



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**«Παραγωγή υδρογόνου (H_2) μέσω καταλυτικής
αναμόρφωσης του προπανίου και του υγροποιημένου
αερίου του πετρελαίου (LPG) με ατμό»**

Διδακτορική Διατριβή

υποβληθείσα στη Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος
του Πολυτεχνείου Κρήτης από την

Αλίκη Κόκκα του Γεωργίου

για την απόκτηση του τίτλου
του Διδάκτορα του Πολυτεχνείου Κρήτης

Χανιά, Φεβρουάριος 2023

«Παραγωγή υδρογόνου (H₂) μέσω καταλυτικής αναμόρφωσης του προπανίου και του υδροποιημένου αερίου του πετρελαίου (LPG) με ατμό»

Αλίκη Κόκκα του Γεωργίου

Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Κατάλυσης
Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος
Πολυτεχνείο Κρήτης

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Παναγιωτοπούλου Παρασκευή (Επιβλέπουσα)

Αναπλ. Καθηγήτρια, Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος,
Πολυτεχνείο Κρήτης

Διαμαντόπουλος Ευάγγελος (Μέλος Τριμελούς Επιτροπής)

Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος,
Πολυτεχνείο Κρήτης

Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος (Μέλος Τριμελούς Επιτροπής)

Επικ. Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος,
Πολυτεχνείο Κρήτης

Γεντεκάκης Ιωάννης

Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος,
Πολυτεχνείο Κρήτης

Κονταρίδης Δημήτριος

Καθηγητής, Τμήμα Χημικών Μηχανικών,
Πανεπιστήμιο Πατρών

Μπουρμπάκης Ιωάννης

Αναπληρωτής Καθηγητής, Department of Chemical and Petroleum Engineering
University of Pittsburgh

Τσιακάρας, Παναγιώτης

Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Στη μνήμη της Αλίκης Τσιτώτα...

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Περιβαλλοντικής Κατάλυσης της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους εκείνους που συνέβαλλαν, ο καθένας με τον δικό του τρόπο, στην ολοκλήρωση αυτής της διατριβής.

Ο άνθρωπος που του ανήκουν δικαιωματικά οι πρώτες ευχαριστίες είναι η επιβλέπουσα μου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Παρασκευή Παναγιωτοπούλου. Η καθοδήγηση, η υποστήριξη και η βοήθεια της καθ' όλη τη διάρκεια της διατριβής ήταν καθοριστικές για την επιτυχή ολοκλήρωση της. Την ευχαριστώ ακόμα για την υπέροχη συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, για όλες τις γνώσεις που μου μετέδωσε αλλά και για την υπομονή και την κατανόηση της.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω, επίσης, τα άλλα δύο μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, τον Ομότιμο Καθηγητή Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και τον Επίκουρο Καθηγητή Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη για τη συνεργασία και τις πολύτιμες συμβουλές-παρατηρήσεις κατά τη διάρκεια της παρουσίας των αποτελεσμάτων της διατριβής, καθώς και τον Καθηγητή Ιωάννη Γεντεκάκη, τον Καθηγητή Δημήτριο Κονταρίδη, τον Αναπληρωτή Καθηγητή Ιωάννη Μπουρμπάκη και τον Καθηγητή Παναγιώτη Τσιακάρα, για το χρόνο και την τιμή που μου έκαναν να αποτελέσουν μέλη της εξεταστικής επιτροπής.

Ιδιαίτερος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Ιωάννη Γεντεκάκη για την παραχώρηση σημαντικού επιστημονικού εξοπλισμού του εργαστηρίου Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών για τον χαρακτηρισμό των καταλυτών αλλά και για τη συμβολή του στη δημοσίευση μέρους των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας. Επίσης ευχαριστώ τον Ομότιμο Καθηγητή Ευάγγελο Διαμαντόπουλο καθώς και την ομάδα του εργαστηρίου Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος για την παραχώρηση επιστημονικού εξοπλισμού για την παρασκευή των δομημένων καταλυτών.

Ευχαριστίες πρέπει να δοθούν και στην υποψήφια Διδάκτορα του Πανεπιστημίου Πατρών, Θεοδώρα Ραμαντάνη, για τον χαρακτηρισμό των καταλυτών με τις τεχνικές BET, XRD και TPO καθώς και για όποια άλλη βοήθεια χρειάστηκε κατά τη διάρκεια της παρούσας διατριβής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους προπτυχιακούς και υποψήφιους Διδάκτορες του εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Κατάλυσης για την άριστη συνεργασία και το όμορφο κλίμα που υπήρχε στο εργαστήριο. Ακόμη, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου και σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών για τη βοήθεια και την όμορφη συνεργασία μας.

Δε θα μπορούσα όμως να παραλείψω όλους αυτούς τους ανθρώπους που δεν εμπλέκονται άμεσα με την παρούσα διατριβή. Ευχαριστώ τους φίλους μου που είτε από κοντά είτε από μακριά ήταν δίπλα μου και με στήριζαν. Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον Νικό για την ολόπλευρη υποστήριξη και την υπομονή του όλο αυτόν τον καιρό. Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω και στους γονείς μου για την έμπρακτη αγάπη και τη στήριξή τους καθ' όλη τη διάρκεια της ζωής μου.

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία στα πλαίσια της Δράσης ΕΡΕΥΝΩ – ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ – ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ (Τίτλος έργου: «Ανάπτυξη και επίδειξη ολοκληρωμένης διεργασίας για τη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από κυψέλες καυσίμου με ενδιάμεση παραγωγή H_2 μέσω αναμόρφωσης του LPG με ατμό», Κωδικός έργου: Τ1ΕΔΚ-02442).

Αλίκη Κόκκα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή, μελετάται η ανάπτυξη και η βελτιστοποίηση καταλυτικών υλικών, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλή ενεργότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα, καθώς και ο προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας για την παραγωγή H_2 μέσω της καταλυτικής αναμόρφωσης του προπανίου και του υδροποιημένου αερίου του πετρελαίου (LPG) με ατμό. Για το σκοπό αυτό εξετάστηκαν διάφορες παράμετροι που μπορεί να επηρεάζουν την καταλυτική συμπεριφορά όπως η φύση (Ni, Ru, Rh, Ir, Re), η φόρτιση (0.1-5 wt.%) και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του μετάλλου, η φύση του φορέα (Al_2O_3 , TiO_2 , YSZ, ZrO_2 , SiO_2 , CeO_2), η χρήση σύνθετων οξειδίων $M_xO_y-Al_2O_3$ (M: Ti, Y, Zr, La, Ce, Nd, Gd) ως φορείς και η ενίσχυση του φορέα με μικρή ποσότητα αλκαλίων (Li, Na, K, Cs). Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν με διάφορες τεχνικές ώστε να προσδιοριστούν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά που επηρεάζουν την καταλυτική συμπεριφορά. Λόγω της πολυπλοκότητας της αντίδρασης αναμόρφωσης του LPG με ατμό και δεδομένου ότι το βασικό συστατικό του μείγματος LPG είναι το προπάνιο, επιλέχθηκε αρχικά να μελετηθεί η καταλυτική συμπεριφορά των υλικών υπό συνθήκες αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Επίσης, με σκοπό να προσδιοριστούν τα ενεργά επιφανειακά είδη καθώς και τα στοιχειώδη βήματα που διέπουν το μηχανισμό της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό πραγματοποιήθηκαν πειράματα με τη χρήση της τεχνικής της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (*in-situ* DRIFTS). Για τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, του λόγου H_2O/C και η ταχύτητα χώρου στην καταλυτική συμπεριφορά, καθώς και η δυναμική απόκρισή του καταλύτη σε απότομες αλλαγές των συνθηκών αντίδρασης τόσο απουσία όσο και παρουσία βουτανίου στο μείγμα της αντίδρασης. Οι βέλτιστοι καταλύτες παρασκευάστηκαν σε μορφή πελλετών και μελετήθηκαν ως προς την ενεργότητα και τη σταθερότητα τους υπό πραγματικές συνθήκες αντίδρασης αναμόρφωσης μείγματος προπανίου-βουτανίου με ατμό με σύσταση όμοια με αυτή που απαντάται σε πραγματικό μείγμα LPG.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η καταλυτική ενεργότητα εξαρτάται σημαντικά από το συνδυασμό μετάλλου-φορέα που χρησιμοποιείται, τη φόρτιση και το μέγεθος των σωματιδίων της διεσπαρμένης μεταλλικής φάσης, με τους καταλύτες 0.5%Rh/ TiO_2 , 0.5%Rh/YSZ, 5%Ni/ ZrO_2 και 5%Ni/YSZ να παρουσιάζουν υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα. Οι μελέτες *in-situ* DRIFTS έδειξαν ότι η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό προχωρά μέσω του σχηματισμού ενδιάμεσων ειδών CH_x τα οποία υδρογονώνονται σε CH_4 ή/και αντιδρούν με ομάδες OH παράγοντας φορμικά είδη που διασπώνται περαιτέρω σε H_2 και CO_x . Όσο πιο ενεργός είναι ο καταλύτης τόσο πιο ικανός είναι να μετατρέψει τα ενδιάμεσα παραγόμενα είδη CH_x στα επιθυμητά προϊόντα. Αντίθετα, τα είδη CH_x βρέθηκαν να είναι λιγότερο δραστικά στους λιγότερο ενεργούς καταλύτες οδηγώντας σε χαμηλότερο ρυθμό αντίδρασης. Επίσης, οι καταλύτες 0.5%Rh/ TiO_2 και 5%Ni/ ZrO_2 εκτός από βέλτιστη συμπεριφορά παρουσίασαν και εξαιρετική σταθερότητα για 14h και 30h αντίδρασης, αντίστοιχα.

Η προσθήκη 10% M_xO_y (M: Ti, Y, Zr, La, Ce, Nd, Gd) στην επιφάνεια του Al_2O_3 είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση του ειδικού ρυθμού της αντίδρασης (TOF) για τους καταλύτες 0.5%Rh/10% M_xO_y - Al_2O_3 , σε σχέση με αυτόν του καταλύτη 0.5%Rh/ Al_2O_3 . Η καταλυτική ενεργότητα βρέθηκε να ποικίλει με τρόπο που εξαρτάται από τη φύση του M_xO_y , με το δείγμα που περιέχει La_2O_3 να παρουσιάζει τη βέλτιστη συμπεριφορά. Ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης για τους καταλύτες 0.5%Rh/x% La_2O_3 - Al_2O_3 και 0.5%Rh/x% Gd_2O_3 - Al_2O_3 (όπου x= 0-20 wt.%) βρέθηκε να παρουσιάζει μέγιστο για περιεκτικότητα σε La_2O_3 ή Gd_2O_3 ίση με 10 wt.%. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων H_2 -TPR και της μελέτης της αλληλεπίδρασης του προ-οξειδωμένου καταλύτη με 1%CO/He με την τεχνική FTIR, έδειξαν ότι η αναγωγιμότητα του RhO_x καθώς και του φορέα M_xO_y - Al_2O_3 εξαρτάται από τη φύση και τη φόρτιση του M_xO_y και σχετίζεται με την καταλυτική ενεργότητα. Τα μηχανιστικά πειράματα (*in-situ* DRIFTS) έδειξαν ότι τα ενδιάμεσα παραγόμενα είδη CH_x υδρογονώνονται σε CH_4 ή/και αντιδρούν με ομάδες OH παράγοντας φορμικά είδη που διασπώνται περαιτέρω σε H_2 και CO_x . Ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης βρέθηκε ότι είναι βέλτιστος για ενδιάμεση αναγωγιμότητα φορέα και ενδιάμεσο σχετικό πληθυσμό φορμικών ειδών.

Η ενίσχυση του φορέα με μικρή ποσότητα (0.2 wt.%) αλκαλίων (Li, Na, K, Cs) οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της συμπεριφοράς καταλύτη 0.5%Ru/ TiO_2 . Ο ενισχυμένος με Li καταλύτης παρουσίασε υψηλότερη ενεργότητα σε σχέση με τα ενισχυμένα δείγματα με K, Cs και Na. Ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης βρέθηκε να παρουσιάζει μέγιστο για περιεκτικότητα Li ίση με 0.2 wt.%, στην περιοχή 0-0.4 wt.% Li. Η βελτίωση της καταλυτικής ενεργότητας που παρατηρείται με την προσθήκη αλκαλίων στο TiO_2 σχετίζεται με την αυξημένη αναγωγιμότητα των ειδών RuO_x που βρίσκονται σε ισχυρή αλληλεπίδραση με το φορέα, η οποία βρέθηκε να είναι εντονότερη για τον πιο ενεργό καταλύτη 0.5%Ru/0.2%Li- TiO_2 . Τα αποτελέσματα των πειραμάτων FTIR στα οποία μελετήθηκε η αλληλεπίδραση του προ-οξειδωμένου καταλύτη με 1%CO/He, έδειξαν ότι η αναγωγή του Ru πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση της περιεκτικότητας του Li από 0.0 σε 0.4 wt.%, ενώ παράλληλα φαίνεται ότι δημιουργούνται νέες θέσεις ρόφησης στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα. Με βάση τα πειράματα *in-situ* DRIFTS που πραγματοποιήθηκαν υπό συνθήκες αντίδρασης βρέθηκε ότι τα ενδιάμεσα παραγόμενα είδη CH_x είτε υδρογονώνονται σε CH_4 είτε αντιδρούν με το πλεγματικό οξυγόνο του φορέα παράγοντας είδη φορμυλίου και τελικά H_2 και CO_x . Η προσθήκη αλκαλίων οδηγεί σε μείωση του σχετικού πληθυσμού των πολυκαρβονυλικών ειδών που είναι ροφημένα σε μερικώς οξειδωμένες θέσεις Ru και αύξηση του πληθυσμού των ειδών γραμμικά ροφημένου CO σε Ru^0 υποδεικνύοντας ότι υπό συνθήκες αντίδρασης (α) πραγματοποιείται ανάγωση του καταλύτη η οποία διευκολύνεται παρουσία αλκαλίων και (β) οι ενεργές θέσεις για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό είναι οι ανηγμένες θέσεις Ru.

Τα αποτελέσματα από την επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στη συμπεριφορά του καταλύτη 0.5%Rh/ TiO_2 , ο οποίος συγκαταλέγεται ανάμεσα στους πιο ενεργούς καταλύτες, έδειξαν ότι η μετατροπή του προπανίου ή/και του βουτανίου βελτιώνεται σημαντικά με αύξηση της θερμοκρασίας, της περιεκτικότητας ατμού στη τροφοδοσία ή/και με μείωση της ταχύτητας χώρου, τόσο απουσία όσο και παρουσία βουτανίου στην τροφοδοσία.

Επίσης, η καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα παρέμειναν ανεπηρέαστες μετά από απότομες αλλαγές του λόγου H_2O/C μεταξύ 2 και 7, τόσο υπό συνθήκες αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό όσο και υπό συνθήκες αναμόρφωσης του μείγματος προπανίου-βουτανίου με ατμό. Ο καταλύτης $0.5\%Rh/TiO_2$ παρουσίασε εξαιρετική σταθερότητα στους 500 και 650 °C. Ωστόσο, όταν η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό πραγματοποιείται στους 600 °C λαμβάνει χώρα μία αντιστρεπτή απενεργοποίηση του καταλύτη, η οποία, ωστόσο, μπορεί να ανακτηθεί πλήρως αυξάνοντας ή μειώνοντας την θερμοκρασία στους 650 °C ή 500 °C, αντίστοιχα.

