

Επισκόπηση πρόσφατων προσπαθειών προώθησης της διεργασίας ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου με διμεταλλικούς καταλύτες που περιέχουν νικέλιο και γειτονικά μεταβατικά μέταλλα

Γιώργος Αρτεμάκης, Έρση Νικολαράκη, Παρασκευή Παναγιωτοπούλου και Ιωάννης Γεντεκάκης*

Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών διεργασιών, Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 73100 Χανιά, Κρήτη, Ελλάδα

*Corresponding Author: yventek@chemeng.tuc.gr

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Είναι πλέον εμφανής η τάση προώθησης του νικελίου από γειτονικά μεταβατικά μέταλλα (MM), όπως τα Cu, Co, Fe, Mn και Mo, καθώς σε σχέση με τα ευγενή μέταλλα που έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς για τον ίδιο σκοπό στην καταλυτική διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (DRM), τα πρώτα υπάρχουν σε μεγαλύτερη αφθονία στη φύση και άρα είναι πιο φθηνά. Με αυτόν τον τρόπο επίσης, όχι μόνο βελτιώνεται η επίδοση των αντίστοιχων καταλυτών Ni, αλλά περιορίζονται και τα προβλήματα που εμφανίζονται κατά τη διεργασία, δηλαδή η πυροσυσσωμάτωση του Ni, καθώς και η εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη, η οποία πραγματοποιείται από παράπλευρες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα. Ακολουθώντας, παρουσιάζονται ενδεικτικά παραδείγματα τόσο θεωρητικών, όσο και πειραματικών εργασιών που περιέχουν τη δράση των προαναφερθέντων διμεταλλικών συστημάτων στη διεργασία και οι οποίες έχουν δημοσιευτεί τη τελευταία δεκαπενταετία. Τα αναφερόμενα συστήματα υποστηρίζονται σε απλά ή μεικτά μεταλλοξείδια, ή άλλα πορώδη υλικά. Θα ξεκινήσουμε με τα διμεταλλικά συστήματα Ni-Cu όπου τα δυο διπλανά μέταλλα που περιέχονται εμφανίζουν παρόμοια κρυσταλλική δομή, η οποία μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό σταθερού κράματος με ευεργετικές φυσικοχημικές ιδιότητες για τη διεργασία και θα καταλήξουμε με τα διμεταλλικά συστήματα του Ni με το πιο απομακρυσμένο από αυτό Mo. Στην επισκόπηση που ακολουθεί, περιέχεται τέλος και ένας συγκεντρωτικός πίνακας κυρίως με τα κινητικά αποτελέσματα και τα αποτελέσματα θερμοκρασιακής σταθερότητας των βέλτιστων διμεταλλικών καταλυτών των πειραματικών εργασιών (βλ. **πίνακα 1**). Σε αυτό το σημείο, πρέπει να αναφέρουμε ότι από τα διάφορα είδη σχηματιζόμενου άνθρακα κατά τη διεργασία, το λιγότερο καταστρεπτικό είδος για έναν καταλύτη, είναι ο άμορφος άνθρακας. [1]

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ

i. Διμεταλλικοί καταλύτες Ni-Cu:

Εξετάζοντας το σημαντικό φαινόμενο της εναπόθεσης άνθρακα στην επιφάνεια Ni(111), οι An W. et al. [2] αφού διεξήγαγαν DFT υπολογισμούς για τη διαδικασία της αφυδρογόνωσης του μεθανίου τόσο στην επιφάνεια Ni(111), όσο και την επιφάνεια Cu/Ni(111), κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ενέργεια ενεργοποίησης τόσο του μεθανίου ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$), καθώς και της εναπόθεσης άνθρακα από την τελική αποσύνθεση του μεθανίου ($\text{CH} \rightarrow \text{C} + \text{H}$), ήταν υψηλότερες στο διμεταλλικό καταλύτη, γεγονότα που θεωρητικά οδηγούν σε περιορισμό του σχηματιζόμενου νηματοειδούς άνθρακα σε αυτό το υλικό. [1,2] Πρόσφατα, οι Chatla A. et al. [3] εξέτασαν ποικιλοτρόπως την επίδραση της προσθήκης του Cu σε καταλύτη Ni/Al₂O₃ στη διεργασία, παρασκευάζοντας μια σειρά τριών καταλυτών. Οι συγγραφείς εξηγούν ότι η προσθήκη αυτή οδηγεί σε αύξηση της αναγωγιμότητας των σωματιδίων NiO, καθώς και σε περιορισμό της εναπόθεσης άνθρακα στη διεργασία, βελτιώνοντας τελικά την απόδοση, αλλά και τη σταθερότητα των σχηματιζόμενων διμεταλλικών καταλυτών και ειδικά του βέλτιστου υλικού με ατομική αναλογία Ni/Cu=8. Πειράματα XRD, EDS και TEM που διεξάχθηκαν, αποδεικνύουν τον ξεκάθαρο σχηματισμό κράματος επάνω στο φορέα, ο οποίος συμβάλει καθοριστικά στα παραπάνω πλεονεκτήματα. Επιπρόσθετα, θεωρητικοί DFT υπολογισμοί που επίσης πραγματοποιήθηκαν, αποδεικνύουν ότι η απαιτούμενη ενέργεια για την αφυδρογόνωση (αποσύνθεση) του μεθανίου και την μετατροπή του σε άνθρακα αυξάνεται, ενώ η

