

## Μονομεταλλικοί Καταλύτες Ni και Ru Διεσπαρμένοι σε Φορείς Μικτών Οξειδίων Ce<sub>0.8</sub>M<sub>0.2</sub> (M: La, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Er) για την Αντίδραση Ξηρής Αναμόρφωσης CH<sub>4</sub> για Παραγωγή Αερίου Σύνθεσης

Παναγιώτης Μαλλής<sup>1</sup>, Κωνσταντίνος Λουκανάρης<sup>1</sup>, Γεώργιος Μπάμπος<sup>1</sup>, Ιωάννης Γεντεκάκης<sup>2</sup> και Δημήτρης Ι. Κονταρίδης<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26504, Πάτρα, Ελλάδα

<sup>2</sup>Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 73100, Χανιά

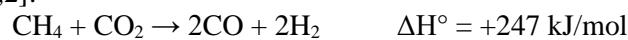
\*dimi@chemeng.upatras.gr

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ξηρή αναμόρφωση του CH<sub>4</sub> (DRM) προς παραγωγή αερίου σύνθεσης (μίγμα H<sub>2</sub> και CO) έχει προσελκύσει τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας λόγω των πλεονεκτημάτων που προσφέρει σε σύγκριση με την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό και την αντίδραση μερικής οξείδωσης του CH<sub>4</sub>. Σε αυτά περιλαμβάνονται η αξιοποίηση δύο βασικών θερμοκηπικών αερίων (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>), η παραγωγή αερίου σύνθεσης με μοριακή αναλογία H<sub>2</sub>/CO κοντά στη μονάδα, που το καθιστά ιδανικό για αντιδράσεις Fischer-Tropsch, και η δυνατότητα απευθείας εκμετάλλευσης του βιοαερίου (50 – 70% CH<sub>4</sub> και 25 – 50% CO<sub>2</sub>). Όσον αφορά την απόδοση των στηριγμένων μεταλλικών καταλυτών που έχουν προταθεί για την αντίδραση DRM, αυτή εξαρτάται σημαντικά από τη φύση του φορέα και των προωθητών που χρησιμοποιούνται. Για παράδειγμα, η ενίσχυση του οξειδίου του Δημητρίου (CeO<sub>2</sub>) με σπάνιες γαίες, (π.χ. Pr) οδηγεί σε ενίσχυση της ικανότητας του CeO<sub>2</sub> για αποθήκευση οξυγόνου και σε αύξηση της κινητικότητας των πλεγματικών ατόμων οξυγόνου που διαθέτει, με αποτέλεσμα την αποτελεσματικότερη ενεργοποίηση του CO<sub>2</sub> στην επιφάνεια του φορέα και τη μείωση της ποσότητας του άνθρακα που εναποτίθεται στην επιφάνεια του καταλύτη σε συνθήκες αντίδρασης. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης οξειδίων μετάλλων της σειράς των λανθανιδών (M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M: La, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Er) σε φορέα CeO<sub>2</sub> στην ενεργότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα υποστηριγμένων καταλυτών Ni και Ru για την αντίδραση DRM. Οι φορείς CeO<sub>2</sub>-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης και η γραμμομοριακή αναλογία Ce:M ήταν σε όλες τις περιπτώσεις ίση με 80:20. Οι καταλύτες Ni (5 wt.%) και Ru (1 wt.%) παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού και χαρακτηρίστηκαν ως προς την ειδική τους επιφάνεια και τα δομικά χαρακτηριστικά τους με τη μέθοδο ρόφησης N<sub>2</sub> σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (BET). Η απόδοση των καταλυτών για την αντίδραση DRM μελετήθηκε στο θερμοκρασιακό εύρος 550 – 800 °C με σύσταση τροφοδοσίας CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> ίση με 50:50. Μεταξύ των καταλυτών Ni την υψηλότερη απόδοση προς αέριο σύνθεσης επέδειξε το δείγμα στηριγμένο σε Ce<sub>0.8</sub>Pr<sub>0.2</sub> ενώ από τους καταλύτες Ru ξεχώρισαν οι στηριγμένοι σε Ce<sub>0.8</sub>Dy<sub>0.2</sub> και Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το βιοαέριο που προέρχεται από διεργασίες αναερόβιας χώνευσης της βιομάζας μπορεί να αναμορφωθεί προς αέριο σύνθεσης (H<sub>2</sub> και CO) και αποτελεί μία πηγή υδρογόνου καθώς και πρώτης ύλης για την παραγωγή συνθετικών καυσίμων μέσω της διεργασίας Fischer-Tropsch. Η αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου αποτελεί μία εκ των τριών αντιδράσεων αναμόρφωσης του μεθανίου, με τις άλλες δύο να είναι η αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό (SRM) και η μερική οξείδωση του μεθανίου (POM) [1,2]:



Για την αντίδραση DRM έχουν μελετηθεί καταλύτες ευγενών (Rh, Ir και Ru) και μη ευγενών μετάλλων (Ni, Fe και Co) στηριγμένων σε διάφορους φορείς [3]. Από τους καταλύτες μη ευγενών μετάλλων ξεχωρίζει το Ni το οποίο, αν και δραστικό, φτηνό και σε μεγάλη αφθονία οδηγεί στην εναπόθεση σχετικά μεγάλων ποσοτήτων άνθρακα με αποτέλεσμα την ταχεία απενεργοποίησή του. Το μεγάλο πλεονέκτημα των ευγενών μετάλλων έγκειται στο ότι είναι ανθεκτικά στην εναπόθεση άνθρακα, ενώ διατηρούν την δραστικότητά τους. Εκτός από το μέταλλο, μεγάλο ρόλο στην καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση DRM παίζει και η επιλογή του φορέα.

Ένα από τα χαρακτηριστικά πλεονεκτήματα της χρήσης φορέα CeO<sub>2</sub> είναι η κινητικότητα των πλεγματικών οξυγόνων που τα καθιστά διαθέσιμα για οξείδωση του εναποτιθέμενου άνθρακα βελτιώνοντας την σταθερότητα του καταλύτη. Η ενίσχυση του CeO<sub>2</sub> με κάποιο άλλο μεταλλοξείδιο

συχνά έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας και τη βελτίωση της συνέργειας μεταξύ μετάλλου και φορέα με αποτέλεσμα τη μείωση των ανθρακικών εναποθέσεων [4,5]. Οι λανθανίδες λόγω ηλεκτρονιακής συγγένειας και παρόμοιου μεγέθους μπορούν να εισχωρήσουν στο κρυσταλλικό πλέγμα του  $\text{CeO}_2$  δημιουργώντας στερεό διάλυμα, ευνοώντας την κινητικότητα των πλεγματικών οξυγόνων. Αυτό οδηγεί στην αποτελεσματικότερη ενεργοποίηση του  $\text{CO}_2$  στην επιφάνεια του φορέα. Προς την κατεύθυνση ανάπτυξης αποδοτικών και σταθερών καταλυτών για την αντίδραση DRM, στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης οξειδίων μετάλλων της σειράς των λανθανιδών ( $\text{M}_2\text{O}_3$ , M: La, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Er) σε φορέα  $\text{CeO}_2$  στην ενεργότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα υποστηριγμένων καταλυτών Ni και Ru για την αντίδραση DRM.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Οι στηριγμένοι καταλύτες Ni και Ru παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομες ενώσεις νιτρικά άλατα των μετάλλων ( $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  και  $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ , αντίστοιχα), και ως φορείς μικτά οξείδια του τύπου  $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_x$  (M: La, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Er). Τα οξείδια αυτά παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης [6] χρησιμοποιώντας  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{M}(\text{NO}_3)_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$  σαν πρόδρομες ενώσεις, διαιθυλαμίνη σαν αντιδραστήριο καταβύθισης και αιθανόλη σαν διαλύτη. Προζυγισμένες ποσότητες  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}(\text{NO}_3)_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$  και διαιθυλαμίνης διαλύονται σε αιθανόλη και παρασκευάζονται διαλύματα με συγκεντρώσεις 0.1M και 1M, αντίστοιχα. Τα διαλύματα  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{M}(\text{NO}_3)_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$  διοχετεύονται μέσω προχοϊδας στο διάλυμα της διαιθυλαμίνης το οποίο βρίσκεται υπό μέτρια ανάδευση. Το αιώρημα που προκύπτει αναδεύεται για 30 min και στη συνέχεια φιλτράρεται. Το στερεό εκπλένεται με αιθανόλη, ακολουθεί ξήρανση στους 110 °C για 24 h και πύρωση στους 400 °C για 3 h με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 5 °C/min. Για την παρασκευή των καταλυτών με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, προζυγισμένη ποσότητα φορέα προστίθεται σε υδατικό διάλυμα άλατος του μετάλλου υπό συνεχή ανάδευση. Ακολουθεί εξάτμιση του νερού με θέρμανση στους 70 °C, ξήρανση στους 110 °C για 24 h και πύρωση για 2 h στους 400 °C ή τους 500 °C για τους καταλύτες Ru και Ni, αντίστοιχα. Τέλος, τα δείγματα υφίστανται αναγωγή υπό ροή  $\text{H}_2$  στους 400 °C και 500 °C αντίστοιχα για 2 h. Η φόρτιση σε μέταλλο για τους υποστηριγμένους καταλύτες Ru ήταν 1 wt.% και για τους καταλύτες Ni 5 wt.%.