Η συμπεριφορά των καταλυτών που εξετάστηκαν σε μορφή πελλετών υπό πραγματικές συνθήκες αντίδρασης αναμόρφωσης μείγματος LPG χρησιμοποιώντας $GHSV = 9000\ h^{-1}$ και $H_2O/C = 3.25$ βελτιώνεται ακολουθώντας τη σειρά: $0.5\%Rh/TiO_2 < 0.5\%Rh/Al_2O_3 < 0.5\%Rh/10\%Gd_2O_3-Al_2O_3 \sim 0.5\%Rh/10\%La_2O_3-Al_2O_3$. Οι βέλτιστοι καταλύτες $0.5\%Rh/10\%La_2O_3-Al_2O_3$ και $0.5\%Rh/10\%Gd_2O_3-Al_2O_3$ οδήγησαν σε μετατροπές προπανίου και βουτανίου υψηλότερες από 95 και 97%, αντίστοιχα, στους 410 °C. Οι καταλύτες $0.5\%Rh/TiO_2$ και $0.5\%Rh/10\%La_2O_3-Al_2O_3$ παρουσίασαν εξαιρετική σταθερότητα υπό πραγματικές συνθήκες αναμόρφωσης του LPG με ατμό και, για αυτό μπορούν να θεωρηθούν κατάλληλοι για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από κυψέλες καυσίμου, με ενδιάμεση παραγωγή H_2 σε αναμορφωτές LPG.

ABSTRACT

In the present study, the development and optimization of catalytic materials, which are characterized by high activity, selectivity and stability, as well as the determination of optimal operating conditions for hydrogen (H_2) production via steam reforming of propane and liquefied petroleum gas (LPG) were investigated. For this purpose, several parameters that may influence catalytic behavior, such as the nature (Ni, Ru, Rh, Ir, Re), loading (0.1-5 wt.%) and morphological characteristics of the metallic phase, the nature of the support (Al_2O_3 , TiO_2 , YSZ, ZrO_2 , SiO_2 , CeO_2), the use of composite metal oxides $M_xO_y-Al_2O_3$ (M: Ti, Y, Zr, La, Ce, Nd, Gd) as supports and the promotion of the support with a small amount of alkali metals (Li, Na, K, Cs) were examined. The prepared catalysts were characterized by various techniques in order to determine the physicochemical characteristics that affect catalytic performance. Due to the complexity of the LPG steam reforming reaction and given that the main component of the LPG mixture is propane, it was initially chosen to study the catalytic performance of the investigated materials under propane steam reforming conditions. In addition, *in-situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) experiments were conducted to determine the active surface species and the elementary steps that constitute the mechanism of the propane steam reforming reaction. Moreover, the effect of reaction temperature, H_2O/C ratio and Gas Hourly Space Velocity (GHSV) on catalytic performance as well as the dynamic response of catalyst to abrupt changes in the reaction conditions were studied both in the absence and presence of butane in the feed in an attempt to determine the optimal reaction conditions. The most active catalysts were prepared in the form of pellets and tested for their activity and stability under realistic reaction conditions, using a propane/butane mixture similar to that met in a real LPG mixture.

Results showed that the catalytic activity significantly depends on the metal-support combination employed, as well as the loading and the particle size of the dispersed metallic phase, with 0.5%Rh/ TiO_2 , 0.5%Rh/YSZ, 5%Ni/ ZrO_2 and 5%Ni/YSZ catalysts exhibiting high catalytic activity and selectivity. DRIFTS studies showed that the propane steam reforming reaction proceeds via intermediate formation of CH_x species which are either hydrogenated to CH_4 or interacted with OH groups yielding formates which are further decomposed to H_2 and CO_x . The most active catalysts were found to be able to convert the intermediate produced CH_x species to the desired reaction products. In contrast, CH_x species were found to be less reactive on the less active catalysts leading to a lower reaction rate. In addition to the high activity of 0.5%Rh/ TiO_2 and 5%Ni/ ZrO_2 catalysts, they were also found to be stable for about 14 h and 30 h on stream, respectively.

The addition of M_xO_y on Al_2O_3 surface resulted in a significant increase of the turnover frequency (TOF) of propane conversion for the 0.5%Rh/ $M_xO_y-Al_2O_3$ catalysts, compared to that obtained for 0.5%Rh/ Al_2O_3 catalyst. Catalytic activity was found to be varied in a manner which depends on the nature of M_xO_y , with the La_2O_3 -containing sample exhibiting optimum performance. TOF of propane conversion for the 0.5%Rh/ $x\%La_2O_3-Al_2O_3$ and 0.5%Rh/ $x\%Gd_2O_3-Al_2O_3$ (where $x = 0-20$ wt.%) catalysts goes through a maximum for La_2O_3 or Gd_2O_3 content equal to 10 wt.%. Results of H_2 -TPR experiments

and DRIFTS studies conducted following interaction of the pre-oxidized catalysts with 1%CO/He mixture showed that the reducibility of RhO_x species and $\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ support depends on the nature and loading of M_xO_y and is related to catalytic activity. *In situ* DRIFTS experiments demonstrated that the intermediate produced CH_x species are hydrogenated to CH_4 and/or interacted with OH groups yielding formates that are further decomposed to H_2 and CO_x . Results indicated that catalytic activity becomes optimum for intermediate support reducibility and population of the produced formate species.

Catalytic activity of 0.5%Ru/TiO₂ catalysts for the propane steam reforming reaction can be significantly improved by addition of small amount (0.2 wt.%) of alkali metals (Li, Na, K, Cs). The catalyst promoted with Li exhibited higher catalytic activity, compared to K-, Cs- and Na-promoted samples. TOF goes through a maximum for Li content equal to 0.2 wt.% (investigated in the range of 0.0-0.4 wt.% Li). The observed catalytic activity improvement with the addition of alkali on TiO₂ is related to the increased reducibility of RuO_x species that are strongly interacting with the support, which was found to be enhanced for the most active 0.5%Ru/0.2%Li-TiO₂ catalyst. DRIFTS experiments conducted following interaction of the pre-oxidized catalysts with 1%CO/He mixture showed that RuO_x reduction occurs at lower temperatures with increasing Li content from 0.0 to 0.4 wt.%, whereas new adsorption sites are created at the metal-support interface. Based on the results of *in-situ* DRIFTS experiments carried out under reaction conditions it was found that the intermediate produced CH_x species are either hydrogenated to CH_4 or interacted with the lattice oxygen of the support producing formyl species and, finally, H_2 and CO_x . The addition of alkalis leads to a decrease in the relative population of multicarbonyl species adsorbed on partially oxidized Ru sites and an increase in the population of linearly adsorbed CO species on Ru^0 indicating that under reaction conditions (a) catalyst reduction takes place which is facilitated in the presence of alkalis and (b) the active sites for the propane steam reforming reaction are the reduced Ru sites.

Results obtained based on the investigation of the effect of operating parameters on the catalytic performance of 0.5%Rh/TiO₂ catalyst, which was among the most active catalysts, showed that the catalytic performance is improved by increasing the reaction temperature, steam content in the feed, and/or by decreasing GHSV both in the absence and presence of butane in the feed. It was, also, found that neither catalytic activity nor product selectivity is varied with time following abrupt changes of the $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ ratio between 2 and 7 both in the absence and presence of butane in the feed. The catalyst exhibited excellent stability with time-on-stream at 500 and 650 °C under propane steam reforming. However, a reversible catalyst deactivation seems to be operable when the reaction occurs at 600 °C, resulting in a progressive decrease of propane conversion, which, however, can be completely restored by increasing the temperature to 650 °C in He flow.

The performance of catalysts tested in the form of pellets under realistic reaction conditions of LPG steam reforming using $\text{GHSV} = 9000 \text{ h}^{-1}$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 3.25$, is improved following the order $0.5\%\text{Rh}/\text{TiO}_2 < 0.5\%\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 0.5\%\text{Rh}/10\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3 \sim 0.5\%\text{Rh}/10\%\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. The optimum $0.5\%\text{Rh}/10\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $0.5\%\text{Rh}/10\%\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts are able to achieve propane and butane conversions

higher than 95 and 97% respectively, at 410 °C. 0.5%Rh/TiO₂ and 0.5%Rh/10%La₂O₃-Al₂O₃ catalysts were, also, found to exhibit excellent stability under realistic LPG steam reforming conditions and, therefore, can be considered as suitable catalysts for LPG reformers in fuel cells based energy production plants.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Όνοματεπώνυμο: Αλίκη Κόκκα

Ημερομηνία γέννησης: 05/07/1991

Τόπος Γέννησης: Λάρισα

Διεύθυνση Κατοικίας: Δημητρακάκη 56, Χανιά

E-mail: akokka@tuc.gr , akokka91@gmail.com

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

- 02/2017– Σήμερα Υποψήφια Διδάκτωρ στην Περιβαλλοντική Μηχανική
Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος,
Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
Τίτλος Διδακτορικής Διατριβής: «Παραγωγή υδρογόνου (H_2) μέσω
καταλυτικής αναμόρφωσης του προπανίου και του υγροποιημένου
αερίου του πετρελαίου (LPG) με ατμό»
Επιβλέπουσα: Αναπληρώτρια καθ. Παρασκευή Παναγιωτοπούλου
- 10/2015– 02/2017 Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης στην Περιβαλλοντική
Μηχανική στον τομέα Επεξεργασία Νερού & Αποβλήτων
Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
Τίτλος Μεταπτυχιακής Διατριβής: «Σύνθεση, χαρακτηρισμός και
εφαρμογή καταλυτών TiO_2 ενισχυμένων με άζωτο και άργυρο»
Επιβλέπουσα: Αναπληρώτρια καθ. Παρασκευή Παναγιωτοπούλου
- 10/2009– 10/2015 Δίπλωμα Μηχανικού Περιβάλλοντος
Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
Τίτλος Διπλωματικής Εργασίας: «Ανάκτηση θρεπτικών συστατικών
από διηθήματα ιλύος με καταβύθιση στρουβίτη»
Επιβλέπων: Καθηγητής Ευάγγελος Διαμαντόπουλος
Βαθμός Πτυχίου: 7.37 (Λίαν Καλώς)
- 2009 Απολυτήριο Λυκείου
Εκπαιδευτήρια Μ.Ν. Ράπτου, Λάρισα
Βαθμός απολυτηρίου: 19.3 (Άριστα)

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ

- 10/2018– 11/2021 Τίτλος: «Ανάπτυξη και επίδειξη ολοκληρωμένης διεργασίας για τη
παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από κυψέλες καυσίμου με ενδιάμεση
παραγωγή H_2 μέσω αναμόρφωσης του LPG με ατμό».
Χρηματοδότηση από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους
μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος Ανταγωνιστικότητα,
Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ) με κωδικό έργου
Τ1ΕΔΚ-02442. Επιστημονικά υπεύθυνη έργου: Αναπληρώτρια καθ.
Παρασκευή Παναγιωτοπούλου.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ

1. Kokka, A., Ramantani, T., Yentekakis, I. V., & Panagiotopoulou, P. (2022). Catalytic performance and in situ DRIFTS studies of propane and simulated LPG steam reforming reactions on Rh nanoparticles dispersed on composite $M_xO_y-Al_2O_3$ (M: Ti, Y, Zr, La, Ce, Nd, Gd) supports. *Applied Catalysis B: Environmental*, 316, 121668. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121668>
2. Kokka, A., Petala, A., & Panagiotopoulou, P. (2021). Support Effects on the Activity of Ni Catalysts for the Propane Steam Reforming Reaction. *Nanomaterials*, 11(8), 1948. <https://doi.org/10.3390/nano11081948>
3. Kokka, A., Ramantani, T., & Panagiotopoulou, P. (2021). Effect of operating conditions on the performance of Rh/TiO₂ catalyst for the reaction of LPG steam reforming. *Catalysts*, 11(3), 374. <https://doi.org/10.3390/catal11030374>
4. Kokka, A., Katsoni, A., Yentekakis, I. V., & Panagiotopoulou, P. (2020). Hydrogen production via steam reforming of propane over supported metal catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(29), 14849-14866. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.194>
5. Kokka, A., Ramantani, T., Petala, A., & Panagiotopoulou, P. (2020). Effect of the nature of the support, operating and pretreatment conditions on the catalytic performance of supported Ni catalysts for the selective methanation of CO. *Catalysis Today*, 355, 832-843. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.015>

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΚΑΙ ΕΘΝΙΚΑ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

1. Α. Κόκκα, Θ. Ραμαντάνη, Ι. Γεντεκάκης και Π. Παναγιωτοπούλου, «Μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου και του LPG με ατμό σε καταλύτες Rh/ $M_xO_y-Al_2O_3$ (M: Ti, Y, Zr, La, Ce, Nd, Gd)», 16^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, Χανιά, 20- 22 Οκτωβρίου 2022.
2. Α. Κόκκα, Α. Πεταλά και Π. Παναγιωτοπούλου, «Επίδραση της φύσης του φορέα στην ενεργότητα υποστηριγμένων καταλυτών Ni για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό», 13^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, 02- 04 Ιουνίου 2022.
3. Α. Κόκκα και Π. Παναγιωτοπούλου, «Επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στην ενεργότητα και σταθερότητα καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂ σε δομημένη ή μη μορφή για την αντίδραση αναμόρφωσης του LPG με ατμό», 3^ο Συνέδριο Διδακτορικών Φοιτητών της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, Χανιά, 1^η Απριλίου 2022.
4. A. Kokka, T. Ramantani, I.V. Yentekakis and P. Panagiotopoulou, “A comparative study of propane and propane/butane steam reforming activity of Rh catalysts supported on composite $M_xO_y-Al_2O_3$ carriers”, 5th EuChemS Conference on Green and Sustainable Chemistry (5th EuGSC), Online conference, 26th – 29th September 2021.
5. A. Kokka, T. Ramantani, I.V. Yentekakis and P. Panagiotopoulou, “Effect of alkali promotion on the activity of Ru/TiO₂ catalysts for the production of H₂ via propane steam reforming”, 12th International Conference on Hydrogen Production, ICH2P-2021, Online conference, September 19-23, 2021
6. Α. Κόκκα, Θ. Ραμαντάνη και Π. Παναγιωτοπούλου, «Επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στην ενεργότητα και σταθερότητα καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂ σε δομημένη ή μη

μορφή για την αντίδραση αναμόρφωσης του LPG με ατμό», 1^ο Διαδικτυακό Συνέδριο Νέων Επιστημόνων «Ορυκτοί Πόροι-Περιβάλλον-Χημική Μηχανική», Κοζάνη, 26-28 Φεβρουαρίου 2021

7. A. Kokka and P. Panagiotopoulou, “Effect of operating conditions on the catalytic performance of supported Rh catalysts for the reaction of LPG steam reforming”, 11th International Conference on Environmental Catalysis, Manchester, UK, 6th - 9th September 2020.
8. A. Kokka, I. V. Yentekakis and P. Panagiotopoulou, “Effects of physicochemical properties of supported metal catalysts on their activity for the production of H₂ via steam reforming of propane”, 11th International Conference on Environmental Catalysis, Manchester, UK, 6th - 9th September 2020.
9. Α. Κόκκα και Π. Παναγιωτοπούλου, «Επίδραση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών υποστηριγμένων μεταλλικών καταλυτών στην ενεργότητα τους για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό», 2^ο Συνέδριο Διδακτορικών Φοιτητών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, Χανιά, 13 Δεκεμβρίου, 2019.
10. A. Kokka and P. Panagiotopoulou, “Hydrogen production via steam reforming of LPG over supported metal catalysts”, 14th European Congress on Catalysis, EuropaCat 2019, Aachen, Germany, August 18-23 2019.
11. Α. Κόκκα, Θ. Ραμαντάνη, Α. Πεταλά και Π. Παναγιωτοπούλου, «Επίδραση της φύσης του φορέα, των συνθηκών λειτουργίας και προκατεργασίας στην καταλυτική συμπεριφορά υποστηριγμένων καταλυτών νικελίου για την αντίδραση της εκλεκτικής μεθανοποίησης του μονοξειδίου του άνθρακα», 12^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, 29-31 Μαΐου 2019.
12. Α. Κόκκα και Π. Παναγιωτοπούλου, «Παραγωγή υδρογόνου μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό σε υποστηριγμένους καταλύτες μετάλλων», 12^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, 29-31 Μαΐου 2019.
13. Α. Κόκκα και Π. Παναγιωτοπούλου, «Παραγωγή υδρογόνου (H₂) μέσω καταλυτικής αναμόρφωσης του υγροποιημένου αερίου του πετρελαίου (LPG) με ατμό», 1^ο Συνέδριο Διδακτορικών Φοιτητών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, Χανιά, 14 Δεκεμβρίου 2018.

