

ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ Ni ΚΑΙ Ru ΔΙΕΣΠΑΡΜΕΝΟΙ ΣΕ ΦΟΡΕΙΣ CeO₂-M₂O₃ (M: La, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Er) ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΞΗΡΗΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΠΡΟΣ ΑΕΡΙΟ ΣΥΝΘΕΣΗΣ**Π. Μαλλής¹, Ξ. Θώμου¹, Γ. Μπάμπος¹, Ι. Γεντεκάκης², Δ. Κονταρίδης^{1,*}**¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26504, Πάτρα, Ελλάδα²Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 73100, Χανιά, Ελλάδα*dimi@chemeng.upatras.gr**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

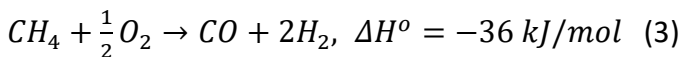
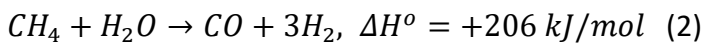
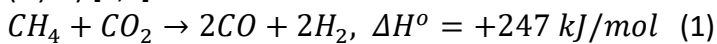
Η ξηρή αναμόρφωση του CH₄ με CO₂ (DRM) προς παραγωγή αερίου σύνθεσης (μίγμα H₂ και CO) έχει προσελκύσει τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας λόγω των πλεονεκτημάτων που προσφέρει σε σύγκριση με την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό και την αντίδραση μερικής οξειδωσης του CH₄. Σε αυτά περιλαμβάνονται η αξιοποίηση δύο βασικών θερμοκηπικών αερίων (CH₄, CO₂), η παραγωγή αερίου σύνθεσης με μοριακή αναλογία H₂/CO κοντά στη μονάδα, που το καθιστά ιδανικό για αντιδράσεις Fischer-Tropsch, και η δυνατότητα απευθείας εκμετάλλευσης του βιοαερίου (50 – 70% CH₄ και 25 – 50% CO₂) που προέρχεται από διεργασίες αναερόβιας χώνευσης της βιομάζας. Όσον αφορά την απόδοση των στηριγμένων μεταλλικών καταλυτών που έχουν προταθεί για την αντίδραση DRM, ιδιαίτερα σημαντική είναι η φύση του φορέα και των προωθητών που χρησιμοποιούνται. Η ενίσχυση του οξειδίου του Διμητρίου (CeO₂) με σπάνιες γαίες, (π.χ. Pr) οδηγεί σε ενίσχυση της ικανότητας του CeO₂ για αποθήκευση οξυγόνου και σε αύξηση της κινητικότητας των πλεγματικών ατόμων οξυγόνου που διαθέτει, με αποτέλεσμα την αποτελεσματικότερη ενεργοποίηση του CO₂ στην επιφάνεια του φορέα και τη μείωση της ποσότητας του άνθρακα που εναποτίθεται στην επιφάνεια του καταλύτη [2,3].

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης οξειδίων μετάλλων της σειράς των λανθανιδών (M₂O₃, M: La, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Er) σε φορέα CeO₂ στην ενεργότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα υποστηριγμένων καταλυτών Ni και Ru για την αντίδραση DRM. Οι φορείς CeO₂-M₂O₃ 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 N₂ σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (BET). Η απόδοση των καταλυτών για την αντίδραση DRM μελετήθηκε στο θερμοκρασιακό εύρος 550 – 800 °C με σύσταση τροφοδοσίας CH₄:CO₂ ίση με 50:50. Μεταξύ των βασισμένων σε Ni καταλυτών την υψηλότερη απόδοση προς αέριο σύνθεσης επέδειξε το δείγμα στηριγμένο σε Ce_{0.8}Pr_{0.2} ενώ από τους καταλύτες Ru ξεχώρισαν οι στηριγμένοι σε Ce_{0.8}Dy_{0.2} και Ce_{0.8}Gd_{0.2}.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Ξηρή αναμόρφωση, μεθάνιο, Ru, CeO₂, μικτά οξείδια, αέριο σύνθεσης**1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Η αύξηση των ενεργειακών αναγκών εξαιτίας της αύξησης του παγκόσμιου πληθυσμού και του σύγχρονου τρόπου ζωής, σε συνδυασμό με τη ρύπανση του περιβάλλοντος εξαιτίας της χρήσης ορυκτών καυσίμων έχει καταστήσει αναγκαία τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας [1]. Τα τελευταία χρόνια λαμβάνονται, σε επίπεδο κυβέρνησεων, μέτρα που σκοπό έχουν να στρέψουν το ενεργειακό μείγμα μακριά από ορυκτά καύσιμα. Με τη συμφωνία των Παρισίων και το Green Deal, η Ευρώπη δεσμεύτηκε να μειώσει δραστηριότητες που οδηγούν σε επιδείνωση του φαινομένου του θερμοκηπίου και ένας αγώνας δρόμου ξεκίνησε για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών της

