

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ



ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ & ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ



Διπλωματική Εργασία

Τσομπάνης Δημήτριος

***«Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανο-δομημένων καταλυτών νικελίου
για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (DRM)»***

Επιβλέπων καθηγητής

Μιχαήλ Κονσολάκης

Καθηγητής Σχολής Μηχανικών Παραγωγής & Διοίκησης

Χανιά, Ιούνιος 25

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	4
Abstract	5
Κεφάλαιο 1.....	6
1.1. Επίδραση των CO ₂ και CH ₄ στην κλιματική κρίση.....	6
1.1.1. Μέτρα κατά της κλιματικής κρίσης	7
1.2. Αέριο Σύνθεσης (Syngas).....	7
1.2.1. Τρόποι παραγωγής του Αερίου Σύνθεσης.....	8
1.2.2. Προκλήσεις στην παραγωγή του Αερίου Σύνθεσης.....	9
1.2.3. Εφαρμογές του Αερίου Σύνθεσης	10
1.2.4. Αντίδραση Fischer–Tropsch.....	12
1.3. Ξηρή Αναμόρφωση του Μεθανίου (DRM)	13
1.3.1. Εισαγωγή.....	13
1.3.2. Αντίδραση Ξηρής Αναμόρφωσης του Μεθανίου	13
1.3.3. Εφαρμογές της Ξηρής Αναμόρφωσης του Μεθανίου	14
1.3.4. Προκλήσεις	14
1.3.5. Σχηματισμός άνθρακα κατά την Ξηρή Αναμόρφωση του Μεθανίου	15
1.3.6. Καταλύτες για την Ξηρή Αναμόρφωση του Μεθανίου	16
1.3.7. Πρόσφατες εξελίξεις στον τομέα της Ξηρής Αναμόρφωσης του Μεθανίου	18
1.4. Οξειδίο του δημητρίου (CeO ₂): Ιδιότητες και Καταλυτικές Εφαρμογές....	19
1.4.1. Εισαγωγή.....	19
1.4.2. Ιδιότητες και Δομή.....	20
1.4.3. Εφαρμογές	21
1.5. Μικτά Οξείδια νικελίου–δημητρίας (Ni/CeO ₂): Ιδιότητες και Καταλυτικές Εφαρμογές	23
1.5.1. Εισαγωγή.....	23
1.5.2. Εφαρμογές του καταλυτή Ni/CeO ₂	23
1.5.3. Μέθοδοι σύνθεσης.....	26
1.5.4. Δομή.....	29
1.5.5. Πλεονεκτήματα–Μειονεκτήματα των καταλυτών Ni/CeO ₂	30
1.5.6. Συμπεράσματα ερευνών αναφορικά με την αντίδραση DRM.....	31
1.5.7. Μελλοντικές Χρήσεις και Τρόποι Βελτίωσης του Καταλύτη Ni/CeO ₂	31
Κεφάλαιο 2. Πειραματικό Μέρος.....	33

2.1.	Σύνθεση καταλυτικών υλικών	33
2.1.1.	Υδροθερμική σύνθεση υποστρωμάτων καθαρών και μικτών οξειδίων	33
2.1.2.	Υδροθερμική σύνθεση υποστρωμάτων καθαρών οξειδίων υποβοηθούμενη από ουρία	35
2.1.3.	Σύνθεση των υποστηριγμένων καταλυτών νικελίου μέσω υγρού εμποτισμού.....	36
2.2.	Μέθοδοι χαρακτηρισμού καταλυτικών υλικών	37
2.2.1.	Φυσική ρόφηση BET (Brunauer-Emmett-Teller).....	37
2.2.2.	Θερμο-προγραμματιζόμενη αναγωγή (Temperature-programmed reduction, TPR)	37
2.3.	Καταλυτική αξιολόγηση των υλικών.....	38
2.3.1.	Οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO)	38
2.3.2.	Ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (CH ₄).....	39
2.4.	Μελέτες χαρακτηρισμού των καταλυτικών υλικών	41
2.4.1.	Πορώδη χαρακτηριστικά (ανάλυση BET)	41
2.4.2.	Αναγωγικές ιδιότητες (H ₂ -TPR).....	43
2.5.	Καταλυτική αξιολόγηση	46
2.5.1.	Οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO)	46
2.5.2.	Ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (CH ₄).....	47
	Κεφάλαιο 3. Συμπεράσματα	50
	Βιβλιογραφία	51

Περίληψη

Η αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου (CH_4) με διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), γνωστή και ως ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (Dry Reforming of Methane, DRM), αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη διεργασία για την ταυτόχρονη εκμετάλλευση δύο σημαντικών αερίων του θερμοκηπίου, δηλαδή του CH_4 και του CO_2 , για την παραγωγή αερίου σύνθεσης. Ως πρώτες ύλες μπορούν να χρησιμοποιηθούν το βιοαέριο ή το φυσικό αέριο. Σε σύγκριση με την αναμόρφωση παρουσία υδρατμών, η διεργασία DRM προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα, καθώς επιτρέπει την παραγωγή αερίου σύνθεσης υπό ξηρές συνθήκες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα απλούστερες εγκαταστάσεις και σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας. Επιπλέον, παράγεται αέριο σύνθεσης με υψηλότερο λόγο CO/H_2 , ένα γεγονός επιθυμητό για την αντίδραση Fischer – Tropsch. Η κύρια πρόκληση για την επιτυχή υλοποίηση της DRM είναι η άρση της απενεργοποίησης των καταλυτών λόγω συσσωμάτωσης και σχηματισμού άνθρακα. Τα τελευταία χρόνια οι επιστημονικές προσπάθειες έχουν στραφεί στην ανάπτυξη ποικίλων καταλυτών βασισμένων στο νικέλιο. Οι καταλύτες νικελίου θεωρούνται οι πλέον κατάλληλοι για εμπορική εφαρμογή λόγω της υψηλής τους δραστηριότητας και του χαμηλού τους κόστους. Ωστόσο, παρουσιάζουν ένα σημαντικό μειονέκτημα, καθώς απενεργοποιούνται σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα λόγω του σχηματισμού άνθρακα υπό μορφή νανο-νηματιδίων ή νανο-σωλήνων.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα αναπτυχθούν νανο-δομημένα καταλυτικά υλικά νικελίου (Ni) υποστηριγμένα κυρίως σε μικτά οξείδια του δημητρίου (CeO_2). Η ικανότητα του CeO_2 να απελευθερώνει και να αποθηκεύει οξυγόνο το καθιστά ένα από τα πλέον κατάλληλα υλικά για την αντιμετώπιση της εναπόθεσης άνθρακα. Επιπλέον, η προσθήκη ενός δεύτερου μετάλλου μπορεί να βελτιώσει την κινητικότητα οξυγόνου, επηρεάζοντας τον μηχανισμό σχηματισμού άνθρακα στους καταλύτες με βάση το Ni. Στην παρούσα εργασία οι δομικοί ενισχυτές που θα διερευνηθούν είναι μέταλλα όπως το μαγνήσιο (Mg), το ζirkόνιο (Zr) και ο ψευδάργυρος (Zn), τα οποία μπορούν να τροποποιήσουν σημαντικά τις δομικές, αναγωγικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των προς ανάπτυξη υλικών. Η σύνθεση των μικτών οξειδίων θα πραγματοποιηθεί με την υδροθερμική μέθοδο ενός σταδίου, αποσκοπώντας στην ανάπτυξη νανο-δομημένων υποστρωμάτων συγκεκριμένου μεγέθους και μορφολογίας.

Abstract

The reaction of methane (CH_4) with carbon dioxide (CO_2), also known as Dry Reforming of Methane (DRM), is a highly promising process for the simultaneous utilisation of two major greenhouse gases, namely CH_4 and CO_2 , to produce syngas. Biogas or natural gas can be used as feedstocks. Compared to steam reforming, the DRM process offers significant advantages, as it allows the production of syngas under dry conditions. This results in simpler installations and significant energy savings. Additionally, it produces syngas with a higher CO/H_2 ratio, which is desirable for the Fischer-Tropsch reaction. The main challenge for the successful implementation of DRM is overcoming the deactivation of catalysts due to sintering and carbon formation. In recent years, scientific efforts have focused on the development of various nickel-based catalysts. Ni-based catalysts are considered the most suitable for commercial application due to their high activity and lower cost. However, they suffer from a significant drawback, as they deactivate relatively quickly due to carbon formation in the form of nanofilaments or nanotubes.

In this thesis, nanostructured nickel (Ni) catalytic materials supported primarily on mixed cerium oxides (CeO_2) will be developed. The ability of CeO_2 to release and store oxygen makes it one of the most suitable materials for addressing carbon deposition. Furthermore, the addition of a second metal can enhance oxygen mobility, thereby influencing the carbon formation mechanism in Ni-based catalysts. In this work, the structural promoters to be investigated are metals such as magnesium (Mg), zirconium (Zr), and zinc (Zn), which can significantly modify the structural, redox, and electronic properties of the as-prepared materials. The synthesis of the mixed oxides is carried out using the one-step hydrothermal method, aiming to develop nanostructured supports of specific size and morphology.

Κεφάλαιο 1

1.1. Επίδραση των CO₂ και CH₄ στην κλιματική κρίση

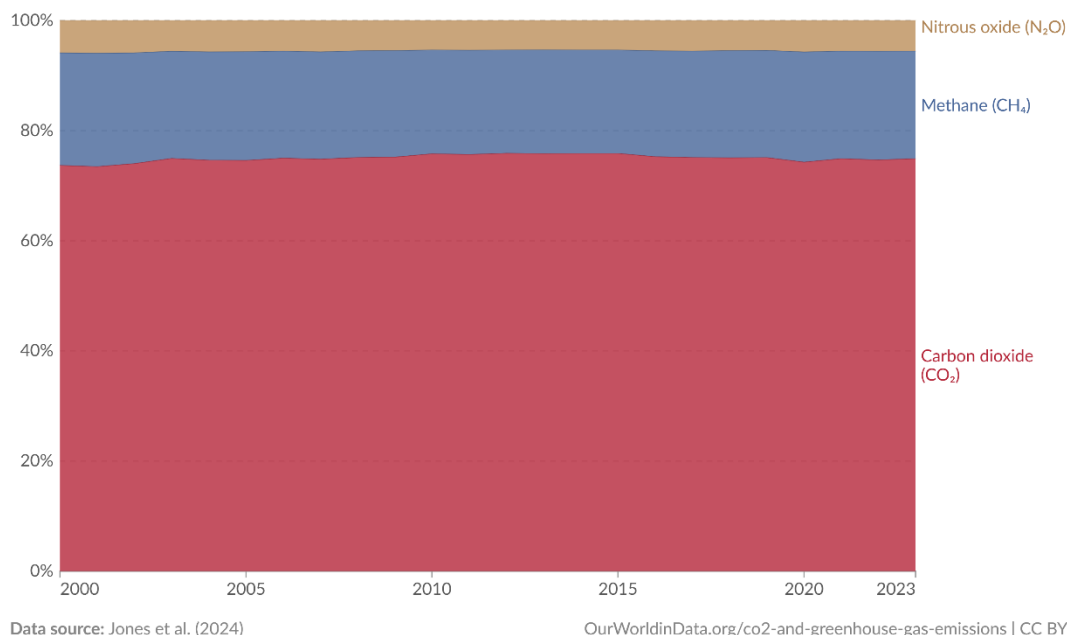
Τα τελευταία χρόνια, οι ακραίες καιρικές συνθήκες και οι φυσικές καταστροφές έχουν προσανατολίσει τις ερευνητικές προσπάθειες στη μείωση και αξιοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται από τα ορυκτά καύσιμα. Η παραγωγή κάθε τόνου χάλυβα έχει οδηγήσει στην εκπομπή 1.7-1.8 τόνων διοξειδίου του άνθρακα, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα συνολικές εκπομπές CO₂ άνω των 1.8 δισεκατομμυρίων τόνων από το 2020. Η αναγνώριση της σύνδεσης μεταξύ βιομηχανικής εξέλιξης και περιβαλλοντικών προβλημάτων είναι σημαντική για την αειφόρο ανάπτυξη του πλανήτη. Η ανάγκη για τη μετατροπή των αερίων του θερμοκηπίου σε προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας είναι πλέον επιτακτική και αντιπροσωπεύει έναν δυνητικά αποτελεσματικό τρόπο για τη μείωση των εκπομπών των αερίων [1].

Επιπρόσθετα, οι παγκόσμιες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου εκτός του CO₂, ιδίως οι εκπομπές μεθανίου (CH₄), έχουν συμβάλει σημαντικά στην υπερθέρμανση του πλανήτη, αντιπροσωπεύοντας το 18.8% των συνολικών ανθρωπογενών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Η συγκέντρωση του CH₄ στην ατμόσφαιρα έχει αυξηθεί σημαντικά από το 2007, ακολουθώντας αυξανόμενους ρυθμούς ετησίως. Αν και το CH₄ έχει μία σχετικά σύντομη διάρκεια ζωής στην ατμόσφαιρα (περίπου το 1/10 αυτής του CO₂), το CH₄ παρουσιάζει ένα δυναμικό υπερθέρμανσης του πλανήτη πάνω από 80 φορές υψηλότερο σε σχέση με αυτό του CO₂ σε διάστημα 20 ετών. Οι ανθρωπογενείς εκπομπές θεωρούνται ο κύριος παράγοντας που συμβάλλει στην ταχεία αύξηση της συγκέντρωσης CH₄ στην ατμόσφαιρα. Με τον έλεγχο των εκπομπών CH₄, οι συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα μπορούν να μειωθούν ταχέως, οδηγώντας σε ελάφρυνση της κλιματικής πίεσης. Σύμφωνα με τα υφιστάμενα μέτρα, η μείωση των εκπομπών CH₄ αποφέρει επίσης τεράστια οικονομικά και κοινωνικά οφέλη. Επί του παρόντος, οι προσπάθειες μείωσης των εκπομπών CH₄ ενισχύονται από πολιτικές πρωτοβουλίες, με πολλές οικονομίες να συμμετέχουν στην Παγκόσμια Δέσμευση για το Μεθάνιο (Global Methane Pledge, GMP) [2]. Η Εικόνα 1 παρουσιάζει τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου από όλες τις πηγές, συμπεριλαμβανομένης της γεωργίας και της αλλαγής χρήσης γης. Οι εκπομπές μετρώνται σε τόνους ισοδύναμων διοξειδίου του άνθρακα σε χρονικό διάστημα 100 ετών [3].

Greenhouse gas emissions by gas, World, 2000 to 2023



Greenhouse gas emissions¹ from all sources, including agriculture and land-use change. They are measured in tonnes of carbon dioxide-equivalents² over a 100-year timescale.



Εικόνα 1. Εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου κατά την περίοδο 2000 – 2023 [3].

1.1.1. Μέτρα κατά της κλιματικής κρίσης

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι το αέριο που εμφανίζεται σε κάθε βιομηχανική ή γενικότερα κάθε ανθρώπινη δραστηριότητα, από την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέχρι και τον ίδιο τον άνθρωπο. Ένας από τους πιο αποτελεσματικούς φυσικούς τρόπους μείωσης του διοξειδίου του άνθρακα αποτελεί η διεργασία της φωτοσύνθεσης. Δυστυχώς, όμως, η ανάγκη του ανθρώπου για μεγαλύτερες καλλιεργήσιμες εκτάσεις γης, καθώς και η αύξηση της αλιείας οδηγούν σε όξυνση του προβλήματος.

Πρόσφατα, τα ηλεκτρικά καύσιμα (E-fuel), τα οποία είναι οι χημικές ουσίες που παράγονται από τη μετατροπή του βασιζόμενου σε ανανεώσιμες πηγές υδρογόνου (H₂), αναπτύσσονται ενεργά ως βιώσιμος ενεργειακός φορέας. Το ανανεώσιμο μεθάνιο αποτελεί μια ιδιαίτερα υποσχόμενη εναλλακτική λύση σε σχέση με το βασιζόμενο στα ορυκτά καύσιμα φυσικό αέριο, το οποίο μπορεί να παραχθεί από τη μεθανίωση CO₂ ή αερίου σύνθεσης. Αυτή η τεχνολογία μπορεί να επιτρέψει στις χώρες και τις εταιρείες να μειώσουν την εξάρτησή τους από το φυσικό αέριο ορυκτής προέλευσης και να προωθήσουν τη μετάβαση προς πιο βιώσιμες μορφές ενέργειας με αρνητικές εκπομπές CO₂ [4].

1.2. Αέριο Σύνθεσης (Syngas)

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, λόγω των αυξημένων εκπομπών CH₄ και CO₂ στην ατμόσφαιρα από τους τομείς της βιομηχανίας και των μεταφορών, το οικοσύστημα διαρκώς υποβαθμίζεται. Επομένως, υπάρχει επείγουσα ανάγκη ελέγχου αυτών των εκπομπών και εξεύρεσης τρόπου χρησιμοποίησης του CO₂. Λαμβάνοντας αυτό

υπόψη, οι διαδικασίες της ξηρής αναμόρφωσης έχουν προσελκύσει την προσοχή, καθώς το CO₂ αποτελεί μια πιθανή πρώτη ύλη για την παραγωγή αερίου σύνθεσης (syngas), το οποίο με τη σειρά του μπορεί ν' αποτελέσει το ενδιαμέσο για την παραγωγή αλκοολών με διαφορετικά μήκη αλυσίδας, καυσίμων υδρογονανθράκων και παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Η αναμόρφωση ελαφρών υδρογονανθράκων με CO₂ καταλήγει σε χαμηλότερες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου στο περιβάλλον [5], [6]. Το αέριο σύνθεσης (syngas) είναι ένα κρίσιμο ενδιαμέσο προϊόν για την παραγωγή πολλών χημικών ουσιών και καυσίμων. Αποτελείται κυρίως από υδρογόνο (H₂) και μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και μπορεί να παραχθεί από διάφορες πρώτες ύλες, όπως φυσικό αέριο, άνθρακα, βιομάζα, ακόμη και απόβλητα. Η παραγωγή syngas αποτελεί σημαντικό συστατικό της χημικής βιομηχανίας, διαδραματίζοντας καθοριστικό ρόλο σε διεργασίες, όπως η διεργασία Fischer-Tropsch για υγρά καύσιμα, η παραγωγή μεθανόλης και η σύνθεση αμμωνίας για λιπάσματα. Το syngas παίζει ολοένα και πιο σημαντικό ρόλο στη μετατροπή ενέργειας ενώ μπορεί να παραχθεί από διάφορες πηγές άνθρακα, όπως φυσικό αέριο, πετρέλαιο και βιομάζα, μέσω οξείδωσης με ατμό και οξυγόνο, προσφέροντας σημαντική ευελιξία για την παραγωγή χημικών και συνθετικών καυσίμων [5].

1.2.1. Τρόποι παραγωγής του Αερίου Σύνθεσης

Οι βασικές μέθοδοι παραγωγής αερίου σύνθεσης (syngas) διακρίνονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη αφορά την αεριοποίηση, όπου η θερμότητα, η πίεση και ο ατμός χρησιμοποιούνται για τη μετατροπή στερεών υλικών σε αέριο σύνθεσης. Στην αεριοποίηση άνθρακα, εφαρμόζονται αεριοποιητές κινούμενης κλίνης, ρευστοποιημένης κλίνης ή ροής, επιλογή που εξαρτάται από την ποιότητα του άνθρακα και τη ζητούμενη σύσταση του τελικού αερίου. Παρομοίως, η αεριοποίηση βιομάζας αξιοποιεί οργανικά υπολείμματα και δέντρα, προσφέροντας το πλεονέκτημα αξιοποίησης ανανεώσιμων πόρων και μείωσης των εκπομπών CO₂ [5], [6].

Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει τις τεχνολογίες αναμόρφωσης, με κύρια μέθοδο την αναμόρφωση μεθανίου με ατμό (steam methane reforming, SMR), όπου υπό υψηλές θερμοκρασίες και παρουσία καταλύτη το μεθάνιο σχηματίζει υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα. Η ξηρή αναμόρφωση χρησιμοποιεί CO₂ αντί ατμού, συμβάλλοντας στην απορρόφηση αερίων του θερμοκηπίου [6]. Άλλες προσεγγίσεις είναι η μερική οξείδωση των υδρογονανθράκων με περιορισμένο οξυγόνο, που παράγει syngas και παραπροϊόντα, καθώς και η αυτόθερμη αναμόρφωση, η οποία συνδυάζει ενδόθερμες και εξώθερμες αντιδράσεις για βέλτιστη ενεργειακή απόδοση [5]. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι διεργασίες παραγωγής αερίου σύνθεσης.

Πίνακας 1. Διεργασίες παραγωγής αερίου σύνθεσης.

Αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό (SMR)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$
Ξηρή αναμόρφωση	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$
Μερική αναμόρφωση	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$

Αυτόθερμη αναμόρφωση	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$
Αεριοποίηση του άνθρακα	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$
Αεριοποίηση της βιομάζας	$\text{Biomass} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4$

1.2.2. Προκλήσεις στην παραγωγή του Αερίου Σύνθεσης

Ενώ τα πιθανά οφέλη του αερίου σύνθεσης είναι εκτεταμένα, οι ερευνητές αντιμετωπίζουν εξίσου τεράστιες προκλήσεις. Αυτό το πολύπλευρο τοπίο περιλαμβάνει μια σύνθετη αλληλεπίδραση τεχνικών, οικονομικών και περιβαλλοντικών παραμέτρων, με τη μεταβλητότητα των πρώτων υλών, την αποδοτικότητα της αεριοποίησης και την αναζήτηση βέλτιστων καταλυτών να ξεχωρίζουν ως σημαντικά εμπόδια. Ένα σημαντικό πρόβλημα έγκειται στην ποικιλομορφία και μεταβλητότητα των πρώτων υλών που προέρχονται από τη βιομάζα, το φυσικό αέριο ή τον άνθρακα. Αυτοί οι παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν τόσο την αποτελεσματικότητα της αεριοποίησης όσο και την ποιότητα του παραγόμενου αερίου σύνθεσης [7]. Η αποτελεσματικότητα της αεριοποίησης αποτελεί κρίσιμη πρόκληση στην έρευνα για το αέριο σύνθεσης, στοχεύοντας συνεχώς στη βελτιστοποίηση των διαδικασιών για τη μετατροπή των πρώτων υλών σε αέριο σύνθεσης, ελαχιστοποιώντας παράλληλα την απώλεια ενέργειας. Οι ερευνητές ασχολούνται με τον σχεδιασμό αντιδραστήρων, τον έλεγχο της θερμοκρασίας και την ανάπτυξη καταλυτών, προσπαθώντας να επιτύχουν αυξημένα επίπεδα απόδοσης και μειωμένο περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Η αναζήτηση των κατάλληλων καταλυτών ξεχωρίζει ως μια άλλη σημαντική πρόκληση στην έρευνα για το αέριο σύνθεσης. Οι καταλύτες διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στη βελτίωση των ρυθμών αντίδρασης και της εκλεκτικότητας κατά την παραγωγή του αερίου σύνθεσης. Προς αυτή την κατεύθυνση, οι ερευνητικές προσπάθειες στρέφονται στην αναζήτηση καινοτόμων υλικών, προκειμένου να επιτευχθεί μια ισορροπημένη σχέση ανάμεσα στην απόδοση, το κόστος και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η περιβαλλοντική αειφορία είναι πρωταρχικής σημασίας, με την έρευνα να οδηγείται στην ανάπτυξη μεθόδων αεριοποίησης φιλικών προς το περιβάλλον και στην αναζήτηση τεχνικών δέσμευσης και χρήσης του άνθρακα [7].

Πιο συγκεκριμένα, οι προκλήσεις όσον αφορά την παραγωγή αερίου σύνθεσης αφορούν την ενεργειακή απόδοση, τα προβλήματα καταλυτών, τη βελτιστοποίηση και ενσωμάτωση διαδικασιών, την οικονομική βιωσιμότητα, τον περιβαλλοντικό κανονισμό και βιωσιμότητα, καθώς και τη διαχείριση παραπροϊόντων. Όσον αφορά την ενεργειακή απόδοση, η υψηλή κατανάλωση ενέργειας είναι ένα κρίσιμο ζήτημα, καθώς οι διαδικασίες παραγωγής syngas, όπως η αναμόρφωση μεθανίου με ατμό (SMR), η μερική οξείδωση (partial oxidation, POX) και η αυτόθερμη αναμόρφωση (autothermal reforming, ATR), απαιτούν σημαντικές ποσότητες ενέργειας, οδηγώντας σε υψηλά λειτουργικά κόστη και εκπομπές CO₂ [6].

Αναφορικά με τα προβλήματα των καταλυτών, παρατηρείται απενεργοποίηση αυτών με την πάροδο του χρόνου λόγω θερμικής γήρανσης, συσσωμάτωσης και δηλητηρίασης από προσμίξεις (π.χ. θείο, άνθρακα), ενώ η διασφάλιση της μακροπρόθεσμης σταθερότητας και της δραστηρότητάς τους υπό δύσκολες συνθήκες λειτουργίας παραμένει μια σημαντική τεχνική πρόκληση. Η βελτιστοποίηση των παραμέτρων για την παραγωγή αερίου σύνθεσης συνεπάγεται την εξισορρόπηση διαφόρων παραγόντων, όπως η θερμοκρασία, η πίεση και η σύνθεση των πρώτων υλών, οι οποίες μπορεί να είναι περίπλοκες και να απαιτούν προηγμένα συστήματα ελέγχου. Παράλληλα, η αποτελεσματική ενσωμάτωση της παραγωγής syngas με μεταγενέστερες διεργασίες (σύνθεση μεθανόλης, Fischer-Tropsch) είναι ζωτικής σημασίας για τη μεγιστοποίηση της συνολικής αποδοτικότητας και της οικονομικής απόδοσης [5].