ΓΛΩΣΣΕΣ

Ελληνικά

Μητρική

Αγγλικά

Certificate of Competency in English, University of Michigan

ΨΗΦΙΑΚΕΣ ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ

Γνώση λογισμικών, προγραμμάτων και γλωσσών προγραμματισμού:

- Windows (άριστο επίπεδο)
- Microsoft Office, OriginPro (άριστο επίπεδο)
- HSC Chemistry, Minitab, AutoCAD, arcGIS (βασικό επίπεδο)
- MATLAB, FORTRAN, C (βασικό επίπεδο)

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	vi
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	viii
ABSTRACT	xii
ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ.....	xvi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	xxvi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	xxxviii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	xl
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Το Υδρογόνο	1
1.1 Ενεργειακές απαιτήσεις, περιβάλλον και ο ρόλος του υδρογόνου.....	1
1.2 Παραγωγή και χρώματα υδρογόνου	4
1.3 Κόστος παραγωγής υδρογόνου.....	12
1.4 Αποθήκευση και διανομή υδρογόνου	13
1.5 Αξιοποίηση υδρογόνου.....	15
1.6 Κυψέλες καυσίμου.....	17
1.7 Βιβλιογραφία	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Η αντίδραση αναμόρφωσης του υγροποιημένου αερίου του πετρελαίου με ατμό	27
2.1 Το υγροποιημένο αέριο του πετρελαίου (Liquefied Petroleum Gas, LPG).....	27
2.2 Αντιδράσεις κατά την αναμόρφωση του LPG με ατμό	34
2.3 Θερμοδυναμική ανάλυση της αντίδρασης αναμόρφωσης του LPG με ατμό	35
2.3.1 Υπολογισμός του θερμοτονισμού, της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibb's και της σταθεράς ισορροπίας	35
2.3.2 Υπολογισμός της μέγιστης θερμοδυναμικά μετατροπής και της σύστασης του μείγματος ισορροπίας.....	43
2.4 Βιβλιογραφική ανασκόπηση της αντίδρασης αναμόρφωσης του LPG με ατμό	48
2.4.1 Ομογενής αντίδραση	48
2.4.2 Καταλύτες	49
2.4.3 Επίδραση λειτουργικών παραμέτρων	71
2.4.4 Μηχανισμός αντίδρασης	77
2.5 Στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής	78
2.6 Βιβλιογραφία	79

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Πειραματικό μέρος	87
3.1 Παρασκευή φορέων και καταλυτών	87
3.1.1 Παρασκευή φορέων σε μορφή σκόνης ή πελλετών	87
3.1.2 Παρασκευή καταλυτών σε μορφή σκόνης ή πελλετών	89
3.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού καταλυτών	91
3.2.1 Μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας	91
3.2.2 Περίθλαση ακτίνων Χ	94
3.2.3 Προσδιορισμός της εκτιθέμενης μεταλλικής επιφάνειας	96
3.2.4 Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή	99
3.2.5 Θερμοπρογραμματιζόμενη οξείδωση	100
3.2.6 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης	101
3.3 Πειράματα καταλυτικής συμπεριφοράς	101
3.3.1 Πειραματική συσκευή	101
3.3.2 Πειραματική διαδικασία	103
3.3.3 Μεθοδολογία ανάλυσης	104
3.4 Πειράματα με χρήση υπέρυθρης φασματοσκοπίας (DRIFTS)	106
3.4.1 Θεωρητικό υπόβαθρο	106
3.4.2 Πειραματική συσκευή	110
3.4.3 Πειραματική διαδικασία	113
3.5 Βιβλιογραφία	114
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Επίδραση της φύσης και των μορφολογικών χαρακτηριστικών του μετάλλου στην καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό	117
4.1 Εισαγωγή	117
4.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός καταλυτών	117
4.3 Ομογενείς αντιδράσεις	118
4.4 Επίδραση της φύσης του μετάλλου	120
4.5 Επίδραση της φόρτισης και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του μετάλλου	125
4.6 Συμπεράσματα	135
4.7 Βιβλιογραφία	135

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 Επίδραση της φύσης του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά υποστηριγμένων καταλυτών Rh και Ni για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό	139
5.1 Εισαγωγή	139
5.2 Επίδραση της φύσης του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά υποστηριγμένων καταλυτών Rh	139
5.2.1 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός καταλυτών	139
5.2.2 Αποτελέσματα πειραμάτων καταλυτικής συμπεριφοράς	140
5.2.3 Μελέτη της σταθερότητας του καταλύτη Rh/TiO ₂	145
5.2.4 Αποτελέσματα πειραμάτων υπέρυθρης φασματοσκοπίας	146
5.3 Επίδραση της φύσης του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά υποστηριγμένων καταλυτών Ni	149
5.3.1 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός καταλυτών	149
5.3.2 Αποτελέσματα πειραμάτων καταλυτικής συμπεριφοράς	153
5.3.3 Μελέτη της σταθερότητας του καταλύτη Ni/ZrO ₂	158
5.3.4 Αποτελέσματα πειραμάτων υπέρυθρης φασματοσκοπίας	159
5.4 Συμπεράσματα	163
5.5 Βιβλιογραφία	163
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 Επίδραση της χρήσης μικτών οξειδίων M _x O _y -Al ₂ O ₃ (M: Ti, Y, Zr, La, Ce, Nd, Gd) ως φορείς στη συμπεριφορά καταλυτών Rh για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό	169
6.1 Εισαγωγή	169
6.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός καταλυτών	169
6.3 Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με H ₂ (H ₂ -TPR)	172
6.4 Μελέτη της αλληλεπίδρασης των καταλυτών Rh/x%M _x O _y -Al ₂ O ₃ με CO με την τεχνική <i>in-situ</i> DRIFTS	177
6.5 Καταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών 0.5%Rh/10%M _x O _y -Al ₂ O ₃	180
6.6 Επίδραση της περιεκτικότητας του M _x O _y στην καταλυτική συμπεριφορά	188
6.7 Μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό με την τεχνική <i>in-situ</i> DRIFTS	195
6.8 Συμπεράσματα	207
6.9 Βιβλιογραφία	208
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 Επίδραση της προώθησης του φορέα TiO ₂ με αλκάλια στη συμπεριφορά καταλυτών Ru για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό	213

7.1 Εισαγωγή	213
7.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός καταλυτών	213
7.3 Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με H ₂ (H ₂ -TPR).....	216
7.4 Μελέτη της αλληλεπίδρασης των καταλυτών Ru/x%Li-TiO ₂ με CO με την τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (<i>in-situ</i> DRIFTS)	218
7.5 Καταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών 0.5%Ru/0.2%X-TiO ₂	221
7.6 Επίδραση της περιεκτικότητας του αλκαλίου στην καταλυτική συμπεριφορά	228
7.7 Μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό με την τεχνική <i>in-situ</i> DRIFTS	233
7.8 Συμπεράσματα	241
7.9 Βιβλιογραφία	242
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 Επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στην καταλυτική συμπεριφορά και σταθερότητα του καταλύτη Rh/TiO ₂ για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου και μείγματος προπανίου/βουτανίου με ατμό.....	249
8.1 Εισαγωγή	249
8.2 Επίδραση του λόγου H ₂ O/C στην καταλυτική συμπεριφορά.....	249
8.3 Επίδραση της ταχύτητας χώρου στην καταλυτική συμπεριφορά	257
8.4 Δυναμική απόκριση του καταλύτη 0.5%Rh/TiO ₂ σε απότομες αλλαγές των λειτουργικών συνθηκών	264
8.4.1 Δυναμική απόκριση σε απότομες αλλαγές του λόγου H ₂ O/C	264
8.4.2 Δυναμική απόκριση σε απότομες αλλαγές της θερμοκρασίας αντίδρασης	265
8.5 Συμπεράσματα	271
8.6 Βιβλιογραφία	271
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 Μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς και σταθερότητας επιλεγμένων καταλυτών για την αντίδραση αναμόρφωσης του LPG με ατμό υπό πραγματικές συνθήκες αντίδρασης.....	275
9.1 Εισαγωγή	275
9.2 Καταλυτική συμπεριφορά υλικών σε μορφή πελλετών.....	275
9.3 Επίδραση της παρουσίας βουτανίου στη τροφοδοσία στην καταλυτική συμπεριφορά και τη σταθερότητα.....	282
9.4 Συμπεράσματα	286
9.5 Βιβλιογραφία	287
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	289
10.1 Συμπεράσματα	289

10.1.1 Επίδραση της φύσης και των μορφολογικών χαρακτηριστικών του μετάλλου στην καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό	289
10.1.2 Επίδραση της φύσης του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά υποστηριγμένων καταλυτών Rh και Ni για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό	290
10.1.3 Επίδραση της χρήσης μικτών οξειδίων $M_xO_y-Al_2O_3$ (M: Ti, Y, Zr, La, Ce, Nd, Gd) ως φορείς στη συμπεριφορά καταλυτών Rh για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό	291
10.1.4 Επίδραση της προώθησης του φορέα TiO_2 με αλκάλια στη συμπεριφορά καταλυτών Ru για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό	292
10.1.5 Επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στην καταλυτική συμπεριφορά και σταθερότητα του καταλύτη Rh/ TiO_2 για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου και μείγματος προπανίου/βουτανίου με ατμό	293
10.1.6 Μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς και σταθερότητας επιλεγμένων καταλυτών για την αντίδραση αναμόρφωσης του LPG με ατμό υπό πραγματικές συνθήκες αντίδρασης	294
10.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	295

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας με βάση της πηγές ενέργειας για τα έτη 2010-2020 και πρόβλεψη μέχρι το 2050 [2].	1
Σχήμα 1.2: Πρωτογενείς πηγές ενέργειας, πηγές και μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου [5].	4
Σχήμα 1.3: Παγκόσμια παραγωγή και πηγές υδρογόνου για τα έτη 2020 και 2021 [22].	5
Σχήμα 1.4: Τα κύρια χρώματα του υδρογόνου [11].	6
Σχήμα 1.5: Το ουράνιο τόξο του υδρογόνου [27].	7
Σχήμα 1.6: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας παραγωγής του γκρι υδρογόνου μέσω της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου με ατμό [24].	8
Σχήμα 1.7: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας παραγωγής του γκρι υδρογόνου μέσω της αεριοποίησης του άνθρακα [24].	9
Σχήμα 1.8: Σχηματική απεικόνιση της πρόσθετης διαδικασίας για την παραγωγή του μπλε υδρογόνου [24].	10
Σχήμα 1.9: Αρχές λειτουργίας αλκαλικής ηλεκτρόλυσης, ηλεκτρόλυσης με μεμβράνη πολυμερούς ηλεκτρολύτη και ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου [31].	11
Σχήμα 1.10: Μεσοσταθμικό κόστος της παραγωγής του υδρογόνου ανά τεχνολογία το 2021 και με βάση το σενάριο Net Zero Emissions το 2030 και το 2050 [22].	12
Σχήμα 1.11: Μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου [16].	13
Σχήμα 1.12: Τυπική λειτουργία κυψέλης καυσίμου [43].	18
Σχήμα 1.13: Διεργασία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με χρήση κυψελών καυσίμου τύπου PEM με ενδιάμεση παραγωγή H_2 μέσω αναμόρφωσης υδρογονανθράκων με ατμό.	21
Σχήμα 2.1: Χημικός τύπος και δομή του προπανίου και του βουτανίου [16].	27
Σχήμα 2.2: Παραγωγή LPG μέσω της διεργασίας της διύλισης του αργού πετρελαίου[23].	31
Σχήμα 2.3: Διαδρομή του LPG από την παραγωγή στην κατανάλωση [22].	33
Σχήμα 2.4: Μεταβολή (A) της ενθαλπίας και (B) της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό συναρτήσει της θερμοκρασίας.	39
Σχήμα 2.5: Μεταβολής της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό συναρτήσει της θερμοκρασίας.	40
Σχήμα 2.6: Μεταβολή (A) της ενθαλπίας και (B) της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της αντίδρασης αναμόρφωσης του βουτανίου με ατμό συναρτήσει της θερμοκρασίας.	42

Σχήμα 2.7: Μεταβολής της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης αναμόρφωσης του βουτανίου με ατμό συναρτήσει της θερμοκρασίας.	43
Σχήμα 2.8: Μεταβολή της συγκέντρωσης των προϊόντων όπως προβλέπεται από τη θερμοδυναμική συναρτήσει της θερμοκρασίας για την (Α) αναμόρφωση του C ₃ H ₈ με ατμό (Σύσταση τροφοδοσίας: 4.5% C ₃ H ₈ +0.15% Ar + 44% H ₂ O (σε He)) και (Β) αναμόρφωση των C ₃ H ₈ /C ₄ H ₁₀ με ατμό (Σύσταση τροφοδοσίας: 4.27% C ₃ H ₈ +0.23% C ₄ H ₁₀ +0.15% Ar +44% H ₂ O (σε He)).	44
Σχήμα 2.9: Εκλεκτικότητα ως προς (Α) H ₂ , (Β) CO ₂ , (C) CO και (D) CH ₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για διαφορετικούς λόγους H ₂ O/C σε ατμοσφαιρική πίεση. Οι συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν στην αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στην αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου και βουτανίου με ατμό.	46
Σχήμα 2.10: Μετατροπή προπανίου για καταλύτες x%NiO-MgO-SiO ₂ υπό συνθήκες αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό [33].	51
Σχήμα 2.11: Πειράματα (Α) σταθερότητας για τους καταλύτες NiO-xMgO-SiO ₂ στους 650 °C και (Β) TPO έπειτα από την έκθεση των καταλυτών στις συνθήκες PSR [73].	53
Σχήμα 2.12: (Α) Ενεργότητα των καταλυτών με διαφορετικούς μοριακούς λόγους Mg/Al για την αντίδραση LPGSR στους 400 °C (●) 10%Ni/Al ₂ O ₃ ; (■) 10%Ni/Mg _{0.5} Al; (▲) 10%Ni/Mg _{1.0} Al; (◆) 10%Ni/Mg _{1.25} Al; (◇) 10%Ni/Mg _{1.5} Al; () 10%Ni/Mg _{2.0} Al; (○) 10%Ni/MgO και (Β) εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει του μοριακού λόγου Mg/Al των καταλυτών (συμπαγής γραμμή) και εκτιμώμενες τιμές ισορροπίας των εκλεκτικοτήτων προϊόντων (γραμμή με κουκκίδες) για την αντίδραση LPGSR στους 400 °C. (□) CH ₄ ; (○) CO; () CO ₂ ; (▲) H ₂ [75].	54
Σχήμα 2.13: Πειράματα σταθερότητας για τους καταλύτες Ni/Al ₂ O ₃ , Ni/LaAlO ₃ και Ni/CeO ₂ για την αντίδραση PSR στους 700 °C [61].	55
Σχήμα 2.14: Εικόνες TEM των καταλυτών πριν και μετά από τα πειράματα σταθερότητας (a) Ni/LaAlO ₃ (πριν), (b) Ni/LaAlO ₃ (μετά), (c) Ni/Al ₂ O ₃ (πριν), (d) Ni/Al ₂ O ₃ (μετά), (e) Ni/CeO ₂ (πριν) και (e) Ni/CeO ₂ (μετά).	56
Σχήμα 2.15: Επίδραση της προσθήκης CeO ₂ στη μετατροπή του LPG και τις εκλεκτικότητες των προϊόντων (συμπαγής γραμμή) για τους καταλύτες Ni/ x%CeO ₂ -Al ₂ O ₃ και τιμές ισορροπίας των εκλεκτικοτήτων των προϊόντων (γραμμή με κουκκίδες) για την αντίδραση LPGSR στους 325 °C.	58
Σχήμα 2.16: Κατανομή προϊόντων για τους καταλύτες (a) 0.3%Ru-spc-Ni/MgAl και (b) 0.3%Rh-spc-Ni/MgAl συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης υπό συνθήκες LPGSR στους 700 °C [43].	60
Σχήμα 2.17: Μετατροπή προπανίου συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τους καταλύτες 15%Ni/Al ₂ O ₃ ενισχυμένους ή μη με Mo υπό συνθήκες PSR στους 450 °C [81].	61
Σχήμα 2.18: Εικόνες TEM των καταλυτών (Α) Ni/SiO ₂ (μέθοδος υγρού εμποτισμού) και (Β) Ni/SiO ₂ (μέθοδος μικρογαλακτώματος νερού-σε-έλαιο) [40].	63