από εναλλακτικές πηγές, όπως το βιοαέριο [2–4]. Το βιοαέριο που προέρχεται από διεργασίες αναερόβιας χώνευσης της βιομάζας μπορεί να αναμορφωθεί προς αέριο σύνθεσης (H_2 και CO) το οποίο αποτελεί μία πηγή υδρογόνου καθώς και πρώτης ύλης για την παραγωγή συνθετικών καυσίμων μέσω της διεργασίας Fischer-Tropsch. Η αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (εξ. 1) αποτελεί μία εκ των τριών αντιδράσεων αναμόρφωσης του μεθανίου, με τις άλλες δύο να είναι η αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό (SRM) (εξ. 2) και η μερική οξείδωση του μεθανίου (POM) (εξ. 3) [5,6].



Η εξαιρετικά ενδόθερμη φύση της αντίδρασης DRM απαιτεί τη χρήση σχετικά υψηλών θερμοκρασιών της τάξεως των 800 °C για τη λήψη ικανοποιητικών μετατροπών προς αέριο σύνθεσης.

Για την αντίδραση DRM έχουν μελετηθεί καταλύτες ευγενών (Pt, Pd, Rh, Ir και Ru) και μη ευγενών μετάλλων (Ni, Fe και Co) υποστηριγμένων σε διάφορους φορείς [7]. Από τους καταλύτες μη ευγενών μετάλλων ξεχωρίζει το Ni (5-10 wt.%) 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 παίζει και η επιλογή του φορέα. Μερικές από τις επιθυμητές ιδιότητές του είναι μεγάλη επιφάνεια, αναγωγικότητα, βασικότητα κατά Lewis και ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου. Στους φορείς που έχουν μελετηθεί περιλαμβάνονται μεταλλοξείδια όπως Al_2O_3 , CeO_2 , MgO , La_2O_3 , ZrO_2 καθώς και συνδυασμοί τους με προωθητές όπως GDC (Gadolinium Doped Ceria) ή YSZ (Yttria Stabilized Zirconia) [7,8].

Ένα από τα χαρακτηριστικά πλεονεκτήματα του CeO_2 είναι η κινητικότητα των πλεγματικών οξυγόνων που τα καθιστά διαθέσιμα για οξείδωση του εναποτιθέμενου άνθρακα βελτιώνοντας την σταθερότητα του καταλύτη. Η ενίσχυση του CeO_2 με κάποιο άλλο οξείδιο συχνά έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας και τη βελτίωση της συνέργειας μεταξύ μετάλλου και φορέα με αποτέλεσμα τη μείωση του εναποτιθέμενου άνθρακα στη δραστική μεταλλική φάση [9,10]. Οι λανθανίδες λόγω ηλεκτρονιακής συγγένειας και παρόμοιου μεγέθους μπορούν να εισχωρήσουν στο κρυσταλλικό πλέγμα του CeO_2 δημιουργώντας στερεό διάλυμα πράγμα που οδηγεί σε δομική αλλαγή του πλέγματος του CeO_2 ευνοώντας την κινητικότητα των πλεγματικών οξυγόνων [10]. Αυτό οδηγεί στην αποτελεσματικότερη ενεργοποίηση του CO_2 στην επιφάνεια του φορέα και τη μείωση της ποσότητας του άνθρακα που εναποτίθεται στην επιφάνεια του καταλύτη. 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 (M_2O_3 , M: La, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Er) σε φορέα CeO_2 στην ενεργότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα υποστηριγμένων καταλυτών Ni και Ru για την αντίδραση DRM.