Η οικονομική βιωσιμότητα χαρακτηρίζεται από υψηλές επενδύσεις κεφαλαίου και λειτουργικές δαπάνες, δεδομένου ότι οι υποδομές και ο εξοπλισμός που απαιτούνται για την παραγωγή αερίου σύνθεσης, συμπεριλαμβανομένων των αεριοποιητών, των αναμορφωτών και των συστημάτων καθαρισμού, συνεπάγονται σημαντικές επενδύσεις και έξοδα συντήρησης. Επιπλέον, οι διακυμάνσεις της αγοράς, που επηρεάζουν τις τιμές των πρώτων υλών (π.χ. φυσικό αέριο, άνθρακας) και των τελικών προϊόντων (π.χ. μεθανόλη, συνθετικά καύσιμα) συμβάλλουν στο οικονομικό ρίσκο [5].

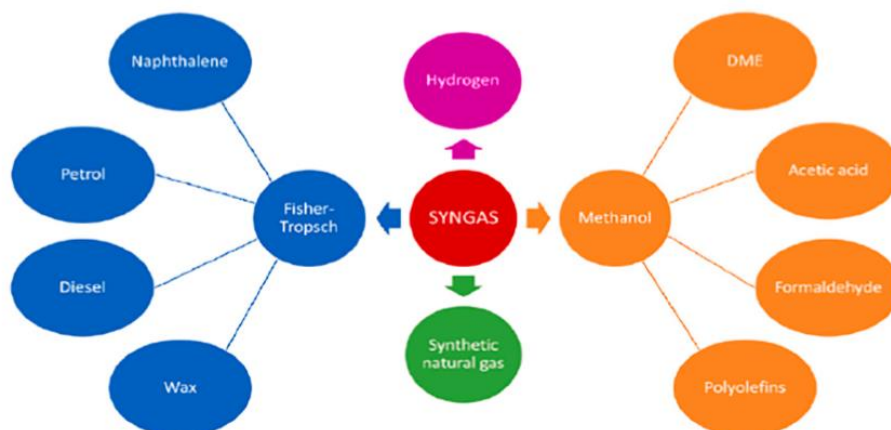
Στον τομέα του περιβαλλοντικού κανονισμού και της βιωσιμότητας, η χρήση νερού αποτελεί σημαντικό ζήτημα, καθώς οι διαδικασίες παραγωγής syngas, ιδιαίτερα η αναμόρφωση με ατμό, καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες νερού, προκαλώντας ανησυχίες για τη βιωσιμότητα, ειδικά σε περιοχές με λειψυδρία. Τέλος, όσον αφορά τη διαχείριση των παραπροϊόντων, η παραγωγή syngas συχνά οδηγεί σε παραπροϊόντα όπως το μεθάνιο, ιδιαίτερα σε διεργασίες αεριοποίησης άνθρακα. Η αποτελεσματική διαχείριση και αξιοποίηση αυτών των παραπροϊόντων είναι ζωτικής σημασίας από οικονομικής και περιβαλλοντικής σκοπιάς [5], [6].

Αυτές οι προκλήσεις οδηγούν την έρευνα και την καινοτομία, προσφέροντας ευκαιρίες για τη διεύρυνση της γνώσης και τη δημιουργία ενός βιώσιμου ενεργειακού μέλλοντος. Οι συλλογικές προσπάθειες της επιστημονικής κοινότητας είναι εντατικές προς την κατεύθυνση της παραγωγής syngas και τη συμβολή του στην παγκόσμια ενεργειακή βιωσιμότητα.

1.2.3. Εφαρμογές του Αερίου Σύνθεσης

Το αέριο σύνθεσης είναι σημαντικό επειδή βρίσκει πολλές εφαρμογές στον βιομηχανικό τομέα αλλά και στην καθημερινότητα, προσφέροντας νέες και βιώσιμες λύσεις στα προβλήματα που μας απασχολούν. Μία από τις σημαντικότερες εφαρμογές του syngas είναι η παραγωγή χημικών ουσιών και καυσίμων (Εικόνα 2). Αρχικά, αποτελεί βασική πρώτη ύλη για την παραγωγή μεθανόλης, η οποία χρησιμοποιείται τόσο ως καύσιμο όσο και ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση φορμαλδεΰδης, οξικού οξέος και άλλων χημικών προϊόντων. Επιπλέον, το υδρογόνο που εξάγεται από το syngas είναι απαραίτητο για τη σύνθεση αμμωνίας μέσω της διαδικασίας Haber-Bosch, η οποία παίζει κρίσιμο ρόλο στην παραγωγή λιπασμάτων και άλλων χημικών ουσιών. Παράλληλα, μέσω της διεργασίας Fischer-Tropsch, το syngas μετατρέπεται σε συνθετικά καύσιμα, όπως ντίζελ, βενζίνη και καύσιμα

αεροσκαφών, προσφέροντας μια εναλλακτική λύση στα συμβατικά ορυκτά καύσιμα και ενισχύοντας την ενεργειακή ποικιλία [6].



Εικόνα 2. Εφαρμογές του αερίου σύνθεσης [6].

Στον τομέα της ενέργειας, το syngas διαδραματίζει κεντρικό ρόλο, ιδιαίτερα στην παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος μέσω της τεχνολογίας IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle, Συνδυασμένος Κύκλος Ολοκληρωμένης Αεριοποίησης Άνθρακα). Σε αυτή τη διαδικασία, ένας αεριοποιητής παράγει syngas από βιομάζα ή άλλα οργανικά υλικά, τα οποία πυρολύονται και αντιδρούν με οξυγόνο ή αέρα, δημιουργώντας ένα μίγμα αερίων που περιλαμβάνει μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Μετά την αφαίρεση των ρύπων, το καθαρό syngas τροφοδοτεί έναν αεριοστρόβιλο, ο οποίος αποτελεί το βασικό στοιχείο του συστήματος, παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια με αποδοτικό και φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο. Επιπρόσθετα, το syngas είναι μια σημαντική πηγή υδρογόνου, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κυψέλες καυσίμου για την παραγωγή καθαρής ενέργειας ή ως πρώτη ύλη σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές [5].

Το syngas συμβάλλει σημαντικά και στη βιωσιμότητα μέσω περιβαλλοντικών εφαρμογών. Μια βασική χρήση του είναι η δέσμευση και χρήση του διοξειδίου του άνθρακα (Carbon Capture and Utilisation, CCU), όπου το CO₂ που περιέχεται στο syngas μπορεί να συλλεχθεί και να χρησιμοποιηθεί για σκοπούς, όπως η βελτιωμένη ανάκτηση πετρελαίου (Enhanced Oil Recovery, EOR) ή η παραγωγή καυσίμων ουδέτερων σε άνθρακα, μειώνοντας έτσι τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Επιπλέον, η παραγωγή syngas από απόβλητα προσφέρει μια καινοτόμο μέθοδο μετατροπής απορριμμάτων σε ενέργεια, μειώνοντας την εξάρτηση από χώρους υγειονομικής ταφής και προάγοντας την παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας, γεγονός που ενισχύει την κυκλική οικονομία [5].

Τέλος, το syngas λειτουργεί ως ενδιάμεσο προϊόν για την παραγωγή ποικίλων χημικών ουσιών και υλικών. Για παράδειγμα, μπορεί να μετατραπεί σε συνθετικό φυσικό αέριο (Synthetic Natural Gas, SNG), το οποίο χρησιμοποιείται για θέρμανση, παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή ως πρώτη ύλη σε χημικές συνθέσεις. Επιπλέον, χρησιμεύει ως βάση για τη δημιουργία χημικών ενδιάμεσων, όπως ανώτερες

αλκοόλες, υπογραμμίζοντας την ευελιξία και τη σημασία του σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας [6], [7].

1.2.4. Αντίδραση Fischer–Tropsch

Η τεχνολογία Fischer-Tropsch (FT) είναι μια βασική διεργασία στη χημική βιομηχανία, μετατρέποντας το αέριο σύνθεσης—ένα μίγμα υδρογόνου (H_2) και μονοξειδίου του άνθρακα (CO)—σε διάφορα προϊόντα υδρογονανθράκων. Αυτά τα προϊόντα, τα οποία είναι ως επί το πλείστον υγρά σε συνθήκες περιβάλλοντος, κυμαίνονται από καύσιμα, όπως το ντίζελ και η βενζίνη, σε πολύτιμες χημικές ουσίες, όπως η παραφίνη και τα συνθετικά λιπαντικά [8]. Η αντίδραση FT αντιπροσωπεύεται από τη γενική εξίσωση (1) [8]:



Εδώ, το "n" αντιπροσωπεύει τον αριθμό των ατόμων άνθρακα στο προϊόν υδρογονανθράκων. Αυτή η αντίδραση παράγει πρωτίστως αλκάνια, αλλά ανάλογα με τον καταλύτη και τις συνθήκες αντίδρασης, μπορεί επίσης να παράγει αλκένια, αλκοόλες και άλλους οξυγονωμένους υδρογονάνθρακες [8].

Η τεχνολογία FT περιλαμβάνει αρκετά κρίσιμα βήματα, ξεκινώντας με την παραγωγή του αερίου σύνθεσης (syngas). Το παραγόμενο syngas καθαρίζεται και επεξεργάζεται κατάλληλα για να επιτευχθεί η επιθυμητή αναλογία H_2 . Αυτό στη συνέχεια τροφοδοτείται στους αντιδραστήρες FT, όπου μετατρέπεται καταλυτικά σε διάφορα προϊόντα υδρογονανθράκων. Οι καταλύτες διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στη διεργασία FT, με τους βασιζόμενους στο κοβάλτιο καταλύτες να προτιμώνται λόγω της υψηλής δραστηριότητάς τους ως προς τους υδρογονάνθρακες μακράς αλυσίδας, ενώ οι καταλύτες με βάση το σίδηρο χρησιμοποιούνται συχνά με αέριο σύνθεσης που προέρχεται από άνθρακα λόγω της ανθεκτικότητάς τους παρουσία θείου και άλλων επιμολυντών [8].

Ιστορικά, η ανάπτυξη της τεχνολογίας FT οδήγησε σε στρατηγικές προσπάθειες για την επίτευξη της ανεξαρτησίας του πετρελαίου, ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια περιόδων γεωπολιτικής αστάθειας. Η διεργασία έχει εξελιχθεί σημαντικά έχοντας σημειώσει σημαντική πρόοδο στο σχεδιασμό κατάλληλων καταλυτών και την κατασκευή αντιδραστήρων αυξάνοντας την αποτελεσματικότητά της και τις εφαρμογές της. Σύγχρονες εφαρμογές, όπως το κοινό έργο Sasol-Chevron, αναδεικνύουν τις εμπορικές δυνατότητες της τεχνολογίας FT. Αυτό το έργο και άλλα παρόμοια υπογραμμίζουν την ικανότητα της τεχνολογίας FT να διαφοροποιεί τις πηγές ενέργειας, να ανταποκρίνεται στις αυξανόμενες ενεργειακές απαιτήσεις και να συμβάλει στην καθαρότερη παραγωγή καυσίμων, αξιοποιώντας άφθονα αποθέματα φυσικού αερίου. Επιπλέον, η διαδικασία FT προσφέρει ευελιξία στην παραγωγή χημικών προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, καθιστώντας την ελκυστική από οικονομική άποψη [8].

Οι τύποι αντιδραστήρων ποικίλλουν από σταθερής έως ρευστοστερεάς κλίνης, καθένας από τους οποίους είναι βελτιστοποιημένος για διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας και κατανομές προϊόντων. Η διεργασία FT, συνεπώς, δεν περιλαμβάνει μόνο χημικές αντιδράσεις αλλά και εξελιγμένη τεχνολογία για τη διαχείριση της μεταφοράς θερμότητας, της ροής αερίων και της αναγέννησης καταλύτη,

καθιστώντας την μια πολύπλοκη αλλά εξαιρετικά επωφελής τεχνολογία στον τομέα της Χημικής Μηχανικής [8].

1.3. Ξηρή Αναμόρφωση του Μεθανίου (DRM)

1.3.1. Εισαγωγή

Η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (Dry Reforming of Methane, DRM) είναι μια καταλυτική διεργασία που μετατρέπει το μεθάνιο (CH_4) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), δύο σημαντικά αέρια του θερμοκηπίου, σε syngas, ένα πολύτιμο μίγμα υδρογόνου (H_2) και μονοξειδίου του άνθρακα (CO). Η κύρια αντίδραση για DRM δίνεται από την εξίσωση (2) [9].



Η DRM είναι μια έντονα ενδόθερμη αντίδραση και, ως εκ τούτου, λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 700°C) για την επίτευξη υψηλών ρυθμών μετατροπής. Γενικά, στην αντίδραση αυτή χρησιμοποιούνται καταλύτες με βάση το νικέλιο λόγω της υψηλής τους δραστηριότητας και του χαμηλού τους κόστους [9]. Το παραγόμενο αέριο σύνθεσης έχει χαμηλότερη αναλογία H_2/CO σε σύγκριση με άλλες μεθόδους, όπως η αναμόρφωση με ατμό, καθιστώντας την κατάλληλη σε διεργασίες, όπως η Fischer-Tropsch [9], [10].

1.3.2. Αντίδραση Ξηρής Αναμόρφωσης του Μεθανίου

Η DRM λειτουργεί μέσω της αλληλεπίδρασης του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα παρουσία καταλύτη, διευκολύνοντας τη μετατροπή τους σε syngas [9]. Η βασική αντίδραση που διέπει τη DRM είναι ιδιαίτερα ενδόθερμη, απαιτώντας υψηλές θερμοκρασίες, συνήθως μεταξύ 900 και 1273 K, για να επιτευχθεί σημαντικός ρυθμός μετατροπής. Μελέτες θερμοδυναμικής ισορροπίας αποκαλύπτουν ότι οι υψηλότερες θερμοκρασίες ευνοούν την αντίδραση προς τα δεξιά και η βέλτιστη παραγωγή syngas επιτυγχάνεται με λόγο τροφοδοσίας CH_4/CO_2 κοντά στο 1. Μικρές ποσότητες νερού που παράγονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μπορούν να μετριάσουν το σχηματισμό άνθρακα χωρίς να επηρεάζουν σημαντικά την αναλογία syngas [11].

Η διαδικασία που περιγράφεται αποτελείται από μια σειρά βημάτων που αφορούν την αλληλεπίδραση μορίων μεθανίου (CH_4) και διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) με έναν καταλύτη, με σκοπό την παραγωγή υδρογόνου (H_2) και μονοξειδίου του άνθρακα (CO). Αρχικά, τα μόρια μεθανίου (CH_4) και διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) «προσκολλώνται» στις ενεργές θέσεις της επιφάνειας του καταλύτη (προσρόφηση), επιτρέποντας στενή επαφή και αλληλεπίδραση. Έπειτα, ο καταλύτης διευκολύνει τη διάσπαση των ισχυρών δεσμών άνθρακα-υδρογόνου στο CH_4 και του δεσμού $\text{C}=\text{O}$ στο CO_2 (ενεργοποίηση), παράγοντας έτσι επιφανειακά «ενεργά» θραύσματα άνθρακα, υδρογόνου και οξυγόνου. Στη συνέχεια, αυτά τα επιφανειακά χημικά είδη κινούνται επάνω στην επιφάνεια και επανενώνονται: δύο άτομα H σχηματίζουν H_2 , ενώ άτομα άνθρακα και οξυγόνου σχηματίζουν μονοξείδιο του άνθρακα CO (επιφανειακές αντιδράσεις). Τέλος, τα μόρια H_2 και CO εκροφόνται από την επιφάνεια (εκρόφηση), απελευθερώνοντας τις ενεργές θέσεις του καταλύτη ώστε να υποδεχτούν νέα μόρια CH_4 και CO_2 και να συνεχιστεί ο κύκλος της ξηρής αναμόρφωσης [10], [11].

Κατά τη διάρκεια της DRM, πολλές ανεπιθύμητες αντιδράσεις είναι δυνατόν να κάνουν την εμφάνισή τους, συμπεριλαμβανομένης της διάσπασης μεθανίου και της αντίδρασης Boudouard, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε εναπόθεση άνθρακα πάνω στον καταλύτη. Αυτός ο μηχανισμός απενεργοποίησης αποτελεί σημαντική πρόκληση για τη DRM, απαιτώντας αποτελεσματικούς καταλύτες για τη διατήρηση υψηλής μετατροπής και μακροπρόθεσμης σταθερότητας [9], [10].

1.3.3. Εφαρμογές της Ξηρής Αναμόρφωσης του Μεθανίου

Η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (DRM), γνωστή για την παραγωγή αερίου σύνθεσης (syngas), αποτελεί μια ευέλικτη τεχνολογία με ποικίλες εφαρμογές. Παρακάτω, παρουσιάζονται διάφοροι τομείς στους οποίους βρίσκει εφαρμογή η αντίδραση DRM, αναδεικνύοντας τη σημασία της στη χημική βιομηχανία, την παραγωγή ενέργειας και τη βιώσιμη ανάπτυξη.

Η DRM είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος αξιοποίησης του CO₂ για τη μετατροπή CH₄ και CO₂ σε αέριο σύνθεσης (H₂ και CO), το οποίο αποτελεί συστατικό για την παραγωγή υδρογόνου, μεθανόλης και υδρογονανθράκων μέσω της διαδικασίας Fischer-Tropsch. Ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στους καταλύτες νικελίου λόγω της αξιοσημείωτης δραστηριότητάς τους ως προς τη μετατροπή του CH₄ και του CO₂ [12]. Επιπλέον, το υδρογόνο του syngas μπορεί να αξιοποιηθεί ως καθαρό καύσιμο σε κυψέλες καυσίμου (π.χ. SOFC) ή σε διεργασίες ηλεκτροχημικών συστημάτων, ενισχύοντας έτσι εφαρμογές πράσινης ενέργειας. Η δυνατότητα αυτή επιτρέπει την ενσωμάτωση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (π.χ. βιοαέριο) στις υπάρχουσες βιομηχανικές εγκαταστάσεις, μειώνοντας την εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα [12].

Η αντίδραση DRM παρέχει έναν εφικτό τρόπο για τη δέσμευση, χρήση και αποθήκευση άνθρακα (Carbon Capture, Utilisation & Storage, CCUS), προωθώντας τη βιώσιμη ανάπτυξη και τη μετάβαση στην «πράσινη» οικονομία. Λαμβάνοντας ως παράδειγμα το υδρογόνο, η παραγωγή του, σε παγκόσμια κλίμακα, είναι σήμερα πάνω από 60 Mt ετησίως από τη διεργασία αναμόρφωσης με ατμό. Εάν αυτή η διεργασία αντικατασταθεί από τη DRM, θα μπορούσαν να απομακρυνθούν σχεδόν 30 Mt εκπομπών CO₂ ετησίως. Επίσης, η DRM μπορεί να παράγει αέριο σύνθεσης, με τα συστατικά αυτά να υφίστανται περαιτέρω κατεργασία προς υδρογονάνθρακες, επιτρέποντας την παραγωγή φιλικών προς το περιβάλλον καυσίμων και πολύτιμων χημικών ουσιών υψηλής προστιθέμενης αξίας [12].

1.3.4. Προκλήσεις

Μια από τις κύριες προκλήσεις κατά την αντίδραση DRM αποτελεί η απενεργοποίηση του καταλύτη λόγω της εναπόθεσης άνθρακα. Αυτά τα προβλήματα προκύπτουν κυρίως από ανεπιθύμητες αντιδράσεις, όπως η διάσπαση του μεθανίου ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) και η αντίδραση Boudouard ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$), οι οποίες παράγουν στερεό άνθρακα που εναποτίθεται στην επιφάνεια του καταλύτη. Η εναπόθεση άνθρακα (coking) παρεμποδίζει τα ενεργά κέντρα και αυξάνει την πιθανότητα πυροσυσσωμάτωσης των σωματιδίων του καταλύτη (sintering), μειώνοντας τόσο την καταλυτική του δραστηριότητα όσο και τη διάρκεια ζωής του [10].

Μια δεύτερη πρόκληση σχετίζεται με τις υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις. Η αντίδραση DRM είναι ενδόθερμη, απαιτώντας υψηλές θερμοκρασίες (συνήθως 700–

1100 °C) για να προχωρήσει αποτελεσματικά. Αυτές οι θερμοκρασίες όχι μόνο αυξάνουν την κατανάλωση ενέργειας και τα λειτουργικά έξοδα, αλλά επίσης συμβάλλουν στην θερμική υποβάθμιση των καταλυτών, οδηγώντας σε πυροσυσσωμάτωση. Η παραπάνω διαδικασία μειώνει την καταλυτικά διαθέσιμη επιφάνεια, προκαλώντας τη συσσωμάτωση των σωματιδίων του καταλύτη και επιδεινώνοντας την καταλυτική του δραστηριότητα [9].

Επιπρόσθετες προκλήσεις αποτελούν η εκλεκτικότητα και η σταθερότητα των καταλυτών κατά την αντίδραση DRM. Παρόλο που οι καταλύτες νικελίου χρησιμοποιούνται ευρέως λόγω της οικονομικής τους αποδοτικότητας και της υψηλής τους δραστηριότητας, είναι επιρρεπείς στον σχηματισμό άνθρακα και την πυροσυσσωμάτωση. Η επίτευξη μιας ισορροπίας μεταξύ υψηλής ενεργότητας, εκλεκτικότητας και σταθερότητας παραμένει μία πραγματική πρόκληση, με τις ερευνητικές προσπάθειες να στρέφονται στη μελέτη διαφόρων υποστρωμάτων και προωθητών για την ενίσχυση της ανθεκτικότητας των καταλυτών νικελίου υπό βιομηχανικές συνθήκες [9].

Επιπλέον, η λειτουργία της DRM σε βιομηχανικές πιέσεις μπορεί να επιδεινώσει τα προβλήματα που σχετίζονται με την εναπόθεση άνθρακα και την πυροσυσσωμάτωση, καθώς οι υψηλές πιέσεις ευνοούν τον σχηματισμό άνθρακα, δυσχεραίνοντας τη διατήρηση της ενεργότητας του καταλύτη με την πάροδο του χρόνου [9].

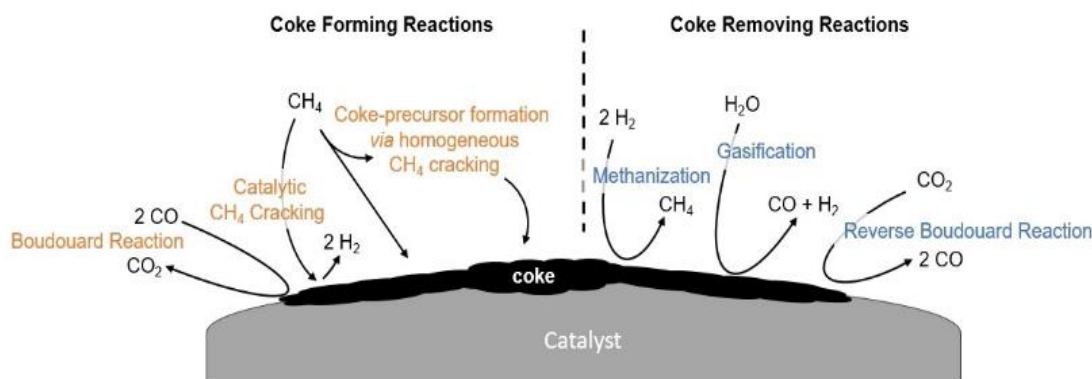
Τέλος, η διαχείριση του άνθρακα είναι κρίσιμη για την αποφυγή της απενεργοποίησης και τη διατήρηση της ενεργότητας του καταλύτη. Στρατηγικές, όπως η περιοδική αναγέννηση του καταλύτη με την οξείδωση του αποθηκευμένου άνθρακα μπορούν να εφαρμοστούν, προσθέτοντας, ωστόσο, πολυπλοκότητα και κόστος στη διαδικασία [10]. Για την αντιμετώπιση των παραπάνω προκλήσεων είναι απαραίτητη η ανάπτυξη καινοτόμων καταλυτικών υλικών και ο κατάλληλος σχεδιασμός των αντιδραστήρων. Η ανάπτυξη υποστηριγμένων καταλυτών υψηλής ειδικής επιφάνειας, η δημιουργία διμεταλλικών καταλυτών με βελτιωμένες ιδιότητες και η χρήση προηγμένων μεθόδων σύνθεσης, καθώς και τα νέα σχέδια αντιδραστήρων που βελτιώνουν τη μεταφορά θερμότητας και μάζας, μπορούν να συμβάλουν στη μείωση των υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων και στη βελτίωση της συνολικής απόδοσης [9].

Η αντιμετώπιση των προκλήσεων της DRM απαιτεί μια πολύπλευρη προσέγγιση, εστιάζοντας στη βελτίωση της σταθερότητας του καταλύτη, τη διαχείριση της εναπόθεσης άνθρακα και τη βελτιστοποίηση των συνθηκών αντίδρασης. Αν και έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος στην κατανόηση και την αντιμετώπιση αυτών των ζητημάτων, η διαρκής έρευνα και ανάπτυξη είναι απαραίτητη για να καταστεί η DRM μια εμπορικά βιώσιμη και περιβαλλοντικά ωφέλιμη διαδικασία.

1.3.5. Σχηματισμός άνθρακα κατά την Ξηρή Αναμόρφωση του Μεθανίου

Ο σχηματισμός άνθρακα αποτελεί μια σημαντική πρόκληση στην ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (DRM). Κατά την αντίδραση DRM, οι εναποθέσεις άνθρακα μπορούν να σχηματιστούν στην επιφάνεια του καταλύτη, οδηγώντας σε απενεργοποίηση και μειωμένη απόδοση. Αυτό το φαινόμενο συμβαίνει κυρίως μέσω της αντίδρασης Boudouard ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) και της διάσπασης του μεθανίου ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$). Η αντίδραση Boudouard συνεπάγεται τη δυσανάλογη μετατροπή του μονοξειδίου του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο μπορεί να συσσωρευτεί στην επιφάνεια του καταλύτη, ειδικά σε υψηλές μερικές πιέσεις του CO και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η διάσπαση του μεθανίου, από την άλλη πλευρά, παράγει άμεσα υδρογόνο

και άνθρακα από το μεθάνιο και αυτός ο άνθρακας μπορεί να εναποτεθεί στον καταλύτη, σχηματίζοντας είτε γραφίτη είτε άμορφο άνθρακα. Ο άμορφος άνθρακας σχηματίζεται πιο γρήγορα και είναι σχετικά πιο εύκολο να αεριοποιηθεί ή να οξειδωθεί, ενώ ο γραφιτικός άνθρακας είναι πιο δύσκολο να απομακρυνθεί και μπορεί να προκαλέσει σοβαρή απενεργοποίηση του καταλύτη (Εικόνα 3) [11].