Τα πειράματα ελέγχου της καταλυτικής ενεργότητας πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος 550-800 °C και λόγο  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{He}:\text{Ar}$  στην τροφοδοσία ίσο με 40:40:19:1 με συνολική ροή 100 cc/min. Η ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων έγινε με αέριο χρωματογράφο χρησιμοποιώντας ανιχνευτή TCD.

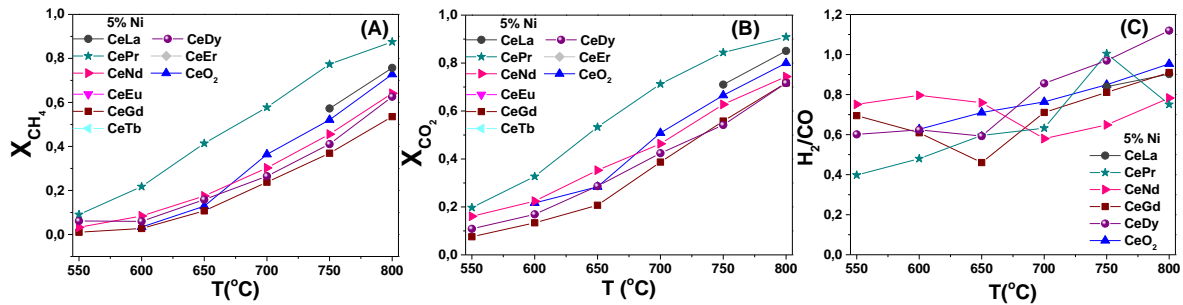
Οι ειδικές επιφάνειες των καταλυτών μετά την αναγωγή (φρέσκοι) και μετά την έκθεσή τους σε συνθήκες αντίδρασης (χρησιμοποιημένοι) προσδιορίστηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο BET. Η ποσότητα άνθρακα, η οποία συσσωρεύθηκε στην επιφάνεια των καταλυτών κατά τη διάρκεια των πειραμάτων σταθερότητας προσδιορίστηκε με την τεχνική θερμοπρογραμματιζόμενης οξείδωσης (TPO), χρησιμοποιώντας φασματογράφο μάζας (Omnistar/Pfeiffer Vacuum).

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων με τη μέθοδο BET έδειξαν ότι οι αμιγείς φορείς  $\text{CeO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$  έχουν ειδική επιφάνεια της τάξης των 30-40  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Οι υποστηριγμένοι καταλύτες Ru παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές ειδικής επιφάνειας. Η σχετικά χαμηλότερη ειδική επιφάνεια των καταλυτών Ni που παρατηρήθηκε μπορεί να αποδοθεί στην υψηλότερη φόρτιση σε μέταλλο, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε έμφραξη των πόρων. Οι υποστηριγμένοι καταλύτες Ru παρουσιάζουν μείωση της ειδικής επιφάνειάς τους μετά την έκθεσή τους σε συνθήκες αντίδρασης, το οποίο πιθανώς οφείλεται στην πυροσυσσωμάτωση του φορέα. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι παρατηρήθηκε μια φαινομενική αύξηση της ειδικής επιφάνειας των χρησιμοποιημένων καταλυτών Ni, η οποία αποδίδεται στον σχηματισμό σημαντικής ποσότητας άνθρακα μετά από έκθεσή τους σε συνθήκες αντίδρασης [7,8].