Σχήμα 2.19: Μετατροπή αντιδρώντων και εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για τον καταλύτη Pd-Cu/Al ₂ O ₃ υπό συνθήκες PSR [90].	66
Σχήμα 2.20: Κατανομή προϊόντων για τους καταλύτες 30%Co _x Ce _y /70%γ-Al ₂ O ₃ υπό συνθήκες PSR στους 700 °C [91].	66
Σχήμα 2.21: Μετατροπή του προπανίου για τους καταλύτες 1%M/Ce _{0.15} Zr _{0.85} O ₂ (M: Rh, Ru, Pt, Pd) υπό συνθήκες PSR [31].	67
Σχήμα 2.22: (A) Μετατροπή προπανίου, (B) ρυθμός παραγωγής H ₂ και (C) κατανομή προϊόντων στους 450°C για τους καταλύτες 1 wt% Rh/Ce _{1-x} Zr _x O ₂ υπό συνθήκες PSR [31].	69
Σχήμα 2.23: Μετατροπή προπανίου και συγκέντρωση H ₂ για τους καταλύτες Ir/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ , Ir/CeO ₂ και Ir/ZrO ₂ υπό συνθήκες PSR στους 600°C [13].	70
Σχήμα 2.24: (A) Μετατροπή προπανίου συναρτήσει του χρόνου για τους καταλύτες 2Rh/CeAl και (B) ρυθμός αντίδρασης και TOF για τις διαφορετικές περιεκτικότητες CeO ₂ υπό συνθήκες PSR στους 500°C [103].	70
Σχήμα 2.25: Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στις μετατροπές του προπανίου (○) και του βουτανίου (●) και στην εκλεκτικότητα ως προς H ₂ (◇), CO (◆), CO ₂ (□), CH ₄ (■), C ₂ H ₆ () και C ₂ H ₄ (▲) παρουσία του CeO ₂ υπό συνθήκες LPGSR [9].	72
Σχήμα 2.26: Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στη μετατροπή προπανίου συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης παρουσία του Ni-Ru/GDC υπό συνθήκες PSR [105].	72
Σχήμα 2.27: Επίδραση του λόγου H ₂ O/C στη μετατροπή του προπανίου και την εκλεκτικότητα ως προς H ₂ για καταλύτη 15%NiO-MgO-SiO ₂ για την αντίδραση PSR στους 650 °C [33].	74
Σχήμα 2.28: Πειράματα TPO για τους χρησιμοποιημένους καταλύτες 15%NiO-MgO-SiO ₂ έπειτα από τα πειράματα με τους διαφορετικούς λόγους H ₂ O/C [33].	74
Σχήμα 2.29: Επίδραση του λόγου LPG/H ₂ O στις εκλεκτικότητες των προϊόντων παρουσία του καταλύτη Ni/CGO για την αντίδραση LPGSR στους 900 °C [10].	75
Σχήμα 2.30: Επίδραση του λόγου H ₂ O/C στη μετατροπή του LPG (■) και στις εκλεκτικότητες ως προς τα (□) CH ₄ , (○) CO, () CO ₂ και (▲) H ₂ , παρουσία του 15%Ni/Mg _{1.25} Al (συμπαγής γραμμή) και εκτιμώμενες τιμές ισορροπίας των εκλεκτικότητων των προϊόντων (γραμμή με κουκκίδες) για την αντίδραση LPGSR στους 400 °C [75].	76
Σχήμα 2.31: Επίδραση του GHSV στην καταλυτική συμπεριφορά του 15%NiO-MgO-SiO ₂ για την αντίδραση PSR στους 650°C [33].	76
Σχήμα 2.32: Μηχανισμός αντίδρασης LPGSR παρουσία καταλυτών ενισχυμένων με CeO ₂ [4].	78
Σχήμα 3.1: Σχηματική διάταξη της πειραματικής συσκευής για τη μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας των υλικών.	93

Σχήμα 3.2: Περίθλαση των ακτίνων X από έναν κρύσταλλο [6].	94
Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης του περιθλασίμετρου ακτίνων X [5].	95
Σχήμα 3.4: Σχηματικό διάγραμμα ροής της συσκευής όπου πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα καταλυτικής συμπεριφοράς.	102
Σχήμα 3.5: Υπέρυθρες φασματικές περιοχές εντός του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος [13].	107
Σχήμα 3.6: Είδη μοριακών δονήσεων. Το (+) υποδηλώνει κίνηση από τη σελίδα προς τον αναγνώστη και το (-) από τον αναγνώστη προς τη σελίδα [15].	108
Σχήμα 3.7: (Α) Φασματομέτρο υπέρυθρης ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Fourier και (Β) σύστημα διάχυτης ανάκλασης [16,17].	110
Σχήμα 3.8: (Α) Κάτοψη και (Β) κάτοψη προς τα πάνω του συνόλου των καθρεπτών [18].	111
Σχήμα 3.9: (Α) Environmental Chamber, (Β) παράθυρο ZnSe του Environmental Chamber και (C) θέση δείγματος-κελί και σωλήνας τροφοδοσίας αερίων στο Environmental Chamber.	112
Σχήμα 3.10: Σχηματικό διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης για τη διεξαγωγή των in-situ πειραμάτων DRIFTS.	113
Σχήμα 4.1: Μετατροπή προπανίου και εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας απουσία καταλύτη (συνθήκες ομογενούς αντίδρασης). Σύσταση τροφοδοσίας: 4.5% C ₃ H ₈ , 0.15% Ar, 44% H ₂ O (σε He); Συνολική παροχή: 250 cm ³ min ⁻¹ .	119
Σχήμα 4.2: (Α) Μετατροπή προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης και (Β) Διάγραμμα τύπου Arrhenius των συχνοτήτων αναστροφής (TOFs) της μετατροπής του προπανίου για τους καταλύτες 1%M/Al ₂ O ₃ . Πειραματικές συνθήκες: Μάζα καταλύτη: 150 mg; Διάμετρος σωματιδίων: 0.15<d _p <0.25 mm; Σύσταση τροφοδοσίας: 4.5% C ₃ H ₈ , 0.15% Ar, 44% H ₂ O (σε He); Συνολική παροχή: 250 cm ³ min ⁻¹ .	121
Σχήμα 4.3: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες (1 wt.%) (Α) Rh, (Β) Ru, (C) Ir, (D) Pt, (Ε) Ni και (F) Re υποστηριγμένων σε Al ₂ O ₃ . Πειραματικές συνθήκες: ίδιες με το Σχ. 4.2.	122
Σχήμα 4.4: Επίδραση της φύσης του μετάλλου στην μέγιστη τιμή της εκλεκτικότητας ως προς CH ₄ και την θερμοκρασία εμφάνισης της για τους καταλύτες 1%M/Al ₂ O ₃ . Λήψη δεδομένων από το Σχήμα 4.3.	124
Σχήμα 4.5: Επίδραση της φόρτισης του μετάλλου στην καταλυτική συμπεριφορά για τους καταλύτες (Α) Rh/Al ₂ O ₃ , (Β) Ru/Al ₂ O ₃ και (C) Ru/TiO ₂ . και Διαγράμματα τύπου Arrhenius της συχνότητας αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου για τους καταλύτες (D) Rh/Al ₂ O ₃ , (Ε) Ru/Al ₂ O ₃ και (F) Ru/TiO ₂ διαφορετικής φόρτισης και μέσου μεγέθους κρυσταλλίων μετάλλου.	128

Σχήμα 4.6: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Rh/Al ₂ O ₃ διαφορετικής φόρτισης και μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών Rh. Πειραματικές συνθήκες ίδιες με το Σχήμα 4.2.	129
Σχήμα 4.7: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Ru/Al ₂ O ₃ διαφορετικής φόρτισης και μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών Ru. Πειραματικές συνθήκες ίδιες με το Σχήμα 4.2.	130
Σχήμα 4.8: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Ru/TiO ₂ διαφορετικής φόρτισης και μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών Ru. Πειραματικές συνθήκες ίδιες με το Σχήμα 4.2.	131
Σχήμα 4.9: Επίδραση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του μετάλλου (d _M) καταλυτών Rh/Al ₂ O ₃ , Ru/Al ₂ O ₃ and Ru/TiO ₂ (A) στον ειδικό ρυθμό της αντίδρασης και (B) στην εκλεκτικότητα ως προς CH ₄ στους 450 °C.....	132
Σχήμα 5.1: (A) Μετατροπή προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης και (B) Διάγραμμα Arrhenius των συχνοτήτων αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου για τους καταλύτες Rh (0.5wt.%) υποστηριγμένων σε εμπορικά οξείδια μετάλλων, M _x O _y . Πειραματικές συνθήκες: Μάζα καταλύτη: 150 mg; διάμετρος σωματιδίων: 0.15<d _p <0.25 mm; Σύσταση τροφοδοσίας: 4.5% C ₃ H ₈ , 0.15% Ar, 44% H ₂ O (σε He); Συνολική παροχή: 250 cm ³ min ⁻¹	141
Σχήμα 5.2: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένων σε A) TiO ₂ , (B) YSZ, (C) Al ₂ O ₃ , (D) ZrO ₂ , (E) CeO ₂ και (F) SiO ₂ . Πειραματικές συνθήκες: ίδιες με αυτές του Σχήματος 5.1.....	142
Σχήμα 5.3: Συχνότητα αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου συναρτήσει της εκλεκτικότητας ως προς μεθάνιο στους 500 °C για τους καταλύτες 0.5%Rh/M _x O _y	144
Σχήμα 5.4: Μετατροπή προπανίου και εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου στους 650 °C για τον καταλύτη 0.5%Rh/TiO ₂ . Πειραματικές συνθήκες ίδιες με αυτές του Σχήματος 5.1. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν σε διακοπή του πειράματος κατά τη διάρκεια της νύχτας.....	146
Σχήμα 5.5: Φάσματα DRIFT που ελήφθησαν από καταλύτες Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε (A) Al ₂ O ₃ και (B) TiO ₂ μετά από την αλληλεπίδραση τους με 0.5% C ₃ H ₈ + 5% H ₂ O (in He) στους 100 °C για 15 min και επακόλουθη σταδιακή θέρμανση μέχρι τους 500 °C.	147
Σχήμα 5.6: Φάσματα DRIFT στην περιοχή 3200-2700 cm ⁻¹ για τους καταλύτες (A)0.5%Rh/Al ₂ O ₃ και (B) 0.5%Rh/TiO ₂ μετά από την αλληλεπίδραση τους με 0.5% C ₃ H ₈ + 5% H ₂ O (σε He) στους 100 και 450 °C για 15 min.	148
Σχήμα 5.7: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X των ανηγμένων καταλυτών 5 wt.% Ni υποστηριγμένων στα εμπορικά μεταλλικά οξείδια.	151
Σχήμα 5.8: Εικόνες TEM και εικόνες περίθλασης ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής (SAED) που ελήφθησαν για τους καταλύτες (A) 5%Ni/YSZ, (B) 5%Ni/CeO ₂ και (C) 5%Ni/TiO ₂ . Τα σωματίδια Ni υποδεικνύονται με κόκκινα βέλη.	152

Σχήμα 5.9: Α) Μετατροπή προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης και (Β) Διάγραμμα Arrhenius των συχνοτήτων αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου για τους καταλύτες Ni (5.0 wt.%) υποστηριγμένους σε εμπορικά οξείδια M_xO_y . Πειραματικές συνθήκες: Μάζα καταλύτη: 150 mg; διάμετρος σωματιδίων: $0.15 < d_p < 0.25$ mm; Σύσταση τροφοδοσίας: 4.5% C_3H_8 , 0.15% Ar, 44% H_2O (σε He); Συνολική παροχή: $250\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$.	154
Σχήμα 5.10: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Ni (5.0 wt.%) υποστηριγμένους σε Α) ZrO_2 , (Β) YSZ, (C) Al_2O_3 , (D) CeO_2 και (Ε) TiO_2 . Πειραματικές συνθήκες ίδιες με αυτές του Σχήματος 5.8.	156
Σχήμα 5.11: Συχνότητα αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου συναρτήσει της εκλεκτικότητας ως προς μεθάνιο στους $450\text{ }^\circ\text{C}$ για τους καταλύτες 5%Ni/ M_xO_y .	157
Σχήμα 5.12: Μετατροπή προπανίου και εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου στους $650\text{ }^\circ\text{C}$ για τον καταλύτη 5.0%Ni/ ZrO_2 . Πειραματικές συνθήκες ίδιες με αυτές του Σχήματος 5.8. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν σε διακοπή του πειράματος κατά τη διάρκεια της νύχτας.	159
Σχήμα 5.13: Φάσματα DRIFT για τους καταλύτες Ni (5.0 wt.%) υποστηριγμένους σε (Α) TiO_2 και (Β) ZrO_2 μετά από την αλληλεπίδραση τους με 0.5% C_3H_8 + 5% H_2O (in He) στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ για 15 min και επακόλουθη σταδιακή θέρμανση μέχρι τους $500\text{ }^\circ\text{C}$.	160
Σχήμα 5.14: Φάσματα DRIFT στην περιοχή $3200\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ για τους καταλύτες (Α) 5%Ni/ TiO_2 και (Β) 5%Ni/ ZrO_2 μετά από την αλληλεπίδραση τους με 0.5% C_3H_8 + 5% H_2O (σε He) στους 100 και $450\text{ }^\circ\text{C}$ για 15 min.	161
Σχήμα 6.1: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X των ανηγμένων καταλυτών 0.5%Rh/ Al_2O_3 και 0.5%Rh/10% M_xO_y / Al_2O_3 (M_xO_y : CeO_2 , TiO_2 , Nd_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , ZrO_2 , Gd_2O_3).	171
Σχήμα 6.2: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X των ανηγμένων καταλυτών (Α) 0.5%Rh/x% La_2O_3 - Al_2O_3 και (Β) 0.5%Rh/x% Gd_2O_3 - Al_2O_3 .	172
Σχήμα 6.3: H_2 -TPR προφίλ για τους προ-οξειδωμένους καταλύτες 0.5%Rh/ Al_2O_3 και 0.5%Rh/10% M_xO_y / Al_2O_3 (M_xO_y : CeO_2 , TiO_2 , Nd_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , ZrO_2 , Gd_2O_3).	173
Σχήμα 6.4: H_2 -TPR προφίλ των προ-οξειδωμένων καταλυτών 0.5% Rh υποστηριγμένων σε (Α) x% La_2O_3 - Al_2O_3 και (Β) x% Gd_2O_3 - Al_2O_3 .	175
Σχήμα 6.5: Επίδραση της περιεκτικότητας του La_2O_3 και του Gd_2O_3 στη θερμοκρασία αναγωγής (T_{max}) και στην ποσότητα του καταναλισκόμενου H_2 όπως προέκυψε από την κορυφή χαμηλής θερμοκρασίας (LT) που παρατηρήθηκε στα πειράματα H_2 -TPR για τους καταλύτες Rh/x% Gd_2O_3 - Al_2O_3 και Rh/x% La_2O_3 - Al_2O_3 .	176
Σχήμα 6.6: Φάσματα DRIFT για τους προ-οξειδωμένους καταλύτες Rh/x% La_2O_3 - Al_2O_3 μετά από την έκθεσή τους σε 1%CO (in He) στους $25\text{ }^\circ\text{C}$ για 15 min και σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους $500\text{ }^\circ\text{C}$ υπό της ίδια τροφοδοσία.	178