Εικόνα 3. Επισκόπηση των αντιδράσεων σχηματισμού άνθρακα (πορτοκαλί: αντίδραση Boudouard, καταλυτική διάσπαση CH_4 και ομογενής διάσπαση CH_4) και των αντιδράσεων απομάκρυνσης (μπλε: μεθανοποίηση, αεριοποίηση και αντίστροφη αντίδραση Boudouard) υπό συνθήκες DRM [11].

Αρκετοί παράγοντες επηρεάζουν την έκταση και τον τύπο του σχηματισμού άνθρακα στη DRM. Η μέθοδος σύνθεσης του καταλύτη, συμπεριλαμβανομένου του τύπου του μετάλλου, του φορέα και της παρουσίας προωθητών, διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο. Οι συνθήκες αντίδρασης, όπως η θερμοκρασία, η πίεση και η σύνθεση του αερίου επηρεάζουν επίσης τον σχηματισμό του άνθρακα, με τις υψηλότερες θερμοκρασίες να ευνοούν την αντίδραση DRM αλλά και να ενισχύουν τη διάσπαση του μεθανίου. Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων, ακολουθούνται διάφορες στρατηγικές, όπως η χρήση προωθητών και ενισχυτών, όπως το ασβέστιο ή το μαγνήσιο για την ενίσχυση της αεριοποίησης του άνθρακα, καθώς και η βελτιστοποίηση των συνθηκών λειτουργίας για την ελαχιστοποίηση του σχηματισμού του [13].

1.3.6. Καταλύτες για την Ξηρή Αναμόρφωση του Μεθανίου

Στο πλαίσιο της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (DRM), οι καταλύτες είναι απαραίτητοι για την ενίσχυση του ποσοστού αντίδρασης και της εκλεκτικότητας ως προς τα επιθυμητά προϊόντα. Οι καταλύτες νικελίου (Ni) είναι οι πιο κοινώς χρησιμοποιούμενοι στη DRM λόγω της υψηλής τους ενεργότητας και του χαμηλού του κόστους σε σύγκριση με τα ευγενή μέταλλα, όπως το ρόδιο (Rh) ή ο λευκόχρυσος (Pt). Ωστόσο, οι καταλύτες νικελίου αντιμετωπίζουν σημαντικά προβλήματα, συμπεριλαμβανομένης της απενεργοποίησης λόγω πυροσυσσωμάτωσης (sintering) και της εναπόθεσης άνθρακα (coking). Η πυροσυσσωμάτωση μειώνει την ενεργό επιφάνεια του καταλύτη, ενώ η εναπόθεση άνθρακα παρεμποδίζει τα καταλυτικώς ενεργά κέντρα, οδηγώντας στην απενεργοποίησή του [14].

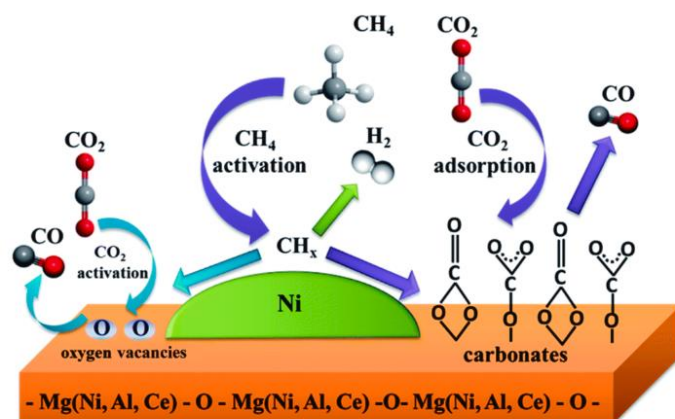
Για τη βελτίωση της απόδοσης και της αντοχής των καταλυτών νικελίου, έχουν εφαρμοστεί διάφορες στρατηγικές. Η επιλογή του φορέα επηρεάζει σημαντικά τη

διασπορά των σωματιδίων νικελίου και τη συνολική σταθερότητα του καταλύτη. Υποστρώματα, όπως το οξείδιο του μαγνησίου (MgO), το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) και το οξείδιο του ζirkονίου (ZrO_2), χρησιμοποιούνται συνήθως για την ενίσχυση της διασποράς και της σταθερότητας των σωματιδίων νικελίου. Η κατάλληλη τροποποίηση αυτών των υποστρωμάτων μπορεί να επηρεάσει την καταλυτική ενεργότητα των μικτών οξειδίων, μέσω της ενίσχυσης των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα. Επιπλέον, η εισαγωγή ενός δεύτερου μετάλλου, όπως ο σίδηρος (Fe), το κοβάλτιο (Co) ή ο χαλκός (Cu), μπορεί να βελτιώσει την καταλυτική ενεργότητα [14]. Ο συνδυασμός της δημητρίας (CeO_2) με καταλύτες νικελίου ενισχύει την προσρόφηση και την ενεργοποίηση του CO_2 , καθώς το CeO_2 παρέχει κενές θέσεις οξυγόνου που βοηθούν στην οξείδωση των εναποθέσεων άνθρακα, αποτρέποντας έτσι τον σχηματισμό άνθρακα και βελτιώνοντας τη σταθερότητα κι ενεργότητα του καταλύτη [13].

Οι μονομεταλλικοί καταλύτες αποτελούνται μόνο από ένα μέταλλο και η ενεργότητά τους εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την επιλογή της ενεργού φάσης. Τα ευγενή μέταλλα όπως Rh , Ru , Ir , Pd και Pt εμφανίζουν υψηλή ενεργότητα στη διάσπαση του δεσμού C-H στο μεθάνιο και είναι λιγότερο επιρρεπή στον σχηματισμό άνθρακα, το οποίο αποτελεί ένα από τα κύρια προβλήματα των καταλυτών DRM. Ωστόσο, το υψηλό κόστος και η περιορισμένη διαθεσιμότητα αυτών των μετάλλων καθιστούν αποτρεπτική την εφαρμογή τους σε μεγάλη κλίμακα [14].

Οι διμεταλλικοί καταλύτες συνδυάζουν δύο διαφορετικά μέταλλα, προσφέροντας καλύτερη αποδοτικότητα σε σχέση με τους μονομεταλλικούς καταλύτες. Η χρήση μιας μικρής ποσότητας ευγενών μετάλλων μαζί με ένα μέταλλο μετάπτωσης, όπως το Ni ή το Co , μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τη μετατροπή των αέριων πρώτων υλών. Ένας διμεταλλικός καταλύτης μπορεί να σχηματίσει κράμα με υψηλότερη ενεργότητα και ανθεκτικότητα στον σχηματισμό άνθρακα. Για παράδειγμα, ο διμεταλλικός καταλύτης NiCo/CeO_2 παρουσιάζει υψηλή ενεργότητα και ανθεκτικότητα στον σχηματισμό άνθρακα λόγω της ηλεκτρονιακής αλληλεπίδρασης μεταξύ των δύο μετάλλων, οδηγώντας στον σχηματισμό ενός νέου ενεργού κέντρου Co-Ni . Επιπλέον, άλλες μελέτες έχουν δείξει ότι οι συνδυασμοί Mo και Ni , καθώς και Mo και Co , ενισχύουν τις συνεργιστικές αλληλεπιδράσεις κατά την αντίδραση DRM, ενώ ο συνδυασμός NiFe έχει επίσης αποδειχθεί αποτελεσματικός, δεδομένου ότι η παρουσία του σιδήρου βελτιώνει την ενεργότητα του Ni ως προς την ενεργοποίηση του CH_4 και την προσρόφηση του CO_2 [14].

Ο ρόλος των υποστρωμάτων είναι επίσης καθοριστικός στον σχεδιασμό των καταλυτών. Η μεγάλη επιφάνεια επιτρέπει την καλή διασπορά του μετάλλου, αυξάνοντας τον αριθμό των ενεργών κέντρων που είναι διαθέσιμα για την αντίδραση, ενώ η βασικότητα του υποστρώματος μπορεί να διευκολύνει την αεριοποίηση του άνθρακα και να βελτιώσει τη σταθερότητα του καταλύτη (Εικόνα 4). Συνδυασμοί αναγωγικών (π.χ. CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2) και μη αναγωγικών οξειδίων (π.χ. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO) προσφέρουν υψηλή ενεργότητα και σταθερότητα, ενώ οι αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα (Metal-Support Interactions, MSI) διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην αντίδραση DRM. Ισχυρές αλληλεπιδράσεις μπορούν να οδηγήσουν σε μεγαλύτερη ενεργότητα και ενισχυμένη σταθερότητα [15].



Εικόνα 4. Απεικόνιση της αντίδρασης DRM σε υποστηριγμένους καταλύτες [15].

Η καταλυτική προώθηση αποτελεί μία επιπλέον οδό για τη βελτίωση της ενεργότητας και της σταθερότητας. Οι προωθητές, όπως μέταλλα με προηγμένες οξειδοαναγωγικές ιδιότητες, δημητρία ή σπάνιες γαίες, καθώς και ομάδες όπως τα αλκάλια, οι αλκαλικές γαίες και τα μέταλλα μετάπτωσης, βελτιώνουν την προσρόφηση και ενεργοποίηση του CO₂, αυξάνοντας τη βασικότητα του καταλύτη και μειώνοντας την απενεργοποίηση λόγω άνθρακα. Η προσθήκη προωθητών μπορεί επίσης να βελτιώσει τη διασπορά της ενεργού φάσης. Εν τέλει, η ανάπτυξη ενεργών και εκλεκτικών καταλυτών για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου απαιτεί τον συνδυασμό κατάλληλου μετάλλου, φορέα και προωθητών, προκειμένου η διεργασία να καταστεί και οικονομικά βιώσιμη [14].

1.3.7. Πρόσφατες εξελίξεις στον τομέα της Ξηρής Αναμόρφωσης του Μεθανίου

Η έρευνα για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου επικεντρώνεται στην ανάπτυξη καινοτόμων καταλυτών και τεχνολογιών, με στόχο την αύξηση της απόδοσης, τη μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης και τον περιορισμό της εναπόθεσης άνθρακα. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι καταλύτες Ni είναι ιδιαίτερα δημοφιλείς λόγω του χαμηλού τους κόστους και της υψηλής τους δραστηριότητας. Πρόσφατες μελέτες έχουν επικεντρωθεί σε καταλυτικά υποστρώματα, όπως τα μικτά οξείδια CeO₂-ZrO₂, τα οποία προσφέρουν αυξημένη θερμική σταθερότητα και μειωμένη εναπόθεση άνθρακα [16]. Επιπλέον, η μερική αντικατάσταση του CeO₂ με κοβάλτιο (Co) έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνει την κινητικότητα οξυγόνου, μειώνοντας την ενέργεια σχηματισμού των κενών θέσεων οξυγόνου και διευκολύνοντας την οξείδωση του άνθρακα, ενισχύοντας τη σταθερότητα των καταλυτών. Οι τροποποιημένοι με Co καταλύτες εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή από τους αντίστοιχους καταλύτες Ni [17].

Φασματοσκοπικές και θεωρητικές μελέτες σε καταλύτες Ir-CeO₂ έδειξαν ότι η διεπιφάνεια του καταλύτη ενισχύει τη σταδιακή διάσπαση του CH₄ και την οξείδωση των ενδιάμεσων ειδών CH_x σε CH₂O, περιορίζοντας τη δημιουργία άνθρακα [18]. Με αυτόν τον τρόπο, η οξείδωση του σχηματιζόμενου άνθρακα γίνεται ενδογενώς, χωρίς ανάγκη εξωτερικής παροχής O₂, οδηγώντας σε υψηλές αποδόσεις H₂ και CO [19].

Σημαντική εξέλιξη αποτελεί και η χρήση μονολιθικών δομών (monolithic reactors), στις οποίες λεπτές επιστρώσεις καταλύτη πάνω σε κεραμικά υποστρώματα προσφέρουν αυξημένη μεταφορά θερμότητας, μειωμένη αντίσταση στη ροή και μεγάλη επιφάνεια αντίδρασης [20]. Επίσης, σε φωτοκαταλυτικές διατάξεις DRM, τοπικά ενισχυμένα ηλεκτρικά πεδία βελτιώνουν τη μεταφορά φορτίου και επιταχύνουν τη διεργασία, οδηγώντας σε υψηλότερη απόδοση με χαμηλότερη ενέργεια [21].

Τέλος, οι καινοτομίες στις συνθήκες αντίδρασης DRM αποσκοπούν στη μείωση της απαιτούμενης ενέργειας και στην αύξηση της απόδοσης. Η υποβοηθούμενη από πλάσμα αντίδραση DRM ενεργοποιεί άμεσα τα αντιδρώντα, επιτυγχάνοντας ταχύτερους ρυθμούς αντίδρασης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης, η εισαγωγή μικροκυμάτων παρέχει εστιασμένη θέρμανση καταλύτη/υλικού, εξοικονομώντας ενέργεια και μειώνοντας τον σχηματισμό CO_2 . Νέοι αντιδραστήρες, όπως μικροαντιδραστήρες (microreactors) αξιοποιούν υψηλή αναλογία επιφάνειας/όγκου, βελτιώνοντας τη μεταφορά θερμότητας και μάζας. Αυτό επιτρέπει αυστηρό έλεγχο των συνθηκών, ομοιόμορφη κατανομή της ροής και μεγιστοποίηση των μετατροπών σε μικρούς όγκους αντιδραστήρων [22].

Συνολικά, η έρευνα στην ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου προχωρά ραγδαίως, εστιάζοντας σε ανθεκτικούς και ενεργειακά αποδοτικούς καταλύτες. Η μελλοντική πρόκληση συνίσταται στην κλιμάκωση αυτών των λύσεων σε βιομηχανική κλίμακα, λαμβάνοντας υπόψη περιβαλλοντικά και οικονομικά κριτήρια, μέσω πιλοτικών δοκιμών και αξιολόγησης κόστους-οφέλους.

1.4. Οξείδιο του δημητρίου (CeO_2): Ιδιότητες και Καταλυτικές Εφαρμογές

1.4.1. Εισαγωγή

Το οξείδιο του δημητρίου (CeO_2) έχει μελετηθεί εκτενώς τόσο ως καταλύτης αυτός καθαυτός όσο και ως φορέας διαφόρων ενεργών φάσεων σε πολλές καταλυτικές αντιδράσεις, χάρη στις μοναδικές οξειδοαναγωγικές και επιφανειακές του ιδιότητες, σε συνδυασμό με το χαμηλότερο κόστος του σε σχέση με τα καταλυτικά συστήματα που βασίζονται σε ευγενή μέταλλα. Ο σχεδιασμός καταλυτικών υλικών μέσω της κατάλληλης τροποποίησης του σχήματος και του μεγέθους των σωματιδίων είναι καθοριστικός για την ανάπτυξη ιδιαίτερα αποδοτικών νανο-καταλυτών [23].

Το οξείδιο του δημητρίου (CeO_2), μια ωχρή κίτρινη/λευκή σκόνη, αποτελεί μια ευρέως γνωστή ένωση του δημητρίου, που σχηματίζεται με την πύρωση του οξαλικού ή του υδροξειδίου του δημητρίου. Χρησιμοποιείται κυρίως ως καταλύτης ή ως υπόστρωμα και διαδραματίζει καίριο ρόλο στους τριοδικούς καταλύτες (Three-Way Catalysts, TWCs), στην οξείδωση ρύπων και στις τεχνολογίες κυψελών καυσίμου [24].

1.4.2. Ιδιότητες και Δομή

Η εκτεταμένη βιομηχανική εφαρμογή του οξειδίου του δημητρίου προέρχεται κυρίως από τα ιδιαίτερα οξειδοαναγωγικά του χαρακτηριστικά, που απορρέουν από τη εύκολη εναλλαγή μεταξύ των δύο οξειδωτικών καταστάσεων του δημητρίου ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$), καθώς και τις οξεοβασικές ιδιότητες της επιφάνειάς του. Το στοιχειομετρικό οξείδιο του δημητρίου εμφανίζει τυπικά δομή φθορίτη, με τα άτομα να είναι διατεταγμένα σε κυβική μοναδιαία κυψελίδα με κρυσταλλικό σύστημα $\text{Fm}3\text{m}$ [25].

Με στόχο τη ρύθμιση και βελτιστοποίηση των επιφανειακών του ιδιοτήτων, η σύνθεση νανο-δομών δημητρίου συγκεκριμένου μεγέθους και μορφολογίας αποτελεί ένα από τα βασικά θέματα έρευνας στην επιστημονική κοινότητα. Έχει διαπιστωθεί ότι παράγοντες, όπως η πίεση, η θερμοκρασία, οι επιφανειοδραστικές ουσίες διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στις επιφανειακές ιδιότητες της δημητρίου [25].

Όπως προαναφέρθηκε, το στοιχειομετρικό οξείδιο του δημητρίου υιοθετεί μια κυβική δομή φθορίτη με μοναδιαία κυψελίδα ($a = 0,5411 \text{ nm}$, JCPDS 34-394). Σε αυτή τη δομή, κάθε ιόν Ce^{4+} έχει αριθμό συναρμογής οκτώ και βρίσκεται στο κέντρο της κυβικής κυψελίδας, περιβαλλόμενο από οκτώ κέντρα O [25]. Λόγω της οξειδοαναγωγικής ικανότητας του δημητρίου ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$), το μη στοιχειομετρικό οξείδιο του δημητρίου σχηματίζεται γενικά μέσω της απελευθέρωσης οξυγόνου και της επακόλουθης δημιουργίας κενών θέσεων οξυγόνου εντός της κρυσταλλικής δομής [25]:



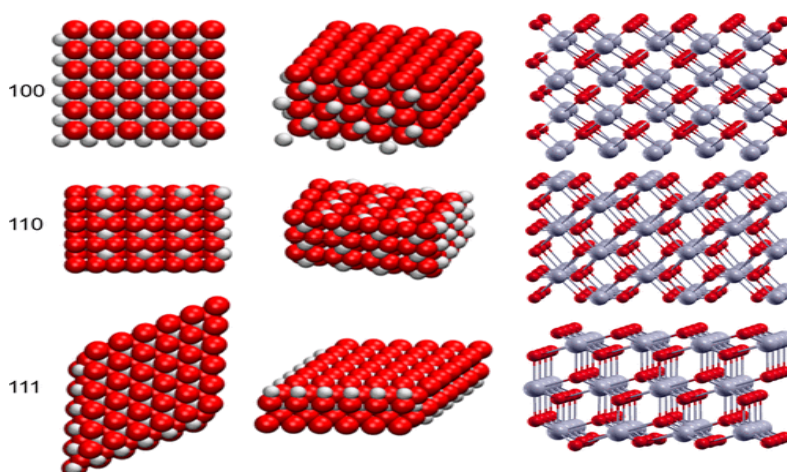
Η δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου μπορεί να προκαλέσει διαταραχές στο πλέγμα, επηρεάζοντας την κατανομή φορτίου στην επιφάνεια του οξειδίου του δημητρίου. Επιπλέον, το φαινόμενο αυτό γίνεται πιο έντονο όταν το μέγεθος των σωματιδίων του μειώνεται σε επίπεδο νανο-κλίμακας. Η ύπαρξη επιφανειακών ατελειών, κυρίως κενών θέσεων οξυγόνου, επηρεάζει σημαντικά την επιφανειακή χημεία του νανο-δομημένου οξειδίου του δημητρίου. Η επιφάνεια της δημητρίου παρουσιάζει πολυ-λειτουργική συμπεριφορά λόγω της συνύπαρξης όξινων και βασικών επιφανειακών θέσεων [25].

Με αύξηση της θερμοκρασίας αναγωγής, το πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου διαστέλλεται λόγω της αναγωγής του Ce^{4+} σε Ce^{3+} . Οι μη στοιχειομετρικές φάσεις που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αναγωγής μπορούν εύκολα να οξειδωθούν σε CeO_2 υπό ήπιες οξειδωτικές συνθήκες, προσδίδοντας στο υλικό υψηλή ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου, εξίσωση (4) [26]:



Οι τρεις θερμοδυναμικά πιο σταθερές επιφάνειες του οξειδίου του δημητρίου είναι οι (111), (110) και (100). Η (111) είναι η πιο σταθερή λόγω χαμηλότερης ενέργειας, ακολουθούμενη από την (110) και τη λιγότερο σταθερή (100). Η (111) τερματίζεται με οξυγόνο, με δομή στιβάδας $\text{O}-\text{Ce}-\text{O}$. Η (110) εκθέτει ιόντα O και Ce , με μηδενικό φορτίο ανά στιβάδα χάρη στη στοιχειομετρική ισορροπία (Εικόνα 5) [27].

Η δημητρία παρουσιάζει πληθώρα ατελειών (π.χ. κενές θέσεις οξυγόνου) σε σύγκριση με το bulk υλικό. Η ενέργεια σχηματισμού των ανιοντικών κενών θέσεων εξαρτάται από τα εκτιθέμενα επίπεδα, ακολουθώντας τη σειρά $(111) > (100) > (110)$. Για παράδειγμα, οι νανο-ράβδοι δημητρίας στις οποίες εκτίθενται τα επίπεδα (100) και (110) έχουν παρουσιάσει βέλτιστη ενεργότητα ως προς την οξείδωση του CO, λόγω της παρουσίας ασθενώς συνδεδεμένων ειδών οξυγόνου [28].



Εικόνα 5. Κάτοψη, πλευρική και προοπτική όψη των επιφανειών CeO_2 (100) , (110) και (111) . Οι γκρι και κόκκινες σφαίρες αντιπροσωπεύουν τα ιόντα δημητρίου και οξυγόνου, αντίστοιχα [27].

1.4.3. Εφαρμογές

Τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς

Η πιο διαδεδομένη και γνωστή χρήση υλικών με βάση το διοξείδιο του δημητρίου (CeO_2) είναι ως ενισχυτής στους τριοδικούς καταλύτες. Τοποθετημένοι μετά από τον κινητήρα εσωτερικής καύσης, οι τριοδικοί καταλύτες έχουν ως στόχο την απομάκρυνση των παραγόμενων από την καύση της βενζίνης ρύπων, όπως του μονοξειδίου του άνθρακα (CO), των άκαυστων υδρογονανθράκων (HC) και των οξειδίων του αζώτου (NO_x). Οι καταλυτικοί μετατροπείς αποτελούνται γενικά από έναν μονολιθικό φορέα (συνήθως κατασκευασμένο από κορδιερίτη) με κυψελοειδή δομή, του οποίου η εσωτερική επιφάνεια των καναλιών καλύπτεται από το καταλυτικό υλικό: έναν θερμικά σταθερό φορέα, την ενεργό φάση από ευγενή μέταλλα και τον ενισχυτή CeO_2 [24].

Στους κινητήρες ντίζελ, μαζί με τα NO_x , CO και HC, η αιθάλη αποτελεί έναν από τους κύριους ρύπους με αποδεδειγμένα δυσμενή αποτελέσματα στην ανθρώπινη υγεία, γεγονός που επιβάλλει αυστηρούς κανονισμούς στα όρια εκπομπών. Για τη μείωση των επιπέδων αιθάλης έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι, όπως τα καταλυτικά φίλτρα σωματιδίων, τα οποία βασίζονται στο φιλτράρισμα και την επακόλουθη καταλυτική οξείδωση των σωματιδίων. Ωστόσο, η πολύπλοκη διαδικασία αναγέννησης του φίλτρου και η περιορισμένη αποδοτικότητα επαφής αιθάλης-καταλύτη αποτελούν

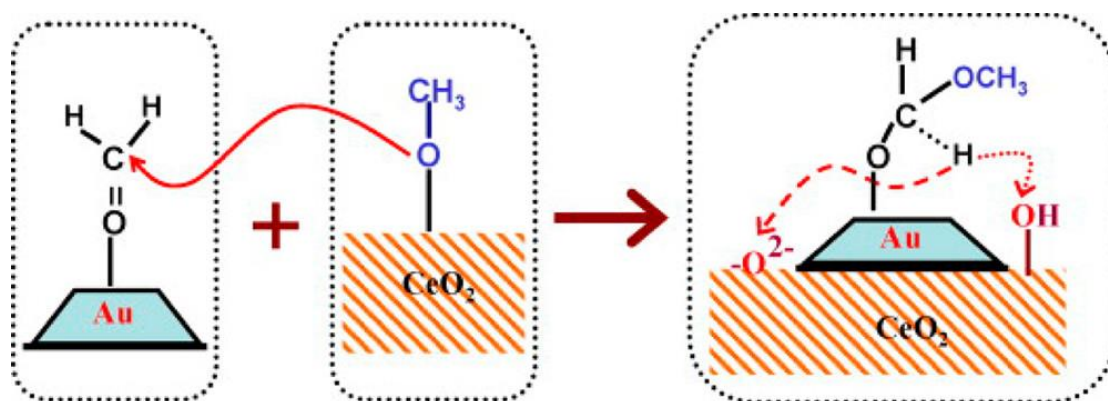
σημαντικά μειονεκτήματα, ενώ ο καταλύτης πρέπει να παραμένει ενεργός και σταθερός σε ένα ευρύ εύρος θερμοκρασιών [24].

