξη : 10%Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 1%Ru-10%Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>> 10%Ni / CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>. (Γραφήματα 56-59)



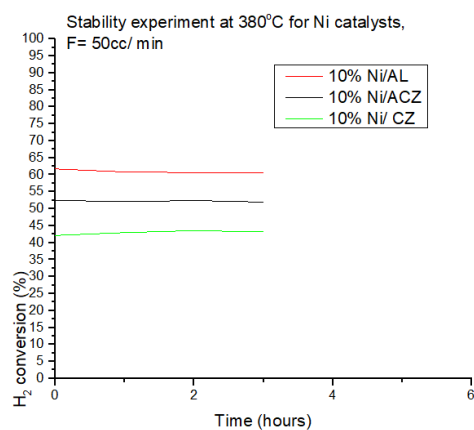
Γράφημα 56 CH<sub>4</sub> selectivity για καταλύτες Ni , stability after reduction



Γράφημα 57 CH<sub>4</sub> Yield για καταλύτες Ni , stability after reduction



Γράφημα 58 CO<sub>2</sub> conversion για καταλύτες Ni , stability after reduction

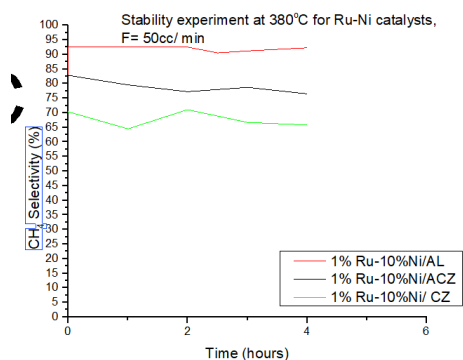


Γράφημα 59 H<sub>2</sub> conversion για καταλύτες Ni , stability after reduction

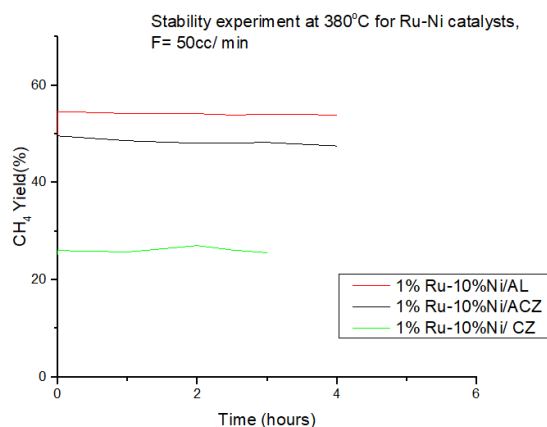
#### 4.6.B. ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΟΙ RU-NI

Το τελικά συγκεντρωτικά αποτελέσματα του διμεταλλικού καταλύτη Ru-Ni παρουσιάζει τα βέλτιστα αποτελέσματα σε σύγκριση με τους άλλους δύο και

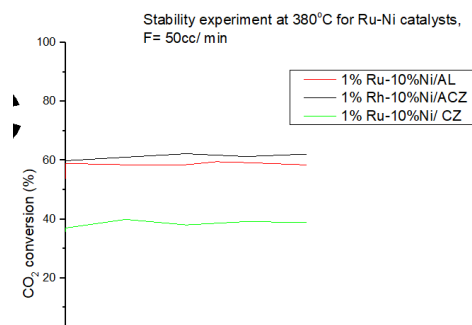
βελτιωμένα σε σχέση με την προ οξειδωμένη και προ – ανηγμένη κατάσταση του. Συγκεκριμένα η απόδοση ως προς μεθάνιο φτάνει περί το 57% για τον καταλύτη 1%Ru-10%Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , Που παρουσιάζει και την βελτιστη εκλεκτικότητα, περί το 23% για τον 1%Ru-10%Ni / CeO<sub>2</sub>ZrO αποδοση που εκτιμάται ως ιδιαίτερος μικρή , και περί το 50% για τον καταλύτη 1%Ru-10%Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>. (Γράφημα 60- 63)