αντίστοιχη ενέργεια για την οξειδωτική απομάκρυνση του άνθρακα που σχηματίζεται, στην επιφάνεια Cu/Ni(111) του βέλτιστου καταλύτη, μειώνεται. [1,3] Προηγουμένως, οι Song K. et al. [4] απέδειξαν ότι τα κράματα Cu-Ni υποστηριγμένα σε υδροταλσίτη Mg(Al)O έχουν ένα εύρος βέλτιστης ατομικής αναλογίας Cu/Ni από 0.25 έως 0.50 στη μελετώμενη διεργασία. Οι συγγραφείς επιπλέον εξηγούν ότι τα άτομα Cu στα παραπάνω κράματα παρέχουν θέσεις και για διάσπαση του CO₂, οπότε τα παραγόμενα είδη οξυγόνου επιταχύνουν την αεριοποίηση του επίσης παραγόμενου γραφιτικού άνθρακα. Τέλος, αναφέρεται ξανά ο μειωμένος ρυθμός αποσύνθεσης του μεθανίου στα βέλτιστα υλικά, ο οποίος ενισχύει τη σταθερότητά τους. [1,4]

ii. Διμεταλλικοί καταλύτες Ni-Co:

Αρχικά, οι Sengupta S. et al. [5] απέδειξαν ότι συγκριτικά με τους αντίστοιχους μονομεταλλικούς καταλύτες, ο διμεταλλικός καταλύτης Ni-Co/Al₂O₃ με βέλτιστη ατομική αναλογία Ni/Co=3, εμφάνισε την καλύτερη δραστηριότητα κατά την χρήση του στη διεργασία. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε στη βελτιωμένη αναγωγιμότητα της ενεργούς φάσης, καθώς και στην ικανότητα του βέλτιστου υλικού να προωθεί ταυτόχρονα την αποσύνθεση του μεθανίου αλλά και την οξειδωτική απομάκρυνση του σχηματιζόμενου άνθρακα από το CO₂ προς παραγωγή CO. [1,5] Μετέπειτα, οι Kumari R. και Sengupta S. [6] απέδειξαν επίσης ότι διμεταλλικά συστήματα Co-Ni υποστηριγμένα σε σπίνελο MgAl₂O₄ με ίδια ατομική αναλογία Ni/Co, παρουσιάζουν διπλάσιο ρυθμό μετατροπής (TOF) μεθανίου σε σχέση με τον αντίστοιχο μονομεταλλικό καταλύτη Ni/MgAl₂O₄, γεγονός που αποδόθηκε στην βελτίωση της αναγωγιμότητας του Ni και την αύξηση του αριθμού των ενεργών κέντρων για την αντίδραση, ενώ ξανατονίστηκε η σημασία της αποσύνθεσης του μεθανίου στην παραγωγή του εναποτιθέμενου άνθρακα, ο οποίος στην προκειμένη περίπτωση οξειδώνεται και πάλι εύκολα. Τέλος, σε σχέση με την αλούμινα, οι συγγραφείς αναφέρουν ότι ο συγκεκριμένος σπίνελος είναι πιο βασικός και πιο σταθερός σε υψηλές θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα να βελτιώνει τις καταλυτικές ιδιότητες των παραπάνω διμεταλλικών συστημάτων. [1,6] Οι Li X. et al. [7] έχουν αποδείξει ακόμη ότι μεικτά οξειδία Al₂O₃-ZrO₂ επηρεάζουν σημαντικά τη δραστηριότητα διμεταλλικών συστημάτων Co-Ni ευνοώντας τις αλληλεπιδράσεις τόσο των δυο μετάλλων, όσο και της ενεργούς φάσης με το συγκεκριμένο υπόστρωμα, μεταξύ άλλων και μέσω της βελτιωμένης αναγωγιμότητας των μετάλλων. Επίσης, μέσω της ενίσχυσης της ρόφησης του CO₂ στα υλικά αυτά και ακολούθως της οξειδωσης του σχηματιζόμενου άνθρακα από αυτό ($C + CO_2 \rightarrow 2CO$), ενοείται καθοριστικά η σταθερότητά τους. [1,7] Τέλος, οι Wu Z. et al. [8] έχουν αποδείξει ότι ακόμα και ένας καταλύτης Ni-Co/Al₂O₃ μπορεί να περιορίσει σημαντικά την ανεπιθύμητη παράπλευρη αντίδραση της αντίστροφης μετατόπισης υδραερίου ($CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$). Στον καταλύτη αυτό, η τεχνική HAADF-STEM επιβεβαίωσε το σχηματισμό κράματος Ni-Co, το οποίο ευνοεί την αναγωγιμότητα της ενεργούς φάσης και τη διάσπαση του CO₂, περιορίζοντας την αναγωγή του από το παραγόμενο υδρογόνο της μελετώμενης διεργασίας, προς αποφυγή πραγματοποίησης της παραπάνω αντίδρασης (RWGS). [1,8]

