

## ΞΗΡΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΠΡΟΣ ΑΕΡΙΟ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΣΕ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ ΟΞΕΙΔΙΑ ΒΑΣΙΣΜΕΝΑ ΣΕ ΛΑΝΘΑΝΙΟ ΚΑΙ ΒΑΡΙΟ

Ι.-Ε. Μπεμπέλης, Γ. Μπάμπος, Δ. Κονταρίδης\*

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών. 265 04 Πάτρα, Ελλάδα

\* [dimi@chemeng.upatras.gr](mailto:dimi@chemeng.upatras.gr)

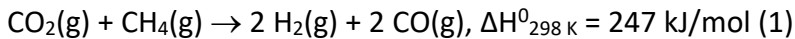
### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παραγωγή αερίου σύνθεσης (μίγμα  $H_2$  και  $CO$ ) από μεθάνιο ( $CH_4$ ) μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω διαφόρων διεργασιών όπως η ξηρή αναμόρφωση με  $CO_2$  (DRM), η αναμόρφωση με ατμό και η μερική οξειδωση του  $CH_4$  [1]. Τα πλεονεκτήματα που εμφανίζει η DRM σε σύγκριση με τις άλλες διεργασίες, όπως είναι η αξιοποίηση δύο βασικών αερίων του θερμοκηπίου ( $CH_4$ ,  $CO_2$ ), συνοδεύονται και από σημαντικά μειονεκτήματα όπως οι υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται εξαιτίας της ενδοθερμικότητας της αντίδρασης [2]. Η καταλυτική απόδοση των πιο οικονομικών μετάλλων, όπως  $Ni$  και  $Co$ , συγκριτικά με εκείνη των ευγενών μετάλλων, είναι αρκετά υψηλή αλλά συνοδεύεται από ταχεία απενεργοποίησή τους εξαιτίας της εναπόθεσης άνθρακα. Τα μικτά οξειδία μετάλλων, με δομή και σύσταση παρόμοια με αυτή των περοβσκιτών τύπου  $ABO_3$ , όπου το  $A$  δηλώνει ένα λανθανίδιο και το  $B$  ένα μέταλλο μετάπτωσης, καθώς και τύπου  $AA'BB'O_3$  που προκύπτουν από μερική υποκατάσταση των  $A$  κέντρων από στοιχείο της ομάδας των αλκαλικών γαιών ( $A'$ ) και των  $B$  κέντρων από ένα άλλο μέταλλο μετάπτωσης ( $B'$ ) έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας ως πιθανοί καταλύτες για την αντίδραση DRM [2, 3]. Η έκθεση των οξειδίων αυτών σε υψηλές θερμοκρασίες υπό αναγωγικές συνθήκες έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό καταλυτών με ομοιόμορφη διασπορά του μετάλλου των  $B$ -κέντρων σε ένα σταθερό φορέα οξειδίων των μετάλλων των  $A$ -κέντρων, οι οποίοι καταστέλλουν τις αντιδράσεις σχηματισμού άνθρακα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης [3]. Προς την κατεύθυνση ανάπτυξης καινοτόμων, αποδοτικών και οικονομικών καταλυτών για την αντίδραση DRM, στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της *in situ* ανάφλεξης [4] μία σειρά οξειδίων περοβσκιτικού τύπου με βάση το  $La$  ( $LaNiO_3$ ,  $La_{0.8}Sr_{0.2}NiO_3$  και  $La_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{0.5}Cu_{0.5}O_3$ ) και μία σειρά με βάση το  $Ba$  ( $BaNiO_3$ ,  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}NiO_3$  και  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{0.5}Cu_{0.5}O_3$ ). Οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν ως προς την ειδική τους επιφάνεια και τα δομικά χαρακτηριστικά τους με τη μέθοδο ρόφησης  $N_2$  σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (BET) και την τεχνική περίθλασης ακτίνων  $X$  (XRD), αντίστοιχα. Η καταλυτική συμπεριφορά των υλικών για την αντίδραση DRM μελετήθηκε στο θερμοκρασιακό εύρος  $550 - 800$  °C με σύσταση τροφοδοσίας  $50\%CH_4-50\%CO_2$ . Τα αποτελέσματα προκαταρκτικών πειράματων έδειξαν ότι η βασισμένη σε  $La$  σειρά καταλυτών εμφανίζει υψηλότερη δραστικότητα από την αντίστοιχη της σειράς του  $Ba$ , η οποία όμως συνοδεύεται από την εναπόθεση σχετικά μεγάλης ποσότητας άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια.