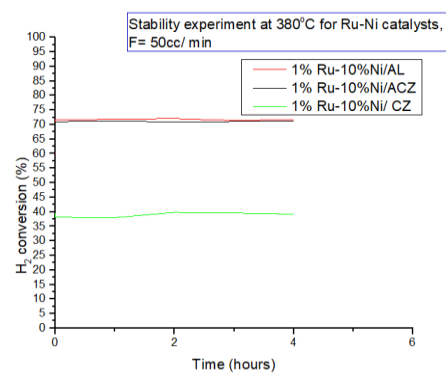
Γράφημα 60 CH<sub>4</sub> selectivity για καταλύτες Ru-Ni , stability after reduction



Γράφημα 61 CH<sub>4</sub> yield για καταλύτες Ru-Ni , stability after reduction



Γράφημα 62 CO<sub>2</sub> conversion για καταλύτες Ru- Ni ,  
stability after reduction



Γράφημα 63 H<sub>2</sub> conversion για καταλύτες Ru- Ni , stability after reduction



## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Δεδομένου ότι οι προσεγγίσεις βελτιστοποίησης της καταλυτικής απόδοσης της μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub> επικεντρώνονται κυρίως στην ενίσχυση του ελέγχου της θερμοκρασίας, της οικονομικής απόδοσης από μεριάς καταλυτικής σύνθεσης και καταλυτικής διεργασίας εκτιμούμε ότι ο καταλύτης 1%Ru-10%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .

Ο αποδοτικότερος καταλύτης φαίνεται να είναι ο 1%Ru-10%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και ακολουθεί ο 1%Ru-10%Ni Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>, οι δε εκείνοι που έχουν ως φορέα CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub> δε φαίνεται να χρίζουν περαιτέρω μελέτης λόγω των μικρό τους αποδόσεων σε κάθε φάση της αντίδρασης. Αξιόλογα αποτελέσματα φέρουν και οι καταλύτες ροδίου όπου εδώ η αλούμινα ως φορέας φαίνεται να είναι ο καταλληλότερος.

Καθότι δεν είχαμε στοιχεία που να αφορούν το χαρακτηρισμό των καταλυτών ,μέγεθος της καταλυτικής επιφάνειας των κόκκων, της ενεργής φάσης και των κρυστάλλων που σχηματίζονται δεν μπορούμε να κάνουμε παρά μόνο εκτιμήσεις περί του βέλτιστου καταλύτη. Το πεδίο χαρακτηρισμού είναι καίριο για την έρευνα εύρεσης του βέλτιστου καταλύτη. Η ανάλυση που έγινε με τον αέριο χρωματογράφο μπορεί να μας

προσανατολίζει μονάχα προς τα επόμενα βήματα της έρευνας. Σε αυτό ακριβώς στόχευσε η παρούσα εργασία.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### ΕΛΛΗΝΟΦΩΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Βάμβουκα Δ., (2010) Βιομάζα Βιοενέργεια & Περιβάλλον , Εκδόσεις Τζιόλα

Βερύκιος Ξ. (2004) Ετερογενής Καταλυτικές Αντιδράσεις και Αντιδραστήρες , Εκδόσεις Κωσταράκη

Γιεντεκάκης Ι., (2010) Ατμοσφαιρική Ρύπανσης, επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες, Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2<sup>η</sup> Έκδοση

Εκδόσεις Τζιόλα

Ευρωπαϊκή Επιτροπή (2013) ΠΡΑΣΙΝΗ ΒΙΒΛΟΣ - Πλαίσιο για τις πολιτικές που αφορούν το κλίμα και την ενέργεια με χρονικό ορίζοντα το έτος 2030

Ιωσηφίδης Α., (2012) Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, «Διδακτορική διατριβή: Σύνθεση ,χαρακτηρισμός και καταλυτική συμπεριφορά νανοδομημένων υλικών CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ,CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> , CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> »

Μπέτση – Αργυροπούλου Ιωάννα (2017) Φυσικοχημικός και δομικός χαρακτηρισμός υποστηριγμένων καταλυτών Ir, Rh και Ru γαι εφαρμογές βιομηχανικού και περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος: καταλυτική τους αξιολόγηση στην υδρογόνωση του CO<sub>2</sub>, Msc theses, Μηχανικοί Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Λαζαρίδης Μ., (2008). Ατμοσφαιρική Ρύπανση με στοιχεία Μετεωρολογίας.