iii. Διμεταλλικοί καταλύτες Ni-Fe:

Μελετώντας το μηχανισμό αεριοποίησης του σχηματιζόμενου γραφιτικού αλλά και άμορφου άνθρακα στην επιφάνεια καταλυτών Fe-Ni/MgAl₂O₄ μέσω του CO₂, οι Theofanidis S.A. et al. [9] αποκάλυψαν δυο δυνατά μονοπάτια: ένα που περιλαμβάνει την αποσύνθεση του CO₂ στην επιφάνεια του Ni και την ακόλουθη οξείδωση του άνθρακα από το παραγόμενο οξυγόνο και ένα που περιλαμβάνει την οξείδωση του Fe από το CO₂ και την ακόλουθη οξείδωση του άνθρακα από το πλεγματικό οξυγόνο των παραγόμενων οξειδίων FeO_x, αναδεικνύοντας τη σπουδαιότητα των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων του σιδήρου. Ταυτόχρονα, στην ίδια μελέτη αναφέρεται η δυνατότητα οξείδωσης απομακρυσμένων από τα ενεργά κέντρα ειδών άνθρακα, μέσω του πλεγματικού οξυγόνου των οξειδίων NiO και Fe₂O₃, τα οποία μπορούν και μεταφέρονται σε αυτά τα απομακρυσμένα είδη. Σαφώς, τα προαναφερθέντα οξειδία μπορούν να οξειδώσουν και απευθείας τον εναποτιθέμενο στην επιφάνειά τους άνθρακα. [1,9] Ο πολύ σημαντικός ρόλος των οξειδίων FeO_x στην απομάκρυνση του άνθρακα έχει τονιστεί και από τους Song Z. et al. [10] οι οποίοι επίσης χρησιμοποιώντας τεχνικές όπως TEM και XRD, απέδειξαν ότι η μοριακή αναλογία H₂/CO, η δραστηριότητα αλλά και η σταθερότητα διμεταλλικών καταλυτών Fe-Ni/Al₂O₃ βελτιώνονται σημαντικά σε σχέση με τις αντίστοιχες παραμέτρους του αντίστοιχου μονομεταλλικού καταλύτη Ni, εξαιτίας του σχηματισμού

κράματος Ni_3Fe , το οποίο εκτός των άλλων, επιταχύνει και την οξειδωση του Fe σε σχέση με την οξειδωση του Ni και η οποία οδηγεί σε άμεση αντίδραση των δραστικών ειδών παραγόμενου άνθρακα με τα οξείδια FeO_x . [1,10] Τέλος, οι Zhang T. et al. [11] έχουν αποδείξει και ότι η ενσωμάτωση του σιδήρου σε καταλύτες Ni/MgO όχι μόνο περιορίζει την εναπόθεση άνθρακα, αλλά μπορεί να μετατρέψει τα παραγόμενα είδη άνθρακα σε είδη που οξειδώνονται εύκολα από το CO_2 , χωρίς να επηρεάζονται η κινητική και ο μηχανισμός της αντίδρασης. [1,11]

iv. Διμεταλλικοί καταλύτες Ni-Mn:

Συγκρίνοντας την καταλυτική συμπεριφορά στην μελετώμενη διεργασία του υποστηριγμένου διμεταλλικού συστήματος Ni-Mn στο μεικτό οξείδιο $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, οι Yao L. et al. [12] απέδειξαν ότι ο καταλύτης αυτός ήταν πολύ περισσότερο δραστικός συγκριτικά με τον αντίστοιχο μονομεταλλικό καταλύτη Ni. Μάλιστα, μειώνοντας τη θερμοκρασία της αντίδρασης, η δραστικότητα αυτή φαίνεται να μειώνεται πολύ αργά, σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή του μονομεταλλικού υλικού. Η υψηλή αναγωγιμότητα, η υψηλή βασικότητα, η υψηλή επιφανειακή συγκέντρωση ειδών οξυγόνου, η υψηλή αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα και ο περιορισμός της αντίδρασης RWGS, ήταν οι παράμετροι που συνεισέφεραν καθοριστικά στην υπεροχή της επίδοσης και της σταθερότητας του βέλτιστου υλικού. Τέλος, οι συγγραφείς αναφέρουν ότι μηχανιστικά εμφανίζεται και ένα ενδιάμεσο είδος CH_2OH κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, παρουσία του διμεταλλικού καταλύτη. [12] Οι Wang Y. et al. [13] παρομοίως ανέδειξαν όχι απλά την υπεροχή του διμεταλλικού καταλύτη Ni-Mn/ ZrO_x σε σχέση με τον αντίστοιχο μονομεταλλικό καταλύτη Ni, αλλά και τη βελτίωση της καταλυτικής του επίδοσης με το χρόνο. Τα αποτελέσματα XPS έδειξαν αρχικά ότι τα είδη Zr στον μονομεταλλικό καταλύτη ανάγονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, ενώ βρίσκονται σε ισορροπία στο διμεταλλικό καταλύτη. Επιπλέον, τα αποτελέσματα XRD υποδεικνύουν ότι αυτή η σημαντική σταθερότητα του υποστρώματος στο διμεταλλικό σύστημα, μπορεί να προωθεί την οξειδοαναγωγή των ειδών Ni και το σχηματισμό μικρών κρυσταλλιτών Ni στην επιφάνεια του, αυξάνοντας αυτομάτως τη δραστικότητα του μεταλλικού Ni σε αυτήν την περίπτωση. [13] Τέλος, για να κάνουμε και μια αναφορά σε μια τελευταία τάση ενεργοποίησης των χρησιμοποιούμενων διμεταλλικών συστημάτων στη διεργασία, με μη θερμικές μεθόδους, οι Ray D. et al. [14] εφάρμοσαν τη τεχνική του ψυχρού αέριου πλάσματος σε μια διάταξη DBD, η οποία αφού φορτίστηκε είτε με το διμεταλλικό καταλύτη Ni-Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, είτε με τον αντίστοιχο μονομεταλλικό καταλύτη Ni, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η μετατροπή μεθανίου ήταν υψηλότερη στο διμεταλλικό σύστημα, γεγονός που και πάλι αποδόθηκε στην μεγαλύτερη αντίστασή του στην εναπόθεση παρόμοιων ειδών άνθρακα. Αξιοσημείωτο είναι και το γεγονός ότι παρόλη τη λειτουργία της διάταξης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σχετικά υψηλές αποδείχθηκαν οι τιμές των μετατροπών (έως 28%) και των παραγωγών (έως 10%) της αντίδρασης, καθώς και του λόγου H_2/CO (περίπου στο 0.7), όταν το διμεταλλικό σύστημα καταλάμβανε το 25% του χώρου της ηλεκτρικής εκκένωσης, παρέχοντας τάση περίπου -2W. [1,14]

v. Διμεταλλικοί καταλύτες Ni-Mo:

Σε μια προσπάθεια τους να αποκτήσουν καταλύτες ανθεκτικούς στην πυροσυσσωμάτωση και με αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα, οι Song Y. et al [15] συνέθεσαν νανοκαταλύτες Ni-Mo υποστηριγμένους σε μονοκρυσταλλικό MgO. Τα πρωτοποριακά αποτελέσματά τους δεν παρουσίασαν ανιχνεύσιμη μορφή γραφιτικού άνθρακα στις επιφάνειες των σωματιδίων Ni-Mo, ακόμη και μετά από λειτουργία των υλικών σε συνθήκες αντίδρασης DRM για περισσότερες από 850 ώρες, ενώ αξιοσημείωτη ήταν και η σταθεροποίησή τους κατά την ενεργοποίηση του καταλύτη, από ένα αρχικό μέγεθος σωματιδίων Mo-Ni 2,9 nm σε σταθερούς κόκκους 17 nm στις άκρες των νανοκρυστάλλων του φορέα πάνω από τη θερμοκρασία Tammann, αποδεικνύοντας ταυτόχρονα τη δυσκολία περαιτέρω συσσωμάτωσής τους. [1,15] Σε μια αντίστοιχη προσπάθεια, οι Huang J. et al. [16] τροποποίησαν το μεσοπορώδες υλικό Ni-Mo/SBA-15, προσθέτοντας ελάχιστη ποσότητα οξειδίου του λανθανίου. Εφαρμόζοντας τις τεχνικές BET, $\text{H}_2\text{-TPR}$, $\text{CO}_2\text{-TPD}$, XRD, FT-IR και SEM, οι συγγραφείς απέδειξαν ότι ο βασικός ρόλος του La_2O_3 ήταν να βελτιώσει τη δομή των πόρων του αρχικού καταλύτη, οδηγώντας σε σημαντικό περιορισμό της εναπόθεσης άνθρακα στην επιφάνειά του μέσω και του σχηματισμού της φάσεως $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, βελτιώνοντας τελικά τη σταθερότητα του

κατά τη διεργασία. Περαιτέρω, αποδείχθηκε ότι η ενισχυμένη υψηλή ειδική επιφάνεια του νέου καταλύτη οδήγησε σε ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ του Ni και του συστήματος Mo-La, η οποία φαίνεται ότι βελτίωσε τη διασπορά του Ni, επιβραδύνοντας την πυροσυσσωμάτωσή του, οδηγώντας τελικά και σε αυξημένη καταλυτική επίδοση. [16] Εκτός από τους καταλύτες κράματος Mo-Ni που έχουν μελετηθεί, σημαντικός τέλος είναι και ο αριθμός των αναφορών που σχετίζονται με καταλύτες καρβιδίου του μολυβδαινίου (Mo_2C) με Ni, παρόλο που τα καρβίδια αυτά μπορούν έπειτα να οξειδωθούν σε αδρανή οξειδία. [1,17] Σε μια τέτοια σύνθεση οξειδοαναγωγικών καταλυτών, αποδεικνύεται ότι η φάση Mo_2C παρέχει κέντρα ενεργοποίησης και διάσπασης του CO_2 , ενώ οι θέσεις Ni προωθούν την ενεργοποίηση και την αποσύνθεση του CH_4 . Βασίζόμενοι στην προσέγγιση αυτή, οι Huang J. et al. [17] μελέτησαν επίσης τη συμπεριφορά του καταλύτη Ni/ Mo_2C /SBA-15 στη διεργασία και παρατήρησαν ότι παρουσίασε καλύτερη απόδοση μετατροπής του μεθανίου και αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα, σε σχέση με τον αντίστοιχο καταλύτη Mo_2C . Η υπεροχή του αυτή αποδόθηκε όχι μόνο στα μικρότερα σωματίδια μετάλλου, συνεπώς στη μεγαλύτερη διασπορά τους, και στην καλύτερη κατανομή των πόρων του, αλλά και στον μικρότερο ρυθμό οξείδωσης του καρβιδίου στα αδρανή οξειδία MoO_2 και MoO_3 σε αυτήν την περίπτωση. [1,17]

Πίνακας 1. Κινητικά αποτελέσματα και αποτελέσματα θερμικής σταθερότητας βέλτιστων διμεταλλικών καταλυτών Ni-MM που έχουν χρησιμοποιηθεί πρόσφατα στη διεργασία DRM