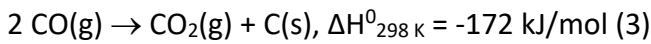
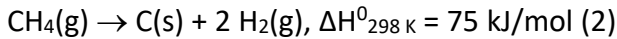
**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** ξηρή αναμόρφωση μεθανίου, περοβσκίτες,  $La$ ,  $Ba$ ,  $Sr$

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου προς αέριο σύνθεσης (εξ. 1) είναι μία από τις πιο ελπιδοφόρες καταλυτικές αντιδράσεις για την αξιοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), η οποία τυπικά πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες από 600 έως 1000 °C [5].



Σημαντικό πρόβλημα της ανωτέρω διεργασίας αποτελεί η απενεργοποίηση του καταλύτη, λόγω της εναπόθεσης άνθρακα (κώκ) στην επιφάνειά του. Ο εναποτιθέμενος άνθρακας σχηματίζεται μέσω της αντίδρασης διάσπασης του CH<sub>4</sub> (εξ. 2), καθώς και της αντίδρασης Boudouard (εξ. 3).



Η επίτευξη μετατροπών βιομηχανικής κλίμακας σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες απαιτεί τη χρήση ενός καταλύτη με υψηλή δραστηριότητα και εκλεκτικότητα, και με καλή σταθερότητα έναντι της εναπόθεσης άνθρακα. Τα υποστηριζόμενα μέταλλα μετάπτωσης των ομάδων 8, 9 και 10 του Περιοδικού Πίνακα είναι γνωστό ότι είναι δραστικοί και σταθεροί καταλύτες για την αντίδραση DRM [6]. Παρά την υψηλή καταλυτική ενεργότητα και την ανθεκτικότητα των ευγενών μετάλλων στην εναπόθεση άνθρακα, το κόστος και η περιορισμένη διαθεσιμότητά τους δεν επιτρέπουν την εκτεταμένη βιομηχανική εφαρμογή τους [6, 7]. Από την άλλη μεριά, οι καταλύτες με βάση το νικέλιο είναι σχετικά φθηνοί, ωστόσο απενεργοποιούνται γρηγορότερα λόγω της εναπόθεσης άνθρακα σε σύγκριση με τα ευγενή μέταλλα [7]. Εναλλακτικά προς τους υποστηριζόμενους μεταλλικούς καταλύτες, τα περοβσκίτικου τύπου οξειδία προσελκύουν συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον ως πρόδρομα καταλυτικά υλικά για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου. Τα μικτά αυτά οξειδία παρουσιάζουν υψηλή θερμική σταθερότητα, αντίθετα με τα ευγενή μέταλλα τα οποία έχουν αυξημένη ευαισθησία σε υψηλές θερμοκρασίες (sintering), ενώ το κόστος τους είναι αρκετά χαμηλό συγκριτικά με εκείνο των καταλυτών ευγενών μετάλλων [7]. Επιπλέον, ο κατάλληλος συνδυασμός μεταλλικών κέντρων στη δομή τους επιτρέπει την παρασκευή μιας ευρείας οικογένειας δραστικών καταλυτών.