Κυψέλες καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs) αποτελούν μια ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία, παράγοντας, τις περισσότερες φορές, ηλεκτρική ενέργεια, νερό (όταν το υδρογόνο χρησιμοποιείται ως καύσιμο) και θερμότητα. Προσφέρουν το πλεονέκτημα συμβατότητας με διάφορα καύσιμα χωρίς τον κίνδυνο δηλητηρίασης από CO. Η δημητρία στην τεχνολογία SOFCs αξιοποιείται ως ντοπαρισμένος ηλεκτρολύτης σε ορισμένες διατάξεις, ως ζώνη φραγμού για την κάθοδο ώστε ν' αποτραπεί η αντίδραση με τον ηλεκτρολύτη ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια (Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ) και ως καταλύτης τόσο στην κάθοδο όσο και στην άνοδο. Αντίστοιχα, οι κυψελίδες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFCs) έχουν μελετηθεί σε συνδυασμό με βασισμένα στη δημητρία υλικά, αν και σε μικρότερο βαθμό σε σχέση με τις SOFCs [24].

Αντιδράσεις αναμόρφωσης

Στον τομέα της αναμόρφωσης, η αναμόρφωση μεθανίου με ατμό (Steam Methane Reforming, SMR) είναι η ευρύτερα εφαρμόσιμη μέθοδος για την παραγωγή υδρογόνου (Εικόνα 6).



Εικόνα 6. Σχηματική απεικόνιση του πιθανού μηχανισμού αντίδρασης της αναμόρφωσης μεθανόλης με ατμό σε καταλύτη Au/CeO₂ [24].

Η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου αξιοποιεί το μονοξείδιο του άνθρακα δευτέρου βαθμού (CO₂) για την παραγωγή αερίου σύνθεσης, ενώ η συνοδευτική αντίδραση αντίστροφης μετατόπισης του υδραερίου (Reverse Water–Gas Shift, RWGS) αντισταθμίζει την υψηλή ενδοθερμικότητα, παράγοντας αέριο πλουσιότερο σε CO. Η αυτόθερμη αναμόρφωση (Autothermal Reforming, ATR) συνδυάζει τη SMR με την καταλυτική μερική οξείδωση (Catalytic Partial Oxidation, CPO), προσφέροντας γρήγορη εκκίνηση, μικρό μέγεθος και υψηλή καθαρότητα υδρογόνου για μικρής κλίμακας παραγωγή. Ως καταλύτες για την αυτόθερμη αναμόρφωση μεθανίου έχουν μελετηθεί διάφορα μέταλλα υποστηριγμένα στη δημητρία ή σε μικτά οξείδια βασισμένα στο CeO₂ [24].

Διάφορες αντιδράσεις

Από βιομηχανικής άποψης, διεργασίες όπως η διεργασία Fischer-Tropsch, η σύνθεση μεθανόλης ή η υδροφορμυλίωση απαιτούν σαφώς καθορισμένες αναλογίες $H_2/CO/CO_2$ για να λειτουργούν αποτελεσματικά. Για τον λόγο αυτό, μετά την παραγωγή του, η αναλογία H_2/CO στο αέριο σύνθεσης πρέπει να ρυθμιστεί στην επιθυμητή τιμή. Από την άλλη πλευρά, για να χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση αμμωνίας, για αντιδράσεις υδρογόνωσης ή ως πιθανός ενεργειακός φορέας σε συνδυασμό με τις PEMFC, το H_2 πρέπει να περιέχει πολύ χαμηλές ποσότητες CO (μερικές φορές κάτω από 10 ppm), για να αποφευχθεί η δηλητηρίαση των διαφόρων καταλυτών που χρησιμοποιούνται. Η πιο πολλά υποσχόμενη διεργασία για τον καθαρισμό του ρεύματος H_2 από CO φαίνεται να είναι ένας συνδυασμός της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου (Water-Gas Shift Reaction, WGSR) και της εκλεκτικής οξείδωσης (Preferential Oxidation, PROX) του υπολειμματικού CO, παρουσία περίσσειας H_2 , χρησιμοποιώντας O_2 [24]. Η δημητρία και τα βασισμένα σ' αυτή υλικά είναι αποτελεσματικοί καταλύτες για την καύση των πτητικών οργανικών ενώσεων (Volatile Organic Compounds, VOCs) (και γενικά των δύσπηκτων οργανικών ρύπων σε βιομηχανικά λύματα), χάρη στην εξαιρετική της αναγωγισιμότητα και ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου (Oxygen Storage Capacity, OSC). Όταν η δημητρία χρησιμοποιείται ως φορέας υψηλής επιφάνειας για ευγενή μέταλλα (Pd, Pt και Au), τα καταλυτικά συστήματα είναι ιδιαίτερα ενεργά σε χαμηλή θερμοκρασία, λόγω της αυξημένης διασποράς των μετάλλων και της συμμετοχής του CeO_2 στην αντίδραση [24].

1.5. Μικτά Οξειδία νικελίου-δημητρίας (Ni/CeO_2): Ιδιότητες και Καταλυτικές Εφαρμογές

1.5.1. Εισαγωγή

Η μη-ευγενής φύση του νικελίου (Ni) σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος του CeO_2 συμβάλλουν στη μείωση του κόστους προετοιμασίας του καταλύτη Ni/CeO_2 . Ταυτόχρονα, οι οξειδοαναγωγικές ιδιότητες και η ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου του CeO_2 , σε συνδυασμό με την καταλυτική δραστικότητα του Ni, ενισχύουν σημαντικά τις καταλυτικές του ιδιότητες. Ο καταλύτης αποτελείται από δύο βασικά συστατικά: το ενεργό μέταλλο Ni και τον φορέα CeO_2 . Εδώ, το Ni διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην κατάλυση της αντίδρασης, ενώ το CeO_2 όχι μόνο εξασφαλίζει εξαιρετική διασπορά και σταθεροποίηση της ενεργού φάσης, αλλά επίσης ενισχύει την καταλυτική δραστικότητα μέσω των άφθονων επιφανειακών κενών θέσεων οξυγόνου και της υψηλής ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου [29].

1.5.2. Εφαρμογές του καταλύτη Ni/CeO_2

Το οξείδιο της δημητρίου (CeO_2) αποτελεί ένα εξαιρετικά ευέλικτο λειτουργικό υλικό με ευρείες εφαρμογές σε τομείς όπως η κατάλυση, η ανίχνευση οξυγόνου, οι κυψέλες καυσίμου, τα ηλεκτρονικά και μαγνητικά υλικά, η βιοτεχνολογία και η βιοϊατρική [29]. Η αξιοποίηση των μοναδικών του ιδιοτήτων σε συνδυασμό με άλλους καταλύτες έχει επιφέρει σημαντικές προόδους στην παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης

αξίας και στην ενεργειακή μετατροπή. Παρακάτω παρουσιάζονται κάποιες εφαρμογές του καταλύτη Ni/CeO₂.

Καταλυτική υδροαποξυγόνωση

Η καταλυτική υδροαποξυγόνωση είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος για την παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας από φαινολικές ενώσεις προερχόμενες απ' τη λιγνίνη. Συγκεκριμένα, έχουν μελετηθεί τρεις διαφορετικές μορφολογίες καταλυτών Ni/CeO₂ (άμορφη, κυβική και ραβδοειδής) μέσω της μεθόδου του υγρού εμποτισμού που μελετήθηκαν ως προς την υδροαποξυγόνωση της γουαϊακόλης για την παρασκευή κυκλοεξανόλης, μιας σημαντικής χημικής πρώτης ύλης. Έχει διερευνηθεί η επίδραση της μορφολογίας της δημητριάς στην καταλυτική ενεργότητα των μικτών οξειδίων νικελίου-δημητριάς. Σύμφωνα με τ' αποτελέσματα, ο καταλύτης ραβδοειδούς μορφολογίας (Ni/CeO₂-r) εμφανίζει εξαιρετικές καταλυτικές ιδιότητες, επιτυγχάνοντας 100% μετατροπή και 96.9% απόδοση κυκλοεξανόλης στους 240 °C. Η καταλυτική ενεργότητα των τριών καταλυτών ακολουθεί την εξής σειρά: Ni/CeO₂-r (ράβδοι) > Ni/CeO₂-c (κύβοι) > Ni/CeO₂-p (άμορφο). Ο καταλύτης Ni/CeO₂-r παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε ατέλειες και κενές θέσεις οξυγόνου. Επιπλέον, εμφανίζει τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και διασπορά νικελίου, ενώ σχηματίζει περισσότερα είδη Ni⁰ λόγω της ισχυρής αλληλεπίδρασης μεταξύ των ειδών νικελίου και του φορέα δημητριάς [30].

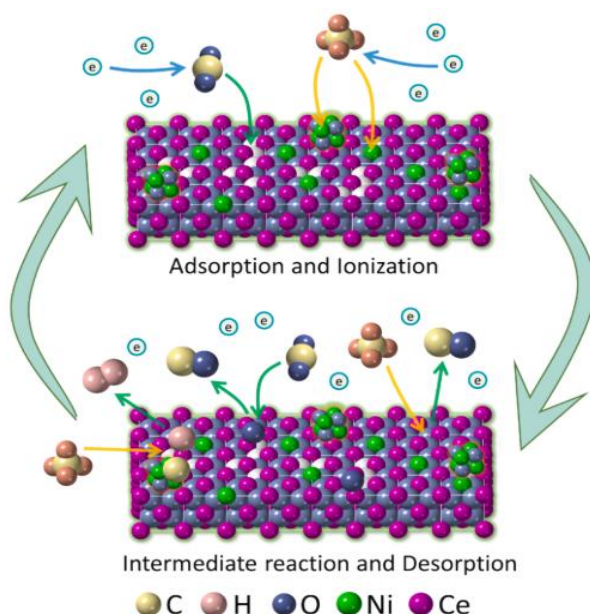
Αναμόρφωση οξικού οξέος με ατμό προς παραγωγή υδρογόνου

Η αναμόρφωση με ατμό για το βιοέλαιο και τα παράγωγά του είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος για την παραγωγή υδρογόνου. Η ανάπτυξη καταλυτών χαμηλού κόστους, υψηλής ενεργότητας και σταθερότητας είναι κρίσιμη για αυτήν την τεχνολογία. Ειδικότερα, από διάφορες έρευνες έχουν παρασκευαστεί καταλύτες Ni/CeO₂ τριών διαφορετικών μορφολογιών (νανο-ράβδοι, νανο-κύβοι, νανο-σωματίδια). Ο καταλύτης νανο-ραβδοειδούς μορφολογίας (Ni/CeO₂-R) με τον μέγιστο αριθμό επιφανειακών ατελειών και κενών θέσεων οξυγόνου παρουσιάζει τη βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά, επιδεικνύοντας απόδοση υδρογόνου ίση με 72.01% και ρυθμό μετατροπής του άνθρακα ίσο με 86.61% στους 600 °C με πλήρη μετατροπή του οξικού οξέος. Ιδιαίτερης σημασίας είναι ότι ο καταλύτης Ni/CeO₂-R διατήρησε τη σταθερότητά του σε μια δοκιμή διάρκειας ζωής 15 ωρών [31].

Αντίδραση DRM υποβοηθούμενη από πλάσμα

Καταλύτες Ni-CeO₂ (10% κ.β. Ni) νανο-κυβικής και νανο-οκταεδρικής μορφολογίας έχουν μελετηθεί ως προς την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (DRM) υποβοηθούμενη από πλάσμα. Η παρουσία των διαφορετικών εκτιθέμενων κρυσταλλικών επιπέδων (111), (110), (100) στις διαφορετικές μορφολογίες CeO₂ επηρεάζει τις αλληλεπιδράσεις NiO_x-CeO₂, με τον καταλύτη της νανο-οκταεδρικής μορφολογίας (Ni-CeO₂ NO) να παρουσιάζει μεγαλύτερη συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου, πλεγματικών ατελειών και ενδιάμεσων βασικών θέσεων σε σύγκριση με τον καταλύτη Ni-CeO₂ NC. Η αύξηση της θερμοκρασίας ή της ισχύος πλάσματος οδηγεί την αντίδραση DRM σε μεγαλύτερη παραγωγή H₂, μειώνοντας την παραγωγή CO και για τους δύο καταλύτες. Αυτό επιβεβαιώνει τον καίριο ρόλο του καταλύτη στον έλεγχο της συνολικής πορείας αντίδρασης, λαμβάνοντας υπόψη τη βελτίωση της

ισχύος πλάσματος ή της θερμοκρασίας. Οι αλληλεπιδράσεις με το πλάσμα δημιουργούν πρόσθετες επιφανειακές ατέλειες κατά τη διάρκεια της αντίδρασης DRM και η συγκέντρωση των ατελειών είναι στενά συνδεδεμένη με τη μορφολογία του καταλύτη (Εικόνα 7). Οι εναποθέσεις άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη μπορούν να απομακρυνθούν εύκολα μέσω της κατεργασίας αναγέννησης πλάσματος με CO_2 χωρίς να επηρεάζεται η απόδοση του καταλύτη [32].



Εικόνα 7. Ανάλυση αντίδρασης για την υποβοηθούμενη από πλάσμα DRM σε καταλύτες συγκεκριμένης μορφολογίας [32].

Αντίδραση μεθανίωσης του CO_2 (αντίδραση Sabatier)

Η μεθανίωση του CO_2 , γνωστή και ως αντίδραση Sabatier, περιλαμβάνει την εξώθερμη υδρογόνωση του CO_2 για την παραγωγή CH_4 και H_2O , σύμφωνα με τη σχετική στοιχειομετρία. Αυτή η αντίδραση είναι κρίσιμη σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες [33]. Ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη καταλυτών υψηλής ενεργότητας ως προς τη μεθανίωση του CO_2 είναι το κλειδί για την περαιτέρω εφαρμογή της ως αντίδραση αξιοποίησης του CO_2 [34]. Έρευνες έχουν παρασκευάσει μια σειρά καταλυτών Ni υποστηριγμένων σε δημητρία διαφορετικής μορφολογίας (νανο-πολύεδρα-PH, νανο-ράβδοι-NR, νανο-σωματίδια-NP και νανο-κύβοι-NC) μέσω συνδυασμού των μεθόδων υδροθερμικής σύνθεσης και υγρού εμποτισμού. Η καταλυτική συμπεριφορά των παρασκευασμένων καταλυτών αξιολογήθηκε ως προς την αντίδραση μεθανίωσης του CO_2 σε χαμηλή θερμοκρασία. Οι καταλύτες Ni/CeO₂ παρουσίασαν καλύτερη μετατροπή του CO_2 κι εκλεκτικότητα σε CH_4 σε σχέση με τον εμπορικό καταλύτη μεθανίωσης METH[®]134. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε η ακόλουθη σειρά δραστηριότητας: Ni/CeO₂-PH > Ni/CeO₂-NR > Ni/CeO₂-NP > Ni/CeO₂-NC > METH[®]134. Μεταξύ των καταλυτών νικελίου-δημητρίας διαφορετικής μορφολογίας, ο καταλύτης Ni/CeO₂-NR εμφάνισε τη μεγαλύτερη επιφάνεια και αναγωγική ικανότητα, καθώς και υψηλή συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου και ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου. Ωστόσο, οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα (Strong Metal-Support Interactions, SMSI) ανάμεσα στο νικέλιο και τη

δημητρία στον καταλύτη Ni/CeO₂-NR είχαν αρνητική επίδραση στη μετατροπή του CO₂ σε χαμηλή θερμοκρασία. Απροσδόκητα, ο καταλύτης Ni/CeO₂-PH διέθετε μια μονοκρυσταλλική νανο-δομή CeO₂ περίπου 7.4 nm με σχετικά μεγάλη επιφάνεια και αναγωγισιμότητα ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες αναγωγής. Έτσι, το δείγμα Ni/CeO₂-PH βρέθηκε να είναι ο βέλτιστος καταλύτης για τη μεθανίωση του CO₂ σε χαμηλές θερμοκρασίες [33].

Οι αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα στους καταλύτες Ni/CeO₂ μπορούν να τροποποιηθούν κατάλληλα, μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία πύρωσης και τη φόρτιση σε Ni, στοχεύοντας στη βελτιστοποίηση της απόδοσης μεθανίωσης του CO₂. Ο καταλύτης νικελίου-δημητρίας με φόρτιση 5% κ.β. σε Ni και ο οποίος υπέστη πύρωση στους 800 °C (5NiCe-800) παρουσίασε τη βέλτιστη μετατροπή CO₂ (83.1%) και υψηλή εκλεκτικότητα προς CH₄ (98.0%) στους 350 °C, λόγω των κατάλληλων αλληλεπιδράσεων Ni-CeO₂, της υψηλής συγκέντρωσης κενών θέσεων οξυγόνου, της βελτιωμένης αναγωγικής ικανότητας και της καλύτερης κατανομής των βασικών θέσεων [34].

Καταλυτική μερική οξείδωση του μεθανίου

Η καταλυτική μερική οξείδωση του μεθανίου είναι μια οικονομικά και ενεργειακά αποδοτική μέθοδος παραγωγής αερίου σύνθεσης (syngas). Μελέτες έχουν παρασκευάσει καταλύτες Ni/CeO₂ με φόρτιση νικελίου ίση με 6% κ.β. μέσω της μεθόδου μικροκυμάτων και της υδροθερμικής εναπόθεσης και μελετήθηκαν ως προς την καταλυτική μερική οξείδωση του μεθανίου προς αέριο σύνθεσης. Σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης και σε μίγμα αερίων τροφοδοσίας που περιέχει μεθάνιο και οξυγόνο σε μοριακή αναλογία CH₄/O₂ = 2, όλα τα δείγματα επέδειξαν μετατροπή ίση με 98% κι εκλεκτικότητα ως προς CO μεγαλύτερη από 95% σε εύρος θερμοκρασιών 700–800 °C. Τα δείγματα παρουσίασαν διαφορετική συμπεριφορά ως προς τον σχηματισμό του άνθρακα ενώ σύμφωνα με τα αποτελέσματα, όταν ο άνθρακας σχηματίστηκε δεν προκάλεσε απενεργοποίηση του καταλύτη. Τα προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής επιβεβαίωσαν τον διαφορετικό βαθμό χημικής αλληλεπίδρασης μεταξύ του NiO και του φορέα CeO₂, ανάλογα με τη μέθοδο σύνθεσης. Επιπρόσθετα, τα αποτελέσματα αποδεικνύουν τον καίριο ρόλο της κινητικότητας του πλεγματικού οξυγόνου της δημητρίας, που ενισχύεται από τις αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα, στην απομάκρυνση του εναποτιθέμενου άνθρακα μέσω της έκλυσης CO. Οι σχέσεις δομής-δραστικότητας επιβεβαιώνουν μια στενή εξάρτηση της καταλυτικής συμπεριφοράς από το μέγεθος των κρυσταλλιτών NiO και CeO₂ και τη μεταξύ τους αλληλεπίδραση [35].

1.5.3. Μέθοδοι σύνθεσης

Οι μέθοδοι παρασκευής καταλυτών Ni/CeO₂ διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στην απόδοση και τη σταθερότητα των υλικών που χρησιμοποιούνται σε διάφορες χημικές αντιδράσεις [32]. Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου σύνθεσης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως το είδος της αντίδρασης, το κόστος και οι επιθυμητές φυσικοχημικές ιδιότητες [27]. Από τις παραδοσιακές μεθόδους, όπως ο εμποτισμός, μέχρι τις πιο εξειδικευμένες, όπως η υδροθερμική μέθοδος, κάθε τεχνική προσφέρει μοναδικά πλεονεκτήματα και προκλήσεις.

1) Συμβατικές Μέθοδοι Σύνθεσης

Οι παραδοσιακές μέθοδοι είναι απλές και κλιμακούμενες, αλλά συχνά αντιμετωπίζουν περιορισμούς στη διασπορά και στο μέγεθος των σωματιδίων.

Εμποτισμός: Μία από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές είναι ο εμποτισμός, ο οποίος ξεχωρίζει για την ευκολία εφαρμογής και το χαμηλό του κόστος [21].

Καταβύθιση: Τα στερεά σωματίδια ενός αιωρήματος καταβυθίζονται στον πυθμένα λόγω βαρύτητας ή εξωτερικής επιτάχυνσης, όπως στη φυγοκέντρωση. Η διαδικασία βασίζεται κυρίως στη διαφορά πυκνότητας μεταξύ των σωματιδίων και του μέσου. Χρησιμοποιείται ευρέως στην επεξεργασία ύδατος, στη χημική βιομηχανία και στη βιολογία για τον διαχωρισμό ουσιών ή κυτταρικών συστατικών. Παρότι είναι απλή και οικονομική, περιορίζεται από τον χρόνο που απαιτείται και την αδυναμία διαχωρισμού σωματιδίων παρόμοιας πυκνότητας χωρίς επιπλέον μέσα [22,27].

Μηχανική Μίξη: Προσφέρει ευελιξία στις πρώτες ύλες και απλότητα, αλλά οι καταλύτες που προκύπτουν τείνουν να έχουν χαμηλή διασπορά και αντοχή, περιορίζοντας τη χρησιμότητά τους [32].

2) Εξειδικευμένες Μέθοδοι Σύνθεσης

Αυτές οι μέθοδοι παρέχουν μεγαλύτερο έλεγχο στη δομή και την απόδοση του καταλύτη, αν και συχνά είναι πιο πολύπλοκες ή δαπανηρές.

Μέθοδος λύματος-πηκτώματος (Sol-Gel): Η μέθοδος sol-gel ξεχωρίζει για τη σύνθεση καταλυτών με υψηλή διασπορά Ni και ενισχυμένη σταθερότητα για χαμηλής θερμοκρασίας εφαρμογές. Παρόλο που απαιτεί υψηλότερο κόστος και χρήση οργανικών ουσιών, είναι ιδανική για εφαρμογές που απαιτούν υψηλή απόδοση (Εικόνα 8) [32].



Εικόνα 8. Η μέθοδος λύματος-πηκτώματος (sol-gel) [12].

Υδροθερμική Μέθοδος: Παράγει καταλύτες με υψηλή καθαρότητα και κρυσταλλικότητα [31]. Ωστόσο, η ανάγκη για ειδικό εξοπλισμό και υψηλή πίεση αυξάνει την πολυπλοκότητα [36].

Μέθοδος εκμαγείου (template-assisted synthesis): Ελέγχει αυστηρά το μέγεθος και τη μορφολογία, χρησιμοποιώντας επιφανειοδραστικές ουσίες (π.χ. CTAB) [36].

Μέθοδος πολυόλης (Polyol method): Η μέθοδος πολυόλης είναι μία ευέλικτη και αποδοτική στρατηγική για τη σύνθεση νανο-κρυστάλλων μετάλλων και άλλων νανο-σωματιδίων, βασιζόμενη στη χρήση ενός πολυολικού διαλύτη τόσο ως μέσου διέλευσης, όσο και ως αναγωγικού και σταθεροποιητικού παράγοντα. Η μέθοδος πολυόλης περιορίζει το μέγεθος σωματιδίων νικελίου [37].

Σύνθεση υποβοηθούμενη από πλάσμα: Ενισχύει την αλληλεπίδραση Ni-φορέα, μειώνοντας το μέγεθος των σωματιδίων [32].

Μέθοδος ψεκασμού πυρόλυσης φλόγας (Flame Spray Pyrolysis): Σύνθεση Ni-CeO₂ με υψηλή διασπορά, ιδανική για κλιμάκωση μεγέθους και βιομηχανικές εφαρμογές [29].

Εναπόθεση ατομικού στρώματος (Atomic Layer Deposition): Προσφέρει ακριβή έλεγχο στην κατανομή Ni και στο μέγεθος των σωματιδίων, επιτυγχάνοντας ισχυρές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα [29].

Εναπόθεση Ατμών: Προσφέρει υψηλή καθαρότητα και δυνατότητα προσαρμογής, αλλά το υψηλό κόστος και οι απαιτήσεις σε εξοπλισμό την καθιστούν λιγότερο προσιτή για ευρεία χρήση [37].

Στον Πίνακα 2 αναφέρονται συνοπτικά οι μέθοδοι σύνθεσης μαζί με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους για εύκολη σύγκριση.

Πίνακας 2. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των μεθόδων σύνθεσης καταλυτών Ni/CeO₂ [29].