2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Οι στηριγμένοι καταλύτες Ni και Ru παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομες ενώσεις νιτρικά άλατα των μετάλλων ($Ru(NO)(NO_3)_3$ και $(Ni(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$, αντίστοιχα), και ως φορείς μικτά οξείδια του τύπου $Ce_{0.8}M_{0.2}O_x$ (M: La, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Er). Τα οξείδια αυτά παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης [11] χρησιμοποιώντας $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ και $M(NO_3)_x \cdot \gamma H_2O$ σαν πρόδρομες ενώσεις, διαιθυλαμίνη σαν αντιδραστήριο καταβύθισης και αιθανόλη σαν διαλύτη. Προζυγισμένες ποσότητες $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$,

$M(NO_3)_x \cdot \gamma H_2O$ και διαιθυλαμίνης διαλύονται σε αιθανόλη και παρασκευάζονται διαλύματα με συγκεντρώσεις 0.1M και 1M, αντίστοιχα. Τα διαλύματα $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ και $M(NO_3)_x \cdot \gamma H_2O$ 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 80 °C για 24h και πύρωση στους 400 °C για 3h με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 5 °C/min.

Όσον αφορά τον υγρό εμποτισμό, προζυγισμένη ποσότητα φορέα προστίθεται σε υδατικό διάλυμα άλατος του μετάλλου υπό συνεχή ανάδευση. Ακολουθεί εξάτμιση του νερού με θέρμανση στους 70 °C, ξήρανση στους 80 °C για 24h και πύρωση για 2h στους 400 °C για το Ru και 500 °C για το Ni. Τέλος, υφίσταται αναγωγή των δειγμάτων υπό ροή H_2 στους 400 °C και 500 °C αντίστοιχα για 2h. 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 $CH_4:CO_2:He:Ar$ 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 (φρέσκα) και μετά την έκθεσή τους σε συνθήκες αντίδρασης (χρησιμοποιημένα) προσδιορίστηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο BET με τη χρήση της συσκευής Gemini III 2375 (Micrometrics). Η ποσότητα άνθρακα, η οποία συσσωρεύθηκε στην επιφάνεια των καταλυτών κατά τη διάρκεια των πειραμάτων σταθερότητας προσδιορίστηκε με την τεχνική θερμοπρογραμματιζόμενης οξειδωσης (TPO), χρησιμοποιώντας φασματογράφο μάζας (Omnistar/Pfeiffer Vacuum).

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

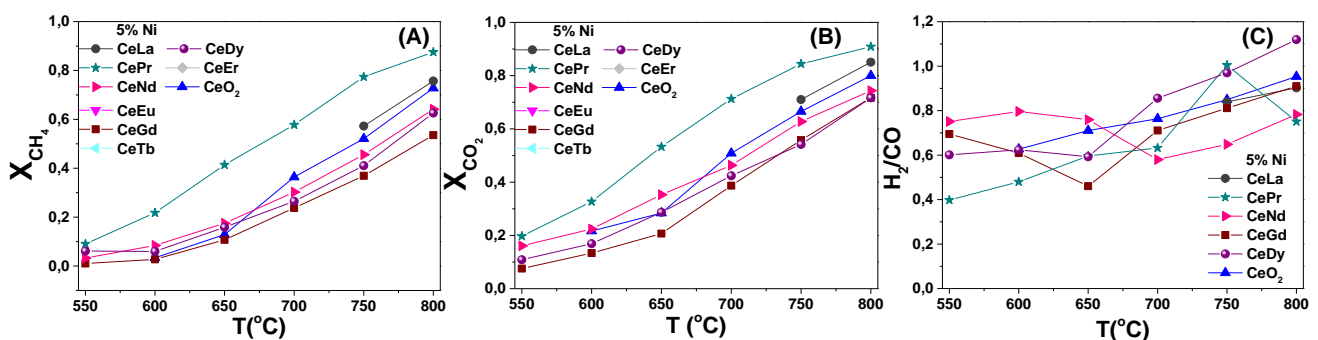
Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού των φορέων, των καταλυτών και των χρησιμοποιημένων δειγμάτων που προέκυψαν μετά από έκθεσή τους σε συνθήκες αντίδρασης. Παρατηρείται ότι οι αμιγείς φορείς έχουν ειδική επιφάνεια της τάξης των 30-40 m^2g^{-1} . Οι υποστηριγμένοι καταλύτες Ru παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές ειδικής επιφάνειας (30-34 m^2g^{-1}). Η σχετικά χαμηλότερη ειδική επιφάνεια των καταλυτών Ni μπορεί να αποδοθεί στην υψηλότερη φόρτιση σε μέταλλο, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε φράξιμο των πόρων. Οι υποστηριγμένοι καταλύτες Ru παρουσιάζουν μείωση της ειδικής επιφάνειάς τους μετά τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας, το οποίο πιθανώς οφείλεται στην αύξηση του μεγέθους των μεταλλικών σωματιδίων και στην πυροσυσσωμάτωση του φορέα. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι η ειδική επιφάνεια των χρησιμοποιημένων καταλυτών Ni φαίνεται να είναι υψηλότερη από αυτή των φρέσκων δειγμάτων. Αυτή η φαινομενική αύξηση της ειδικής επιφάνειας μπορεί να οφείλεται στο σχηματισμό σημαντικής ποσότητας άνθρακα μετά από έκθεση του καταλύτη σε συνθήκες αντίδρασης. [12,13].