Τριαντάφυλλος Α., (2014) Ρύπανση και τεχνολογίες προστασίας περιβάλλοντος, Εκδόσεις Τζιόλα

## ΑΓΓΛΟΦΩΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Abdul Rahmana F., Maniruzzaman A. A., Saidurb,R., Wan Abu Bakard V., M.R Hainina, Ramadhansyah P., Norhidayah A., Hassana (2017) Pollution to solution: Capture and sequestration of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and its utilization as a renewable energy source for a sustainable future, Renewable and Sustainable Energy Reviews vol. 71 pp. 112–126

Arto I., Capellán-Pérez I.,Lago P., Bueno G. and Bermejo R., (2016) The energy requirements of a developed world, Energy for Sustainable Development, vol. 33 pp. 1–13

Burck J., Marten, F., Bals C., (2016) The Climate Change Performance Index Results 2016, Germanwatch - Bonn Office & CAN (Climate Action Network Europe) Belgium  
Chiang et al. (2005), 44, 9007-9016; J. Chem. Educ., 1958, 35 (9), 446-449

Ebbing D., (1999) Gammon S., General Chemistry, 6th Ed., Houghton Mifflin Company, N.York

Energy Information Administration (EIA), (2017) International Energy Outlook 2017

Faber, J., Schrotten, A., Bles, M., Sevenster, M., Markowska, A., Smit M., Rohde, C., Dütschke, E., Köhler, J., Gigli J., Zimmermann, K., Soboh, F., and J. van 't Riet (2012) Behavioural Climate Change Mitigation Options and Their Appropriate Inclusion in Quantitative Longer Term Policy Scenarios - MAIN REPORT CE Delft Commissioned by: European Commission, DG Climate Action

FAO (2014) Agriculture, Forestry and Other Land Use Emissions by Sources and Removals by Sinks, ESS Working Paper No. 2

Figuerola JD, Fout T, Plasynski S, McIlvried H, Srivastava RD. (2008) Advances in CO<sub>2</sub> capture technology—the US Department of energy's carbon sequestration program. Int J Greenh Gas Control vol. 2 pp.:9–20

Frontera, P., Macario A., Ferraro M. and Antonucci P., (2017) 1 Supported Catalysts for CO<sub>2</sub> Methanation: A Review, Catalysis, vol. 7 pp. 59

Harms, A., Höhle, B., Jørn E., and A. Skov, (1980) Oil Gas. J. 78 120

Hanna Kierzkowska- Pawlak, Piotr Tracz, Wiktor Redzynia, Jacek Tyczkowski, (2017) Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, Vol. 17, Pp 312-319

Hiller H, Reimert R. (2006) Types of gases. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p. 10.

International Energy Agency - IEA (2016) 20 Years of Carbon Capture and Storage Accelerating Future Deployment

International Energy Agency - IEA (2017) International Energy Outlook <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/>

IPCC (2014) Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change

Jiajian Gao, Yingli Wang, Yuan Ping, Dacheng Hu, Guangwen Xu, Fangna Gu and Fabing Su, (2012) A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas RSC Advances, Issue 6, Pp 2163 -2596

Lackner KS and Brennan S. (2009) Envisioning carbon capture and storage: expanded possibilities due to air capture, leakage insurance, and C-14 monitoring. Clim Change vol 3 pp. 357–78.