Σχήμα 6.7: Φάσματα DRIFT για τους προ-οξειδωμένους καταλύτες Rh/x%Gd₂O₃-Al₂O₃ μετά από την έκθεσή τους σε 1%CO (in He) στους 25 °C για 15 min και σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 500 °C υπό της ίδια τροφοδοσία..... 179

Σχήμα 6.8: (A) Μετατροπή προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης και (B) Διάγραμμα Arrhenius των συχνοτήτων αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου για τους καταλύτες Rh (0.5wt.%) υποστηριγμένων σε Al₂O₃ και 10%M_xO_y/Al₂O₃. Πειραματικές συνθήκες: Μάζα καταλύτη: 150 mg; διάμετρος σωματιδίων: 0.15<d_p<0.25 mm; Σύσταση τροφοδοσίας: 4.5% C₃H₈, 0.15% Ar, 44% H₂O (σε He); Συνολική παροχή: 250 cm³ min⁻¹. 181

Σχήμα 6.9: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για καταλύτες Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε A) Al₂O₃, (B) 10%ZrO₂-Al₂O₃, (C)10%CeO₂-Al₂O₃, (D)10%TiO₂-Al₂O₃, (E)10%Y₂O₃-Al₂O₃, (F)10%Nd₂O₃-Al₂O₃, (G)10%La₂O₃-Al₂O₃ και (H)10%Gd₂O₃-Al₂O₃. Πειραματικές συνθήκες ίδιες με αυτές του Σχήματος 6.8. 184

Σχήμα 6.10: Μετατροπή προπανίου συναρτήσει της εκλεκτικότητας ως προς μεθάνιο στους 400 και 500 °C..... 185

Σχήμα 6.11: Ειδικός ρυθμός αντίδρασης (TOF) στους 400 °C συναρτήσει (A) της θερμοκρασίας (T_{max}) και (B) της ποσότητας του καταναλισκόμενου H₂ της χαμηλής θερμοκρασίας (LT) κορυφής που παρατηρήθηκε στα H₂-TPR προφίλ των καταλυτών 0.5%Rh/10%M_xO_y-Al₂O₃..... 187

Σχήμα 6.12: Επίδραση της περιεκτικότητας σε La₂O₃ (A) στην καταλυτική συμπεριφορά και (B) στο TOF για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Πειραματικές συνθήκες ίδιες με αυτές του Σχήματος 6.8..... 189

Σχήμα 6.13: Επίδραση της περιεκτικότητας σε Gd₂O₃ (A) στην καταλυτική συμπεριφορά και (B) στο TOF για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Πειραματικές συνθήκες ίδιες με αυτές του Σχήματος 6.8..... 190

Σχήμα 6.14: Επίδραση της περιεκτικότητας του (A) La₂O₃ και (B) Gd₂O₃ στο TOF και στην εκλεκτικότητα ως προς CH₄ στους 400 °C..... 191

Σχήμα 6.15: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Rh υποστηριγμένους σε x%La₂O₃-Al₂O₃ διαφορετικής περιεκτικότητας σε La₂O₃ (0-20 wt.%). Πειραματικές συνθήκες ίδιες με αυτές του Σχήματος 6.8..... 192

Σχήμα 6.16: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Rh υποστηριγμένους σε x%Gd₂O₃-Al₂O₃ διαφορετικής περιεκτικότητας σε Gd₂O₃ (0-20 wt.%). Πειραματικές συνθήκες ίδιες με αυτές του Σχήματος 6.8..... 193

Σχήμα 6.17: Φάσματα DRIFT για καταλύτες Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε (A) Al₂O₃, (B) 10%ZrO₂-Al₂O₃, (C) 10%CeO₂-Al₂O₃, (D) 10%TiO₂-Al₂O₃, (E) 10%Y₂O₃-Al₂O₃, (F) 10%Nd₂O₃-Al₂O₃, (G) 10%La₂O₃-Al₂O₃ και (H) 10%Gd₂O₃-Al₂O₃ μετά από την αλληλεπίδρασή τους με 0.5% C₃H₈ + 5% H₂O (in He) στους 100 °C για 15 min και επακόλουθη σταδιακή θέρμανση μέχρι τους 500 °C. 196

Σχήμα 6.18: Φάσματα DRIFT στην περιοχή $3200-2800\text{ cm}^{-1}$ για καταλύτες Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε Al_2O_3 και $10\%\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ μετά από την αλληλεπίδραση τους με $0.5\%\text{ C}_3\text{H}_8 + 5\%\text{ H}_2\text{O}$ (σε He) στους (A) $100\text{ }^\circ\text{C}$, (B) $350\text{ }^\circ\text{C}$, (C) $400\text{ }^\circ\text{C}$ και (D) $500\text{ }^\circ\text{C}$ για 15 min.....	197
Σχήμα 6.19: Φάσματα DRIFT για καταλύτες Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε Al_2O_3 , $10\%\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $10\%\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ και $10\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ μετά από την αλληλεπίδρασή τους με $0.5\%\text{ C}_3\text{H}_8 + 5\%\text{ H}_2\text{O}$ (in He) στους $350\text{ }^\circ\text{C}$ για 15 min.....	199
Σχήμα 6.20: (A) Εκλεκτικότητα ως προς μεθάνιο και (B) TOF της μετατροπής του προπανίου συναρτήσει της σχετικής έντασης της κορυφής που σχετίζεται με τα φορμικά είδη ($1550-1590\text{ cm}^{-1}$) για τους καταλύτες Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένων σε Al_2O_3 και $10\%\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$	200
Σχήμα 6.21: Φάσματα DRIFT για καταλύτες Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε (A) Al_2O_3 , (B) $5\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, (C) $10\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ and (D) $20\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ μετά από την αλληλεπίδραση τους με $0.5\%\text{ C}_3\text{H}_8 + 5\%\text{ H}_2\text{O}$ (in He) στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ για 15 min και επακόλουθη σταδιακή θέρμανση μέχρι τους $500\text{ }^\circ\text{C}$	202
Σχήμα 6.22: Φάσματα DRIFT στην περιοχή $3200-2800\text{ cm}^{-1}$ για καταλύτες Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε (A) Al_2O_3 , (B) $5\%\text{ La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, (C) $10\%\text{ La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ και (D) $20\%\text{ La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ μετά από την αλληλεπίδραση τους με $0.5\%\text{ C}_3\text{H}_8 + 5\%\text{ H}_2\text{O}$ (σε He) στους $100\text{ }^\circ\text{C}$, $400\text{ }^\circ\text{C}$, $450\text{ }^\circ\text{C}$ και $500\text{ }^\circ\text{C}$ για 15 min.....	203
Σχήμα 6.23: Φάσματα DRIFT για καταλύτες Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε (A) Al_2O_3 , (B) $5\%\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, (C) $10\%\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ and (D) $20\%\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ μετά από την αλληλεπίδραση τους με $0.5\%\text{ C}_3\text{H}_8 + 5\%\text{ H}_2\text{O}$ (in He) στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ για 15 min και επακόλουθη σταδιακή θέρμανση μέχρι τους $500\text{ }^\circ\text{C}$	204
Σχήμα 6.24: Φάσματα DRIFT στην περιοχή $3200-2800\text{ cm}^{-1}$ για καταλύτες Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε (A) Al_2O_3 , (B) $5\%\text{ Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, (C) $10\%\text{ Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ και (D) $20\%\text{ Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ μετά από την αλληλεπίδραση τους με $0.5\%\text{ C}_3\text{H}_8 + 5\%\text{ H}_2\text{O}$ (σε He) στους $100\text{ }^\circ\text{C}$, $400\text{ }^\circ\text{C}$, $450\text{ }^\circ\text{C}$ και $500\text{ }^\circ\text{C}$ για 15 min.....	205
Σχήμα 6.25: Επίδραση της περιεκτικότητας του La_2O_3 ή του Gd_2O_3 στην (A) εκλεκτικότητα ως προς μεθάνιο και στο (B) TOF της μετατροπής του προπανίου συναρτήσει της σχετικής έντασης της κορυφής που αποδίδεται σε φορμικά είδη ($1550-1590\text{ cm}^{-1}$).....	206
Σχήμα 7.1: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X των προ-ανηγμένων καταλυτών $0.5\%\text{Ru/TiO}_2$ και $0.5\%\text{Ru/X-TiO}_2$ (X: Cs, K, Li, Na).	214
Σχήμα 7.2: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X των προ-ανηγμένων καταλυτών $0.5\%\text{Ru/x}\%\text{Li-TiO}_2$	215
Σχήμα 7.3: Κατανάλωση H_2 κατά τη διάρκεια πειραμάτων $\text{H}_2\text{-TPR}$ σε προ-οξειδωμένους καταλύτες (A) $0.5\%\text{Ru/TiO}_2$ και $0.5\%\text{Ru/0.2}\%\text{X-TiO}_2$ (X: Na, Cs, K, Li) και (B) $0.5\%\text{Ru/x}\%\text{Li-TiO}_2$ ($x = 0.0-0.4\%$).....	216
Σχήμα 7.4: Φάσματα DRIFT που ελήφθησαν από τους προ-οξειδωμένους καταλύτες $\text{Ru/x}\%\text{Li-TiO}_2$ μετά από την έκθεσή τους σε $1\%\text{CO}$ (in He) στους $25\text{ }^\circ\text{C}$ για 15 min και σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους $500\text{ }^\circ\text{C}$ υπό της ίδια τροφοδοσία.....	219

- Σχήμα 7.5:** Φάσματα DRIFT στην περιοχή $2200-1750\text{ cm}^{-1}$ που ελήφθησαν από τους προ-οξειδωμένους καταλύτες Ru (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε TiO_2 και $x\%\text{Li-TiO}_2$ μετά από την αλληλεπίδραση τους με 1% CO (σε He) στους (A) $300\text{ }^\circ\text{C}$ και (B) $350\text{ }^\circ\text{C}$ για 15 min. 221
- Σχήμα 7.6:** (A) Μετατροπή προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης και (B) Διάγραμμα Arrhenius των συχνοτήτων αναστροφής (TOFs) της μετατροπής του προπανίου για τους καταλύτες Ru (0.5 wt.%) υποστηριγμένων σε TiO_2 και $0.2\%\text{X-TiO}_2$. Πειραματικές συνθήκες: Μάζα καταλύτη: 150 mg; διάμετρος σωματιδίων: $0.15 < d_p < 0.25\text{ mm}$; Σύσταση τροφοδοσίας: 4.5% C_3H_8 , 0.15% Ar, 44% H_2O (σε He); Συνολική παροχή: $250\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ 222
- Σχήμα 7.7:** Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για καταλύτες Ru (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε A) TiO_2 , (B) $0.2\%\text{Na-TiO}_2$, (C) $0.2\%\text{Cs-TiO}_2$, (D) $0.2\%\text{K-TiO}_2$ και (E) $0.2\%\text{Li-TiO}_2$. Πειραματικές συνθήκες ίδιες με αυτές του Σχ. 7.5. 225
- Σχήμα 7.8:** Συχνότητα αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου συναρτήσει της εκλεκτικότητας ως προς μεθάνιο στους $450\text{ }^\circ\text{C}$ για καταλύτες $0.5\%\text{Ru}/0.2\%\text{X-TiO}_2$ 226
- Σχήμα 7.9:** Επίδραση της περιεκτικότητας του Li (A) στη μετατροπή του C_3H_8 και (B) στο TOF για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Πειραματικές συνθήκες ίδιες με αυτές του Σχήματος 7.6. 229
- Σχήμα 7.10:** Επίδραση της περιεκτικότητας του Li στη συχνότητα αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου και στην εκλεκτικότητα ως προς μεθάνιο στους $450\text{ }^\circ\text{C}$ για τους καταλύτες $0.5\%\text{Ru}/x\%\text{Li-TiO}_2$ 230
- Σχήμα 7.11:** Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για καταλύτες Ru υποστηριγμένους σε $x\%\text{Li-TiO}_2$ ($x=0-0.4\text{ wt.}\%$). Πειραματικές συνθήκες ίδιες με αυτές του Σχήματος 7.6. 231
- Σχήμα 7.12:** Επίδραση της περιεκτικότητας σε Li στη συχνότητα αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου στους $450\text{ }^\circ\text{C}$ και στη περιεκτικότητα του TiO_2 σε rutile για τους καταλύτες $0.5\%\text{Ru}/x\%\text{Li-TiO}_2$ 232
- Σχήμα 7.13:** Φάσματα DRIFT για τους καταλύτες Ru (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε (A) TiO_2 , (B) $0.2\%\text{Na-TiO}_2$, (C) $0.2\%\text{Cs-TiO}_2$, (D) $0.2\%\text{K-TiO}_2$ και (E) $0.2\%\text{Li-TiO}_2$ μετά από την αλληλεπίδραση τους με $0.5\%\text{C}_3\text{H}_8 + 5\%\text{H}_2\text{O}$ (in He) στους $25\text{ }^\circ\text{C}$ για 15 min και επακόλουθη σταδιακή θέρμανση μέχρι τους $500\text{ }^\circ\text{C}$ 235
- Σχήμα 7.14:** Φάσματα DRIFT στην περιοχή $3100-2800\text{ cm}^{-1}$ για τους καταλύτες Ru (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε TiO_2 και $0.2\%\text{X-TiO}_2$ μετά από την αλληλεπίδραση τους με $0.5\%\text{C}_3\text{H}_8 + 5\%\text{H}_2\text{O}$ (σε He) στους (A) $100\text{ }^\circ\text{C}$, (B) $350\text{ }^\circ\text{C}$, (C) $450\text{ }^\circ\text{C}$ και (D) $500\text{ }^\circ\text{C}$ για 15 min. 236
- Σχήμα 7.15:** Φάσματα DRIFT για τους καταλύτες Ru (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε (A) TiO_2 , (B) $0.1\%\text{Li-TiO}_2$, (C) $0.2\%\text{Li-TiO}_2$ και (D) $0.4\%\text{Li-TiO}_2$ μετά από αλληλεπίδραση τους με $0.5\%\text{C}_3\text{H}_8 + 5\%\text{H}_2\text{O}$ (in He) στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ για 15 min και επακόλουθη σταδιακή θέρμανση μέχρι τους $500\text{ }^\circ\text{C}$ 239

Σχήμα 7.16: Φάσματα DRIFT στην περιοχή $3100\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ για τους καταλύτες Ru (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε (A) TiO_2 , (B) $0.1\%\text{Li-TiO}_2$, (C) $0.2\%\text{Li-TiO}_2$ και (D) $0.4\%\text{Li-TiO}_2$ μετά από την αλληλεπίδραση τους με $0.5\%\text{C}_3\text{H}_8 + 5\%\text{H}_2\text{O}$ (σε He) στους 25°C , 350°C , 400°C και 450°C για 15 min..... 240