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά των ορέων και των καταλυτών που παρασκευάστηκαν.

Φορέας	Ειδική Επιφάνεια (m^2g^{-1})	Καταλύτης Ru	Ειδική Επιφάνεια (m^2g^{-1})		Καταλύτης Ni	Ειδική Επιφάνεια (m^2g^{-1})	
			Φρέσκο	Χρησιμοποιημένο		Φρέσκο	Χρησιμοποιημένο
CeO ₂	33	Ru/CeO ₂	31	24	Ni/CeO ₂	25	68
CeLa	35	Ru/CeLa	32	21	Ni/CeLa	23	68
CePr	36	Ru/CePr	33	19	Ni/CePr	26	71
CeNd	34	Ru/CeNd	30	21	Ni/CeNd	21	62
CeEu	37	Ru/CeEu	32	20	Ni/CeEu	28	69
CeGd	36	Ru/CeGd	30	21	Ni/CeGd	24	76
CeTb	38	Ru/CeTb	34	22	Ni/CeTb	26	74
CeDy	36	Ru/CeDy	31	20	Ni/CeDy	24	63

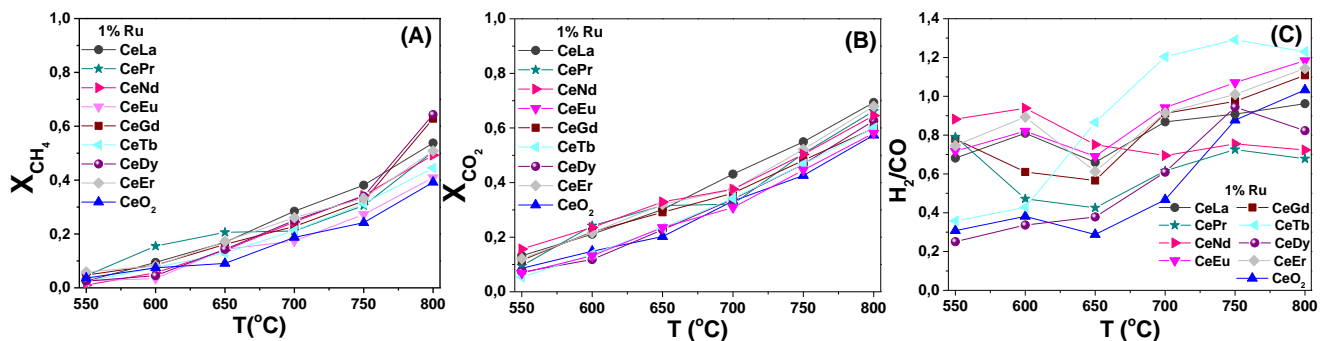
CeEr	35	Ru/CeEr	31	18	Ni/CeEr	25	61
------	----	---------	----	----	---------	----	----