Μέθοδος σύνθεσης	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Εμποτισμός (Impregnation)	<ul style="list-style-type: none"> - Απλή στη χρήση - Οικονομική και πρακτική - Υψηλή ευελιξία 	<ul style="list-style-type: none"> - Άνιση κατανομή ενεργού φάσης - Δύσκολος έλεγχος της φόρτισης σε μέταλλο
Συγκαταβύθιση (Co-precipitation)	<ul style="list-style-type: none"> - Απλή προετοιμασία - Οικονομική και πρακτική - Ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους σωματιδίων 	<ul style="list-style-type: none"> - Δυσκολία στην καταβύθιση και τη διήθηση - Επιρρεπής στη συσσωμάτωση
Μηχανική μίξη (Mechanical mixture)	<ul style="list-style-type: none"> - Ευέλικτη επιλογή πρώτων υλών - Απλοποιημένη διαδικασία 	<ul style="list-style-type: none"> - Χαμηλή διασπορά
Μέθοδος εκμαγείου (Template-assisted synthesis)	<ul style="list-style-type: none"> - Ελεγχόμενο μέγεθος και μορφολογία 	<ul style="list-style-type: none"> - Ομοιογένεια στη δομή - Δυσκίνητη και δαπανηρή προετοιμασία

Μέθοδος σύνθεσης	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Λύματος-πηκτώματος (Sol-gel)	- Υψηλή διασπορά Ni που οδηγεί σε βελτιωμένη καταλυτική συμπεριφορά και σταθερότητα	- Υψηλό κόστος πρώτων υλών - Απαιτείται σημαντική χρήση οργανικών ενώσεων
Υδροθερμική μέθοδος (Hydrothermal)	- Υψηλή διασπορά καταλύτη - Υψηλή καθαρότητα - Καλή κρυσταλλικότητα	- Απαιτείται αυστηρός εξοπλισμός παραγωγής και υψηλή πίεση
Ιοντοανταλλαγή (Ion exchange)	- Ομοιόμορφη κατανομή των ενεργών συστατικών του καταλύτη - Ελεγχόμενη από τις συνθήκες ανταλλαγής ιόντων	- Απαιτείται αυστηρός έλεγχος των συνθηκών ιοντοανταλλαγής - Η αναγέννηση των ιοντοανταλλακτών μπορεί να επηρεάσει την απόδοση και το κόστος του καταλύτη
Πλάσμα (Plasma)	- Ενισχυμένη αλληλεπίδραση Ni-φορέα, που οδηγεί σε μικρότερο μέγεθος σωματιδίων - Βελτιωμένη διασπορά Ni	- Απαιτούνται αυστηρές συνθήκες λειτουργίας
Εναπόθεση ατμών (Vapour deposition)	- Υψηλή καθαρότητα - Δυνατότητα προσαρμογής των επιστρώσεων Ni/CeO ₂ μέσω ρύθμισης των συνθηκών εναπόθεσης	- Απαιτείται υψηλή θερμοκρασία και συνθήκες κενού - Πολύπλοκος και ακριβός εξοπλισμός

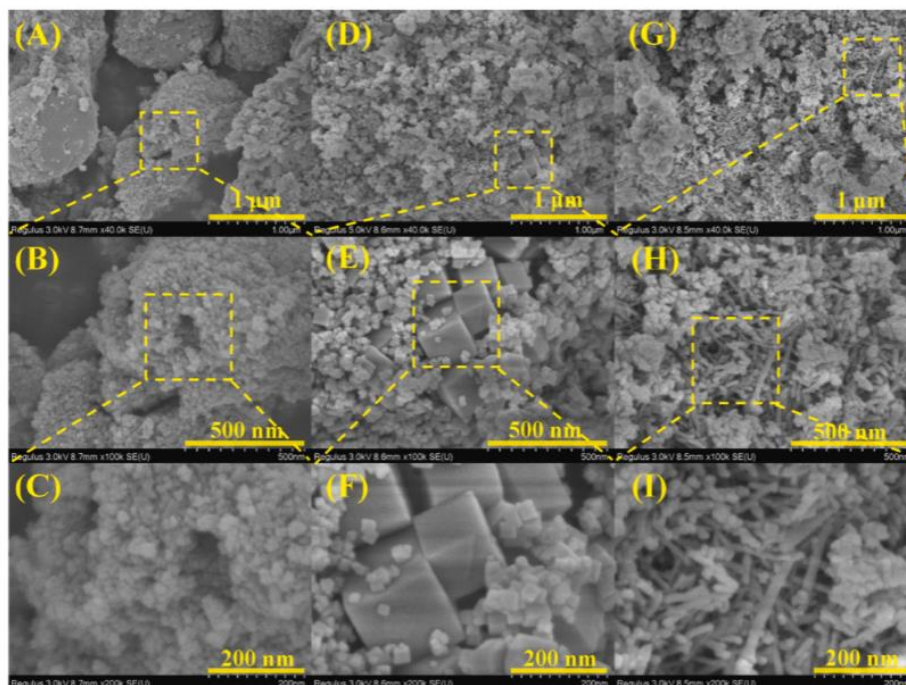
Συνολικά, η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου σύνθεσης εξαρτάται από τις ανάγκες κάθε διεργασίας. Οι συμβατικές μέθοδοι, όπως ο εμποτισμός, είναι πρακτικές και οικονομικές, ενώ οι εξειδικευμένες, όπως η μέθοδος λύματος-πηκτώματος, προσφέρουν ανώτερη ποιότητα με υψηλότερο κόστος [29].

1.5.4. Δομή

Η δομή του Ni/CeO₂ αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την καταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών. Το CeO₂ εμφανίζεται σε διάφορες κρυσταλλικές μορφές, οι οποίες καθορίζουν τα εκτιθέμενα κρυσταλλικά επίπεδα, επηρεάζοντας τον πληθυσμό των κενών θέσεων οξυγόνου και τη διασπορά του μετάλλου, με αποτέλεσμα την ενίσχυση της δραστηρότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες [29].

Διάφορες μορφολογίες, όπως νανο-ράβδοι (NR), νανο-σωματίδια (NP), νανο-κύβοι (NC) και νανο-πολύεδρα (PH) [29], παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στη συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου. Ειδικότερα, ο καταλύτης Ni/CeO₂-NR νανο-ραβδοειδούς μορφολογίας, ο οποίος εμφανίζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου και ειδών Ce³⁺, καθώς και ισχυρές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα, παρουσιάζει μεγαλύτερη καταλυτική ενεργότητα εν συγκρίσει με τον καταλύτη κυβικής μορφολογίας (Ni/CeO₂-NC) [30], [33].

Η Εικόνα 9 παρουσιάζει τις εικόνες SEM των φορέων $\text{CeO}_2\text{-NP}$ (νανο-σωματίδια), $\text{CeO}_2\text{-C}$ (νανο-κύβοι) και $\text{CeO}_2\text{-NR}$ (νανο-ράβδοι). Ο σχηματισμός αυτών των διαφορετικών μορφολογιών αποδίδεται κυρίως στην ανισοτροπία των κρυστάλλων, όπου οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται με διαφορετικούς ρυθμούς σε διάφορες κατευθύνσεις υπό υδροθερμικές συνθήκες, οδηγώντας σε μορφολογικές διαφορές [31].



Εικόνα 9. Εικόνες SEM διαφόρων υποστρωμάτων: (A, B, C) $\text{CeO}_2\text{-NP}$, (D, E, F) $\text{CeO}_2\text{-NC}$ και (G, H, I) $\text{CeO}_2\text{-NR}$ [31].

1.5.5. Πλεονεκτήματα–Μειονεκτήματα των καταλυτών Ni/CeO_2

Οι καταλύτες Ni έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της αξιοσημείωτης δραστικότητάς τους και του χαμηλού τους κόστους. Ωστόσο, παρουσιάζουν κάποια μειονεκτήματα, όπως η ευαισθησία στην πυροσυσσωμάτωση και η απενεργοποίηση σε υψηλές θερμοκρασίες [29].

Οι καταλύτες Ni/CeO_2 διακρίνονται επειδή το CeO_2 διαθέτει εξαιρετική ικανότητα αποθήκευσης και απελευθέρωσης οξυγόνου, δημιουργώντας κενές θέσεις οξυγόνου που διευκολύνουν την προσρόφηση και ενεργοποίηση του CO_2 . Επιπλέον, οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στο Ni και τον φορέα δημητρίας τροποποιούν την ηλεκτρονιακή δομή του καταλύτη και την κατανομή των ενεργών συστατικών, ενισχύοντας την καταλυτική του δραστικότητα. Η περαιτέρω βελτιστοποίηση μπορεί να επιτευχθεί μέσω της προσθήκης προωθητών και του ελέγχου του μεγέθους των νανο-σωματιδίων του μετάλλου ή/και του φορέα [29]. Επιπλέον, το Ni παρουσιάζει ενεργότητα συγκρίσιμη με τα ευγενή μέταλλα, ενώ το χαμηλό του κόστος και η αφθονία του το καθιστούν κρίσιμο παράγοντα για την ενεργοποίηση του μεθανίου [38]. Ακόμα, ο συγκεκριμένος καταλύτης είναι εξαιρετικά δραστικός, σταθερός και

οικονομικός, με τις αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα να οδηγούν στην ενεργοποίηση της ενεργού φάσης Ni για τη διάσπαση του μεθανίου σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, καθιστώντας τον ιδανικό για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (DRM) [39]. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές που μπορούν να ρυθμιστούν μέσω των μορφολογικών και γεωμετρικών χαρακτηριστικών του CeO_2 και του Ni, δύναται να επηρεάσουν σημαντικά την τοπική επιφανειακή χημεία και κατ' επέκταση τη δραστικότητα του καταλύτη σε ποικίλες αντιδράσεις [34]. Τέλος, σημαντικό ρόλο στη διασπορά του Ni και την αλληλεπίδρασή του με τον φορέα μπορεί να διαδραματίσει η θερμοκρασία και το περιβάλλον προ-κατεργασίας του καταλύτη [34]. Πέρα από τα πλεονεκτήματα, οι καταλύτες Ni/ CeO_2 αντιμετωπίζουν σημαντικές προκλήσεις. Η δραστικότητά τους σε χαμηλές θερμοκρασίες παραμένει περιορισμένη, ενώ η παρατεταμένη λειτουργία τους σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να προκαλέσει πυροσυσσωμάτωση και εναπόθεση άνθρακα, οδηγώντας στην ταχεία απενεργοποίησή τους [29]. Επιπλέον, αν και το CeO_2 διαθέτει μια ευρεία γκάμα επιφανειακών ατελειών, η πλήρης αξιοποίηση των μοναδικών του ιδιοτήτων που σχετίζονται με τις κενές θέσεις οξυγόνου (oxygen vacancies) απαιτεί περαιτέρω έρευνα [40].

1.5.6. Συμπεράσματα ερευνών αναφορικά με την αντίδραση DRM

Μέσω των πειραμάτων που διεξήχθησαν από διάφορους ερευνητές, προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα σχετικά με την καταλυτική απόδοση, τις δομικές ιδιότητες των καταλυτών και τη βελτίωση των διαδικασιών DRM, με τα ευρήματα να παρουσιάζονται σε αναδιαταγμένη σειρά για καλύτερη ροή.

Αρχικά, η βελτιωμένη μέθοδος πολυόλης επιτρέπει την παραγωγή νανο-σωματιδίων Ni με υψηλή διασπορά και χαμηλή κρυσταλλικότητα, προσφέροντας σημαντικό πλεονέκτημα έναντι της παραδοσιακής μεθόδου εμποτισμού [37]. Αυτή η καινοτόμος προσέγγιση θέτει τις βάσεις για τη βελτίωση των καταλυτών. Επιπλέον, το μέγεθος των σωματιδίων νικελίου και η αλληλεπίδρασή τους με τον φορέα καθορίζουν τον τύπο του εναποτιθέμενου άνθρακα, με τα μικρότερα σωματίδια να εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή, ενισχύοντας τη σταθερότητα του καταλύτη [38].

Τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι το μεθάνιο διασπάται στην επιφάνεια του Ni/ CeO_2 σε θερμοκρασία δωματίου [39], ένα εντυπωσιακό εύρημα που υπογραμμίζει την αποτελεσματικότητα σε ήπιες συνθήκες. Επιπρόσθετα, ο καταλύτης Ni/ CeO_2 -R, παρά τη χαμηλότερη φόρτιση νικελίου, επιδεικνύει εξαιρετική καταλυτική απόδοση, επιβεβαιώνοντας τη σημαντική επίδραση της μορφολογίας του φορέα δημητριάς [31]. Τέλος, οι μελέτες καταδεικνύουν τη σημασία του καταλυτικού υλικού για τη βελτίωση των διαδικασιών DRM, έχοντας ως στόχο την επίτευξη υψηλότερου ρυθμού αντίδρασης σε χαμηλές θερμοκρασίες [32], [33].

1.5.7. Μελλοντικές Χρήσεις και Τρόποι Βελτίωσης του Καταλύτη Ni/ CeO_2

Ο καταλύτης Ni/ CeO_2 ξεχωρίζει για την εξαιρετική του ενεργότητα και εκλεκτικότητα για αντιδράσεις που έχουν θετικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο, αποτελώντας ένα πολλά υποσχόμενο υλικό. Οι κύριες ερευνητικές περιοχές που σχετίζονται με αυτόν περιλαμβάνουν τη μελέτη του μεγέθους των σωματιδίων Ni, τη μορφολογία του φορέα, τις μεθόδους σύνθεσης, τα ενεργά κέντρα, τους ενισχυτές, μεταξύ άλλων. Παράλληλα, οι μελλοντικές προσπάθειες στην έρευνα του Ni/ CeO_2 θα πρέπει να

επικεντρωθούν στην ενίσχυση της θερμικής του σταθερότητας και στη βελτιστοποίηση της απόδοσής του σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ώστε να καταστεί πιο αποδοτικός και πρακτικός σε ευρύτερες εφαρμογές [29].

Αναφορικά με τον σχεδιασμό του καταλύτη, η υιοθέτηση κατάλληλων μεθόδων σύνθεσης διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο. Αυτές οι μέθοδοι είναι απαραίτητες για την ανάπτυξη υποστρωμάτων με αφθονία κενών θέσεων οξυγόνου και αλκαλικών κέντρων, καθώς και για τη διαμόρφωση μικρών κρυσταλλικών σωματιδίων με υψηλή διασπορά των ενεργών συστατικών. Επιπλέον, η εισαγωγή κενών θέσεων οξυγόνου μπορεί να αποδειχθεί καθοριστική για την αύξηση των ρυθμών μετατροπής των ενδιάμεσων της αντίδρασης, ενισχύοντας έτσι τη συνολική καταλυτική δραστηριότητα. Πέραν αυτών, η ανάπτυξη φωτοθερμικών καταλυτικών υλικών που αξιοποιούν την ηλιακή ενέργεια αποτελεί μια καινοτόμο κατεύθυνση. Τέτοια υλικά υπόσχονται να προωθήσουν την αντίδραση και να μεγιστοποιήσουν τη χρήση του ηλιακού φωτός, δημιουργώντας ένα φωτοθερμικό συνεργιστικό αποτέλεσμα που ξεπερνά τους περιορισμούς της παραδοσιακής κατάλυσης [29].

Ωστόσο, μια σημαντική πρόκληση παραμένει η σύνθεση βασισμένων στο CeO_2 καταλυτών, οι οποίοι να είναι πιο ομοιόμορφοι, δραστικοί και οικονομικοί, ώστε να καλύπτονται οι απαιτήσεις τόσο της απόδοσης όσο και της βιωσιμότητας [29]. Συνολικά, η πρόοδος στον τομέα αυτό εξαρτάται από τη μελλοντική έρευνα και την ανάπτυξη υλικών πλούσιων σε κενές θέσεις οξυγόνου, τα οποία μπορούν να ανοίξουν νέους δρόμους για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης και την ευρύτερη εφαρμογή του καταλύτη Ni/CeO_2 [40].

Κεφάλαιο 2. Πειραματικό Μέρος

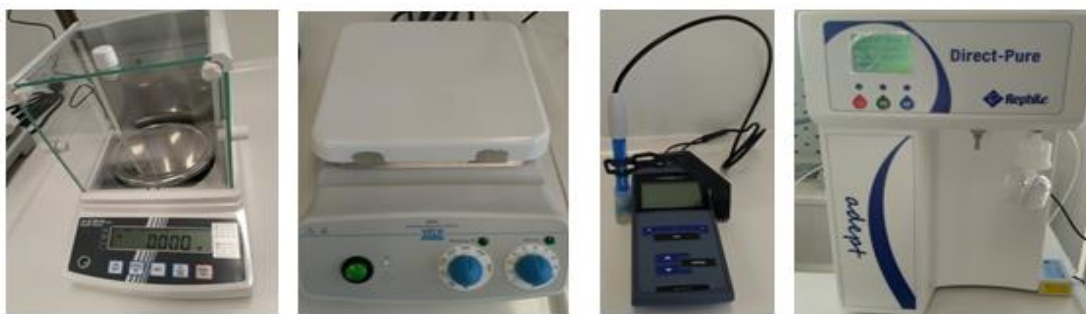
2.1. Σύνθεση καταλυτικών υλικών

2.1.1. Υδροθερμική σύνθεση υποστρωμάτων καθαρών και μικτών οξειδίων

Η υδροθερμική μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των καθαρών υποστρωμάτων δημητρίας (CeO_2) και ζirkονίας (ZrO_2), καθώς και των υποστρωμάτων μικτών οξειδίων δημητρίας-ζirkονίας ($\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_8$, $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_8$), δημητρίας-ψευδαργύρου ($\text{Ce}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_8$, $\text{Ce}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_8$) και δημητρίας-μαγνησίας ($\text{Ce}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_8$, $\text{Ce}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_8$) σε δύο διαφορετικές ατομικές αναλογίες Ce/M, όπου M: Zr, Zn, Mg, ίσες με 4 και 9, αντίστοιχα. Στις εικόνες 10-12 απεικονίζεται ο βασικός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε κατά τη σύνθεση και προκατεργασία των προς ανάπτυξη υλικών. Για τη σύνθεση του υποστρώματος δημητρίας (CeO_2) έγινε διάλυση 2.75 mol NaOH σε 75 mL υπερκάθαρου νερού και προσθήκη 175 mL υδατικού διαλύματος που περιείχε 23 mmol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ στο παραπάνω διάλυμα NaOH υπό έντονη ανάδευση. Το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 1 ώρα ενώ το τελικό διάλυμα μεταφέρθηκε σε δοχείο από Teflon 1 L και υπέστη γήρανση στους 90 °C για 24 ώρες. Για τη σύνθεση του υποστρώματος ζirkονίας (ZrO_2) ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με παραπάνω με τη διαφορά ότι χρησιμοποιήθηκε $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ως πρόδρομη ένωση ζirkονίου.

Για τη σύνθεση των υποστρωμάτων μικτών οξειδίων της γενικής μορφής $\text{Ce}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_8$ (M: Zr, Zn, Mg, $x = 0.8, 0.9$), έγινε διάλυση 2.75 mol NaOH σε 75 mL υπερκάθαρου νερού και προσθήκη υπό έντονη ανάδευση στο παραπάνω διάλυμα NaOH 175 mL υδατικού διαλύματος που περιείχε 23 mmol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και 5.76 mmol ή 2.56 mmol των πρόδρομων ενώσεων ζirkονίου ($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), ψευδαργύρου ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ή μαγνησίου ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) προκειμένου να παρασκευαστούν οι ατομικές αναλογίες Ce/M = 4 ή 9, αντίστοιχα. Το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 1 ώρα ενώ το τελικό διάλυμα μεταφέρθηκε σε δοχείο από Teflon 1 L και υπέστη γήρανση στους 90 °C για 24 ώρες.

Έπειτα, πραγματοποιήθηκε φυγοκέντριση για παραλαβή του στερεού, έκπλυση με υπερκάθαρο νερό μέχρι το pH να γίνει ουδέτερο, τελική έκπλυση με αιθανόλη ώστε να αποφευχθεί η συσσωμάτωση των νανο-σωματιδίων, ξήρανση στους 90 °C για 12 ώρες και στη συνέχεια πύρωση στους 500 °C για 6 ώρες (ρυθμός ανόδου θερμοκρασίας 1 °C/min) και συνακόλουθα στους 700 °C για 4 ώρες (ρυθμός ανόδου θερμοκρασίας 5 °C/min) (Εικόνα 13α-ε).



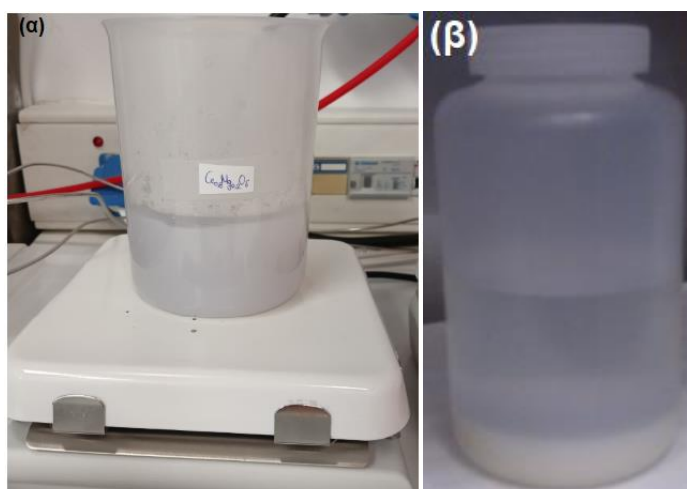
Εικόνα 10. Από αριστερά προς τα δεξιά: ζυγός ακριβείας KERN PNJ, θερμαντική πλάκα με μαγνητικό αναδευτήρα VELR Scientifica, πεχάμετρο WTW 3110, σύστημα παραγωγής υπερκάθαρου νερού Rephile Direct–Pure adept.

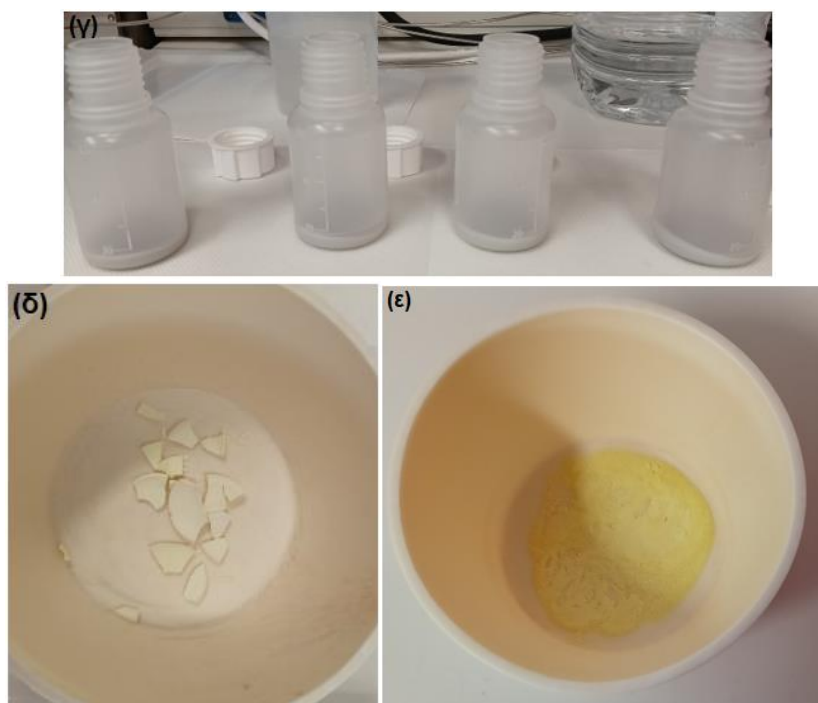


Εικόνα 11. Ο φούρνος (Thermansys) όπου πραγματοποιούνται οι θερμικές κατεργασίες γήρανσης, ξήρανσης και πύρωσης.



Εικόνα 12. Η φυγόκεντρος (Eppendorf 5804) όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός του στερεού μέσω εκπλύσεων με υπερκάθαρο νερό έως pH = 7 και τελική έκπλυση με αιθανόλη.





Εικόνα 13. Τα στάδια της υδροθερμικής σύνθεσης των υποστρωμάτων CeO_2 , ZrO_2 και $\text{Ce}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_6$ (M: Zr, Zn, Mg, $x = 0.8, 0.9$): (α) ανάμιξη των υδατικών διαλυμάτων των πρόδρομων ενώσεων Ce, Zr, Zn, Mg με NaOH, (β) το διάλυμα μετά τη γήρανση, (γ) το προκύπτον στερεό κατόπιν φυγοκεντρίσεων, (δ) το υπόστρωμα μετά την ξήρανση και (ε) το υπόστρωμα μετά την πύρωση. Οι εικόνες είναι ενδεικτικές των διαφορετικών συνθέσεων.

2.1.2. Υδροθερμική σύνθεση υποστρωμάτων καθαρών οξειδίων υποβοηθούμενη από ουρία

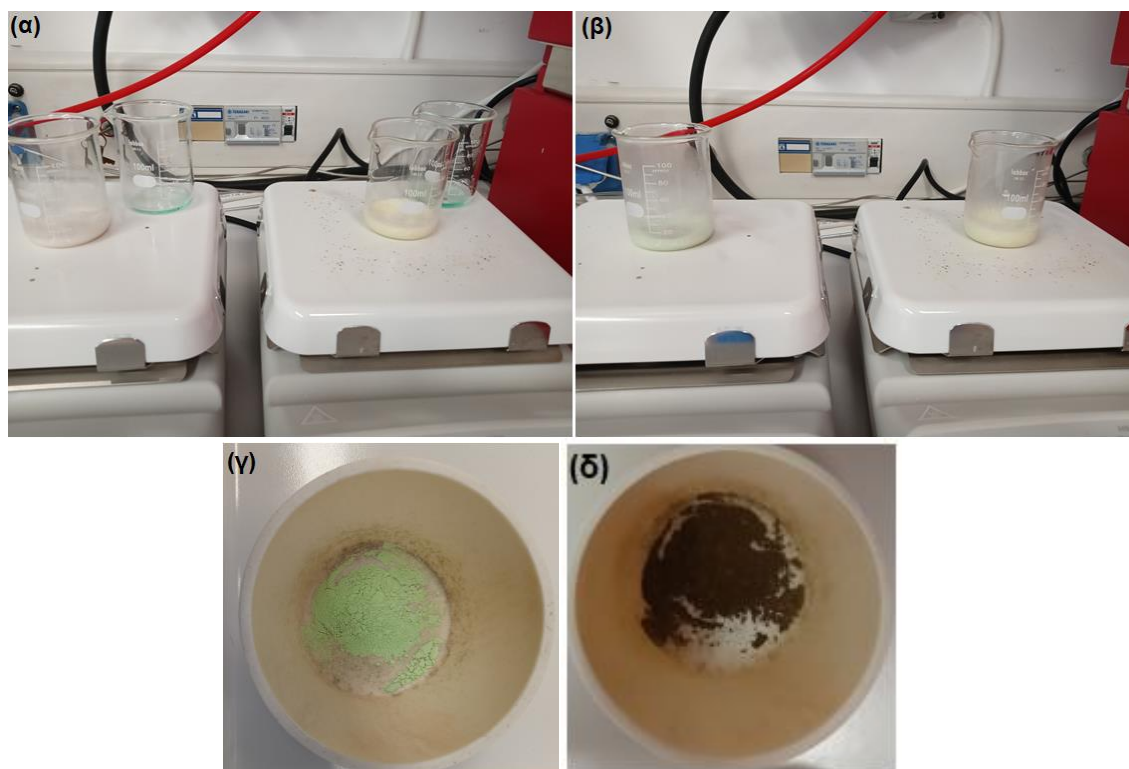
Για την υδροθερμική σύνθεση των υποστρωμάτων ZnO και MgO χρησιμοποιήθηκε η ουρία ως χηλικός παράγοντας και ακολουθήθηκε η διαδικασία όπως περιγράφεται στη συνέχεια. Για την ακρίβεια, πραγματοποιήθηκε διάλυση των πρόδρομων ενώσεων ψευδαργύρου ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ή μαγνησίου ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) σε 100 mL υπερκάθαρου νερού, σε μοριακή αναλογία ουρίας/M (M: Zn, Mg) ίσης με 5. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 15 λεπτά και ακολούθως μεταφέρθηκε στον υδροθερμικό αντιδραστήρα 200 mL (Εικόνα 14) και υπέστη γήρανση στους 120 °C για 12 ώρες. Κατόπιν πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρωση για παραλαβή του στερεού, έκπλυση με υπερκάθαρο νερό μέχρι το pH να γίνει ουδέτερο, τελική έκπλυση με αιθανόλη ώστε να αποφευχθεί η συσσωμάτωση των νανο-σωματιδίων, ξήρανση στους 90 °C για 12 ώρες και στη συνέχεια πύρωση στους 500 °C για 6 ώρες (ρυθμός ανόδου θερμοκρασίας 1 °C/min) και συνακόλουθα στους 700 °C για 4 ώρες (ρυθμός ανόδου θερμοκρασίας 5 °C/min).