Σχήμα 8.1: Επίδραση του λόγου $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ στη μετατροπή του C_3H_8 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη $0.5\%\text{Rh}/\text{TiO}_2$. Πειραματικές συνθήκες: GHSV: 55900 h^{-1} ; μέγεθος σωματιδίων: $0.15 < d_p < 0.25\text{ mm}$; Σύσταση τροφοδοσίας: $2.1\text{--}6.1\%\text{C}_3\text{H}_8$, $0.15\text{--}0.20\%\text{Ar}$, $37\text{--}44\%\text{H}_2\text{O}$ (σε He)..... 250

Σχήμα 8.2: Επίδραση του λόγου $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ στις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για καταλύτη $0.5\%\text{Rh}/\text{TiO}_2$. Πειραματικές συνθήκες: Όμοιες με αυτές του Σχήματος 8.2..... 251

Σχήμα 8.3: Επίδραση του λόγου $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ στη μετατροπή (A) του C_3H_8 και (B) του C_4H_{10} συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη $0.5\%\text{Rh}/\text{TiO}_2$. Πειραματικές συνθήκες: GHSV: 55900 h^{-1} ; μέγεθος σωματιδίων: $0.15 < d_p < 0.25\text{ mm}$; Σύσταση τροφοδοσίας: $2.0\text{--}5.7\%\text{C}_3\text{H}_8$, $0.1\text{--}0.3\%\text{C}_4\text{H}_{10}$, $0.15\text{--}0.20\%\text{Ar}$, $36.8\text{--}44.1\%\text{H}_2\text{O}$ (σε He)..... 253

Σχήμα 8.4: Επίδραση του λόγου $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ στις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για καταλύτη $0.5\%\text{Rh}/\text{TiO}_2$. Πειραματικές συνθήκες: Όμοιες με αυτές του Σχήματος 8.3..... 254

Σχήμα 8.5: Επίδραση του λόγου $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ (A, B) στην μετατροπή του C_3H_8 και τις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης υπό συνθήκες αναμόρφωσης του C_3H_8 με ατμό και (C, D) στη μετατροπή του προπανίου, στη μετατροπή του βουτανίου και τις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης υπό συνθήκες αναμόρφωσης μείγματος $\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10}$ με ατμό για τον καταλύτη $0.5\%\text{Rh}/\text{TiO}_2$ στους 500 και 600°C . . 255

Σχήμα 8.6: Επίδραση της ταχύτητας χώρου (GHSV) στη μετατροπή του C_3H_8 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη $0.5\%\text{Rh}/\text{TiO}_2$. Πειραματικές συνθήκες: $\text{H}_2\text{O}/\text{C}:3.25$; μέγεθος σωματιδίων: $0.15 < d_p < 0.25\text{ mm}$; Σύσταση τροφοδοσίας: $4.5\%\text{C}_3\text{H}_8$, $0.15\%\text{Ar}$, $44\%\text{H}_2\text{O}$ (σε He)..... 257

Σχήμα 8.7: Επίδραση της ταχύτητας χώρου (GHSV) στις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη $0.5\%\text{Rh}/\text{TiO}_2$. Πειραματικές συνθήκες: Όμοιες με αυτές του Σχήματος 8.6..... 259

Σχήμα 8.8: Επίδραση της ταχύτητας χώρου (GHSV) στις μετατροπές των (A) C_3H_8 και (B) C_4H_{10} συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη $0.5\%\text{Rh}/\text{TiO}_2$. Πειραματικές συνθήκες: $\text{H}_2\text{O}/\text{C}:3.25$; μέγεθος σωματιδίων: $0.15 < d_p < 0.25\text{ mm}$; Σύσταση τροφοδοσίας: $4.27\%\text{C}_3\text{H}_8$, $0.23\%\text{C}_4\text{H}_{10}$, $0.15\%\text{Ar}$, $44\%\text{H}_2\text{O}$ (σε He)..... 260

Σχήμα 8.9: Επίδραση της ταχύτητας χώρου (GHSV) στις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη $0.5\%\text{Rh}/\text{TiO}_2$. Πειραματικές συνθήκες: Όμοιες με αυτές του Σχήματος 8.8..... 261

Σχήμα 8.10: Επίδραση της ταχύτητας χώρου (GHSV) (A, B) στην μετατροπή του C_3H_8 και τις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης υπό συνθήκες αναμόρφωσης του C_3H_8 με ατμό και (C, D) στη μετατροπή του προπανίου, στη μετατροπή του βουτανίου και τις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης υπό συνθήκες αναμόρφωσης με ατμό μείγματος $\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10}$ για τον καταλύτη $0.5\%\text{Rh}/\text{TiO}_2$ στους 500 και 600°C . . 262

Σχήμα 8.11: Δυναμική απόκριση του καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂ σε αλλαγές του λόγου H₂O/C που ελήφθησαν (Α) στους 550 °C υπό συνθήκες αναμόρφωσης του C₃H₈ με ατμό και (Β) στους 600 °C υπό συνθήκες αναμόρφωσης μίγματος C₃H₈/C₄H₁₀ με ατμό. GHSV= 55900 h⁻¹..... 264

Σχήμα 8.12: Μακροχρόνιο πείραμα σταθερότητας του καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂ υπό συνθήκες αναμόρφωσης του C₃H₈ με ατμό: Μεταβολή της μετατροπής του C₃H₈ και των εκλεκτικοτήτων ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης με το χρόνο. Πειραματικές συνθήκες: H₂O/C=3.25; GHSV= 55900 h⁻¹; T= 500, 600 και 650 °C. 266

Σχήμα 8.13: Περιθλασιογράμματα XRD (a) φρέσκου προ-ανηγμένου καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂, (b) φρέσκου πυρωμένου στον αέρα στους 600 °C καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂ ακολουθούμενο από αναγωγή στους 300°C και (c) χρησιμοποιημένου καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂. Οι κορυφές περίθλασης που συμβολίζονται με “A”, “R” και “*” οφείλονται TiO₂ στη μορφή anatase, TiO₂ στη μορφή rutile και γραφίτικο άνθρακα, αντίστοιχα. 268

Σχήμα 8.14: Απόκριση του CO₂ που παράγεται κατά τη διάρκεια θερμοπρογραμματιζόμενης οξείδωσης με 3%O₂ (in He) που πραγματοποιήθηκε μετά το πείραμα σταθερότητας του Σχ.8.12 στον καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂. 270

Σχήμα 9.1: Επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή (Α) του C₃H₈ και (Β) του C₄H₁₀ για την αντίδραση αναμόρφωσης μίγματος LPG με ατμό σε καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂. Πειραματικές συνθήκες: H₂O/C:3.25; Σύσταση τροφοδοσίας: 4.27% C₃H₈, 0.23% C₄H₁₀, 0.15% Ar, 44% H₂O (σε He). 276

Σχήμα 9.2: Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για ταχύτητα χώρου (Α) 5000 h⁻¹, (Β) 9000 h⁻¹ και (C) 10000 h⁻¹ για την αντίδραση αναμόρφωσης μίγματος LPG με ατμό σε καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂. Πειραματικές συνθήκες: Όμοιες με αυτές του Σχήματος 9.1..... 277

Σχήμα 9.3: Μακροχρόνιο πείραμα σταθερότητας του καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂ υπό συνθήκες αναμόρφωσης μίγματος LPG με ατμό: Μεταβολή της μετατροπής του C₃H₈, της μετατροπής του C₄H₁₀ και των εκλεκτικοτήτων ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης με το χρόνο. Πειραματικές συνθήκες: H₂O/C= 3.25; GHSV= 9000 h⁻¹; T= 550 και 500 °C. Οι μαύρες διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν σε διακοπή του πειράματος κατά τη διάρκεια της νύχτας και η κόκκινη διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στη χρονική στιγμή μεταβολής της θερμοκρασίας της αντίδρασης. 278

Σχήμα 9.4: Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή (Α) του C₃H₈ και (Β) του C₄H₁₀ για την αντίδραση αναμόρφωσης μίγματος LPG με ατμό σε υποστηριγμένους καταλύτες Rh (0.5 wt.%). Πειραματικές συνθήκες: Όμοιες με αυτές του Σχήματος 9.1. 280

Σχήμα 9.5: Επίδραση της θερμοκρασίας στις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης αναμόρφωσης μίγματος LPG με ατμό σε καταλύτες (Α) 0.5%Rh/10%La₂O₃-Al₂O₃, (Β) 0.5%Rh/10%Gd₂O₃-Al₂O₃, (C) 0.5%Rh/Al₂O₃ και (D) 0.5%Rh/TiO₂.. Πειραματικές συνθήκες: Όμοιες με αυτές του Σχήματος 9.1..... 281

Σχήμα 9.6: Επίδραση της θερμοκρασίας στις μετατροπές των αντιδρώντων για την αντίδραση αναμόρφωσης (Α) του C₃H₈ με ατμό και (Β) μίγματος C₃H₈/C₄H₁₀ με ατμό σε καταλύτη 0.5%Rh/10%La₂O₃-Al₂O₃. Πειραματικές συνθήκες: GHSV=9000 h⁻¹,

H₂O/C:3.25; Σύσταση τροφοδοσίας: (Α) 4.5% C₃H₈, 0.15% Ar, 44% H₂O (σε He) και (Β) 4.27% C₃H₈, 0.23% C₄H₁₀, 0.15% Ar, 44% H₂O (σε He)..... 283

Σχήμα 9.7: Επίδραση της θερμοκρασίας στις εκλεκτικότητες ως προς τα παραγόμενα προϊόντα για την αντίδραση αναμόρφωσης (Α) του C₃H₈ με ατμό και (Β) μείγματος C₃H₈/C₄H₁₀ με ατμό σε καταλύτη 0.5%Rh/10%La₂O₃-Al₂O₃. Πειραματικές συνθήκες: Όμοιες με αυτές του Σχήματος 9.6..... 283

Σχήμα 9.8: Επίδραση του χρόνου αντίδρασης στις μετατροπές των αντιδρώντων και τις εκλεκτικότητες ως προς τα παραγόμενα προϊόντα για την αντίδραση αναμόρφωσης (Α) του C₃H₈ με ατμό και (Β) μείγματος C₃H₈/C₄H₁₀ με ατμό σε καταλύτη 0.5%Rh/10%La₂O₃-Al₂O₃. Πειραματικές συνθήκες: Όμοιες με αυτές του Σχήματος 9.6. 285

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Χαρακτηριστικά βασικών τύπων κυψελίδων καυσίμου [42,45].	20
Πίνακας 2.1: Βασικά χαρακτηριστικά του προπανίου και του βουτανίου [17].	27
Πίνακας 2.2: Κατώτερη θερμογόνος δύναμη και ωφέλιμο αποτέλεσμα/ενέργεια έπειτα από την καύση διάφορων καυσίμων [17].	30
Πίνακας 2.3: Σταθερές ιδανικών αερίων για την ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση [54].	37
Πίνακας 2.4: Ενθαλπία σχηματισμού, ΔH_f° , και ελεύθερη ενέργεια Gibb's σχηματισμού, ΔG_f° , των ενώσεων σε θερμοκρασία 298K και πίεση 1 atm [54].	38
Πίνακας 2.5: Ενθαλπία σχηματισμού, ΔH_f° , και ελεύθερη ενέργεια Gibb's σχηματισμού, ΔG_f° , των ενώσεων σε θερμοκρασία 298K και πίεση 1 atm και σταθερές ιδανικών αερίων για την ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση [54].	41
Πίνακας 3.1: Χημικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των σύνθετων οξειδίων $M_xO_y-Al_2O_3$.	88
Πίνακας 3.2: Χημικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των φορέων TiO_2 ενισχυμένων με αλκάλια.	88
Πίνακας 3.3: Χημικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των φορέων σε μορφή πελλετών.	89
Πίνακας 3.4: Χημικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των υποστηριγμένων καταλυτών.	90
Πίνακας 4.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υποστηριγμένων μεταλλικών καταλυτών και η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησής τους για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.	117
Πίνακας 5.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών 0.5%Rh/ M_xO_y και η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης τους για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.	139
Πίνακας 5.2: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών 5%Ni/ M_xO_y και οι φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης E_a τους για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.	150
Πίνακας 5.3: Ανάλυση επιλεγμένης περιοχής διάθλασης ηλεκτρονίων (SAED) εικόνων TEM που ελήφθησαν για τους καταλύτες 5%Ni/YSZ, 5%Ni/CeO ₂ και 5%Ni/TiO ₂ .	153
Πίνακας 6.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών 0.5%Rh/x% $M_xO_y-Al_2O_3$.	170
Πίνακας 6.2: Θερμοκρασία εμφάνισης της κορυφής LT και κατανάλωση υδρογόνου σχετιζόμενη με την αναγωγή των ειδών RhO_x και του φορέα x% $M_xO_y-Al_2O_3$ όπως υπολογίσθηκαν από τα πειράματα H ₂ -TPR του Σχήματος 6.3.	174

Πίνακας 6.3: Συχνότητα αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου στους 400 °C και φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό με χρήση καταλυτών Rh (0.5wt.%) υποστηριγμένων σε Al₂O₃ και 10% M_xO_y/Al₂O₃. Τα δεδομένα προέρχονται από τα Σχήματα 6.8B, 6.12B και 6.13B. ... 182

Πίνακας 7.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών 0.5%Ru/x%X-TiO₂. 213

Πίνακας 7.2: Θερμοκρασία εμφάνισης κορυφών κατανάλωσης H₂ που σχετίζονται με την αναγωγή των ειδών RuO_x και του φορέα και συνολική κατανάλωση H₂. Τα δεδομένα προέρχονται από τα πειράματα H₂-TPR του Σχ. 7.3. 217

Πίνακας 7.3: Συχνότητα αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου στους 450 °C και φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό για καταλύτες Ru (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε TiO₂ και X-TiO₂. Τα δεδομένα προέρχονται από τα Σχήματα 7.6B και 7.8B. 223

Πίνακας 8.1: Χαρακτηριστικά του φρέσκου και χρησιμοποιημένου καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂. 267

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

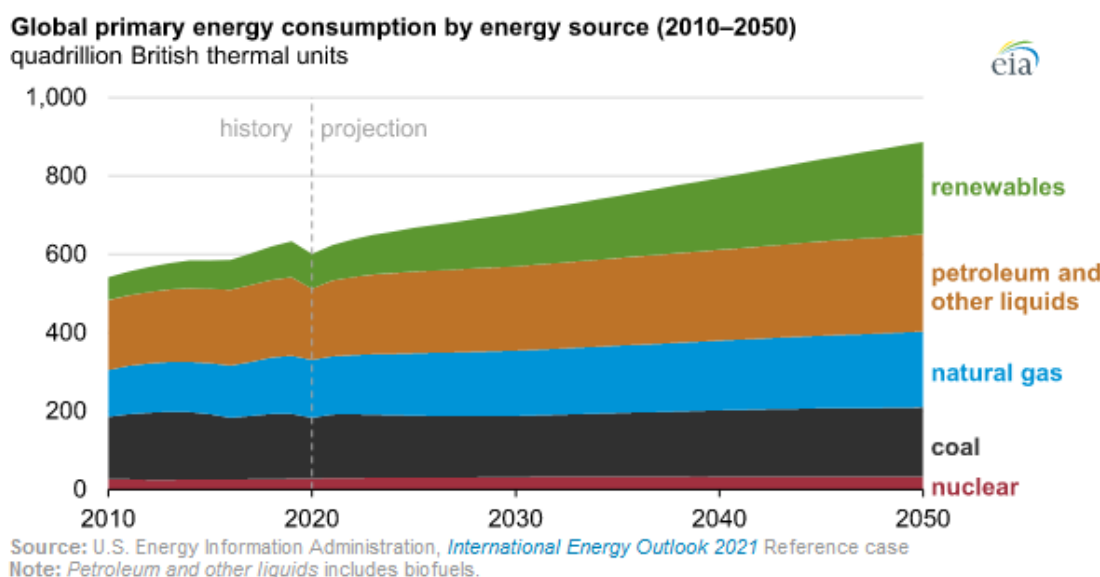
Εικόνα 2.1: Διάφοροι τρόποι αποθήκευσης και μεταφοράς του LPG.	29
Εικόνα 2.2: Χρήσεις του LPG.	32
Εικόνα 3.1: Συσκευή Gemini III 2375(Micromeritics).	93
Εικόνα 3.2: Πειραματική συσκευή για τον προσδιορισμό της εκτιθέμενης μεταλλικής επιφάνειας.....	97
Εικόνα 3.3: Συσκευή ChemBet Pulsar TPR/TPD.	97
Εικόνα 3.4: Πειραματική διάταξη διεξαγωγής των πειραμάτων καταλυτικής συμπεριφοράς.	102
Εικόνα 3.5: Πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των in-situ πειραμάτων DRIFTS.	113

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Το Υδρογόνο

1.1 Ενεργειακές απαιτήσεις, περιβάλλον και ο ρόλος του υδρογόνου

Η ενέργεια θεωρείται ένας από τους βασικούς πυλώνες της σύγχρονης κοινωνίας καθώς διαδραματίζει σημαντικό ρόλο σε όλες σχεδόν τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Οι παγκόσμιες ενεργειακές απαιτήσεις εκτιμάται ότι θα αυξηθούν σημαντικά, εξαιτίας της συνεχόμενης αύξησης του ανθρώπινου πληθυσμού, της αλλαγής του τρόπου ζωής και της τεχνολογικής προόδου [1]. Σύμφωνα με τα στατιστικά στοιχεία της Διοίκησης Πληροφοριών Ενέργειας (EIA) του 2021, η παγκόσμια κατανάλωση αναμένεται να αυξηθεί από ~600 τετράκις εκατομμύρια Btu το 2020 σε ~900 τετράκις εκατομμύρια Btu το 2050 [2].