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για τους υποστηριγμένους καταλύτες Ni, όπου η μετατροπή του CH₄ και του CO₂ (Σχήμα 1A και B) και ο λόγος H₂/CO στα προϊόντα της αντίδρασης (Σχήμα 1C) απεικονίζονται ως συναρτήσεις της θερμοκρασίας. Παρατηρείται ότι η μετατροπή του CO₂ είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του CH₄, γεγονός που οφείλεται αφενός στην αυθόρμητη θερμική διάσπαση του CO₂, όπως φάνηκε και σε τυφλό πείραμα σε συνθήκες αντίδρασης, και αφετέρου στην αντίδραση RWGS (Reverse Water Gas Shift) που έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του λόγου H₂/CO [12]. Ο καταλύτης Ni/CePr παρουσιάζει υψηλότερες μετατροπές CH₄ και CO₂ σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος, με X_{CH₄}=87% και X_{CO₂}=90% στους 800 °C. Ο λόγος H₂/CO είναι μεγαλύτερος για τον καταλύτη Ni/CeDy στους 800 °C ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες ο καταλύτης Ni/CeNd παρουσιάζει λόγο H₂/CO ίσο με 0.8. Σε πολλά δείγματα δεν ήταν δυνατή η λήψη ολοκληρωμένων αποτελεσμάτων εξαιτίας της αύξησης της πίεσης στον αντιδραστήρα.



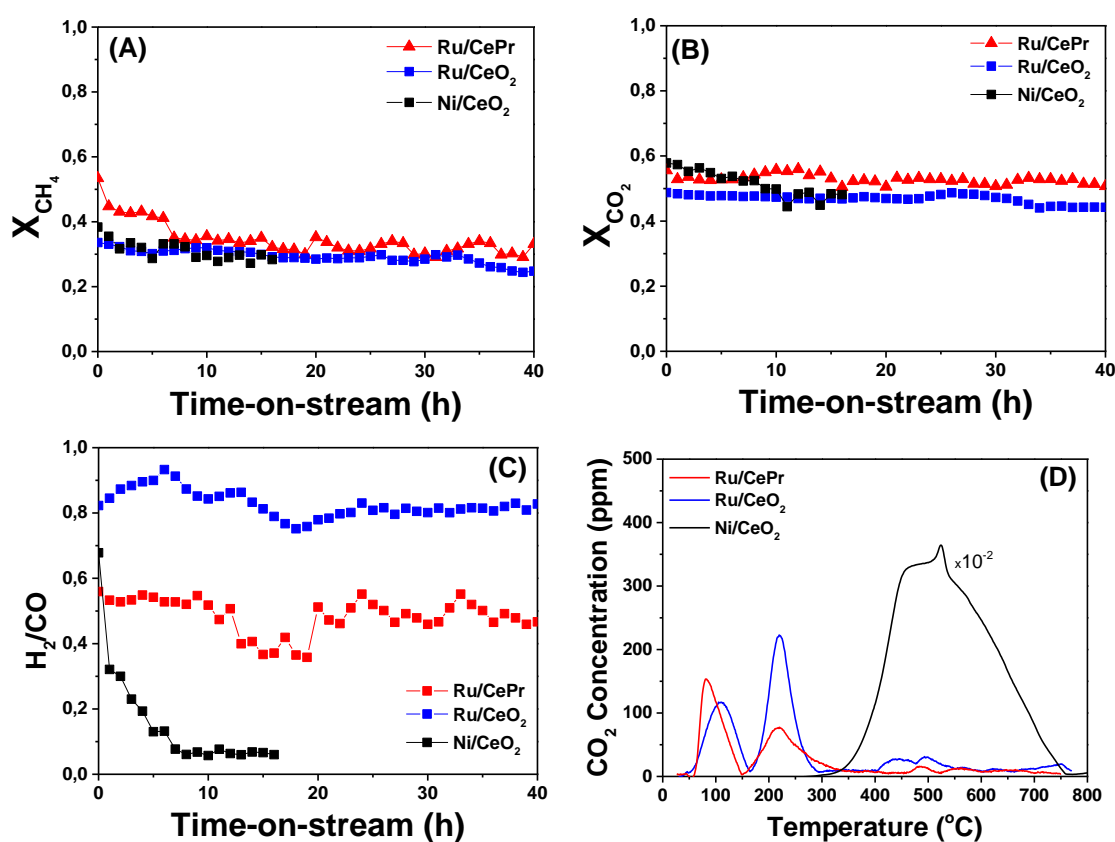
Σχήμα 1: (A) Μετατροπή του CH₄, (B) Μετατροπή του CO₂, και (C) Λόγος H₂/CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Ni/CeM.