Εικόνα 14. Ο υδροθερμικός αντιδραστήρας όπου λαμβάνει χώρα η γήρανση στους 120 °C. Τα υπόλοιπα στάδια περιγράφονται στην Εικόνα 13α,γ-ε με χρήση ουρίας αντί για NaOH.

2.1.3. Σύνθεση των υποστηριγμένων καταλυτών νικελίου μέσω υγρού εμποτισμού

Η σύνθεση των υποστηριγμένων καταλυτών νικελίου, της γενικής μορφής $\text{Ni/Ce}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_\delta$ (M: Zr, Zn, Mg, $x = 0, 0.8, 0.9, 1$) πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου υγρού εμποτισμού, κατά την οποία έγινε η προσθήκη του Ni στα παραπάνω παρασκευασθέντα υποστρώματα (Εικόνα 15). Πιο συγκεκριμένα, κατάλληλη ποσότητα υδατικού διαλύματος της πρόδρομης ένωσης νικελίου ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) προστέθηκε στα προαναφερθέντα υποστρώματα προκειμένου να επιτευχθεί φόρτιση σε Ni ίση με 5 wt%. Το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση και ήπια θέρμανση μέχρι την πλήρη εξάτμιση του νερού. Έπειτα, υπέστη ξήρανση στους 90 °C για 12 ώρες και τέλος, πύρωση στους 700 °C για 4 ώρες (ρυθμός ανόδου θερμοκρασίας 1 °C/min).



Εικόνα 15. Τα στάδια της μεθόδου υγρού εμποτισμού για τη σύνθεση των υποστηριγμένων καταλυτών νικελίου $\text{Ni/Ce}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_\delta$ (M: Zr, Zn, Mg, $x = 0, 0.8, 0.9, 1$): (α) ετερογενή υδατικά

διαλύματα του εκάστοτε υποστρώματος (κίτρινο χρώμα) και υδατικά διαλύματα της πρόδρομης ένωσης νικελίου (γαλαζοπράσινο χρώμα), (β) μετά την προσθήκη του υδατικού διαλύματος νικελίου στο εκάστοτε υπόστρωμα υπό ανάδευση και ήπια θέρμανση, (γ) ο καταλύτης μετά την ξήρανση και (δ) ο καταλύτης μετά την πύρωση. Οι εικόνες είναι ενδεικτικές των διαφορετικών συνθέσεων.

2.2. Μέθοδοι χαρακτηρισμού καταλυτικών υλικών

2.2.1. Φυσική ρόφηση BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Πειράματα προσρόφησης-εκρόφησης N_2 πραγματοποιήθηκαν στους $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ χρησιμοποιώντας έναν αναλυτή φυσιορόφησης (NOVA 800, Anton Paar, Εικόνα 16). Πριν από τις μετρήσεις, τα δείγματα υπέστησαν απαέρωση υπό κενό στους $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 1 ώρα και στους $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 5 ώρες. Η συνολική επιφάνεια προσδιορίστηκε με τη μέθοδο BET πολλαπλών σημείων και ο όγκος των πόρων προσδιορίστηκε σε $p/p^{\circ} = 0.99$. Η κατανομή μεγέθους των πόρων προσδιορίστηκε μέσω της μεθόδου Barrett-Joyner-Halenda (BJH), χρησιμοποιώντας τα δεδομένα της εκρόφησης.

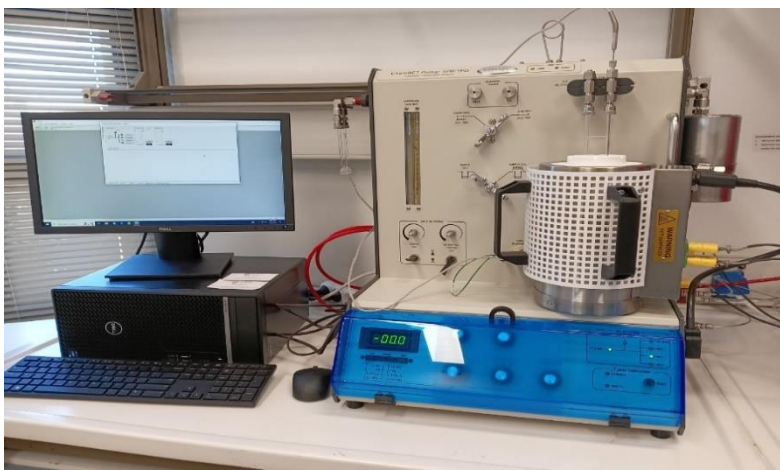


Εικόνα 16. Αναλυτής φυσιορόφησης NOVA 800 (Anton Paar).

2.2.2. Θερμο-προγραμματιζόμενη αναγωγή (Temperature-programmed reduction, TPR)

Τα πειράματα θερμο-προγραμματιζόμενης αναγωγής έλαβαν χώρα σ' έναν αυτόματο αναλυτή χημειορόφησης (ChemBET Pulsar TPR/TPD, Anton Paar Quantachrome, Εικόνα 17) υπό ατμόσφαιρα H_2 , προκειμένου να ληφθεί γνώση επί της αναγωγικής ικανότητας των καταλυτικών υλικών. Σ' ένα τυπικό πείραμα TPR, 60 ή 100 mg δείγματος (60 mg για τους υποστηριγμένους καταλύτες και 100 mg για τα καθαρά υποστρώματα) τοποθετούνται σε κελί χαλαζία σχήματος U, το οποίο βρίσκεται μέσα σε ηλεκτρικό κλίβανο, όπου υφίσταται θέρμανση μέχρι τους $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ με ρυθμό

ανόδου θερμοκρασίας 10 °C/min υπό ροή 5% H₂ σε N₂.



Εικόνα 17. Αυτόματος αναλυτής χημειορόφησης ChemBET Pulsar TPR/TPD (Anton Paar Quantachrome).

2.3. Καταλυτική αξιολόγηση των υλικών

2.3.1. Οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO)

Η καταλυτική αξιολόγηση των υλικών ως προς την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) έλαβε χώρα σ' έναν αντιδραστήρα χαλαζία σταθερής κλίνης (Εικόνα 18α) εσωτερικής διαμέτρου 8 mm, στον οποίο εισήχθησαν 100 mg καταλύτη. Η καταλυτική μονάδα δοκιμών παρουσιάζεται στην Εικόνα 18β. Η ολική ροή του αερίου τροφοδοσίας (2000 ppm CO και 1.0 vol.% O₂ σε He) ήταν 250 cm³/min που αντιστοιχεί σε ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα (Gas Hour Space Velocity, GHSV) ίση με 60,000 h⁻¹. Οι μετρήσεις καταλυτικής αξιολόγησης πραγματοποιήθηκαν με αύξηση της θερμοκρασίας κατά 20 βαθμούς έως τους 600 °C. Το αντιδρών CO μελετήθηκε μέσω ενός αναλυτή CO (ABB AO2020, Εικόνα 18γ). Η μετατροπή του CO (X_{CO}, %) υπολογίστηκε από την ακόλουθη εξίσωση (5):

$$X_{CO}(\%) = \frac{[CO]_{in} - [CO]_{out}}{[CO]_{in}} \times 100 \quad (5)$$

όπου [CO]_{in} και [CO]_{out} είναι οι συγκεντρώσεις του CO σε ppm στην είσοδο και έξοδο του ρεύματος αερίων, αντίστοιχα.



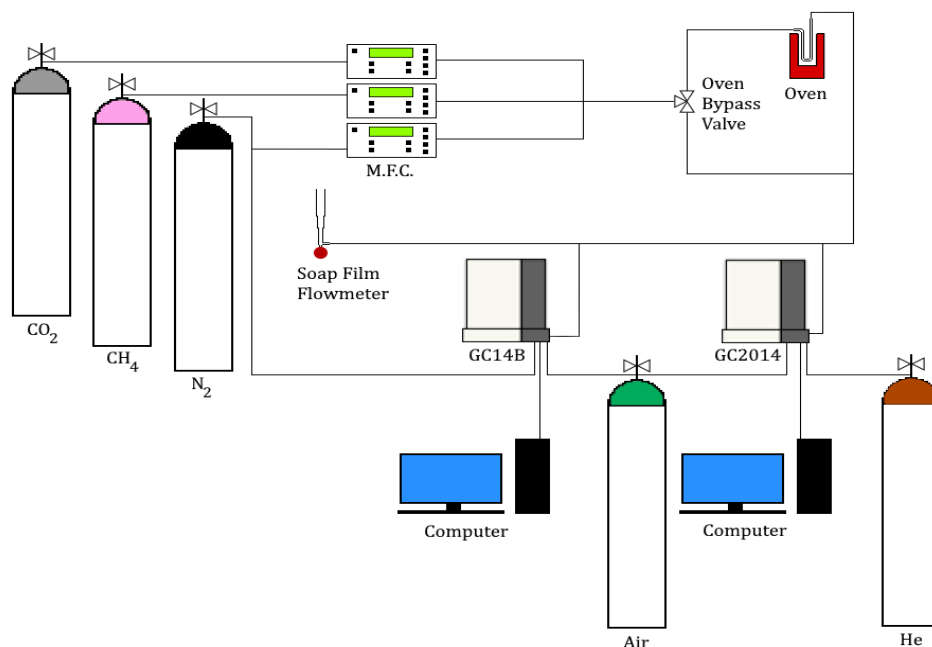
Εικόνα 18. (α) Ο αντιδραστήρας χαλαζία σταθερής κλίνης, (β) η καταλυτική μονάδα δοκιμών και (γ) ο αναλυτής CO (ABB AO2020).

2.3.2. Ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (CH_4)

Τα πειράματα καταλυτικής αξιολόγησης των υλικών ως προς την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (CH_4) πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο της Ερευνητικής Ομάδας Διεργασιών Μετατροπής και Αποθήκευσης Ενέργειας του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από τρία βασικά μέρη: το τμήμα τροφοδοσίας και ελέγχου, τον αντιδραστήρα και το τμήμα ανάλυσης και μετρήσεων. Στο τμήμα τροφοδοσίας, περιλαμβάνονται φιάλες καθαρών αερίων N_2 , CO_2 , CH_4 , He και συνθετικού αέρα. Οι ροές των CO_2 , CH_4 και N_2 ρυθμίζονται με ροόμετρα μάζας (MFC), εξασφαλίζοντας ακριβή έλεγχο της παροχής. Οι ρυθμισμένες ροές των αερίων N_2 , CO_2 και CH_4 κατευθύνονται προς μια τριοδική βάννα, επιτρέποντας είτε την απευθείας τροφοδοσία στο σύστημα ανάλυσης (για τη μέτρηση των αντιδρώντων) είτε τη διέλευση από τον αντιδραστήρα πριν από την ανάλυση (για τη μέτρηση των προϊόντων).

Ο αντιδραστήρας στον οποίο πραγματοποιείται η διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης του CH_4 , είναι κατασκευασμένος από χαλαζία (quartz) και έχει σχήμα U. Για την ανάλυση των αερίων, χρησιμοποιούνται σύστημα αέρια χρωματογραφίας, εφοδιασμένο με στήλες Porapak QS, Molecular Sieve και Porapak N. Η διάταξη παρουσιάζεται σχηματικά στην (Εικόνα 19).



Εικόνα 19. Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης.

Πραγματοποιήθηκαν 7 διαδοχικά πειράματα, καθένα εκ των οποίων αφορούσε έναν από τους εξεταζόμενους καταλύτες και είχε διάρκεια μίας ημέρας. Αρχικά, τοποθετείται στρώμα υαλοβάμβακα (quartz wool) στην ειδική φρίτα του αντιδραστήρα, επάνω στον οποίο προστίθενται 100 mg καταλύτη, διασφαλίζοντας τη στήριξή του εντός του αντιδραστήρα.

Για την εκκίνηση του πειράματος, η θέρμανση του καταλύτη πραγματοποιείται με ρυθμό $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ έως τους $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ υπό ροή $60\text{ mL}/\text{min}$ N_2 . Μόλις επιτευχθεί η θερμοκρασία των $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ και πριν από την αξιολόγηση της καταλυτικής δραστηρότητας, τροφοδοτείται αέριο μίγμα $\text{CO}_2:\text{CH}_4:\text{N}_2$ σε αναλογία 1:1:3 με συνολικό ρυθμό ροής $100\text{ mL}/\text{min}$ (GHSV: $60,000\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). Στη συνέχεια, επαληθεύεται η παροχή, μέσω του φυσαλιδόμετρου, καθώς και η σύσταση του εισερχόμενου αντιδρώντος μίγματος με δειγματοληψία στον αέριο χρωματογράφο παρακάμπτοντας το τμήμα αντίδρασης.

Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία δειγματοληψίας για χρονικό διάστημα 3 ωρών, η θερμοκρασία του φούρνου μειώνεται σταδιακά κατά $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ με ρυθμό $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, έως ότου φτάσει στους $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Στη θερμοκρασία αυτή, ακολουθεί νέα διαδικασία μέτρησης, πανομοιότυπη με την προηγούμενη, για διάρκεια 3 ωρών. Η ίδια μεθοδολογία εφαρμόζεται και σε θερμοκρασία $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων στη χαμηλότερη θερμοκρασία, η ψύξη του συστήματος πραγματοποιείται με ρυθμό $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ υπό ροή $20\text{ mL}/\text{min}$ N_2 .

2.4. Μελέτες χαρακτηρισμού των καταλυτικών υλικών

2.4.1. Πορώδη χαρακτηριστικά (ανάλυση BET)

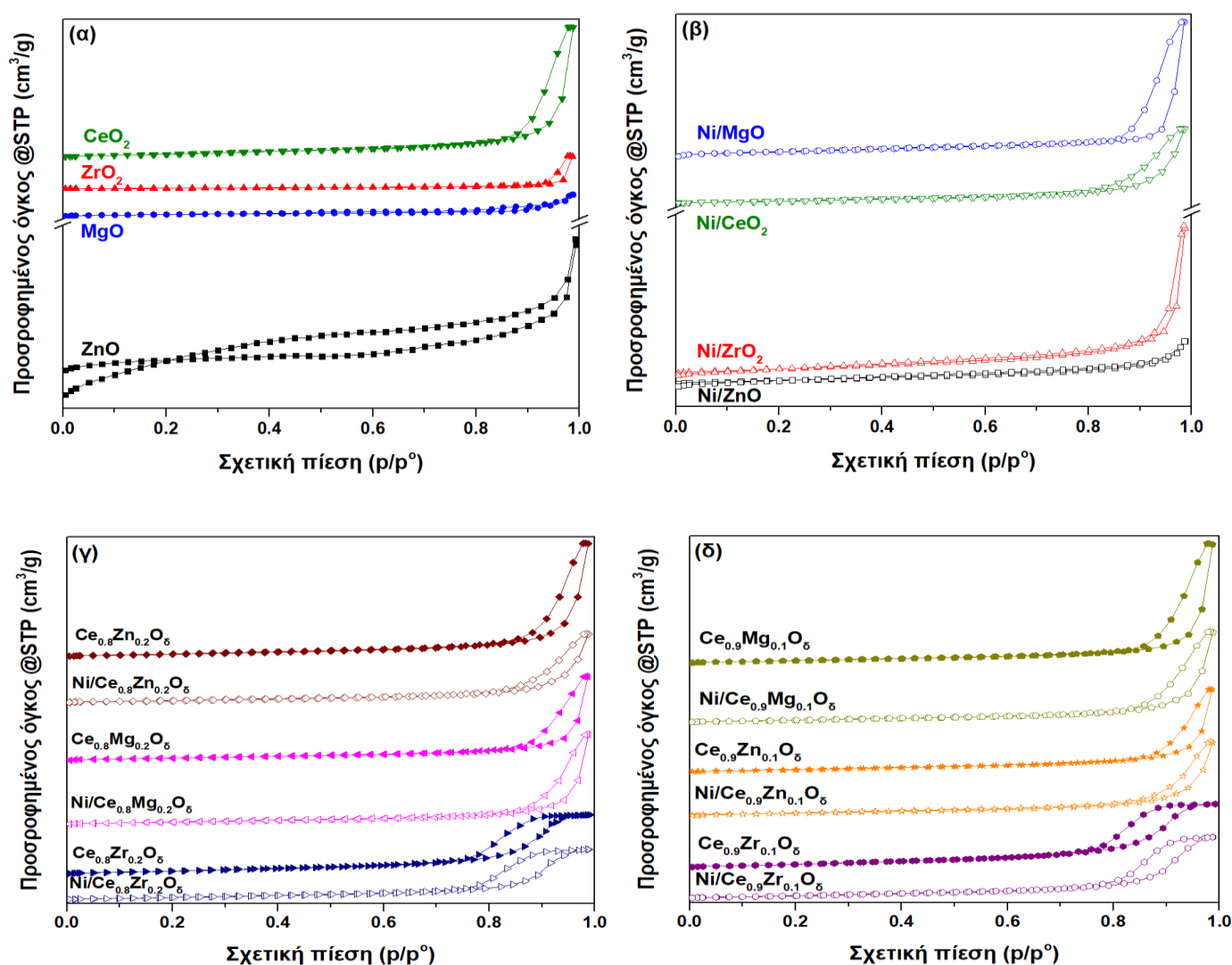
Τα πορώδη χαρακτηριστικά των υποστρωμάτων καθαρών (M_xO_y , όπου M: Ce, Zr, Zn, Mg) και μικτών οξειδίων ($Ce_xM_{1-x}O_\delta$), καθώς και των υποστηριγμένων καταλυτών Ni ($Ni/Ce_xM_{1-x}O_\delta$), όπου (M: Zr, Zn, Mg, $x = 0, 0.8, 0.9, 1$), παρουσιάζονται στον Πίνακα 3. Οι καθαροί φορείς τόσο των καθαρών όσο και των μικτών οξειδίων παρουσιάζουν μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες BET σε σχέση με τους υποστηριγμένους καταλύτες νικελίου, μ' εξαίρεση τον φορέα μαγνησίας. Η προσθήκη του νικελίου στο εκάστοτε υπόστρωμα οδηγεί σε μείωση της ειδικής επιφάνειας BET. Όσον αφορά τους καθαρούς φορείς, η δημητρία παρουσιάζει τη μεγαλύτερη επιφάνεια BET ($52.0 \text{ m}^2/\text{g}$) ακολουθούμενη από MgO ($18.9 \text{ m}^2/\text{g}$), ZrO_2 ($9.7 \text{ m}^2/\text{g}$) και ZnO ($5.4 \text{ m}^2/\text{g}$). Όσον αφορά τους φορείς μικτών οξειδίων, ακολουθείται η εξής σειρά για την επιφάνεια BET: $Ce_{0.8}Mg_{0.2}O_\delta$ ($48.8 \text{ m}^2/\text{g}$) < $Ce_{0.9}Mg_{0.1}O_\delta$ ($51.5 \text{ m}^2/\text{g}$) < $Ce_{0.9}Zn_{0.1}O_\delta$ ($53.8 \text{ m}^2/\text{g}$) < $Ce_{0.8}Zn_{0.2}O_\delta$ ($54.5 \text{ m}^2/\text{g}$) < $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_\delta$ ($67.2 \text{ m}^2/\text{g}$) < $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_\delta$ ($67.2 \text{ m}^2/\text{g}$). Τέλος, για τους υποστηριγμένους καταλύτες Ni, παρατηρείται η ακόλουθη σειρά: Ni/ZnO ($4.5 \text{ m}^2/\text{g}$) < Ni/ ZrO_2 ($7.3 \text{ m}^2/\text{g}$) < Ni/ $Ce_{0.9}Zn_{0.1}O_\delta$ ($44.3 \text{ m}^2/\text{g}$) < Ni/ $Ce_{0.8}Zn_{0.2}O_\delta$ ($44.7 \text{ m}^2/\text{g}$) < Ni/ CeO_2 ($44.9 \text{ m}^2/\text{g}$) < Ni/ $Ce_{0.8}Mg_{0.2}O_\delta$ ($46.2 \text{ m}^2/\text{g}$) < Ni/ $Ce_{0.9}Mg_{0.1}O_\delta$ ($47.1 \text{ m}^2/\text{g}$) < Ni/ $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_\delta$ ($52.4 \text{ m}^2/\text{g}$) < Ni/ $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_\delta$ ($57.1 \text{ m}^2/\text{g}$) < Ni/MgO ($64.1 \text{ m}^2/\text{g}$).

Πίνακας 3. Πορώδη χαρακτηριστικά για τα δείγματα M_xO_y , Ni/M_xO_y , $Ce_{0.8}M_{0.2}O_\delta$, $Ni/Ce_{0.8}M_{0.2}O_\delta$, $Ce_{0.9}M_{0.1}O_\delta$ και $Ni/Ce_{0.9}M_{0.1}O_\delta$, όπου M: Ce, Zr, Zn, Mg.

Δείγμα	Επιφάνεια BET (m^2/g)	Όγκος πόρων (cm^3/g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)
Υποστρώματα καθαρών οξειδίων			
ZnO	5.4	0.015	11.1
ZrO_2	9.7	0.094	38.8
MgO	18.9	0.064	13.5
CeO_2	52.0	0.381	29.3
Υποστρώματα μικτών οξειδίων με λόγο Ce/M = 4 (M: Zr, Zn, Mg)			
$Ce_{0.8}Mg_{0.2}O_\delta$	48.8	0.327	26.8
$Ce_{0.8}Zn_{0.2}O_\delta$	54.5	0.441	32.3
$Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_\delta$	67.2	0.242	14.4
Υποστρώματα μικτών οξειδίων με λόγο Ce/M = 9 (M: Zr, Zn, Mg)			
$Ce_{0.9}Mg_{0.1}O_\delta$	51.5	0.451	35.0
$Ce_{0.9}Zn_{0.1}O_\delta$	53.8	0.320	23.8
$Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_\delta$	74.7	0.255	13.6
Καταλύτες Ni υποστηριγμένοι σε καθαρά οξείδια			
Ni/ZnO	4.5	0.012	10.5
Ni/ ZrO_2	7.3	0.038	20.9
Ni/ CeO_2	44.9	0.258	23.0
Ni/MgO	64.1	0.457	28.5
Καταλύτες Ni υποστηριγμένοι σε μικτά οξείδια με λόγο Ce/M = 4 (M: Zr, Zn, Mg)			
Ni/ $Ce_{0.8}Zn_{0.2}O_\delta$	44.7	0.270	24.2

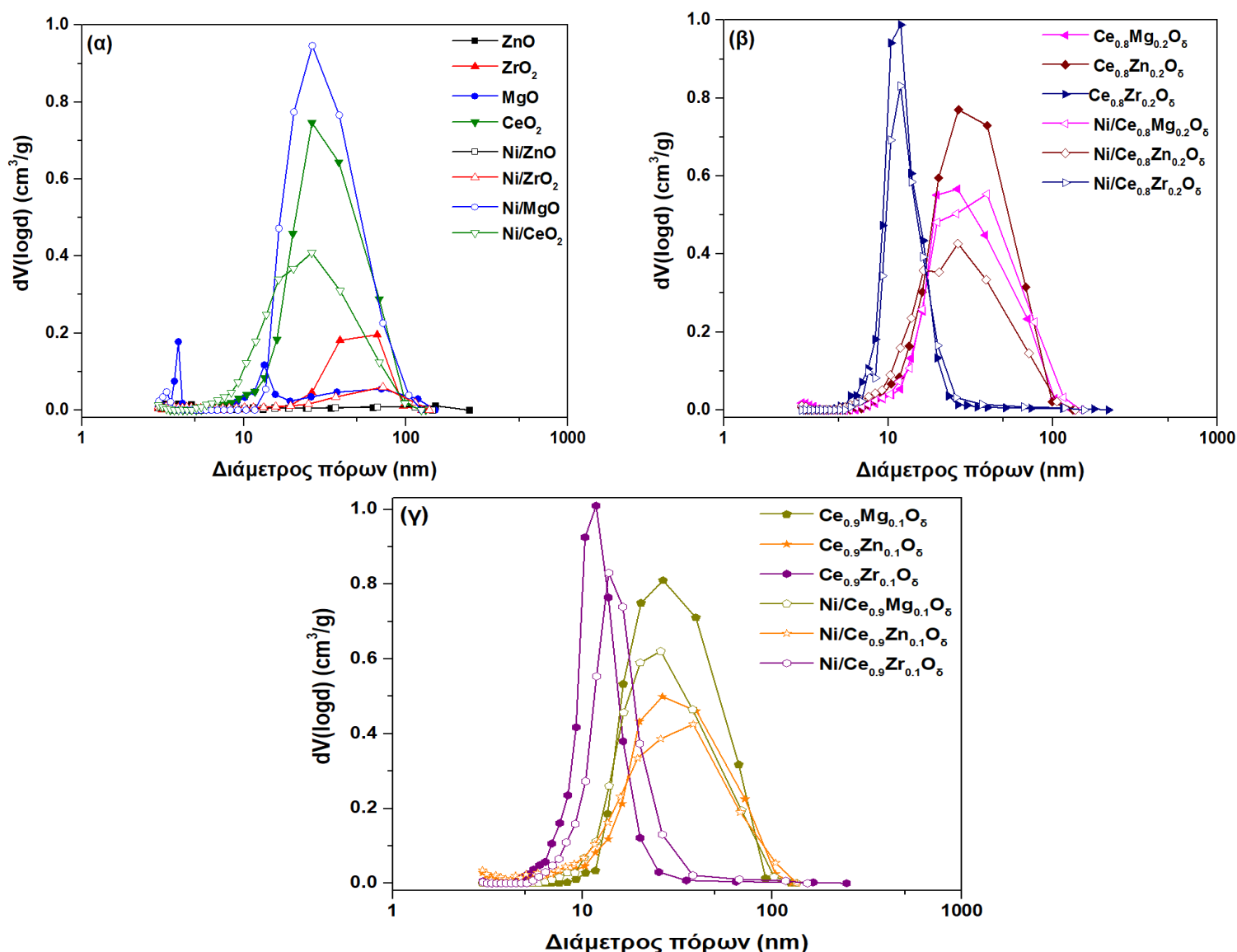
Ni/Ce _{0.8} Mg _{0.2} O _δ	46.2	0.350	30.3
Ni/Ce _{0.8} Zr _{0.2} O _δ	52.4	0.204	15.6
Καταλύτες Ni υποστηριγμένοι σε μικτά οξείδια με λόγο Ce/M = 9 (M: Zr, Zn, Mg)			
Ni/Ce _{0.9} Zn _{0.1} O _δ	44.3	0.279	25.1
Ni/Ce _{0.9} Mg _{0.1} O _δ	47.1	0.345	29.3
Ni/Ce _{0.9} Zr _{0.1} O _δ	57.1	0.242	16.9

Τα Σχήματα 1α και β παρουσιάζουν τις ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης για τα καθαρά υποστρώματα CeO₂, ZrO₂, MgO, ZnO, καθώς και για τους υποστηριγμένους σ' αυτά καταλύτες Ni, αντίστοιχα. Επίσης, τα σχήματα 1γ και δ παρουσιάζουν τις ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης για τις ομάδες καταλυτών Ce_{0.8}M_{0.2}O_δ και Ni/Ce_{0.8}M_{0.2}O_δ, καθώς και Ce_{0.9}M_{0.1}O_δ και Ni/Ce_{0.9}M_{0.1}O_δ, αντίστοιχα. Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν ισόθερμες τύπου IV με βρόχο υστέρησης σε σχετική πίεση μεγαλύτερη από 0.5, υποδεικνύοντας τη μεσοπορώδη φύση των υλικών.