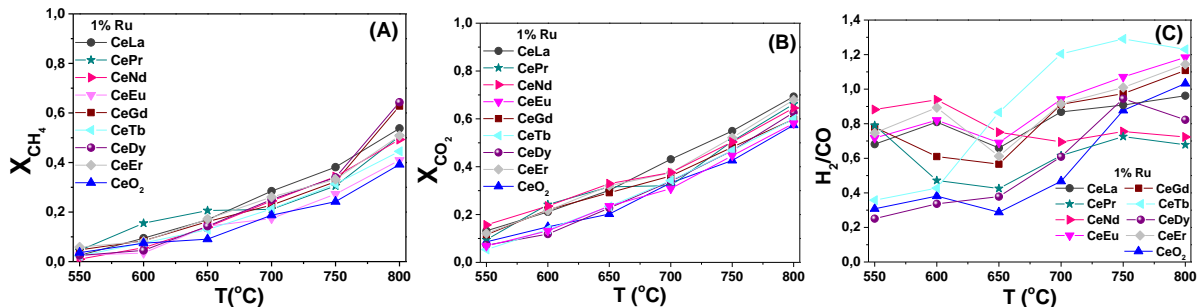
Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για τους υποστηριγμένους καταλύτες Ni, όπου η μετατροπή του  $\text{CH}_4$  (Σχ. 1A) και του  $\text{CO}_2$  (Σχ. 1B) και ο λόγος  $\text{H}_2/\text{CO}$  στα προϊόντα της αντίδρασης (Σχ. 1C) απεικονίζονται ως συναρτήσεις της θερμοκρασίας. Παρατηρείται ότι η μετατροπή του  $\text{CO}_2$  είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του  $\text{CH}_4$ , γεγονός που οφείλεται στην αντίδραση RWGS (Reverse Water Gas Shift) που έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του λόγου  $\text{H}_2/\text{CO}$  [7]. Ο καταλύτης Ni/CePr παρουσιάζει υψηλότερες μετατροπές  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$  σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος, με τις

μετατροπές των αντιδρώντων να λαμβάνουν τιμές  $X_{CH_4}=87\%$  και  $X_{CO_2}=90\%$  στους  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Ο λόγος  $H_2/CO$  είναι μεγαλύτερος για τον καταλύτη Ni/CeDy στους  $800\text{ }^\circ\text{C}$  ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες ο καταλύτης Ni/CeNd παρουσιάζει λόγο  $H_2/CO$  ίσο με 0.8.



**Σχήμα 1:** (A) Μετατροπή του  $CH_4$ , (B) Μετατροπή του  $CO_2$ , και (C) Λόγος  $H_2/CO$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Ni/CeM (M: La, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Er).

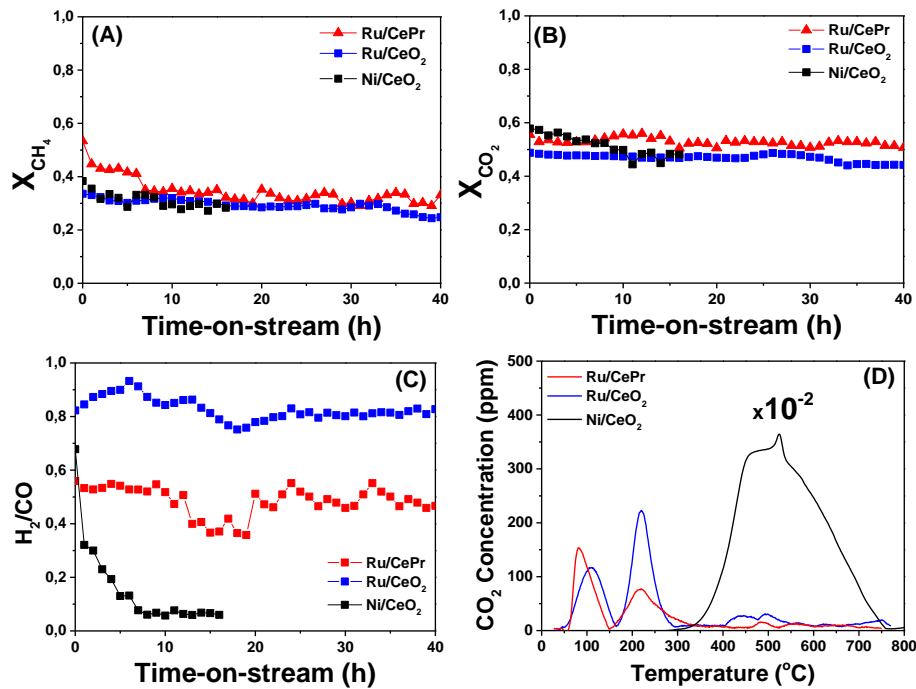
Στο Σχήμα 2 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα που ελήφθησαν για τους υποστηριγμένους καταλύτες Ru. Όπως και στους καταλύτες Ni, η μετατροπή του  $CO_2$  σε μία δεδομένη θερμοκρασία είναι πάντα υψηλότερη από αυτή του  $CH_4$ . Οι καταλύτες Ru εμφανίζονται λιγότεροι δραστηριοί σε σύγκριση με τους καταλύτες Ni. Για τους καταλύτες Ru, η φύση του φορέα δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τη μετατροπή των  $CH_4$  και  $CO_2$ , ωστόσο όλοι οι καταλύτες Ru είναι περισσότερο ενεργοί από τον μη τροποποιημένο καταλύτη Ru/CeO<sub>2</sub>. Οι καταλύτες Ru/CeDy και Ru/CeGd παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές  $X_{CH_4}$  και  $X_{CO_2}$  στους  $800\text{ }^\circ\text{C}$  ίσες με 62% και 64%, αντίστοιχα.