Οι περοβσκίτες ABO<sub>3</sub>, όπου το A είναι μία σπάνια γαία (λ.χ. La) και το B ένα μέταλλο μετάπτωσης (λ.χ. Mn), είναι μία κατηγορία μικτών οξειδίων με συγκεκριμένη δομή (περοβσκίτικη δομή). Η βασική δομική μονάδα αποτελείται από έναν κύβο, στο κέντρο του οποίου βρίσκεται ένα κατιόν A, στις κορυφές του οκτώ (8) κατιόντα B και στην εσωτερική πλευρά των ακμών του δώδεκα (12) ανιόντα οξυγόνου. Κάθε κατιόν B βρίσκεται στο κέντρο οκταέδρου στο οποίο υπάρχουν έξι (6) ανιόντα οξυγόνου στις κορυφές του. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι υποκατεστημένοι περοβσκίτες AA'BB'O<sub>3</sub>, οι οποίοι προκύπτουν με μερική υποκατάσταση της σπάνιας γαίας A από αλκαλική γαία A' και του μετάλλου μετάπτωσης B από ένα άλλο μέταλλο μετάπτωσης B'. Μέσω αυτής της διαδικασίας μπορούν να προκύψουν περοβσκίτικα οξειδία του τύπου AA'BB'O<sub>3</sub> με βελτιωμένες ιδιότητες (π.χ. ιοντική αγωγιμότητα, καταλυτική δραστηριότητα), κατάλληλα για συγκεκριμένες εφαρμογές. Παράδειγμα αποτελούν οι περοβσκίτες La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Fe<sub>y</sub>Co<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub> για αναγωγή O<sub>2</sub> σε κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) [4]. Όσον αφορά τις διεργασίες αναμόρφωσης, η χρήση περοβσκίτων επιτρέπει την ομοιόμορφη διασπορά των μεταλλικών δραστικών σωματιδίων (B-κέντρα) εναποτιθέμενα σε ένα σταθερό φορέα (A-κέντρα) μειώνοντας το σχηματισμό άνθρακα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης [3].

Τα τελευταία χρόνια, αρκετοί περοβσκίτες με βάση το λανθάνιο (La) έχουν χρησιμοποιηθεί ως καταλύτες στην αντίδραση αναμόρφωσης του βιοαερίου, όπως φαίνεται από πρόσφατες εργασίες ανασκόπησης [8, 10]. Οι περοβσκίτες με βάση το λανθάνιο παρουσιάζουν υψηλές μετατροπές CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub> στην αντίδραση αναμόρφωσης του βιοαερίου. Μάλιστα, σε κάποιες περιπτώσεις, οι μετατροπές αυτές πλησιάζουν την τιμή 100% σε θερμοκρασία 800 °C [8]. Αν και πρόκειται για πολλά υποσχόμενους καταλύτες, με πολλούς από αυτούς να έχουν αξιολογηθεί λεπτομερώς σε αρκετές επιστημονικές εργασίες, διαπιστώθηκε έλλειψη συστηματικής μελέτης όσον αφορά σε

σειρές περοβσκιτών με βάση κάποια σπάνια γαία (όπως La). Στην παρούσα εργασία, και έχοντας ως στόχο την ανάπτυξης καινοτόμων, σχετικά οικονομικών και ενεργών ως προς την αντίδραση DRM καταλυτικών υλικών, παρασκευάστηκε μία σειρά περοβσκιτών με βάση το λανθάνιο, αποτελούμενη από τα οξειδία  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$  και  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ . Παράλληλα, για σύγκριση αλλά και για την επίλυση προβλήματος σχετικού με την ανάπτυξη πίεσης κατά τη διάρκεια της αντίδρασης στην περίπτωση των καταλυτών με βάση το La, παρασκευάστηκε μία σειρά περοβσκιτών με βάση το βάριο, αποτελούμενη από τα οξειδία  $\text{BaNiO}_3$ ,  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$  και  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ . Ανάμεσα στις διάφορες μεθόδους σύνθεσης περοβσκιτικών οξειδίων (sol-gel, υδροθερμική, πυρόλυσης-ψευκασμού, συγκαταβύθισης), επιλέχθηκε και χρησιμοποιήθηκε εκείνη της *in situ* ανάφλεξης (combustion) [8] εξαιτίας της υπάρχουσας τεχνογνωσίας του εργαστηρίου [4]. Το βασικό πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι η παραγωγή καθαρών και ομογενοποιημένων οξειδίων (μετά και την επιπλέον θερμική επεξεργασία).

## 2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Τα βήματα της μεθόδου της *in situ* ανάφλεξης περιλαμβάνουν τη διάλυση κατάλληλων ποσοτήτων πρόδρομων ενώσεων μετάλλων, όπως  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  και  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , μαζί με  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  που αποτελεί ενισχυτικό παράγοντα καύσης υπό συνεχή ανάδευση σε τριπλά απεσταγμένο νερό στους 25 °C. Έπειτα, προστίθεται κατάλληλη ποσότητα κιτρικού οξέος ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), το οποίο αποτελεί το καύσιμο, και στη συνέχεια αμμωνία για την εξουδετέρωση της περίσσειας  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  και τη ρύθμιση του pH στην τιμή 9. Το  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  χρησιμοποιείται ως πρόσθετο οξειδωτικό μέσο για τη μείωση του χρόνου αντίδρασης και την αύξηση της ειδικής επιφάνειας του οξειδίου [9]. Ακολουθεί θέρμανση έως ότου το διάλυμα γίνει παχύρευστο, και ανάφλεξη με χρήση ενός πιστολιού θερμού αέρα (heat-gun). Τέλος, το προϊόν της καύσης λειοτριβείται σε μορφή σκουρόχρωμης πούδρας και υφίσταται θερμική κατεργασία στους 900 °C σε στάσιμο αέρα για 5 ώρες [4].

Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των υλικών πραγματοποιήθηκε με μετρήσεις ρόφησης αερίου  $\text{N}_2$  σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (μέθοδος BET) για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας (SSA), και με μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X (XRD) για το δομικό-φασικό χαρακτηρισμό τόσο των παρασκευασθέντων δειγμάτων όσο και των χρησιμοποιημένων δειγμάτων (μετά την αντίδραση).

Τα πειράματα ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης στο θερμοκρασιακό εύρος 500-800 °C, με χρήση 100 mg καταλύτη, σύσταση τροφοδοσίας  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{He}:\text{Ar} = 40:40:19:1$ , και συνολική ογκομετρική παροχή ίση με  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Το Ar χρησιμοποιήθηκε ως εσωτερικό πρότυπο, δεδομένου ότι η ογκομετρική ροή μεταβάλλεται από την είσοδο προς την έξοδο του αντιδραστήρα. Η ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων έγινε με αέριο χρωματογράφο εξοπλισμένο με ανιχνευτές TCD και FID.

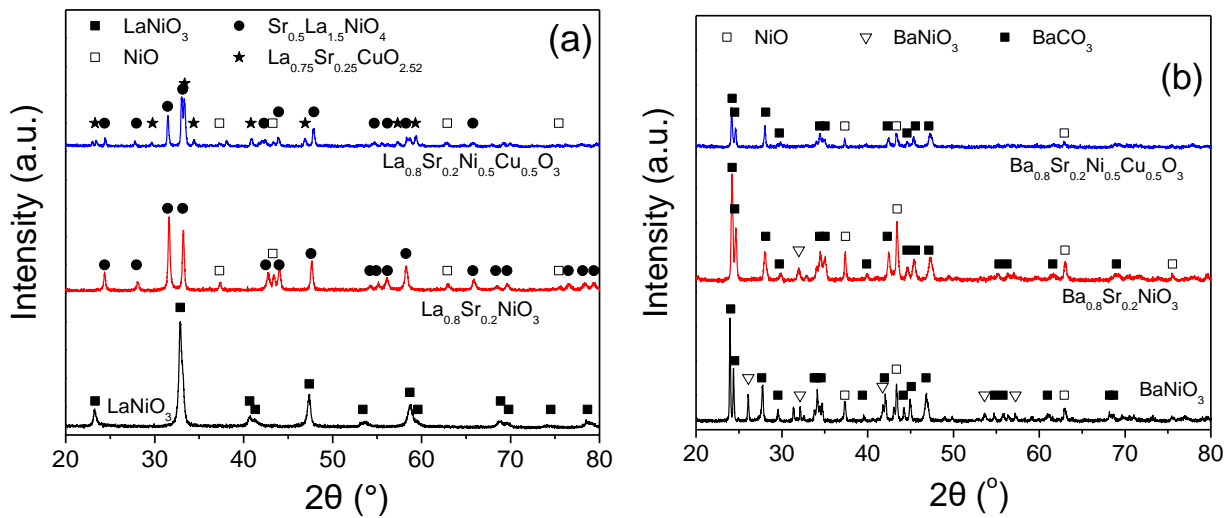
## 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ειδικής επιφάνειας με τη μέθοδο BET παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Παρατηρείται ότι η ειδική επιφάνεια των βασισμένων σε La περοβσκιτικών υλικών είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη των βασισμένων σε Ba. Η μερική υποκατάσταση του La και του Ba με Sr οδήγησε σε αύξηση της ειδικής επιφάνειας των υλικών.

**Πίνακας 1.** Ειδική επιφάνεια δειγμάτων

Καταλύτης	Ειδική Επιφάνεια ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )
$\text{LaNiO}_3$	3
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$	5
$\text{BaNiO}_3$	1
$\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$	2

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται τα περιθλασιογράμματα ακτίνων-Χ των δύο σειρών περοβκιτικών υλικών που παρασκευάστηκαν.