Σχήμα 1. Ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης για τα δείγματα (α) M_xO_y, (β) Ni/M_xO_y, (γ) Ce_{0.8}M_{0.2}O_δ και Ni/Ce_{0.8}M_{0.2}O_δ, (δ) Ce_{0.9}M_{0.1}O_δ και Ni/Ce_{0.9}M_{0.1}O_δ, όπου M: Ce, Zr, Zn, Mg.

Το Σχήμα 2α παρουσιάζει την κατανομή του μεγέθους των πόρων για τα καθαρά υποστρώματα CeO_2 , ZrO_2 , MgO , ZnO , καθώς και για τους υποστηριγμένους σ' αυτά καταλύτες Ni. Επίσης, τα Σχήματα 2β και γ παρουσιάζουν την κατανομή του μεγέθους των πόρων για τις ομάδες καταλυτών $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_\delta$ και $\text{Ni/Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_\delta$, καθώς και $\text{Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_\delta$ και $\text{Ni/Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_\delta$, αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι όλοι οι καταλύτες παρουσιάζουν μια ευρεία κατανομή πόρων ενώ εμφανίζουν μέγιστο σε διάμετρο πόρων μεγαλύτερη από 3 nm, υποδηλώνοντας περαιτέρω τη μεσοπορώδη δομή των υλικών.



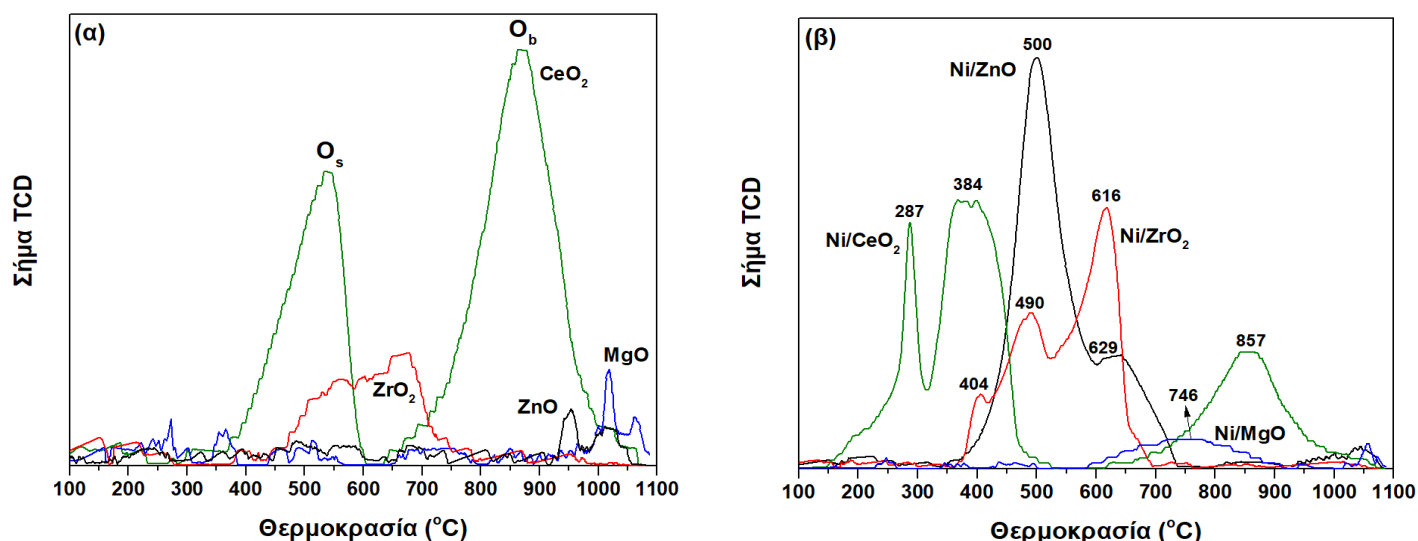
Σχήμα 2. Κατανομή του μεγέθους των πόρων για τα δείγματα (α) M_xO_y και $\text{Ni/M}_x\text{O}_y$, (β) $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_\delta$ και $\text{Ni/Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_\delta$, (γ) $\text{Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_\delta$ και $\text{Ni/Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_\delta$, όπου M: Ce, Zr, Zn, Mg.

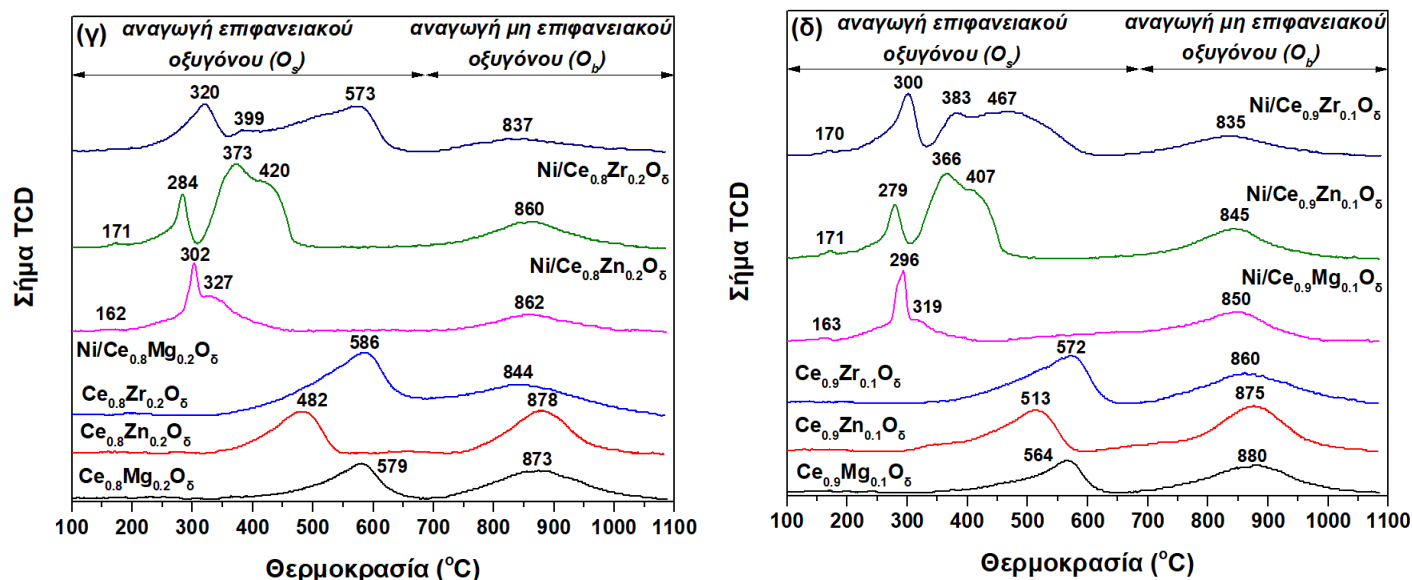
2.4.2. Αναγωγικές ιδιότητες (H_2 -TPR)

Η θερμο-προγραμματιζόμενη αναγωγή χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων των καταλυτικών υλικών. Τα Σχήματα 3α και β παρουσιάζουν τα αναγωγικά προφίλ των καθαρών φορέων M_xO_y και των καταλυτών $\text{Ni/M}_x\text{O}_y$ (M: Ce, Zr, Zn, Mg), αντίστοιχα. Το καθαρό υπόστρωμα δημητριάς (CeO_2) εμφανίζει δύο ευρείες κορυφές στους 539 °C και στους 870 °C, οι οποίες αποδίδονται

στην αναγωγή του επιφανειακού (O_s) και μη επιφανειακού (bulk) οξυγόνου (O_b) της δημητριάς [41], [42] Η ζirkονία (ZrO_2) παρουσιάζει μια κορυφή στους 619 °C ενώ οι καθαροί φορείς ZnO και MgO δεν εμφανίζουν κάποια αναγωγική ικανότητα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3β, ο καταλύτης Ni/CeO₂ παρουσιάζει τρεις κορυφές αναγωγής στους 287, 384 και 857 °C. Αντίστοιχα, το δείγμα Ni/ZrO₂ παρουσιάζει τρεις κορυφές στους 404, 490 και 616 °C. Οι κορυφές στις χαμηλότερες θερμοκρασίες οφείλονται στην αναγωγή του μη επιφανειακού (bulk) NiO, το οποίο έχει ασθενή αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα ενώ οι ενδιάμεσες θερμοκρασίες κορυφές αποδίδονται στην αναγωγή του NiO που αλληλοεπιδρά ισχυρά με το υπόστρωμα [41],[42]. Επιπρόσθετα, οι κορυφές στις υψηλότερες θερμοκρασίες αντιστοιχούν στην αναγωγή της δημητριάς (857 °C) και της ζirkονίας (616 °C) [41],[42]. Επιπλέον, ο καταλύτης Ni/ZnO παρουσιάζει μία μεγάλης έντασης κορυφή στους 500 °C και μία μικρότερη στους 629 °C, οι οποίες αποδίδονται, όπως και παραπάνω, στην αναγωγή του bulk NiO που αλληλεπιδρά ασθενώς και ισχυρά με το υπόστρωμα, αντίστοιχα [43], [44]. Τέλος, το Ni/MgO παρουσιάζει μία κορυφή στους 746 °C που αντιστοιχεί στην αναγωγή της εξωτερικής στιβάδας της δομής MgO [45].

Το Σχήμα 3γ παρουσιάζει τα αναγωγικά προφίλ των καταλυτών Ce_{0.8}M_{0.2}O_δ και Ni/Ce_{0.8}M_{0.2}O_δ, όπου M: Zr, Zn, Mg. Τα δείγματα Ce_{0.8}M_{0.2}O_δ (M: Zr, Zn, Mg) παρουσιάζουν δύο κορυφές αναγωγής σε εύρη θερμοκρασιών 482–586 °C και 844–878 °C που αποδίδονται στην αναγωγή του επιφανειακού και μη επιφανειακού οξυγόνου, αντίστοιχα. Οι κορυφές αναγωγής των καταλυτών Ni/Ce_{0.8}M_{0.2}O_δ (M: Zr, Zn, Mg) εμφανίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τα αντίστοιχα υποστρώματα μικτών οξειδίων Ce_{0.8}M_{0.2}O_δ, επιδεικνύοντας τον σημαντικό ρόλο του νικελίου στην αναγωγή του επιφανειακού οξυγόνου. Αντίστοιχα, τα αναγωγικά προφίλ των καταλυτών Ce_{0.9}M_{0.1}O_δ και Ni/Ce_{0.9}M_{0.1}O_δ (M: Zr, Zn, Mg) παρουσιάζονται στο Σχήμα 3δ με τους καταλύτες Ni να εμφανίζουν κορυφές σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αναγωγής, όπως και παραπάνω. Όσον αφορά τους καταλύτες Ni/Ce_{0.8}M_{0.2}O_δ (Σχήμα 3γ) και Ni/Ce_{0.9}M_{0.1}O_δ (Σχήμα 3δ), οι κορυφές σε θερμοκρασίες έως τους 573 °C οφείλονται στην αναγωγή των ειδών νικελίου που αλληλοεπιδρούν με το εκάστοτε υπόστρωμα.





Σχήμα 3. Προφίλ θερμο-προγραμματιζόμενης αναγωγής των δειγμάτων (α) M_xO_y , (β) $\text{Ni}/\text{M}_x\text{O}_y$, (γ) $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_\delta$ και $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_\delta$, (δ) $\text{Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_\delta$ και $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_\delta$, όπου M: Ce, Zr, Zn, Mg.

Η κατανάλωση υδρογόνου που αντιστοιχεί στην αναγωγή του επιφανειακού και μη επιφανειακού οξυγόνου παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4. Οξειδοαναγωγικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων M_xO_y , $\text{Ni}/\text{M}_x\text{O}_y$, $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_\delta$, $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_\delta$, $\text{Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_\delta$ και $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_\delta$, όπου M: Ce, Zr, Zn, Mg.

Δείγμα	Κατανάλωση H_2 ($\text{mmol H}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$) ¹			
	O_s	O_b	Ολική	O_s/O_b
ZnO	–	–	–	–
ZrO ₂	0.13	–	0.13	–
MgO	–	–	–	–
CeO ₂	0.20	0.36	0.56	0.56
$\text{Ce}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_\delta$	0.22	0.27	0.49	0.81
$\text{Ce}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_\delta$	0.23	0.31	0.54	0.74
$\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_\delta$	0.52	0.39	0.91	1.33
$\text{Ce}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_\delta$	0.18	0.24	0.42	0.75
$\text{Ce}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_\delta$	0.25	0.37	0.62	0.68
$\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_\delta$	0.31	0.27	0.58	1.15
Ni/ZnO	1.29	–	1.29	–
Ni/ZrO ₂	0.94	–	0.94	–
Ni/CeO ₂	1.05	0.48	1.53	2.19
Ni/MgO	–	0.15	0.15	–
$\text{Ni}/\text{Ce}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_\delta$	0.45	0.26	0.71	1.73
$\text{Ni}/\text{Ce}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_\delta$	0.98	0.42	1.40	2.33
$\text{Ni}/\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_\delta$	1.04	0.23	1.27	4.52

Ni/Ce _{0.9} Mg _{0.1} O _δ	0.30	0.54	0.84	0.56
Ni/Ce _{0.9} Zn _{0.1} O _δ	0.97	0.41	1.38	2.37
Ni/Ce _{0.9} Zr _{0.1} O _δ	0.99	0.29	1.28	3.41

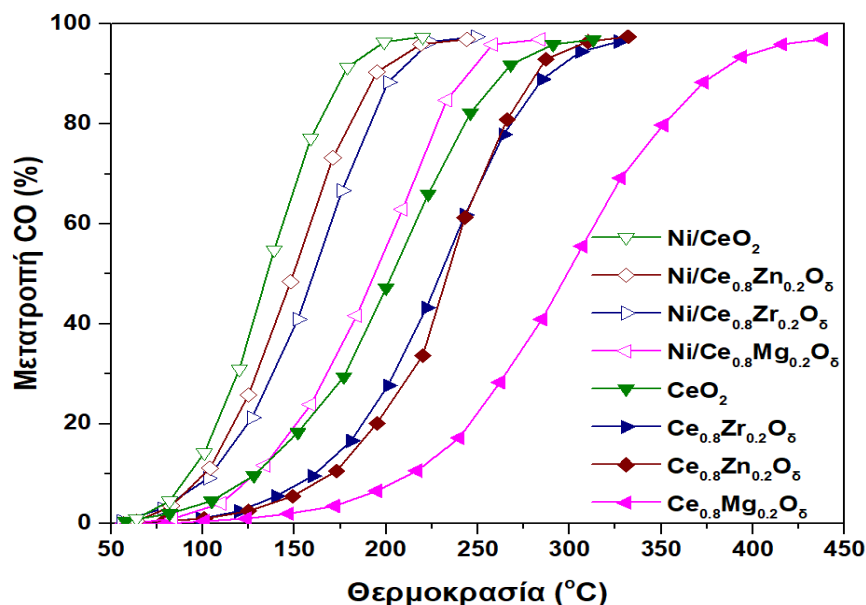
¹Υπολογίζεται από την περιοχή των αντίστοιχων κορυφών TPR σε θερμοκρασίες $T < 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (O_s) και $T > 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (O_b), η οποία βαθμονομείται έναντι μιας γνωστής ποσότητας πρότυπου δείγματος CuO.

Λαμβάνοντας υπόψη την κατανάλωση υδρογόνου στη χαμηλή περιοχή θερμοκρασιών (Πίνακας 4) που μπορεί να σχετίζεται με την αναγωγή των ειδών νικελίου και με την αναγωγή του επιφανειακού οξυγόνου του φορέα, το δείγμα Ni/ZnO εμφανίζει τη μεγαλύτερη τιμή ($1.29\text{ mmol H}_2\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$) ακολουθούμενο από τα δείγματα Ni/CeO₂ ($1.05\text{ mmol H}_2\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$), Ni/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_δ ($1.04\text{ mmol H}_2\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$), Ni/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_δ ($0.99\text{ mmol H}_2\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$), Ni/Ce_{0.8}Zn_{0.2}O_δ ($0.98\text{ mmol H}_2\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$), Ni/Ce_{0.9}Zn_{0.1}O_δ ($0.97\text{ mmol H}_2\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$) και Ni/ZrO₂ ($0.94\text{ mmol H}_2\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$). Γενικά, τα υλικά αυτά παρουσιάζουν παρόμοια κατανάλωση H₂.

2.5. Καταλυτική αξιολόγηση

2.5.1. Οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO)

Ενδεικτικά, κάποια από τα υλικά που αναπτύχθηκαν στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν καταλυτικά ως προς την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO). Το Σχήμα 4 παρουσιάζουν τη μετατροπή του CO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Ce_{0.8}M_{0.2}O_δ, Ni/Ce_{0.8}M_{0.2}O_δ, όπου M: Ce, Zr, Zn, Mg, καθώς και CeO₂ και Ni/CeO₂. Σ' αυτό το σημείο θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα υλικά που αναπτύχθηκαν στην παρούσα εργασία θα μελετηθούν σε μεταγενέστερο χρόνο ως προς την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, κατά την οποία σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν οι οξειδοαναγωγικές ικανότητες του καταλύτη.



Σχήμα 4. Μετατροπή του CO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα δείγματα Ce_{0.8}M_{0.2}O_δ και Ni/Ce_{0.8}M_{0.2}O_δ, όπου M: Ce, Zr, Zn, Mg, καθώς και CeO₂, Ni/CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: 2000 ppm CO, 1 vol.% O₂, GHSV = 60,000 h⁻¹.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4, τόσο το καθαρό υπόστρωμα δημητριάς όσο και ο υποστηριγμένος καταλύτης Ni/CeO₂, παρουσιάζουν τη βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα, παρουσιάζοντας θερμοκρασίες ημίσειας μετατροπής (T₅₀) ίσες με 203 °C και 135 °C, αντίστοιχα (Πίνακας 5).

Πίνακας 5. Καταλυτικά αποτελέσματα για τα δείγματα CeO₂, Ni/CeO₂, Ce_{0.8}M_{0.2}O_δ και Ni/Ce_{0.8}M_{0.2}O_δ, όπου M: Ce, Zr, Zn, Mg. Συνθήκες αντίδρασης: 2000 ppm CO, 1 vol.% O₂, GHSV = 60,000 h⁻¹.

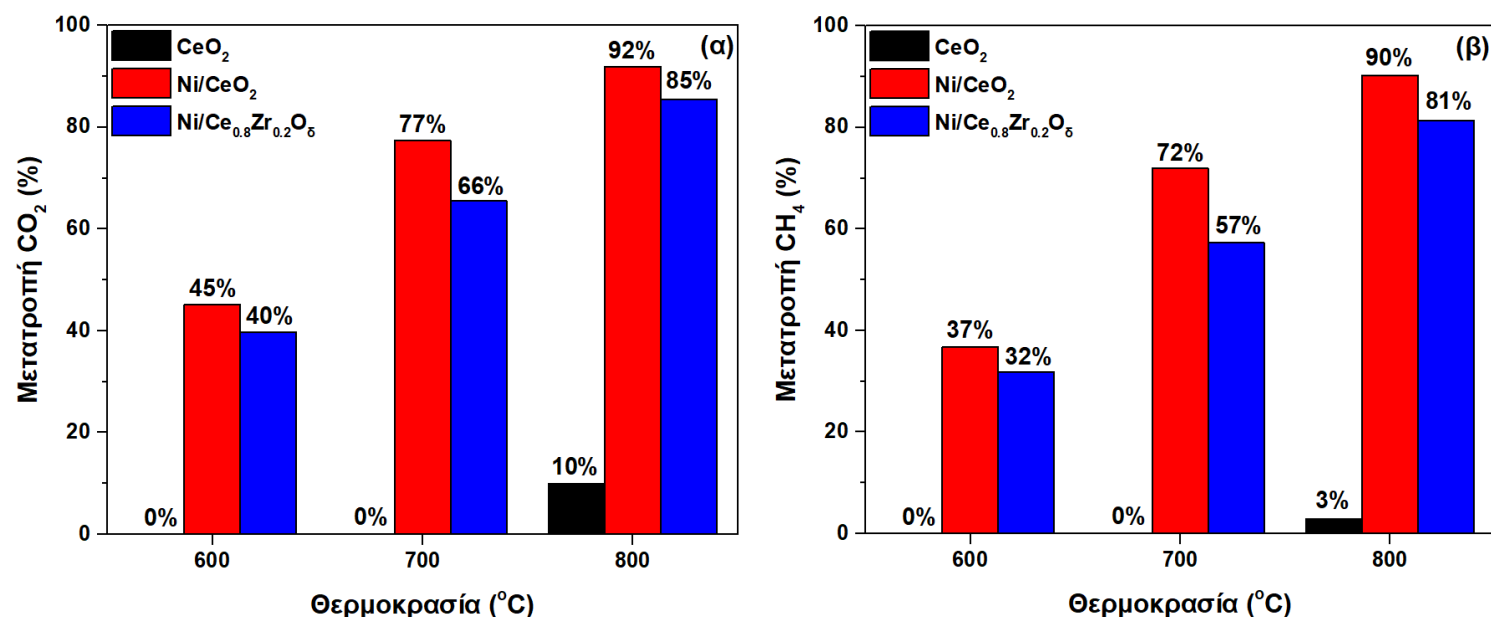
Δείγμα	T ₅₀ (°C)
CeO ₂	203
Ce _{0.8} Zr _{0.2} O _δ	229
Ce _{0.8} Zn _{0.2} O _δ	233
Ce _{0.8} Mg _{0.2} O _δ	298
Ni/CeO ₂	135
Ni/Ce _{0.8} Zn _{0.2} O _δ	149
Ni/Ce _{0.8} Zr _{0.2} O _δ	160
Ni/Ce _{0.8} Mg _{0.2} O _δ	193

Γενικά, η οξείδωση του CO στη δημητρία ή σε υποστηριγμένους σε αυτή καταλύτες ακολουθεί τον μηχανισμό Mars-van Krevelen. Σύμφωνα με αυτό τον μηχανισμό [46], ένα μόριο CO που προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη αντιδρά με το πλεγματο οξυγόνο προς σχηματισμό CO₂ και κενών θέσεων οξυγόνου, με το μοριακό οξυγόνο στη συνέχεια ν' αναπληρώνει τις θέσεις αυτές. Τα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης εμφανίζουν πολυσθενείς οξειδωτικές καταστάσεις που επιτρέπουν την εύκολη δωρεά πλεγματο οξυγόνου ως προς την αντίδρασή του με τα προσροφημένα μόρια. Εν συνεχεία, η καταλυτική επιφάνεια επανοξειδώνεται από το οξυγόνο της αέριας φάσης [47]. Πιο συγκεκριμένα, αναφορικά με τους καταλύτες Ni υποστηριγμένους στη δημητρία, το CO προσροφάται και ενεργοποιείται στα διεπιφανειακά είδη νικελίου κι έπειτα αντιδρά με τα περιβάλλοντα ενεργά είδη οξυγόνου προς παραγωγή μυρμηκικών ειδών, τα οποία διασπώνται σε CO₂ και ανθρακικά είδη σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία. Κατά τη διεργασία, η προσρόφηση/ενεργοποίηση του CO, ο σχηματισμός των ενεργών επιφανειακών ειδών οξυγόνου και των μυρμηκικών ειδών, καθώς και η εκρόφηση των ανθρακικών ειδών εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη διεπιφάνεια Ni/CeO₂ [48].