Διμεταλλικό σύστημα	Σύσταση καταλύτη	Μέθοδος παρασκευής	Συνθήκες αντίδρασης (ταχύτητα χώρου, τροφοδοσία)	Βέλτιστες τιμές καταλυτικής επίδοσης	Πληροφορίες θερμικής σταθερότητας καταλύτη	Πληροφορίες για εναπόθεση άνθρακα	Ref.
Ni-Cu	1.1%Cu/ 8.9%Ni/ Al_2O_3	Ξηρός εμποτισμός	17.000 ml/g*h, $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{He}=$ 1:1:8	$\text{H}_2:\text{CO}=0.85$ στους 650°C	Η καταλυτική επίδοση μειώνεται ελάχιστα μετά από 10h στους 650°C	δ.α. (*)	3
	Cu/Ni/ Mg(Al)O με Cu:Ni (α) 0.25 και (β) 0.50	Συγκατα- βύθιση	60.000 ml/g*h, $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2=$ 1:1:2	(α) $X_{\text{CH}_4}=47\%$, $X_{\text{CO}_2}=58\%$ (β) $X_{\text{CH}_4}=46\%$, $X_{\text{CO}_2}=55\%$ στους 600°C	Ο καταλύτης (α) παραμένει σταθερός μετά από 25h στους $450-600^\circ\text{C}$	Εναπόθεση γραφίτη (α) 1.4% wt και (β) 1.1% wt	4
Ni-Co	3.75%Co/ 11.25%Ni/ Al_2O_3	Ξηρός εμποτισμός	10.000 ml(CH_4)/g*h, $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2=$ 1:1:3	$X_{\text{CH}_4}=16\%$, $\text{H}_2:\text{CO}=0.45$ μετά από 3h στους 600°C	Μικρή μείωση της τιμής X_{CH_4} μετά από 90min στους 600°C	Παρατηρούνται 0.20g C/g _{cat} μετά από 3h στους 600°C	5
	3.75%Co/ 11.25%Ni/ MgAl ₂ O ₄	Ξηρός εμποτισμός	18.825 ml(CH_4)/g*h, $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2=$ 1:1:3	$X_{\text{CH}_4}=9\%$, $X_{\text{CO}_2}=13\%$, $\text{H}_2:\text{CO}=0.50$ μετά από 3h στους 600°C	Μικρή μείωση των μετατροπών μετά από 90min στους 600°C	Εναπόθεση γραφίτη 3.31% wt μετά από 3h στους 600°C	6
	5.0%Co/ 5.0%Ni/ Al_2O_3 - ZrO ₂	Συγκατα- βύθιση	12.000 ml/g*h, $\text{CH}_4:\text{CO}_2=$ 1:1	$X_{\text{CH}_4}=80.9\%$, $X_{\text{CO}_2}=81.5\%$, στους 750°C	δ.α. (*)	Εναπόθεση άνθρακα κάτω από 0.50%wt μετά από 4h στους 750°C	7
	5.0%Co/ 5.0%Ni/ Al_2O_3	Διαδοχικός εμποτισμός	300.000 ml/g*h, $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2=$ 1:1:8	$X_{\text{CH}_4}=76\%$, $\text{H}_2:\text{CO}=1.0$ στους 800°C	Ο καταλύτης παραμένει σταθερός μετά από 60h στους 800°C	Μη ανιχνεύσιμη ποσότητα άνθρακα στην επιφάνεια μετά από 60h στους	8