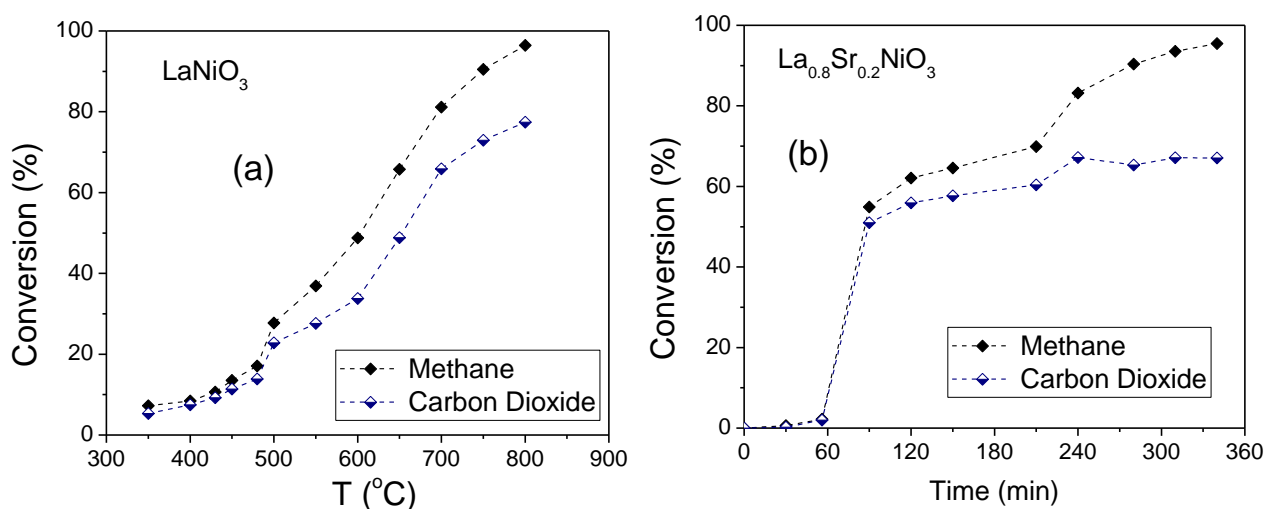
**Σχήμα 1.** Περιθλασιογραφήματα ακτίνων-Χ για τη σειρά περοβκιτών με βάση το La (a) και το Ba (b).

Όσον αφορά τα περιθλασιογραφήματα ακτίνων-Χ των δειγμάτων με βάση το λανθάνιο (Σχήμα 1a), στην περίπτωση του καταλύτη  $\text{LaNiO}_3$  ταυτοποιήθηκαν μόνο κορυφές που αντιστοιχούν στην περοβκιτική δομή  $\text{LaNiO}_3$ , επιβεβαιώνοντας το σχηματισμό «καθαρής» περοβκιτικής δομής στο εν λόγω υλικό. Στην περίπτωση των καταλυτών  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$  και  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ , εκτός από τον σχηματισμό της περοβκιτικής δομής  $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{NiO}_4$ , διαπιστώθηκε και ο σχηματισμός  $\text{NiO}$ . Τέλος, στο δείγμα  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$  ταυτοποιήθηκαν κορυφές που αντιστοιχούν στην περοβκιτική δομή  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CuO}_{2.52}$ . Όσον αφορά τα φάσματα XRD της σειράς των περοβκιτών με βάση το βάριο (Σχήμα 1b), και στα τρία δείγματα εμφανίστηκαν κορυφές που αποδίδονται στο  $\text{BaCO}_3$ . Ο σχηματισμός αυτής της φάσης οφείλεται στον άνθρακα που βρίσκεται στο κιτρικό οξύ που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή. Η διάσπαση της συγκεκριμένης ένωσης πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  και για αυτόν το λόγο η θερμική κατεργασία στους  $900\text{ }^\circ\text{C}$  δεν οδήγησε σε διάσπασή της. Ακόμα, στην περίπτωση των καταλυτών  $\text{BaNiO}_3$  και  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$  ταυτοποιήθηκαν κορυφές που αντιστοιχούν στην περοβκιτική δομή  $\text{BaNiO}_3$ , καθώς και στο  $\text{NiO}$ .