2.5.2. Ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (CH₄)

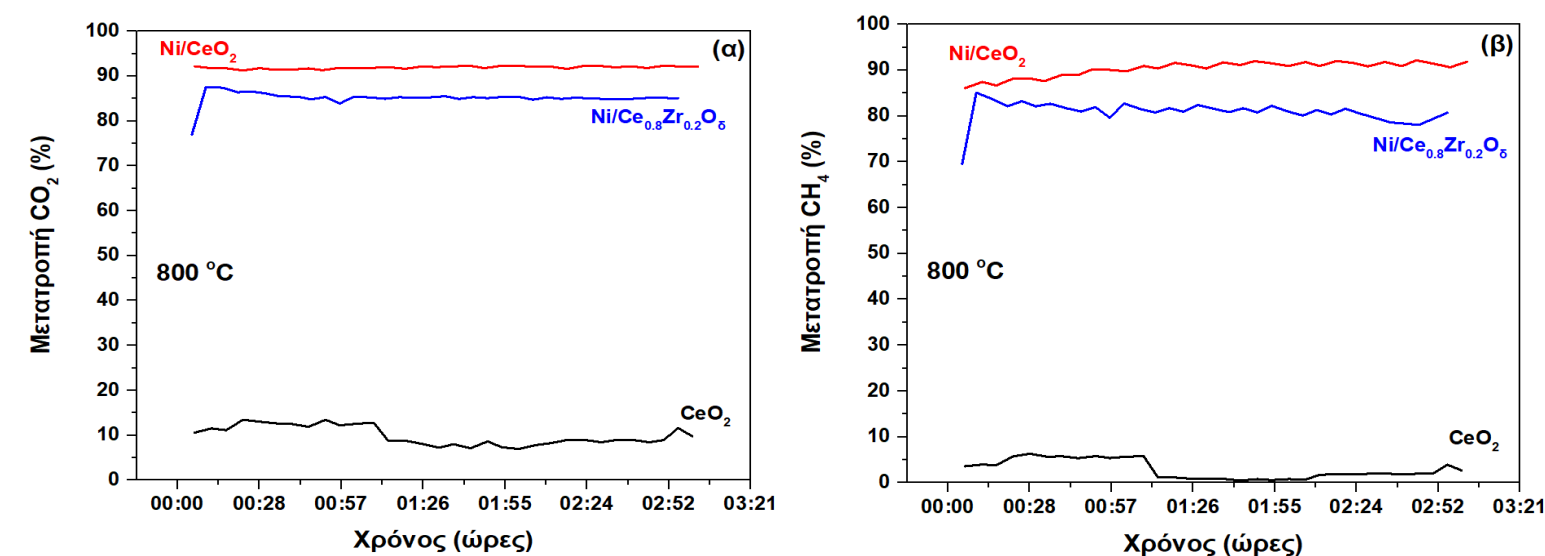
Ενδεικτικά, τα υλικά CeO₂, Ni/CeO₂ και Ni/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_δ που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετήθηκαν καταλυτικά ως προς την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (CH₄). Τα Σχήματα 5α και β παρουσιάζουν τις μετατροπές των CO₂ και CH₄ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τους καταλύτες CeO₂, Ni/CeO₂ και Ni/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_δ, αντίστοιχα σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, ήτοι 600, 700 και 800 °C. Όπως είναι εμφανές, το καθαρό υπόστρωμα δημητριάς είναι ανενεργό ενώ η προσθήκη του νικελίου μεταβάλλει δραστικά την καταλυτική

συμπεριφορά με τον καταλύτη Ni/CeO₂ να παρουσιάζει τη βέλτιστη ενεργότητα με μετατροπές CO₂ και CH₄ ίσες με 92% και 90%, αντίστοιχα, στους 800 °C.



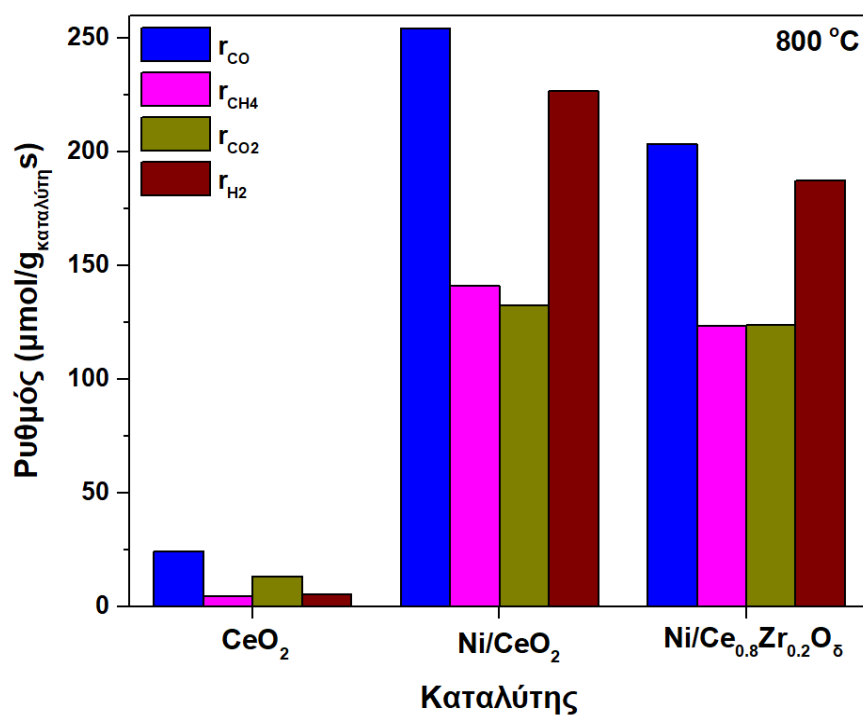
Σχήμα 5. Μετατροπή των (α) CO₂ και (β) CH₄ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα δείγματα CeO₂, Ni/CeO₂ και Ni/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₅ σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (600, 700, 800 °C). Συνθήκες αντίδρασης: αναλογία αερίων CO₂:CH₄:N₂ = 1:1:3, GHSV: 60,000 mL·g⁻¹·h⁻¹.

Το Σχήματα 6 παρουσιάζει τις μελέτες σταθερότητας των καταλυτών CeO₂, Ni/CeO₂ και Ni/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₅ συναρτήσει του χρόνου για τις μετατροπές των CO₂ (Σχήμα 6α) και CH₄ (Σχήμα 6β) στους 800 °C, με τον καταλύτη Ni/CeO₂ να παρουσιάζει αξιοσημείωτη σταθερότητα σε διάστημα τριών ωρών.



Σχήμα 6. Μετατροπή των (α) CO₂ και (β) CH₄ συναρτήσει του χρόνου για τα δείγματα CeO₂, Ni/CeO₂ και Ni/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₅ σε θερμοκρασία 800 °C. Συνθήκες αντίδρασης: αναλογία αερίων CO₂:CH₄:N₂ = 1:1:3, GHSV: 60,000 mL·g⁻¹·h⁻¹.

Το Σχήμα 7 παρουσιάζει τους ρυθμούς κατανάλωσης/παραγωγής CO₂, CH₄, CO και H₂ στους 800 °C για τους τρεις καταλύτες CeO₂, Ni/CeO₂ και Ni/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_δ με τον καταλύτη Ni/CeO₂ να εμφανίζει τους μέγιστους ρυθμούς παραγωγής CO και H₂.



Σχήμα 7. Ρυθμός κατανάλωσης/παραγωγής CO₂, CH₄, CO και H₂ για τα δείγματα CeO₂, Ni/CeO₂ και Ni/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_δ σε θερμοκρασία 800 °C.

Κεφάλαιο 3. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αναπτύχθηκαν νανο-δομημένοι καταλύτες νικελίου υποστηριγμένοι σε μικτά οξείδια δημητρίου (Ni/CeO_2) με τη χρήση ενισχυτών όπως Mg , Zr και Zn , οι οποίοι χαρακτηρίστηκαν πλήρως μέσω διαφόρων τεχνικών και αξιολογήθηκαν καταλυτικά για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (DRM). Η έρευνα επικεντρώθηκε σε τρεις βασικούς άξονες: (1) τον ορθολογικό σχεδιασμό καταλυτών μέσω της υδροθερμικής σύνθεσης και της στοχευμένης χρήσης προωθητών, (2) τη διερεύνηση της επίδρασης των ενισχυτών (Mg , Zr , Zn) στις φυσικοχημικές ιδιότητες και την καταλυτική συμπεριφορά τόσο των υποστρωμάτων καθαρών και μικτών οξειδίων όσο και των υποστηριγμένων καταλυτών νικελίου και (3) την ανάπτυξη καταλυτικών υλικών υψηλής ενεργότητας και σταθερότητας για την αντίδραση DRM.

Επί τη βάση των παραπάνω στόχων και στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, μπορούν να εξαχθούν τ' ακόλουθα συμπεράσματα:

✓ Αναφορικά με τον ορθολογικό σχεδιασμό, η υδροθερμική μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση δημητρίας (CeO_2) ενισχυμένης με Mg , Zr και Zn , οδηγώντας σε καταλυτικά υλικά με βελτιωμένες οξειδοαναγωγικές ιδιότητες και ενισχυμένη κινητικότητα οξυγόνου.

✓ Η υδροθερμική μέθοδος οδήγησε στην ανάπτυξη μικτών οξειδίων ($\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_8$, M : Zr , Zn , Mg) με υψηλή ειδική επιφάνεια (BET: 48–67 m^2/g) και ομοιόμορφη κατανομή πόρων. Οι καταλύτες $\text{Ni/Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_8$ επέδειξαν την υψηλότερη αναγωγική ικανότητα (1.04 $\text{mmol H}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$), όπως επιβεβαιώθηκε μέσω της τεχνικής θερμο-προγραμματιζόμενης αναγωγής (H_2 -TPR).

✓ Μελέτες σταθερότητας (3 ώρες, 800 °C) επιβεβαίωσαν τη διατήρηση της υψηλής μετατροπής (>85%) στον καταλύτη Ni/CeO_2 ενώ ο καταλύτης $\text{Ni/Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_8$ παρουσίασε μικρή πτώση .

✓ Στην αντίδραση DRM, οι προωθημένοι καταλύτες παρουσίασαν υψηλή μετατροπή CH_4 και CO_2 , με τον μη προωθημένο καταλύτη Ni/CeO_2 να επιδεικνύει τη βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά.

✓ Παρά τα θετικά αποτελέσματα, η μακροπρόθεσμη σταθερότητα των καταλυτών παραμένει σημαντική πρόκληση με τις μελλοντικές έρευνες να επικεντρώνονται στη βελτιστοποίηση της σύνθεσης των καταλυτικών υλικών και των συνθηκών αντίδρασης.

Βιβλιογραφία

- [1] Y. Zhang, S. Li, Y. Fu, L. Zheng, H. Li, W. Kong, B. Pan, J. Li, J. Zhang, and Y. Sun, "Local coordination environment triggers key Ni-O-Si copolymerization on silicalite-2 for dry reforming of methane", *Appl. Catal. B: Environ. Energy*, 350 (2024) 123903, doi:10.1016/j.apcatb.2024.123903.
- [2] X. Tian, K. Yan, J. Guo, and B. Zhang, "Revealing historical peak situation of national CH₄ emissions", *J. Clean. Prod.* 451 (2024) 142059, doi:10.1016/j.jclepro.2024.142059.
- [3] H. Ritchie, P. Rosado, and M. Roser, "Greenhouse gas emissions" Published online at OurWorldinData.org. (2020) Retrieved from: 'https://ourworldindata.org/greenhouse-gas-emissions' [Online Resource].
- [4] C. Choe, S. Cheon, H. Kim, and H. Lim, "Mitigating climate change for negative CO₂ emission via syngas methanation: Techno-economic and life-cycle assessments of renewable methane production", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 185 (2023) 113628, doi:10.1016/j.rser.2023.113628.
- [5] J. Rostrup-Nielsen and L.J. Christiansen, "Concepts in Syngas Manufacture", *Catalytic Science Series – Vol. 10*, Imperial College Press, 2011.
- [6] Z. Alipour, V. Babu Borugadda, H. Wang, and A.K. Dalai, "Syngas production through dry reforming: A review on catalysts and their materials, preparation methods and reactor type", *Chem. Eng. J.* 452 Part 3 (2023) 139416, doi:10.1016/j.cej.2022.139416.
- [7] A. Inayat, F. Jamil, L. Rocha-Meneses, and T.M.M. Abdellatief, "Introductory Chapter: Synthesis Gas Production – History and Current Scenario", *Research Advances in Syngas*, doi:10.5772/intechopen.1004367.
- [8] A.P. Steynberg, Chapter 1 – Introduction to Fischer-Tropsch Technology, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 152 (2004) 1–63, doi:10.1016/S0167-2991(04)80458-0.
- [9] A.L.A. Marinho, R.C. Rabelo-Neto, N. Bion, F.S. Toniolo, and F.B. Noronha, "Dry reforming of methane over embedded Ni nanoparticles in CeZrO₂: Effect of Ce/Zr ratio and H₂O addition", *Int. J. Hydrogen Energy* 71 (2024) 1151–1163, doi:10.1016/j.ijhydene.2024.05.337.
- [10] A. Abdulrasheed, A.A. Jalil, Y. Gambo, M. Ibrahim, H.U. Hambali, and M.Y. Shahul Hamid, "A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: Recent advances", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 108 (2019) 175–193, doi:10.1016/j.rser.2019.03.054.
- [11] K. Wittich, M. Krämer, N. Bottke, and S.A. Schunk, "Catalytic Dry Reforming of Methane: Insights from Model Systems", *ChemCatChem* 12 (2020) 2130–2147, doi:10.1002/cctc.201902142.
- [12] H. Zhu, H. Chen, M. Zhang, C. Liang, and L. Duan, "Recent advances in promoting dry reforming of methane using nickel-based catalysts", *Catal. Sci. Technol.* 14 (2024) 1712–1729, doi:10.1039/d3cy01612a.

- [13] D.L.T. Nguyen, A.V. Tran, D.-V.N. Vo, H.T. Nguyen, N. Rajamohan, T.H. Trinh, T.L. Nguyen, Q.V. Le, and T.M. Nguyen, "Methane dry reforming: A catalyst challenge awaits", *J. Ind. Eng. Chem.* 140 (2024) 169–189, doi:10.1016/j.jiec.2024.06.017.
- [14] D. Han, Y. Yang, T. Wu, Z. Wang, J. Xiong, J. Zou, and Y. Wei, "Synergistic effect of Ni and CeO_x in NiCeO_x/SSZ-13 catalyst for boosting activity and stability during dry reforming of methane", *Catal. Today*, 435 (2024) 114720, doi:10.1016/j.cattod.2024.114720.
- [15] Y. Wang, R. Li, C. Zeng, W. Sun, H. Fan, Q. Ma, and T.-S. Zhao, "Recent research progress of methane dry reforming to syngas", *Fuel* 398 (2025) 135535, doi:10.1016/j.fuel.2025.135535.
- [16] I.C. Sophiana, F. Iskandar, H. Devianto, N. Nishiyama, and Y.W. Budhi, "Coke-Resistant Ni/CeZrO₂ Catalysts for Dry Reforming of Methane to Produce Hydrogen-Rich Syngas", *Nanomaterials* 12 (2022) 1556, doi:10.3390/NANO12091556.
- [17] P.K. Yadav, K. Patrikar, A. Mondal, and S. Sharma, "Ni/Co in and on CeO₂: a comparative study on the dry reforming reaction", *Sustain. Energy Fuels*, 7 (2023) 3853–3870, doi:10.1039/D3SE00649B.
- [18] H. Wang, G. Cui, H. Lu, Z. Li, L. Wang, H. Meng, J. Li, H. Yan, Y. Yang, and M. Wei, "Facilitating the dry reforming of methane with interfacial synergistic catalysis in an Ir@CeO_{2-x} catalyst", *Nat. Commun.* 15 (2024) 3765, doi:10.1038/s41467-024-48122-6.
- [19] X. Zhang, Y. Xu, Y. Liu, L. Niu, Y. Diao, Z. Gao, B. Chen, J. Xie, M. Bi, M. Wang, D. Xiao, D. Ma, and C. Shi, "A novel Ni–MoC_xO_y interfacial catalyst for syngas production via the chemical looping dry reforming of methane", *Chem* 9 (2023) 102–116, doi:10.1016/J.CHEMPR.2022.09.007.
- [20] F. Agueniou, H. Vidal, M.P. Yeste, J.C. Hernández-Garrido, M.A. Cauqui, J.M. Rodríguez-Izquierdo, J.J. Calvino, and J.M. Gatica, "Honeycomb monolithic design to enhance the performance of Ni-based catalysts for dry reforming of methane", *Catal. Today*, 383 (2022) 226–235, doi:10.1016/J.CATTOD.2020.07.030.
- [21] Y. Lei, J. Ye, J. García-Antón, and H. Liu, "Recent advances in the built-in electric-field-assisted photocatalytic dry reforming of methane", *Chin. J. Catal.* 53 (2023) 72–101, doi:10.1016/S1872-2067(23)64520-6.
- [22] T. Zhu, C. Li, X. Zhang, B. Yuan, M. Wang, X. Zhang, X. Xu, and Q. Sun, "Research Progress on Plasma-Assisted Catalytic Dry Reforming of Methane", *Atmosphere* 16 (2025) 376, doi:10.3390/ATMOS16040376.
- [23] M. Lykaki, S. Stefa, S.A.C. Carabineiro, P.K. Pandis, V.N. Stathopoulos, and M. Konsolakis, "Facet-dependent reactivity of Fe₂O₃/CeO₂ nanocomposites: Effect of ceria morphology on CO oxidation", *Catalysts* 9 (2019) 371, doi:10.3390/CATAL9040371.

- [24] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, and P. Fornasiero, "Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials", *Chem. Rev.* 116 (2016) 5987–6041, doi:10.1021/acs.chemrev.5b00603.
- [25] Y. Ma, W. Gao, Z. Zhang, S. Zhang, Z. Tian, Y. Liu, J.C. Ho, and Y. Qu, "Regulating the surface of nanoceria and its applications in heterogeneous catalysis", *Surf. Sci. Rep.* 73 (2018) 1–36, doi:10.1016/j.surfrep.2018.02.001.
- [26] S. Datta and L. Torrente-Murciano, "Nanostructured faceted ceria as oxidation catalyst", *Curr. Opin. Chem. Eng.* 20 (2018) 99–106, doi:10.17863/CAM.33317.
- [27] A. Trovarelli and J. Llorca, "Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Shape Catalysis?", *ACS Catal.* 7 (2017) 4716–4735, doi:10.1021/acscatal.7b01246.
- [28] M. Lykaki, E. Pachatouridou, S.A.C. Carabineiro, E. Iliopoulou, C. Andriopoulou, N. Kallithrakas-Kontos, S. Boghosian, and M. Konsolakis, "Ceria nanoparticles shape effects on the structural defects and surface chemistry: Implications in CO oxidation by Cu/CeO₂ catalysts", *Appl. Catal. B: Environ.* 230 (2018) 18–28, doi:10.1016/J.APCATB.2018.02.035.
- [29] K. Liu, M.A. Nawaz, and G. Liao, "Progress and Future Challenges in Designing High-Performance Ni/CeO₂ Catalysts for CO₂ Methanation: A Critical Review", *Carbon neutraliz.* 4 (2025) e190, doi:10.1002/cnl2.190.
- [30] D. Jiang, M. Lin, Y. Yan, L. Zhan, R. Li, and Y. Wu, "The influence of CeO₂ different morphologies effects on hydrodeoxygenation for guaiacol on Ni/CeO₂ catalysts", *Renew. Energy* 237 Part B (2024) 121637, doi:10.1016/j.renene.2024.121637.
- [31] Y. Yan, M. Lin, D. Jiang, R. Li, X. Song, and Y. Wu, "Influences of Ni/CeO₂ morphologies on steam reforming for acetic acid-a model compound of bio-oil", *Int. J. Hydrogen Energy*, 73 (2024) 362–372, doi:10.1016/j.ijhydene.2024.05.383.
- [32] M.M. Hossain, M.R. Ahasan, and R. Wang, "Influence of catalyst shape on plasma-assisted dry reforming of methane: A comparative study of Ni-CeO₂ nano-cubes and nano-octahedra", *Chem. Eng. J.* 496 (2024) 154193, doi:10.1016/j.cej.2024.154193.
- [33] T. Jomjaree, P. Sintuya, A. Srifa, W. Koo-amornpattana, S. Kiatphuengporn, S. Assabumrungrat, M. Sudoh, R. Watanabe, C. Fukuhara, and S. Ratchahat, "Catalytic performance of Ni catalysts supported on CeO₂ with different morphologies for low-temperature CO₂ methanation", *Catal. Today*, 375 (2021) 234–244, doi:10.1016/j.cattod.2020.08.010.
- [34] T. Wang, R. Tang, and Z. Li, "Enhanced CO₂ methanation activity over Ni/CeO₂ catalyst by adjusting metal-support interactions", *Mol. Catal.* 558 (2024) 114034, doi:10.1016/j.mcat.2024.114034.
- [35] G. Pantaleo, V. La Parola, F. Deganello, R.K. Singha, R. Bal, and A.M. Venezia, "Ni/CeO₂ catalysts for methane partial oxidation: Synthesis driven structural

- and catalytic effects", *Appl Catal B: Environ.* 189 (2016) 233–241, doi:10.1016/j.apcatb.2016.02.064.
- [36] G. Zhou, H. Liu, K. Cui, H. Xie, Z. Jiao, G. Zhang, K. Xiong, and X. Zheng, "Methanation of carbon dioxide over Ni/CeO₂ catalysts: Effects of support CeO₂ structure", *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 16108–16117, doi:10.1016/j.ijhydene.2017.05.154.
- [37] Z. Qin, L. Chen, J. Chen, T. Su, and H. Ji, "Ni/CeO₂ prepared by improved polyol method for DRM with highly dispersed Ni", *Greenh. Gases: Sci. Technol.* 11 (2021) 1245–1264, doi:10.1002/ghg.2129.
- [38] R.K. Singha, A. Shukla, A. Yadav, L.N.S. Konathala, and R. Bal, "Effect of metal-support interaction on activity and stability of Ni-CeO₂ catalyst for partial oxidation of methane", *Appl. Catal. B: Environ.* 202 (2017) 473–488, doi:10.1016/j.apcatb.2016.09.060.
- [39] Z. Liu, D.C. Grinter, P.G. Lustemberg, T.-D. Nguyen-Phan, Y. Zhou, S. Luo, I. Waluyo, E.J. Crumlin, D.J. Stacchiola, J. Zhou, J. Carrasco, H.F. Busnengo, M.V. Ganduglia-Pirovano, S.D. Senanayake, and J.A. Rodriguez, "Dry Reforming of Methane on a Highly-Active Ni-CeO₂ Catalyst: Effects of Metal-Support Interactions on C–H Bond Breaking", *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 7455–7459, doi:10.1002/anie.201602489.
- [40] I. Hussain, G. Tanimu, S. Ahmed, C.U. Aniz, H. Alasiri, and K. Alhooshani, "A review of the indispensable role of oxygen vacancies for enhanced CO₂ methanation activity over CeO₂-based catalysts: Uncovering, influencing, and tuning strategies", *Int. J. Hydrogen Energy* 48 (2022) 24663–24696, doi:10.1016/j.ijhydene.2022.08.086.
- [41] Y. Ma, J. Liu, M. Chu, J. Yue, Y. Cui, and G. Xu, "Enhanced Low-Temperature Activity of CO₂ Methanation Over Ni/CeO₂ Catalyst", *Catal. Lett.* 152 (2022) 872–882, doi:10.1007/s10562-021-03677-7.
- [42] L. Zhao, J. Zhao, T. Wu, M. Zhao, W. Yan, Y. Zhang, H. Li, Y. Wang, T. Xiao, and Y. Zhao, "Synergistic Effect of Oxygen Vacancies and Ni Species on Tuning Selectivity of Ni/ZrO₂ Catalyst for Hydrogenation of Maleic Anhydride into Succinic Anhydride and γ -Butyrolactone", *Nanomaterials* 9 (2019) 406, doi:10.3390/nano9030406.
- [43] Y. Zhao, C. Li, Y. Zhu, L. Liu, T. Zhu, Y. Dong, H. Cheng, and M. Yang, "Controlled electron-transfer at the Ni-ZnO interface for ultra-fast and stable hydrogenation of N-propylcarbazole", *Appl. Catal. B: Environ.* 334 (2023) 122792, doi:10.1016/j.apcatb.2023.122792.
- [44] A. Ayub, H. Bahruji, and A.H. Mahadi, "Ni Nanoparticles on Reducible Metal Oxides (Sm₂O₃, CeO₂, ZnO) as Catalysts for CO₂ Methanation", *Bull. Chem. React. Eng.* 16 (2021) 641–650, doi:10.9767/bcrec.16.3.10948.641-650.
- [45] A. Nagu, K. Vasikerappa, P. Gidyonu, Ch. Prathap, M.V. Rao, K.S. Rama Rao, and B.D. Raju, "Additive-free vapour-phase hydrogenation of benzonitrile over

- MgO-supported Ni catalysts", *Res. Chem. Intermed.* 46 (2020) 2669–2681, doi:10.1007/s11164-020-04113-y.
- [46] I.V. Zagaynov, A.V. Naumkin, A.A. Konovalov, E.A. Obraztsova, and A.A. Klimashin, "Catalytic activity of ceria-based solid solutions with low-content dopants", *Chem. Eng. J.* 489 (2024) 151340, doi:10.1016/j.cej.2024.151340.
- [47] I.V. Zagaynov, I.V. Shelepin, A.V. Naumkin, and A.A. Konovalov, "Impact of iso/aliovalent dopants in ceria solid solutions for improved CO oxidation", *Mol. Catal.* 517 (2022) 112016, doi:10.1016/j.mcat.2021.112016.
- [48] W. Zou, C. Ge, M. Lu, S. Wu, Y. Wang, J. Sun, Y. Pu, C. Tang, F. Gao, and L. Dong, "Engineering the NiO/CeO₂ interface to enhance the catalytic performance for CO oxidation", *RSC Adv.* 5 (2015) 98335–98343, doi:10.1039/c5ra20466f.