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα που ελήφθησαν για τους υποστηριγμένους καταλύτες Ru. Όπως και στους καταλύτες Ni, η μετατροπή του CO₂ σε μία δεδομένη θερμοκρασία είναι πάντα υψηλότερη από αυτή του CH₄. Οι καταλύτες Ru εμφανίζονται λιγότεροι δραστικοί σε σύγκριση με τους καταλύτες Ni. Για τους καταλύτες Ru, η φύση του φορέα δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τη μετατροπή των CH₄ και CO₂, ωστόσο όλοι οι καταλύτες Ru είναι περισσότερο ενεργοί από τον μη τροποποιημένο καταλύτη Ru/CeO₂. Οι καταλύτες Ru/CeDy και Ru/CeGd παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές X_{CH₄} και X_{CO₂} στους 800°C ίσες με 62% και 64%, αντίστοιχα. Ο καταλύτης Ru/CeTb παρουσιάζει υψηλότερο λόγο H₂/CO σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 650 °C, ενώ ο καταλύτης Ru/CeNd παρουσιάζει υψηλότερο λόγο H₂/CO σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.



Σχήμα 2: (A) Μετατροπή του CH₄, (B) Μετατροπή του CO₂, και (C) Λόγος H₂/CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Ru/CeM.

Η σταθερότητα των καταλυτών Ru/CeO₂, Ni/CeO₂ και Ru/CePr μελετήθηκε σε θερμοκρασία 750 °C για 40 ώρες. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν φαίνονται στο Σχήμα 3 όπου η μετατροπή των αντιδρώντων και ο λόγος H₂/CO στα προϊόντα της αντίδρασης απεικονίζονται ως συναρτήσεις του χρόνου αντίδρασης. Ο καταλύτης Ni/CeO₂ παρουσιάζει αρχικές μετατροπές CH₄ και CO₂ ίσες με 40% και 60%, αντίστοιχα, οι οποίες μειώνονται περίπου στο 30% και 50% μετά από 15 ώρες αντίδρασης. Ο λόγος H₂/CO αρχικά είναι περίπου 0.7, ωστόσο μετά από 8 ώρες αντίδρασης πρακτικά μηδενίζεται. Ο καταλύτης Ru/CeO₂ παρουσιάζει πολύ σταθερή απόδοση με τιμές μετατροπής CH₄ και CO₂ 30% και 50%, αντίστοιχα, μετά από 40 ώρες. Ο λόγος H₂/CO είναι 0.8, δηλαδή υψηλότερος σε σύγκριση με τον καταλύτη Ni/CeO₂. Για τον καταλύτη Ru/CePr παρατηρείται ότι η μετατροπή του CH₄ μειώνεται προοδευτικά από 50% σε 30% με το χρόνο αντίδρασης. Η μετατροπή του CO₂ είναι γενικά σταθερή με το χρόνο με τιμή 53%, υψηλότερη σε σύγκριση με τον καταλύτη Ru/CeO₂. Ωστόσο, ο λόγος H₂/CO είναι σημαντικά χαμηλότερος συγκριτικά με τον καταλύτη Ru/CeO₂, λαμβάνοντας τιμές γύρω στο 0.5.



Σχήμα 3: Αποτελέσματα πειραμάτων σταθερότητας για την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του CH₄ με CO₂ ατμό σε T= 750 °C για τους καταλύτες Ru/CePr, Ru/CeO₂ και Ni/CeO₂. (A) Μετατροπή του CH₄, (B) Μετατροπή του CO₂, (C) Λόγος H₂/CO συναρτήσει της θερμοκρασίας, (D) Καμπύλες θερμοπρογραμματιζόμενης οξείδωσης (TPO) του επιφανειακού άνθρακα μετά τα πειράματα σταθερότητας.