						800°C	
<i>Ni-Fe</i>	8.0%Fe/ 5.0%Ni/ MgAl ₂ O ₄	Ξηρός εμποτισμός	68.570 ml/g*h, CH ₄ :CO ₂ :He= 1.1:1:1	δ.α.(*)	δ.α.(*)	Παρατηρείται εναπόθεση γραφιτικού και άμορφου άνθρακα	9
	4.2%Fe/ 9.6%Ni/ Al ₂ O ₃	Υπο- κινούμενη με εξάτμιση συμπύκνωση	12.000 ml/g*h, CH ₄ :CO ₂ = 1:1	X _{CH₄} =27%, X _{CO₂} =38%, H ₂ :CO=0.68 στους 550°C	Ο καταλύτης παραμένει σταθερός μετά από 20h στους 550°C	Παρατηρείται ένας ρυθμός εναπόθεσης άνθρακα 1.18mg/g _{cat} *h	10
	0.3%Fe/ 6.7%Ni/ MgO	Θερμο- διάλυση	86.000 ml/g*h, CH ₄ :CO ₂ = 1:1	X _{CH₄} =63%, X _{CO₂} =70%, H ₂ :CO=0.78 μετά από 100h στους 760°C	Ο καταλύτης παραμένει σταθερός μετά από 100h στους 760°C	Παρατηρείται ένας ρυθμός εναπόθεσης άνθρακα 0.016mg/g _{cat} *h	11
<i>Ni-Mn</i>	14.2% Mn/ 6.2%Ni/ CeO ₂ -ZrO ₂	Ξηρός εμποτισμός	20.000/h, CH ₄ :CO ₂ :Ar= 1:1:8	X _{CH₄} =38.7%, X _{CO₂} =40.4%, H ₂ :CO=0.83 στους 600°C	δ.α.(*)	Παρατηρείται υψηλή δραστικότητα των εναπο- τιθέμενων ειδών άνθρακα	12
	10%Mn/ 10.8%Ni/ ZrO _x	Υδρόλυση με ουρία	48.000/h, CH ₄ :CO ₂ :Ar= 1:1:8	X _{CH₄} =97.1%, X _{CO₂} =93.5%, H ₂ :CO=0.96 μετά από 480min στους 700°C	Σταδιακή αύξηση των μετατροπών μετά από 480min στους 700°C	Εναπόθεση άνθρακα 5.3%wt μετά από 480min στους 700°C	13
<i>Ni-Mo</i>	1.76% Mo/ 3.76%Ni/ MgO	Αναγωγική ανάπτυξη παρουσία επιφανειο- δραστικού	60.000 ml/g*h, CH ₄ :CO ₂ :He= 1:1:8	X _{CH₄} =99%, X _{CO₂} =100%, H ₂ :CO~1.0 στους 800°C	Εξαιρετική σταθερότητα για 850h στους 800°C	Δεν παρατηρείται καθόλου εναπόθεση άνθρακα μετά από 850h στους 800°C	15
	25.0%Mo/ 5.0%Ni/ 2.0%La ₂ O ₃ /SBA-15	Υγρός εμποτισμός	12.000 ml/g*h, CH ₄ :CO ₂ = 1:1	X _{CH₄} =98%, X _{CO₂} =95%, H ₂ :CO=0.92 στους 800°C	Ο καταλύτης παραμένει σταθερός μετά από 230h στους 800°C	δ.α.(*)	16

δ.α.(*)=δεν αναφέρονται

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Γειτονικά μεταβατικά μέταλλα του νικελίου όπως τα Cu, Co, Fe, Mn και Mo είναι ξεκάθαρο ότι μπορούν να βελτιώσουν την επίδοσή του ως καταλύτη στην ενδόθερμη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, ακόμα και σε ενδιάμεσες ή χαμηλές θερμοκρασίες, κυρίως εμφανίζοντας μεγάλη αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα, φαινόμενο σχεδόν αναπόφευκτο κατά τη διεργασία. Η προωθητική αυτή δράση τους ενισχύεται όταν τα προκύπτοντα διμεταλλικά συστήματα υποστηρίζονται σε βασικούς φορείς με υψηλή τιμή ευμετάβλητου πλεγματού οξυγόνου και υψηλό πορώδες. Σε υψηλές θερμοκρασίες βέβαια, η βελτιωμένη σταθερότητα των σχηματιζόμενων διμεταλλικών καταλυτών, εξαιτίας της απομάκρυνσης του άνθρακα, συνοδεύεται και από υψηλότερη καταλυτική απόδοση, με τον τρόπο παρασκευής και ενεργοποίησης του καταλύτη, αλλά και τις συνθήκες της αντίδρασης, να παίζουν πάντοτε σημαντικό ρόλο στην καταλυτική συμπεριφορά. Από τα διμεταλλικά συστήματα που παρουσιάζονται στην παρούσα επισκόπηση, εκείνα που βασίζονται στο Mn και το Mo είναι αυτά που εμφανίζουν ταυτόχρονα την καλύτερη καταλυτική δραστηριότητα και σταθερότητα σε ενδιάμεσες και υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, κάθε ένα από τα πέντε προαναφερθέντα μεταβατικά μέταλλα δρα βεβαίως με λίγο διαφορετικό τρόπο ως προωθητής. Τα