McArthur P.D. and Y. Linda, (1980) Union Oil Company, US Patent 4 191 664

- McKenzie Primerano Kohn (2012) Catalytic Reforming of Biogas for Syngas Production, COLUMBIA UNIVERSITY , PhD Theses.
- McNaught A. D. and A.Wilkinson, IUPAC (1997) Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. Blackwell Scientific Publications, Oxford
- Mette Frey, M., (2008) Design of heterogeneous catalysts, PhD theses, Center for Sustainable and Green Chemistry, Department of Chemistry , Technical University of Denmark
- Mills GA, Steffgen FW. (1974) Catalytic methanation. Catal Rev, vol.8 pp.159–210.
- Nielsen A.(Ed.), (1995) Ammonia: Catalysis and Manufacture, Springer, Heidelberg  
Substitute natural gas
- Panagiotopoulou P, Kondarides DI, Verykios XE. (2009) Selective methanation of CO over supported Ru catalysts. Appl Catal B vol;88, pp.470–8.
- Powell JB, Langer SH. (1985) Low-temperature methanation and Fischer–Tropsch activity over supported ruthenium, nickel, and cobalt catalysts. J Catal vol.94, pp,566–9.
- Rönsch S., Schneider J., Matthischke S, Schlüter M., Götz M., Lefebvre J., Prabhakaran P., Bajohr, s., (2016) Review on methanation – From fundamentals to current projects, FUEL, vol.166 pp. 276-296
- Satterfield, C.N., (1991) Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, 2nd ed., Krieger Publishing, Malabar
- SOLYMOSI, F. ERD~HELYI, A., and BANSAGI T, (1981) Methanation of CO, on Supported Rhodium Catalyst, JOURNAL OF CATALYSIS vol. 68, pp. 371-382
- Tada, S. and Kikuchi R. (2015) Mechanistic study and catalyst development for selective carbon monoxide methanation. Catal Sci Technol vol.5 pp.3061–70.
- Thomas J., M. and W.J. Thomas, (1997) Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim
- United Nation (2015) Paris Agreement  
[http://unfccc.int/paris\\_agreement/items/9485.php](http://unfccc.int/paris_agreement/items/9485.php)

United Nations, UNFCCC, (1998) "Second compilation and synthesis of second national communications", [http://unfccc.int/meetings/buenos\\_aires\\_nov\\_1998/session/6278/php/view/documents/sort/symbol.php](http://unfccc.int/meetings/buenos_aires_nov_1998/session/6278/php/view/documents/sort/symbol.php)

Vannice MA.(1976) The catalytic synthesis of hydrocarbons from carbon monoxide and hydrogen. Catal Rev vol.14 pp.153–91.

Weatherbee GD, Bartholomew CH. (1982) Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on group VIII metals: I. Specific activity of Ni/SiO<sub>2</sub>. J Catal vol.68 pp.67–76.

Xiaobo B. Sheng W., Tianjun S. and, Shudong W. (2014) The sintering of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> methanation catalyst for substitute natural gas production, Reac Kinet Mech Cat , vom.112 pp.437–451

Yang H, Xu Z, Fan M, Gupta R, Slimane RB, Bland AE,(2008) Wright I. Progress in carbon dioxide separation and capture: a review. J Environ Sci vol.1 pp.14–27.

## ΔΙΑΔΙΚΤΥΑΚΟΙ ΤΟΠΟΙ

[www.eia.gov/ieo](http://www.eia.gov/ieo)

<https://www.nasa.gov>

<http://ec.europa.eu/eurostat/>

<https://teeic.indianaffairs.gov/>

<http://www.carbonify.com/>

<https://www.c2es.org>

<https://www.globalco2initiative.org/>

<https://www.eekels.com>

<https://www.esrl.noaa.gov>

<https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/>

<http://www.climatechangenews.com>

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α



Rank	Country	Score**	
1*	–		
2*	–		
3*	–		
4	Denmark	71.19	
5	United Kingdom	70.13	
6	Sweden	69.91	
7	Belgium	68.73	
8	France	65.97	
9	Cyprus	65.12	
10	Morocco	63.76	
11	Italy	62.98	
12	Ireland	62.65	
13	Luxembourg	62.47	
14	Switzerland	62.09	
15	Malta	61.82	
16	Latvia	61.38	
17	Hungary	60.76	
18	Romania	60.39	
19	Portugal	59.52	
20	Lithuania	58.65	
21	Croatia	58.43	
22	Germany	58.39	
23	Finland	58.27	
24	Indonesia	58.21	
25	India	58.19	
26	Slovak Republic	57.83	
27	Iceland	57.25	
28	Mexico	57.04	
29	Czech Republic	57.03	
30	Egypt	56.96	
31	Slovenia	56.87	

comparison with previous year

© Germanwatch 2021

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β


Γενικές πληροφορίες για ζητήματα που σχετίζονται με την ενέργεια και το κλίμα

**1. ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΕΣ ΠΡΑΞΕΙΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΩΝ ΠΡΩΤΑΡΧΙΚΩΝ  
ΣΤΟΧΩΝ ΤΗΣ ΔΕΣΜΗΣ ΜΕΤΡΩΝ ΓΙΑ ΤΟ ΚΛΙΜΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑ  
ΚΑΙ ΚΥΡΙΕΣ ΠΟΛΙΤΙΚΕΣ ΠΟΥ ΥΠΟΣΤΗΡΙΖΟΥΝ ΤΗΝ ΕΠΙΤΕΥΞΗ ΤΟΥΣ**