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/CeO₂ χαρακτηρίζεται από μία έντονη κορυφή CO₂ με ένα ευρύ μέγιστο σε θερμοκρασίες 300-750 °C. Η ποσότητα του συσσωρευμένου άνθρακα που υπολογίστηκε από την περιοχή κάτω από την καμπύλη TPO είναι σχετικά υψηλή (86 mgC g_{cat}⁻¹) και μπορεί να εξηγήσει τη μείωση της ενεργότητας που παρατηρήθηκε για αυτόν τον καταλύτη μετά από περίπου 8 ώρες αντίδρασης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η κορυφή του CO₂ που παρατηρείται για τον καταλύτη Ni/CeO₂ μπορεί να αποδοθεί σε νηματώδη ή/και γραφίτικο άνθρακα, η αεριοποίηση του οποίου λαμβάνει χώρα στη θερμοκρασιακή περιοχή 500-800 °C.

Η καμπύλες ΤΡΟ για τους καταλύτες Ru είναι ποιοτικά παρόμοιες και χαρακτηρίζονται από την εμφάνιση δύο κορυφών σε $T \approx 150$ °C και 220 °C. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται σε εύκολα οξειδώσιμα άνθρακικά είδη [14,15]. Στις καμπύλες ΤΡΟ και των τριών καταλυτών παρατηρούνται κορυφές σε $T \approx 500$ °C και κυρίως για τον Ni/CeO₂ όπου αποδίδονται σε γραφίτικο άνθρακα. Η συνολική εναπόθεση άνθρακα στους τρεις καταλύτες υπολογίστηκε σε 0.5 mgC/g_{cat} για τον Ru/CeO₂, σε 0.6 mgC/g_{cat} για τον Ru/CePr και σε 86 mgC/g_{cat} για τον Ni/CeO₂. Είναι εμφανής λοιπόν η επίδραση του Ru στην εναπόθεση άνθρακα κατά την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου. Τα πειράματα σταθερότητας για τους καταλύτες Ru/CeGd και Ru/CeDy βρίσκονται σε εξέλιξη.

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 / Τ1ΕΔΚ 00955).

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] P.N. Pearson, M.R. Palmer, *Nature*. 406 (2000) 695–699.
- [2] International Renewable Energy Agency (IRENA), *Global Energy Transformation: A Roadmap to 2050*, 2018.
- [3] IEA, *The Future of Hydrogen for G20*, Iea. (2019).
- [4] IEA, *Perspectives for the Clean Energy Transition*, (2019) 117.
- [5] I. V. Yentekakis, P. Panagiotopoulou, G. Artemakis, *Appl. Catal. B Environ.* 296 (2021) 120210.
- [6] Y. Gao, J. Jiang, Y. Meng, F. Yan, A. Aihemaiti, *Energy Convers. Manag.* 171 (2018) 133–155.
- [7] Y.H. Hu, E. Ruckenstein, *Adv. Catal.* 48 (2004) 297–345.
- [8] I. V. Yentekakis, G. Goula, P. Panagiotopoulou, A. Katsoni, E. Diamadopoulos, D. Mantzavinos, A. Delimitis, *Top. Catal.* 58 (2015) 1228–1241.
- [9] I. V. Yentekakis, G. Goula, M. Hatzisymeon, I. Betsi-Argyropoulou, G. Botzolaki, K. Kousi, D.I. Kondarides, M.J. Taylor, C.M.A. Parlett, A. Osatiashtiani, G. Kyriakou, J.P. Holgado, R.M. Lambert, *Appl. Catal. B Environ.* 243 (2019) 490–501.
- [10] F. Wang, L. Xu, J. Zhang, Y. Zhao, H. Li, H.X. Li, K. Wu, G.Q. Xu, W. Chen, *Appl. Catal. B Environ.* 180 (2016) 511–520.
- [11] J.G. Li, T. Ikegami, J.H. Lee, T. Mori, *Acta Mater.* 49 (2001) 419–426.
- [12] J. Chen, C. Yao, Y. Zhao, P. Jia, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 1630–1642.
- [13] M.M. Makri, M.A. Vasiliades, K.C. Petallidou, A.M. Efstathiou, *Catal. Today.* 259 (2016) 150–164.
- [14] M.A. Vasiliades, M.M. Makri, P. Djinović, B. Erjavec, A. Pintar, A.M. Efstathiou, *Appl. Catal. B Environ.* 197 (2016) 168–183.
- [15] I. Luisetto, S. Tuti, E. Di Bartolomeo, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 15992–15999.