Στο Σχήμα 2a παρουσιάζονται οι μετατροπές του  $\text{CH}_4$  και του  $\text{CO}_2$  που ελήφθησαν με χρήση του καταλύτη  $\text{LaNiO}_3$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Παρατηρήθηκε συνεχής αύξηση των μετατροπών με αύξηση της θερμοκρασίας, με τη μετατροπή του  $\text{CH}_4$  να εμφανίζεται μεγαλύτερη από εκείνη του  $\text{CO}_2$ , και να προσεγγίζει το 100 % στους  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια των πρώτων ωρών της αντίδρασης παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της πίεσης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, κάτι το οποίο όπως αποδείχθηκε από το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό του χρησιμοποιημένου δείγματος με την τεχνική XRD ήταν αποτέλεσμα μετασχηματισμού του περοβκιτικού οξειδίου σε  $\text{LaO}_2\text{CO}_3$ . Σημειώνεται ότι επίδραση στην πίεση έχει και η εναπόθεση άνθρακα (κώκ) στην επιφάνεια του καταλύτη, λόγω της αντίδρασης διάσπασης του μεθανίου και της αντίδρασης Boudouard.

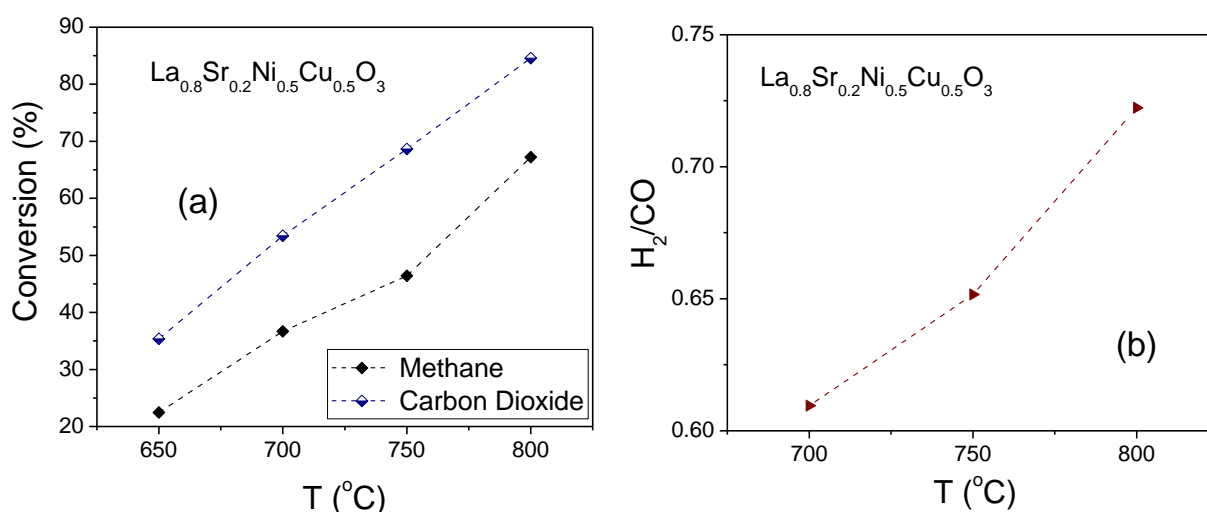
Τα προβλήματα, όσον αφορά στην αύξηση της πίεσης στον αντιδραστήρα, ήταν πολύ έντονα και στην περίπτωση του  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ . Στο Σχήμα 2b παρουσιάζεται η εξάρτηση της μετατροπής του  $\text{CH}_4$  και του  $\text{CO}_2$  από τον χρόνο έκθεσης του  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$  σε συνθήκες αντίδρασης στους  $800\text{ }^\circ\text{C}$  και για περίπου 6 h, οπότε εμφανίστηκε το πρόβλημα της αυξημένης πίεσης στον αντιδραστήρα. Παρατηρείται ότι κατά την πρώτη ώρα της αντίδρασης οι μετατροπές ήταν πολύ μικρές, ενώ στη συνέχεια και σε διάστημα περίπου μισής ώρας αυξήθηκαν σε τιμές κοντά στο 51% για το  $\text{CO}_2$  και 55% για το  $\text{CH}_4$ . Η αύξηση των μετατροπών συνεχίστηκε με βραδύτερο ρυθμό, μεγαλύτερο για τη μετατροπή του  $\text{CH}_4$  που έφτασε την τιμή 95.5% περίπου μετά από 6 ώρες, και μικρότερο για τη