Σχήμα 1.1: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας με βάση της πηγές ενέργειας για τα έτη 2010-2020 και πρόβλεψη μέχρι το 2050 [2].

Μέχρι σήμερα, το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας καλύπτεται από τη χρήση ορυκτών καυσίμων. Το πετρέλαιο είναι η μεγαλύτερη πηγή ενέργειας και ακολουθούν ο άνθρακας και το φυσικό αέριο [2]. Λόγω της μη ανανεώσιμης φύσης τους, η βιωσιμότητα των συμβατικών καυσίμων δημιουργεί ανησυχίες σχετικά με την ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού οι οποίες αυξάνονται συνεχώς [1,3]. Επιπλέον, η παραγωγή ενέργειας από τα ορυκτά καύσιμα έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση των αερίων του θερμοκηπίου και ειδικότερα του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) στο περιβάλλον, προκαλώντας έτσι δυσμενείς κλιματικές αλλαγές. Η απελευθέρωση και η συσσώρευση του CO_2 οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης του στην ατμόσφαιρα πολύ πάνω από τα προβιομηχανικά επίπεδα, με αποτέλεσμα να θεωρείται ο κύριος παράγοντας που συμβάλλει στην υπερθέρμανση του πλανήτη [4,5]. Επιπρόσθετα, τα ορυκτά καύσιμα περιέχουν άζωτο, θείο

και άλλα στοιχεία, τα οποία μπορεί να σχηματίσουν ατμοσφαιρικούς ρύπους όπως οξείδια του αζώτου και οξείδια του θείου κατά τη χρήση τους και να προκαλέσουν μια σειρά από επακόλουθα περιβαλλοντικά προβλήματα όπως όξινη βροχή, η οξίνιση του εδάφους και ο ευτροφισμός των επιφανειακών υδάτων [5].

Προκειμένου να αντιμετωπιστεί η τάση της υπερθέρμανσης του πλανήτη, η ΕΕ και 196 κράτη υπέγραψαν τη Συμφωνία του Παρισιού, η οποία στοχεύει μακροπρόθεσμα στη σταθεροποίηση της ανόδου της παγκόσμιας θερμοκρασίας σε επίπεδα κάτω των 2 °C σε σχέση με τα προβιομηχανικά επίπεδα, προωθώντας τη σταθεροποίηση της ανόδου κάτω από τους 1.5 °C καθώς αυτό θα μειώσει σημαντικά τους κινδύνους και τις επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής [6]. Αυτό πρέπει να γίνει μέσω της μείωσης των αέριων εκπομπών, το συντομότερο δυνατόν, προκειμένου να επιτευχθεί μια ισορροπία κατά το δεύτερο ήμισυ του 21^{ου} αιώνα [6]. Επομένως, απαιτείται ο μετασχηματισμός του ενεργειακού τομέα και κατ' επέκταση η ανάπτυξη νέων τεχνολογιών χαμηλών εκπομπών άνθρακα και υψηλής απόδοσης. Μακροπρόθεσμα, εκτός από τον μετασχηματισμό του ενεργειακού τομέα, είναι επίσης απαραίτητη η επιτάχυνση της χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας οι οποίες, εκτός από τις μηδενικές εκπομπές άνθρακα, έχουν τη δυνατότητα να εκπληρώσουν τη συνεχώς αυξανόμενη παγκόσμια ζήτηση για ενέργεια λόγω της βιωσιμότητάς τους [3–5].

Επί του παρόντος, περίπου το 28.7% της παγκόσμιας ζήτησης σε ηλεκτρική ενέργεια καλύπτεται από ανανεώσιμες πηγές όπως η ηλιακή, η αιολική και υδροηλεκτρική ενέργεια, καθώς και η βιομάζα [7]. Ωστόσο, μια σημαντική πρόκληση για τη μεγάλης κλίμακας εφαρμογή των ανανεώσιμων πηγών όπως η ηλιακή και η αιολική ενέργεια είναι η διακοπόμενη διαθεσιμότητά τους [1,3,8]. Για παράδειγμα ένα φωτοβολταϊκό πάνελ δεν μπορεί να παράξει την επιθυμητή ενέργεια κατά τη διάρκεια της νύχτας ή μια ανεμογεννήτρια μπορεί να παράξει ενέργεια μόνο όταν υπάρχει επαρκής άνεμος. Αυτές οι ιδιαιτερότητες είναι πιθανό να προκαλέσουν αρκετά ζητήματα ποιότητας όταν οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας συνδεθούν στο δίκτυο, όπως η πτώση τάσης, και η απρόβλεπτη και μη ισορροπημένη παροχή ρεύματος [1]. Από την άλλη πλευρά, αν και η χρήση της βιομάζας ως πηγή ενέργειας δεν παρουσιάζει μεταβλητότητα όπως για παράδειγμα η ηλιακή και η αιολική ενέργεια, είναι αναγκαίο να ξεπεραστούν προβλήματα που αφορούν τον εφοδιασμό, την αποθήκευση αλλά και τη διαθεσιμότητα τα οποία διαφέρουν από πρώτη ύλη σε πρώτη ύλη [1].

Η χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας φέρνει στο προσκήνιο την αποθήκευση της παραγόμενης ενέργειας η οποία γίνεται όλο και πιο σημαντική και στοχεύει στην αύξηση του ελέγχου της ενεργειακής απόδοσης, της αξιοπιστίας και της ποιότητας της ενέργειας [1,9]. Ως εκ τούτου, η εύρεση και η εφαρμογή οικονομικά αποδοτικών και βιώσιμων συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας είναι ζωτικής σημασίας. Οι μπαταρίες διαφόρων τύπων και μεγεθών θεωρούνται μία από τις βασικές προσεγγίσεις αποθήκευσης της ηλεκτρικής ενέργειας και υπάρχει εκτεταμένη έρευνα για διαφορετικές τεχνολογίες και εφαρμογές μπαταριών [9]. Ωστόσο, το συνολικό βάρος των μπαταριών, το υψηλό αρχικό κόστος αγοράς, η αυτονομία οδήγησης, ο θερμικός έλεγχος και η διάρκεια ζωής της μπαταρίας είναι σημαντικά ζητήματα και προκλήσεις [1]. Επιπλέον, οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της μεγάλης κλίμακας χρήσης μπαταριών παραμένουν μια ακόμη σημαντική πρόκληση που απαιτεί περαιτέρω μελέτη [9].

Η λύση στην πρόκληση της αποθήκευσης της παραγόμενης ενέργειας φαίνεται να είναι η αποθήκευση της σε έναν φορέα ενέργειας, όπως το υδρογόνο, που μπορεί να μεταφερθεί, να αποθηκευτεί και να χρησιμοποιηθεί ανά πάσα στιγμή [1,3]. Το υδρογόνο μπορεί να στηρίζει τη μετάβαση προς ένα ενεργειακό σύστημα που θα βασίζεται στην ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές, εξισορροπώντας την μεταβλητή ενέργεια που παράγεται από αυτές [10].

Το υδρογόνο είναι το παλαιότερο, το ελαφρύτερο και το πιο άφθονο στοιχείο στο σύμπαν, αποτελώντας το 75% κατά βάρος ή το 90% κατ' όγκο της ύλης [11–13]. Το υδρογόνο δεν είναι άμεσα διαθέσιμο στη Γη σε στοιχειακή μορφή. Λόγω της αντιδραστικότητάς του, σχηματίζει συνήθως ένα διατομικό μόριο (H_2) ή ενώσεις με άλλα στοιχεία [14]. Στον φλοιό της Γης, είναι το δέκατο πιο άφθονο στοιχείο και βρίσκεται σε συνδυασμό με άλλα στοιχεία [5,12]. Αντίθετα, στην ατμόσφαιρα της Γης δεν υπάρχει σχεδόν καθόλου (0.07%) υδρογόνο, καθώς η βαρυτική έλξη της Γης δεν είναι αρκετά ισχυρή ώστε να διατηρήσει τα ελαφρά μόρια του υδρογόνου [12]. Η συντριπτική πλειοψηφία των ατόμων υδρογόνου στη φύση βρίσκεται σε χημικές ενώσεις όπως το νερό, οι υδρογονάνθρακες και η βιομάζα [5]. Επομένως, για να χρησιμοποιηθεί το υδρογόνο θα πρέπει πρώτα να παραχθεί χρησιμοποιώντας κάποιες από τις προαναφερθείσες πρώτες ύλες και κάποια πρωτογενή πηγή ενέργειας. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται για το υδρογόνο ο όρος φορέας ενέργειας. Σε «κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος», δηλαδή σε θερμοκρασία 25 °C και υπό πίεση 1 atm, το υδρογόνο είναι ένα άχρωμο, άοσμο, άγευστο, μη τοξικό και πολύ εύφλεκτο αέριο [15].

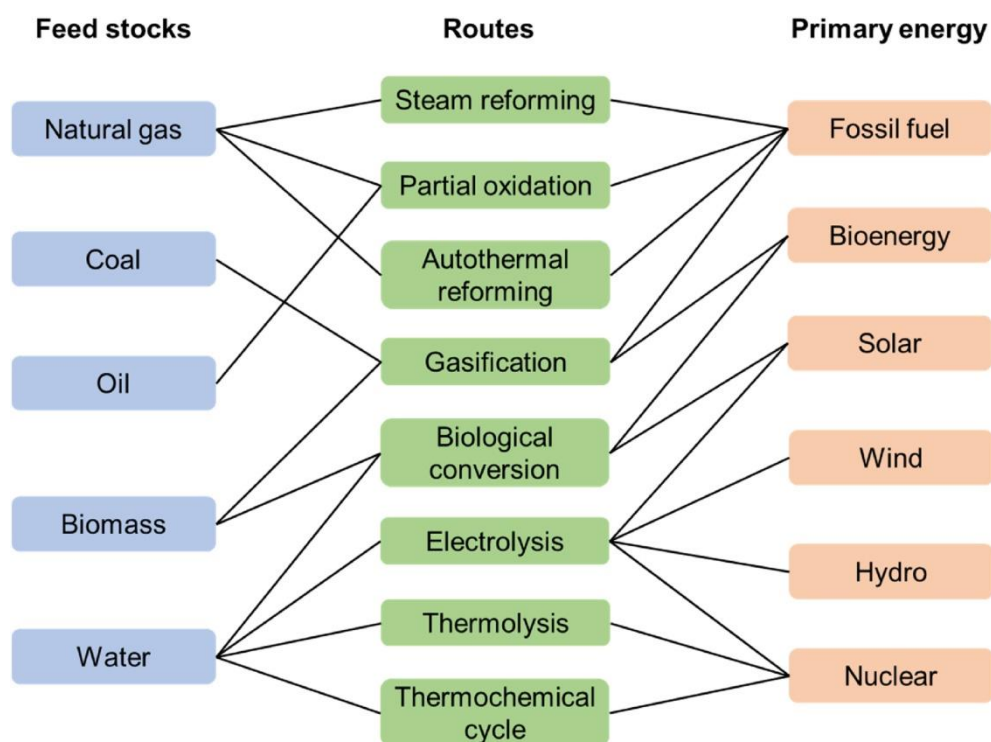
Το υδρογόνο παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα ως φορέας ενέργειας. Συγκεκριμένα, έχει υψηλή ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα μάζας η οποία είναι ίση περίπου με 120 MJ/kg και πολύ υψηλότερη από αυτή των συμβατικών καυσίμων όπως του μεθανίου (50.0 MJ/kg), της βενζίνης (44.5 MJ/kg) και του πετρελαίου (42.5 MJ/kg) καθώς και υψηλή απόδοση μετατροπής ενέργειας [3,5,16]. Επίσης, η καύση του υδρογόνου δε συμβάλλει στη μόλυνση του περιβάλλοντος καθώς όταν το υδρογόνο αντιδρά με το οξυγόνο παράγει μόνο νερό και θερμότητα με αποτέλεσμα να θεωρείται ένας καθαρός φορέας ενέργειας [17]. Το ίδιο ισχύει και με τη χρήση του υδρογόνου σε συνδυασμό με τις κυψέλες καυσίμου όπου παράγεται ηλεκτρική ενέργεια, θερμότητα και νερό. Επίσης, το υδρογόνο μπορεί να μεταφερθεί σε μεγάλες αποστάσεις και να αποθηκευτεί με διαφορετικούς τρόπους καθώς και να μετατραπεί με ευκολία σε άλλες μορφές ενέργειας [3]. Τέλος, ένα σημαντικό πλεονέκτημα είναι η ικανότητα του υδρογόνου να παράγεται από μια μεγάλη ποικιλία πρώτων υλών (νερό, υδρογονάνθρακες, άνθρακας, βιομάζα) χρησιμοποιώντας διάφορες μεθόδους παραγωγής το οποίο μπορεί να βοηθήσει την κάθε περιοχή του κόσμου να παράγει μεγάλο μέρος της δικής της ενέργειας και να μην εξαρτάται από άλλες χώρες [18].