**Σχήμα 2:** (A) Μετατροπή του  $CH_4$ , (B) Μετατροπή του  $CO_2$ , και (C) Λόγος  $H_2/CO$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Ru/CeM (M: La, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Er).

Η σταθερότητα των καταλυτών Ru/CeO<sub>2</sub>, Ni/CeO<sub>2</sub> και Ru/CePr μελετήθηκε σε θερμοκρασία αντίδρασης  $750\text{ }^\circ\text{C}$  για 40 h. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν φαίνονται στο Σχήμα 3 όπου η μετατροπή των αντιδρώντων και ο λόγος  $H_2/CO$  στα προϊόντα της αντίδρασης απεικονίζονται ως συναρτήσεις του χρόνου αντίδρασης. Ο καταλύτης Ni/CeO<sub>2</sub> παρουσιάζει αρχικές μετατροπές  $CH_4$  και  $CO_2$  ίσες με 40% και 60%, αντίστοιχα, οι οποίες μειώνονται περίπου στο 30% και 50% μετά από 15 h αντίδρασης. Ο καταλύτης Ru/CeO<sub>2</sub> παρουσιάζει πολύ σταθερή απόδοση με τιμές μετατροπής  $CH_4$  και  $CO_2$  30% και 50%, αντίστοιχα, μετά από 40 h. Για τον Ru/CePr παρατηρείται ότι η μετατροπή του  $CH_4$  μειώνεται προοδευτικά από 50% σε 30% με το χρόνο αντίδρασης. Αυτό συνάδει με τη βιβλιογραφία καθώς ο φορέας Ce<sub>0.8</sub>Pr<sub>0.2</sub> έχει βρεθεί να ευνοεί την αντίδραση RWGS με αποτέλεσμα την αύξηση της μετατροπής του  $CO_2$  μειώνοντας το λόγο  $H_2/CO$  [9]. Αξίζει να σημειωθεί η πολύ μεγάλη διαφορά μεταξύ των τριών καταλυτών όσον αφορά την εξάρτηση του λόγου  $H_2/CO$  στα προϊόντα από τον χρόνο έκθεσης σε συνθήκες αντίδρασης (Σχ. 3C). Η ταχεία απενεργοποίηση του Ni/CeO<sub>2</sub> αποδίδεται στην ισχυρή εναπόθεση άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων TPO που πραγματοποιήθηκαν μετά τα πειράματα σταθερότητας για τους παραπάνω καταλύτες φαίνονται στο Σχήμα 3D. Παρατηρείται ότι το προφίλ TPO για τον καταλύτη Ni/CeO<sub>2</sub> χαρακτηρίζεται από μία έντονη, ευρεία κορυφή  $CO_2$  με μέγιστο στους  $\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ , η οποία μπορεί να αποδοθεί σε δύσκολα οξειδώσιμο νηματώδη ή/και γραφικό άνθρακα. Η μεγάλη ποσότητα άνθρακα αυτού του είδους, η οποία υπολογίστηκε από την περιοχή κάτω από την καμπύλη TPO (86 mgC/gcat), μπορεί να εξηγήσει τη σημαντική μείωση της ενεργότητας που παρατηρήθηκε για αυτόν τον καταλύτη μετά από περίπου 8 ώρες αντίδρασης (Σχ. 3C).