μετατροπή του CO<sub>2</sub> η οποία σταθεροποιήθηκε σε τιμή περίπου 67% μετά από 4 ώρες αντίδρασης. Από μετρήσεις XRD (δεν παρουσιάζονται εδώ) του χρησιμοποιημένου δείγματος La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>NiO<sub>3</sub> διαπιστώθηκε ο σχηματισμός της φάσης LaO<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, πιθανώς μέσω της αντίδρασης La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> → La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Στο σχηματισμό αυτής της φάσης αποδίδεται και η αύξηση της ειδικής επιφάνειας από 5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> στην περίπτωση του φρέσκου δείγματος σε 31 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> στην περίπτωση του χρησιμοποιημένου καταλύτη.



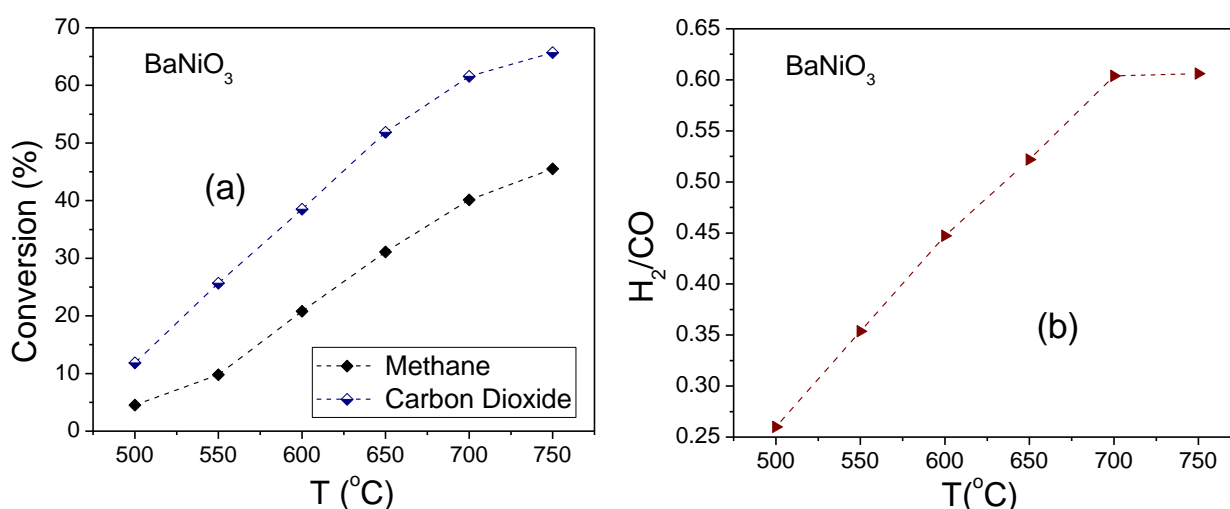
**Σχήμα 2.** Μετατροπή του CH<sub>4</sub> και του CO<sub>2</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας σε καταλύτη LaNiO<sub>3</sub> (a) και εξάρτηση της μετατροπής του CH<sub>4</sub> και του CO<sub>2</sub> από τον χρόνο έκθεσης του La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>NiO<sub>3</sub> σε συνθήκες αντίδρασης DRM στους 800 °C (b). Τροφοδοσία (100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>): 40% mol CH<sub>4</sub>, 40% mol CO<sub>2</sub>.

Στην περίπτωση του καταλύτη La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> ελήφθησαν μετρήσεις μόνο σε τέσσερις θερμοκρασίες, από 800 έως 600 °C, εξαιτίας της έντονης αύξησης της πίεσης στον αντιδραστήρα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3a, στο καταλυτικό αυτό σύστημα η μετατροπή του CH<sub>4</sub> ήταν μικρότερη από εκείνη του CO<sub>2</sub>, σε αντίθεση με τη συμπεριφορά που παρατηρήθηκε με καταλύτη La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>NiO<sub>3</sub>. Η μετατροπή του CH<sub>4</sub> αυξήθηκε από 22.5% στους 650 °C σε 67.2% στους 800 °C, ενώ η μετατροπή του CO<sub>2</sub> από 35.4% στους 650 °C σε 84.6% στους 800 °C. Στο Σχήμα 3b παρουσιάζεται ο λόγος H<sub>2</sub>/CO, ο οποίος αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, από 0.61 στους 700 °C σε 0.72 στους 800 °C.