- (1) Οδηγία 2009/28/EK σχετικά με την προώθηση της χρήσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές και τον καθορισμό του στόχου του 20% από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας ανά κράτος μέλος.
- (2) Οδηγία 2003/87/EK, όπως τροποποιήθηκε με την οδηγία 2009/29/EK για την αναθεώρηση του συστήματος εμπορίας δικαιωμάτων εκπομπής της ΕΕ με τον καθορισμό ανώτατου ορίου εκπομπών και για την εναρμόνιση της κατανομής δικαιωμάτων στις εταιρείες
- (3) Απόφαση αριθ. 406/2009/EK (απόφαση για τον επιμερισμό των προσπαθειών) για τον καθορισμό των στόχων ανά κράτος μέλος για τις μειώσεις των αερίων θερμοκηπίου σε τομείς που δεν περιλαμβάνονται στο ETS.
- (4) Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 443/2009 (CO<sub>2</sub> & αυτοκίνητα) σχετικά με τα πρότυπα επιδόσεων CO<sub>2</sub> για τις εκπομπές από τα καινούργια επιβατικά αυτοκίνητα
- (5) Κανονισμός (ΕΕ) αριθ. 510/2011 σχετικά με τα πρότυπα επιδόσεων για τις εκπομπές από τα καινούργια ελαφρά επαγγελματικά οχήματα όσον αφορά τις εκπομπές, στο πλαίσιο της ολοκληρωμένης προσέγγισης της Ένωσης για τη μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub> από ελαφρά οχήματα
- (6) Οδηγία 2009/30/EK (οδηγία για την ποιότητα των καυσίμων) για τη μείωση της περιεκτικότητας σε άνθρακα κατά τον κύκλο ζωής των καυσίμων.
- (7) Οδηγία 2009/31/EK τη δημιουργία ενός ευνοϊκού πλαισίου για τη δέσμευση και αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα.
- (8) Οδηγία 2012/27/ΕΕ για την ενεργειακή απόδοση, τον καθορισμό των απαιτούμενων ενεργειών σε επίπεδο κράτους μέλους
- (9) Οδηγία 2010/31/ΕΕ για την ενεργειακή απόδοση των κτιρίων
- (10) Οδηγία 2009/125/EK για τις απαιτήσεις οικολογικού σχεδιασμού όσον αφορά τα συνδεδεμένα με την ενέργεια προϊόντα, συμπεριλαμβανομένων των προτύπων
- (11) Κανονισμός αριθ. 2006/842/EK για τα φθοριούχα αέρια και της οδηγίας 2006/40/EK για τα φθοριούχα αέρια από κινητά κλιματιστικά
- (12) Οδηγία 99/31/EK για τη σταδιακή κατάργηση της χρήσης των χώρων υγειονομικής ταφής για τη διάθεση αποβλήτων, για τη μείωση των εκπομπών CH<sub>4</sub>