**Σχήμα 3:** Αποτελέσματα πειραμάτων σταθερότητας για την αντίδραση DRM σε  $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$  για τους καταλύτες Ru/CePr, Ru/CeO<sub>2</sub> και Ni/CeO<sub>2</sub>. (A) Μετατροπή του CH<sub>4</sub>, (B) Μετατροπή του CO<sub>2</sub>, (C) Λόγος H<sub>2</sub>/CO, (D) Καμπύλες θερμοπρογραμματιζόμενης οξείδωσης (TPO) μετά τα πειράματα σταθερότητας.

Οι καμπύλες TPO για τους δύο καταλύτες Ru είναι ποιοτικά παρόμοιες μεταξύ τους και χαρακτηρίζονται από την εμφάνιση δύο κορυφών CO<sub>2</sub> σε χαμηλές θερμοκρασίες (150 °C και 220 °C, περίπου). Οι κορυφές αυτές αποδίδονται σε εύκολα οξειδώσιμα ανθρακικά είδη [9,10]. Αυτό, σε συνδυασμό με τη σχετικά πολύ μικρή ποσότητα εναποτιθέμενου άνθρακα (0.5 mgC/geat για τον Ru/CeO<sub>2</sub>, σε 0.6 mgC/geat για τον Ru/CePr), μπορεί να εξηγήσει την εξαιρετική σταθερότητα των δύο καταλυτών Ru με τον χρόνο αντίδρασης (Σχ. 1C).

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η προσθήκη οξειδίων μετάλλων της σειράς των λανθανιδών (M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M: La, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Er) σε φορέα CeO<sub>2</sub> μπορεί να βελτιώσει την ενεργότητα των υποστηριγμένων καταλυτών Ni και Ru για την αντίδραση DRM. Μεταξύ των δειγμάτων που μελετήθηκαν, ξεχώρισαν οι καταλύτες Ru/CeGd και Ru/CeDy, ενώ ο Ni/CePr επέδειξε την υψηλότερη ενεργότητα μεταξύ των καταλυτών Ni. Οι καταλύτες Ni εμφανίζουν υψηλή ενεργότητα για την αντίδραση DRM η οποία όμως συνοδεύεται από την εναπόθεση σημαντικής ποσότητας δύσκολα οξειδώσιμων ειδών άνθρακα. Οι καταλύτες Ru καταστέλλουν τις αντιδράσεις που οδηγούν στη συσσώρευση άνθρακα ενώ ο σχηματισμός μικτών οξειδίων του Ce με άλλες λανθανίδες έχει ευεργετική δράση ως προς την απόδοση για την αντίδραση DRM. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην αύξηση της κινητικότητας των πλεγματικών οξυγόνων του φορέα με αποτέλεσμα την αποτελεσματικότερη ενεργοποίηση του CO<sub>2</sub> στην επιφάνειά του.

**ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ:** Η εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Δράσης ΕΡΕΥΝΩ - ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ - ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ) (MIS 5074538 / T1EΔK 00955).

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] I. V. Yentekakis, P. Panagiotopoulou, Appl. Catal. B Environ. 296 (2021) 120210.
- [2] Y. Gao, J. Jiang, Energy Convers. Manag. 171 (2018) 133.
- [3] Y.H. Hu, E. Ruckenstein, Adv. Catal. 48 (2004) 297.
- [4] I. V. Yentekakis, G. Goula, Appl. Catal. B Environ. 243 (2019) 490.
- [5] F. Wang, L. Xu, Appl. Catal. B Environ. 180 (2016) 511.
- [6] J.G. Li, T. Ikegami, J.H. Lee, T. Mori, Acta Mater. 49 (2001) 419.
- [7] J. Chen, C. Yao, Int. J. Hydrogen Energy. 35 (2010) 1630.
- [8] M.M. Makri, M.A. Vasiliades, Catal. Today. 259 (2016) 150.
- [9] M.A. Vasiliades, M.M. Makri, Appl. Catal. B Environ. 197 (2016) 168.
- [10] I. Luisetto, S. Tuti, E. Di Bartolomeo, Int. J. Hydrogen Energy. 37 (2012) 15992.