**Σχήμα 3.** Μετατροπή του CH<sub>4</sub> και του CO<sub>2</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας (a) και εξάρτηση του λόγου H<sub>2</sub>/CO από τη θερμοκρασία (b) κατά την αντίδραση DRM με καταλύτη La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>; Τροφοδοσία (100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>): 40% mol CH<sub>4</sub>, 40% mol CO<sub>2</sub>.

Ο καταλύτης  $\text{BaNiO}_3$  (Σχήμα 4) επέδειξε αρκετά καλή συμπεριφορά όσον αφορά την ανάπτυξη πίεσης στον αντιδραστήρα, και αποτελεί το πρώτο υλικό της νέας σειράς που βρίσκεται υπό εξέταση, στην οποία το La έχει αντικατασταθεί από το Ba, σε μία προσπάθεια εξάλειψης του προηγούμενου προβλήματος αλλά και για διερεύνηση τρόπων βελτίωσης της καταλυτικής δραστηριότητας. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4a, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε (500 - 750 °C), η μετατροπή του  $\text{CH}_4$  ήταν σταθερά μικρότερη από τη μετατροπή του  $\text{CO}_2$ , δηλαδή παρατηρήθηκε συμπεριφορά παρόμοια με εκείνη που επέδειξε ο καταλύτης  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ . Η μετατροπή του  $\text{CH}_4$  αυξήθηκε από 4.5 % στους 500 °C σε 45.5% στους 750 °C, ενώ η μετατροπή του  $\text{CO}_2$  αυξήθηκε από 11.8% στους 650 °C σε 65.7% στους 750 °C. Στο Σχήμα 4b παρουσιάζεται η εξάρτηση του λόγου  $\text{H}_2/\text{CO}$  από τη θερμοκρασία. Ο λόγος αυτός αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με αύξηση της θερμοκρασίας, από 0.26 στους 500 °C σε 0.61 στους 750 °C.



**Σχήμα 4.** Μετατροπή του  $\text{CH}_4$  και του  $\text{CO}_2$  συναρτήσει της θερμοκρασίας (a) και εξάρτηση του λόγου  $\text{H}_2/\text{CO}$  από τη θερμοκρασία (b) κατά την αντίδραση DRM με καταλύτη  $\text{BaNiO}_3$ ; Τροφοδοσία ( $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ): 40% mol  $\text{CH}_4$ , 40% mol  $\text{CO}_2$ .

**ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ:** Η εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της πράξης της Ενιαίας Δράσης Κρατικών Ενισχύσεων Έρευνας, Τεχνολογικής Ανάπτυξης & Καινοτομίας «ΕΡΕΥΝΩ – ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ – ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ» του Ε.Π. «Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία (ΕΠΑνεΚ)», με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης (MIS 5074538 / T1ΕΔΚ 00955).

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Ranjekar, A. M., & Yadav, G. D. (2021). *J. Indian Chem. Soc.* 98: 100002.
- [2] Yentekakis, I. V., Panagiotopoulou, P., & Artemakis, G. (2021). *Appl. Catal. B.* 296: 120210.
- [3] Goldwasser, M. R., et al. (2005). *J. Mol. Catal. A Chem.* 228: 325-331.
- [4] Safakas, A., Bampos, G., & Bebelis, S. (2019). *Appl. Catal. B.* 244: 225-232.
- [5] Aramouni, N. A. K., et al. (2018). *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82: 2570-2585.
- [6] Bradford, M. C. J., & Vannice, M. A. (1999). *Catal. Rev. Sci. Eng.* 41 (1): 1-42.
- [7] Caprariis, B., Filippis, P., Petrullo, A., & Scarsella, M. (2015). *Chem. Eng. Trans.* 43: 991-996.
- [8] Bhattar, S., Abedin, M. A., Kanitkar, S., & Spivey, J. J. (2021). *Catal. Today* 365: 2-23.
- [9] Civera, A., Pavese, M., Saracco, G., & Specchia, V. (2003). *Catal. Today* 83 (1-4): 199-211.
- [10] Bian, Z., et al. (2020). *Renew. Sustain. Energy Rev.* 134: 110291.