- (13) Οδηγία 1991/676/ΕΟΚ για τα νιτρικά άλατα, η οποία συμβάλλει στον περιορισμό των εκπομπών Ν<sub>2</sub>O
- (14) Οδηγία 2009/33/ΕΚ σχετικά με την προώθηση καθαρών και ενεργειακώς αποδοτικών οχημάτων οδικών μεταφορών
- (15) Οδηγία 2003/96/ΕΚ του Συμβουλίου σχετικά με την αναδιάρθρωση του κοινοτικού πλαισίου φορολογίας των ενεργειακών προϊόντων και της ηλεκτρικής ενέργειας
- (16) Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1222/2009 σχετικά με τη σήμανση των ελαστικών επισώτρων αναφορικά με την εξοικονόμηση καυσίμου και άλλες ουσιώδεις παραμέτρους
- (17) Κανονισμός (ΕΕ) αριθ. 228/2011 για την τροποποίηση του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1222/2009 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου σχετικά με τη μέθοδο δοκιμής πρόσφυσης σε υγρό οδόστρωμα για ελαστικά κατηγορίας C1
- (18) Κανονισμός (ΕΕ) αριθ. 1235/2011 για την τροποποίηση του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1222/2009 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου όσον αφορά τη διαβάθμιση της πρόσφυσης των ελαστικών επισώτρων σε υγρό οδόστρωμα, τη μέτρηση της αντίστασης κύλισης και τη διαδικασία επαλήθευσης
- (19) Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 714/2009, της 13ης Ιουλίου 2009, σχετικά με τους όρους πρόσβασης στο δίκτυο για τις διασυννοριακές ανταλλαγές ηλεκτρικής ενέργειας και την κατάργηση του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1228/2003
- (20) Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 715/2009, της 13ης Ιουλίου 2009, σχετικά με τους όρους πρόσβασης στα δίκτυα μεταφοράς φυσικού αερίου και για την κατάργηση του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1775/2005
- (21) Απόφαση σχετικά με τους λογιστικούς κανόνες και τα σχέδια δράσης για τις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου και τις απορροφήσεις που προκύπτουν από δραστηριότητες που σχετίζονται με τις χρήσεις γης, την αλλαγή χρήσεων γης και τη δασοκομία.

## **2. ΒΑΣΙΚΑ ΕΓΓΡΑΦΑ ΑΝΑΦΟΡΑΣ**

 **Χάρτης πορείας για τη μετάβαση σε μια ανταγωνιστική οικονομία χαμηλών επιπέδων ανθρακούχων εκπομπών το 2050**

[http://ec.europa.eu/clima/policies/roadmap/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/clima/policies/roadmap/index_en.htm)

 **Ενεργειακός χάρτης πορείας για το 2050**

[http://ec.europa.eu/energy/energy2020/roadmap/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/energy/energy2020/roadmap/index_en.htm)

- ✚ Λευκή Βίβλος: Χάρτης πορείας για έναν Ενιαίο Ευρωπαϊκό Χώρο Μεταφορών — για ένα ανταγωνιστικό και ενεργειακά αποδοτικό σύστημα μεταφορών

[http://ec.europa.eu/transport/themes/strategies/2011\\_white\\_paper\\_en.htm](http://ec.europa.eu/transport/themes/strategies/2011_white_paper_en.htm)

- ✚ Χάρτης πορείας για μια αποδοτική, από πλευράς πόρων, Ευρώπη

[http://ec.europa.eu/environment/resource\\_efficiency/about/roadmap/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/resource_efficiency/about/roadmap/index_en.htm)

- ✚ Διαρθρωτική μεταρρύθμιση της ευρωπαϊκής αγοράς άνθρακα: Η πρώτη έκθεση σχετικά με την κατάσταση της ευρωπαϊκής αγοράς άνθρακα το 2012

[http://ec.europa.eu/clima/policies/ets/reform/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/clima/policies/ets/reform/index_en.htm)

- ✚ Για την εύρυθμη λειτουργία της εσωτερικής αγοράς ενέργειας

[http://ec.europa.eu/energy/gas\\_electricity/internal\\_market\\_en.htm](http://ec.europa.eu/energy/gas_electricity/internal_market_en.htm)

- ✚ Ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές: σημαντικός παράγοντας στην ευρωπαϊκή αγορά ενέργειας

[http://ec.europa.eu/energy/renewables/communication\\_2012\\_en.htm](http://ec.europa.eu/energy/renewables/communication_2012_en.htm)

- ✚ Ψήφισμα του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου σχετικά με το χάρτη πορείας για τη μετάβαση σε μια ανταγωνιστική οικονομία χαμηλών επιπέδων ανθρακούχων εκπομπών το 2050

<http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?type=TA&reference=P7-TA-2012-0086&language=EN&ring=A7-2012-0033>

- ✚ Ψήφισμα του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου σχετικά με τη Λευκή Βίβλο για έναν Ενιαίο Ευρωπαϊκό Χώρο Μεταφορών

<http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?type=TA&reference=P7-TA-2011-0584&language=EN&ring=A7-2011-0425>

- ✚ Ψήφισμα του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου σχετικά με τον ενεργειακό χάρτη πορείας για το 2050

<http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?type=TA&reference=P7-TA-2013-0088&language=EN&ring=A7-2013-0035>\_\_