διμεταλλικά συστήματα του χαλκού αλλά και του κοβαλτίου, με το νικέλιο, φαίνεται να αυξάνουν την απαιτούμενη ενέργεια για την αφυδρογόνωση (αποσύνθεση) του μεθανίου και την μετατροπή του σε άνθρακα, ενώ μειώνουν την αντίστοιχη ενέργεια για την οξειδωτική απομάκρυνση του σχηματιζόμενου άνθρακα από το διοξείδιο του άνθρακα, περιορίζοντας ταυτόχρονα και την ανεπιθύμητη παράπλευρη αντίδραση της αντίστροφης μετατόπισης υδραερίου. Έπειτα, σε ότι αφορά τα αντίστοιχα συστήματα του σιδήρου, τονίζεται ο σχηματισμός κραμάτων τα οποία έπειτα ευνοούν το σχηματισμό οξειδίων FeO_x και τα οποία δύνανται να οξειδώνουν απευθείας τα παραγόμενα είδη άνθρακα όσο μακριά και αν βρίσκονται από τα ενεργά κέντρα, καθώς και να τα μετατρέπουν σε εύκολα οξειδώσιμα είδη από το διοξείδιο του άνθρακα, αναδεικνύοντας τη σπουδαιότητα της οξειδοαναγωγής τους. Τέλος, αξιοσημείωτο είναι, ότι για τα αντίστοιχα συστήματα του μαγγανίου, η υψηλή τους δραστηριότητα στη διεργασία έχει αναδειχθεί ακόμα και με εφαρμογή μη θερμικών μεθόδων ενεργοποίησής τους, όπως η χρήση ψυχρού αέριου πλάσματος, ενώ στα διμεταλλικά συστήματα του μολυβδαινίου, έχει αναδειχθεί επιπλέον η εξαιρετική ανθεκτικότητά τους στην πυροσυσσωμάτωση, καθώς και η εξαιρετική αντίσταση τους στην εναπόθεση άνθρακα και σε περιπτώσεις όπου το μολυβδαίνιο υφίσταται ως καρβίδιο.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ



Η εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Δράσης ΕΡΕΥΝΩ - ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ - ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα

& Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ) 2014-2020 (Κωδικός έργου: Τ2ΕΔΚ-00955)

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] I.V. Yentekakis, P. Panagiotopoulou, G. Artemakis, Appl. Cat. B: Env. 296 (2021) 120210.
- [2] W. An, X.C. Zeng, C.H. Turner, J. Chem. Phys. 131 (2009) 174702.
- [3] A. Chatla, M.M. Ghouri, O.W. El Hassan, N. Mohamed, A.V. Prakash, N.O. Elbashir, Appl. Cat. A: Gen. 602 (2020) 117699.
- [4] K. Song, M. Lu, S. Xu, C. Chen, Y. Zhan, D. Li, C. Au, L. Jiang, K. Tomishige, Appl. Cat. B: Env. 239 (2018) 324.
- [5] S. Sengupta, K. Ray, G. Deo, Int. J. Hyd. En. 39 (2014) 11462.
- [6] R. Kumari, S. Sengupta, Int. J. Hyd. En. 45 (2020) 22775.
- [7] X. Li, J. Ai, W. Li, D. Li, Fr. Ch. Eng. China 4 (2010) 476.
- [8] Z. Wu, B. Yang, S. Miao, W. Liu, J. Xie, S. Lee, M.J. Pellin, D. Xiao, D. Su, D. Ma, ACS Cat. 9 (2019) 2693.
- [9] S.A. Theofanidis, R. Batchu, V.V. Galvita, H. Poelman, G.B. Marin, Appl. Cat. B: Env. 185 (2016) 42.
- [10] Z. Song, Q. Wang, C. Guo, S. Li, W. Yan, W. Jiao, L. Qiu, X. Yan, R. Li, Ind. Eng. Chem. Res. 59 (2020) 17250.
- [11] T. Zhang, Z. Liu, Y.-A. Zhu, Z. Liu, Z. Sui, K. Zhu, X. Zhou, Appl. Cat. B: Env. 264 (2020) 118497.
- [12] L. Yao, M.E. Galvez, C. Hu, P. Da Costa, Ind. Eng. Chem. Res. 57 (2018) 16645.
- [13] Y. Wang, Q. Zhao, L. Li, C. Hu, P. Da Costa, Appl. Cat. A: Gen. 617 (2021) 118120.
- [14] D. Ray, P.M.K. Reddy, C. Subrahmanyam, Cat. Tod. 309 (2018) 212.
- [15] Y. Song, E. Ozdemir, S. Ramesh, A. Adishev, S. Subramanian, A. Harale, M. Albuali, B.A. Fadhel, A. Jamal, D. Moon, S.H. Choi, C.T. Yavuz, Sci. 367 (2020) 777.
- [16] J. Huang, R. Ma, T. Huang, A. Zhang, W. Huang, J. Nat. Gas Chem. 20 (2011) 465.
- [17] J. Huang, T. Huang, L. Liu, W. Huang, R. Ma, En. S. Part A Rec. Util. Env. Eff. 33 (2011) 2249.