Λόγω αυτών των πλεονεκτημάτων, το υδρογόνο αναμένεται να αποτελέσει ζωτικό μέρος των μελλοντικών παγκόσμιων ενεργειακών πολιτικών. Σύμφωνα με το Συμβούλιο Υδρογόνου αναμένεται ότι το υδρογόνο θα αντιπροσωπεύει το 18% της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας μέχρι το 2050 [3,16]. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των ετήσιων εκπομπών CO_2 κατά περίπου 6 Gt σε σύγκριση με τα σημερινά επίπεδα και θα συνεισφέρει περίπου στο 20% της μείωσης του CO_2 που απαιτείται για τον περιορισμό της υπερθέρμανσης του πλανήτη σε 2 °C [19]. Όσον αφορά την παγκόσμια διακυβέρνηση,

μέσω κάποιων κατευθυντήριων γραμμών μακροοικονομικής πολιτικής, οι περισσότερες από τις κυβερνήσεις στον κόσμο προωθούν την ανάπτυξη της ενέργειας του υδρογόνου με σκοπό να επιτευχθεί η ενεργειακή μετάβαση με χαμηλές εκπομπές άνθρακα. Τα μέλη του συμβουλίου υδρογόνου αυξήθηκαν από 60 που ήταν το 2020 σε 145 το 2022 [20,21]. Στις αρχές του 2021, περισσότερες από 30 χώρες δημοσίευσαν οδικούς χάρτες υδρογόνου, η βιομηχανία ανακοίνωσε περισσότερα από 200 έργα υδρογόνου και φιλόδοξα επενδυτικά σχέδια και οι κυβερνήσεις παγκοσμίως δέσμευσαν περισσότερα από 70 δισεκατομμύρια δολάρια για δημόσια χρηματοδότηση [21]. Αυτή η δυναμική υπάρχει σε ολόκληρη την αλυσίδα αξίας του υδρογόνου και επιταχύνει τη μείωση του κόστους στην παραγωγή, τη μεταφορά, τη διανομή, τη λιανική και τις τελικές εφαρμογές του υδρογόνου [21].

1.2 Παραγωγή και χρώματα υδρογόνου

Το υδρογόνο σπάνια συναντάται στη Γη στην ελεύθερη του μορφή. Για να παραχθεί, θα πρέπει να διαχωριστεί από τις χημικές ενώσεις στις οποίες βρίσκεται δεσμευμένο μέσω διάφορων μεθόδων παραγωγής, χρησιμοποιώντας κάποια πρωτογενή πηγή ενέργειας. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.2, οι κύριες χημικές ενώσεις στις οποίες υπάρχει δεσμευμένο το υδρογόνο στη φύση είναι τα ορυκτά καύσιμα, η βιομάζα και το νερό.

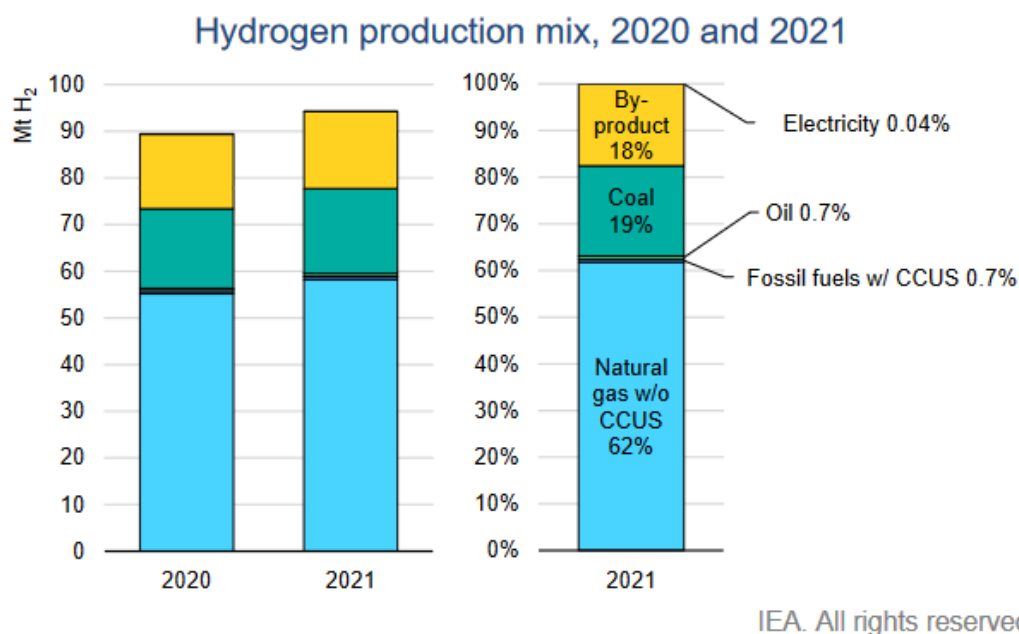


Σχήμα 1.2: Πρωτογενείς πηγές ενέργειας, πηγές και μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου [5].

Η πρωτογενής πηγή ενέργειας που θα χρησιμοποιηθεί μπορεί να ποικίλει σημαντικά εμπεριέχοντας τα ορυκτά καύσιμα, την πυρηνική ενέργεια, τη βιομάζα και άλλες ανανεώσιμες πηγές όπως η ηλιακή, η αιολική, η γεωθερμική και η υδροηλεκτρική ενέργεια [5,18]. Αν και μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί αρκετές μέθοδοι παραγωγής

υδρογόνου, δεν βρίσκονται όλες στο ίδιο στάδιο ανάπτυξης και εφαρμογής. Μερικές από αυτές τις μεθόδους χρησιμοποιούνται εμπορικά για την παραγωγή υδρογόνου μεγάλης κλίμακας όπως η αναμόρφωση του φυσικού αερίου ή των προϊόντων του πετρελαίου και η αεριοποίηση του άνθρακα, άλλες χρησιμοποιούνται σε μικρής κλίμακας εφαρμογές όπως η ηλεκτρόλυση του νερού, ενώ άλλες όπως οι βιολογικές διεργασίες βρίσκονται σε πειραματικό στάδιο και απαιτούν περαιτέρω έρευνα και ανάπτυξη για την εμπορική τους εφαρμογή [3,5,22].

Σήμερα, η ζήτηση για υδρογόνο καλύπτεται σχεδόν εξ' ολοκλήρου από ορυκτά καύσιμα, ενώ ένα πολύ μικρό ποσοστό κατέχει το νερό [22,23]. Σύμφωνα με την πιο πρόσφατη έκθεση της Διεθνούς Υπηρεσίας Ενέργειας (International Energy Agency, IEA) και το Σχήμα 1.3, η παγκόσμια παραγωγή υδρογόνου αυξήθηκε από 90 Mt το 2020 σε 94 Mt το 2021 και καλύφθηκε σχεδόν εξ ολοκλήρου από το φυσικό αέριο, τον άνθρακα και το πετρέλαιο [22].



Note: CCUS = carbon capture, utilisation and storage.

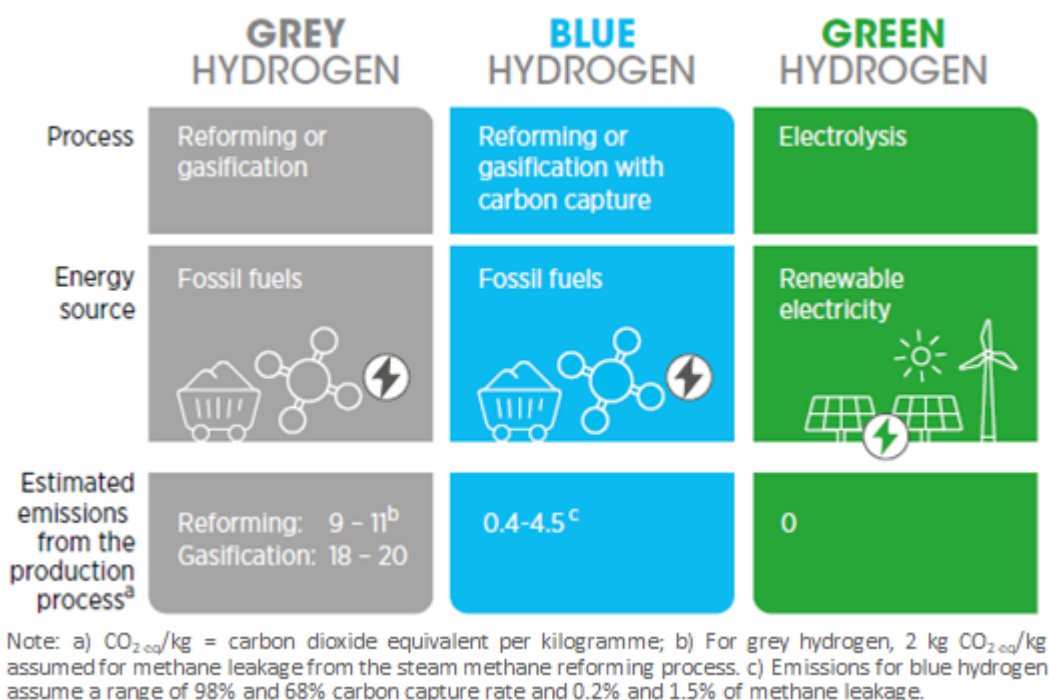
Σχήμα 1.3: Παγκόσμια παραγωγή και πηγές υδρογόνου για τα έτη 2020 και 2021 [22].

Το 82% προερχόταν καθαρά από μονάδες παραγωγής υδρογόνου, ενώ το υπόλοιπο 18% ήταν παραπροϊόν άλλων διεργασιών όπως για παράδειγμα της αναμόρφωσης της νάφθας το οποίο στη συνέχεια χρησιμοποιείται σε άλλες διεργασίες διυλιστηρίων (π.χ. υδρογονοπυρόλυση, αποθείωση) [22]. Το φυσικό αέριο μέσω διεργασιών που δεν εμπεριείχαν τεχνολογίες δέσμευσης, αξιοποίησης και αποθήκευσης του CO₂ (Carbon capture, utilization and storage, CCUS)) αποτέλεσε την κύρια πηγή υδρογόνου αντιπροσωπεύοντας το 62% της συνολικής παραγωγής για το έτος 2021. Η παραγωγή υδρογόνου από άνθρακα αντιπροσώπευσε το 19% της συνολικής παραγωγής για το 2021, αντικατοπτρίζοντας τον κυρίαρχο ρόλο του άνθρακα στην Κίνα [22,23]. Το πετρέλαιο ως

πηγή κατείχε λιγότερο από το 1% της συνολικής παραγωγής υδρογόνου. Η κυριαρχία των ορυκτών καυσίμων στην παραγωγή του υδρογόνου, έκανε το υδρογόνο υπεύθυνο για περισσότερους από 0.9 Gt εκπομπών CO₂ ή για το ~1.5% των συνολικών εκπομπών CO₂ το 2021 [22].

Το 2021 η παραγωγή υδρογόνου χαμηλών εκπομπών ήταν μικρότερη από 1 Mt, με το μεγαλύτερο ποσοστό να προέρχεται από ορυκτά καύσιμα μέσω διεργασιών που εμπεριείχαν τεχνολογίες CCUS [22]. Αξίζει να σημειωθεί ότι το 2021 παράχθηκαν μόνο 35 kt υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού με τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας. Αν και η ποσότητα του υδρογόνου που παράχθηκε μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού ήταν πολύ μικρή, αυξήθηκε σχεδόν κατά 20% σε σύγκριση με το 2020 [22].

Με βάση τη τεχνολογία, την πρωτογενή ενέργεια που χρησιμοποιείται καθώς και τις εκπομπές σε αέρια του θερμοκηπίου που προκύπτουν κατά την παραγωγή του υδρογόνου, το υδρογόνο μπορεί να ταξινομηθεί σε διάφορα χρώματα [5,24,25]. Τα βασικά χρώματα είναι το γκρι, το μπλε και το πράσινο υδρογόνο.

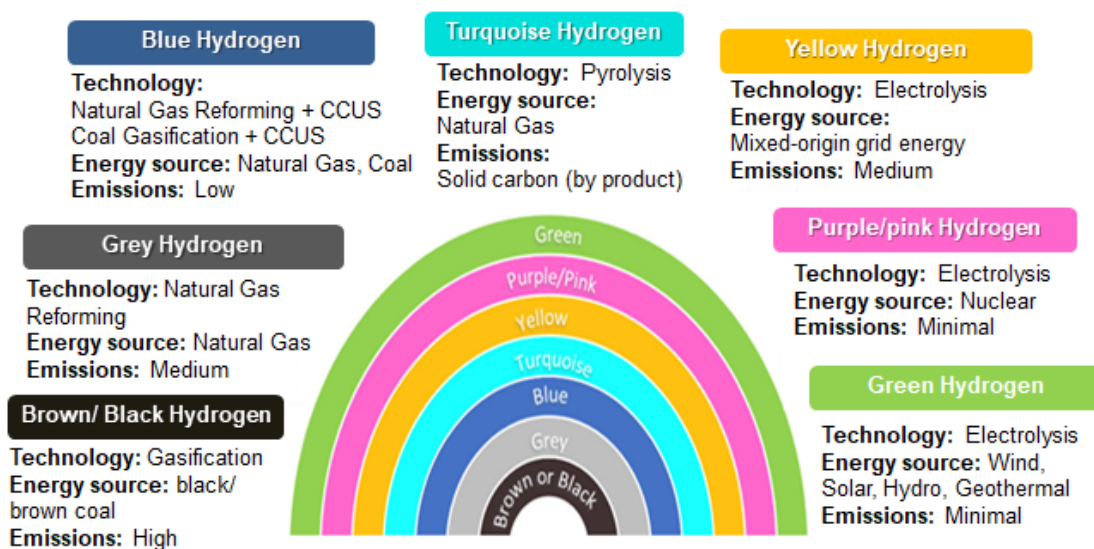


Σχήμα 1.4: Τα κύρια χρώματα του υδρογόνου [11].

Η μεγαλύτερη ποσότητα υδρογόνου που παράγεται σήμερα χαρακτηρίζεται ως γκρι υδρογόνο. Το γκρι υδρογόνο παράγεται με τη χρήση ορυκτών καυσίμων, ιδίως μέσω της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου με ατμό ή της αεριοποίησης του άνθρακα χωρίς να χρησιμοποιούνται τεχνολογίες CCUS και έτσι απελευθερώνονται σημαντικές ποσότητες CO₂ [11,16,24,25]. Σε αρκετές περιπτώσεις το υδρογόνο που παράγεται μέσω της αεριοποίησης του άνθρακα, εκτός από γκρι, μπορεί να χαρακτηριστεί και ως καφέ (στην περίπτωση της χρήσης λιγνίτη) ή μαύρο (στην περίπτωση της χρήσης γαιάνθρακα) υδρογόνο καθώς κατά την παραγωγή του απελευθερώνονται υψηλότερες ποσότητες

αερίων του θερμοκηπίου [3,11]. Επίσης, καφέ υδρογόνο μπορεί να χαρακτηριστεί το υδρογόνο που προέρχεται από το πετρέλαιο [3]. Το μπλε υδρογόνο παράγεται ακριβώς με τον ίδιο τρόπο όπως το γκρι, το καφέ ή/και το μαύρο υδρογόνο με τη μόνη διαφορά ότι το παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα συλλέγεται και δεν αφήνεται ελεύθερο στην ατμόσφαιρα οδηγώντας έτσι σε χαμηλότερες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου [3,11,24,26]. Το πράσινο υδρογόνο παράγεται μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού κατά την οποία οι απαιτήσεις σε ηλεκτρική ενέργεια καλύπτονται από ανανεώσιμες πηγές όπως η ηλιακή ή η αιολική ενέργεια [3]. Σε αυτή τη διεργασία το νερό διασπάται σε υδρογόνο και οξυγόνο παρουσιάζοντας μηδενικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Αυτή τη στιγμή το πράσινο υδρογόνο καταλαμβάνει πάρα πολύ μικρό ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής υδρογόνου. Παρόλα αυτά αποτελεί την πλέον υποσχόμενη επιλογή για το μέλλον.

Εκτός από τα βασικά χρώματα του υδρογόνου έχουν αναφερθεί και άλλα χρώματα, όπως το τρκουάζ, το ροζ και το κίτρινο υδρογόνο, δημιουργώντας έτσι το ουράνιο τόξο του υδρογόνου (Σχ. 1.5). Το τρκουάζ υδρογόνο παράγεται μέσω της πυρόλυσης του φυσικού αερίου [11,24]. Κατά τη διεργασία αυτή το φυσικό αέριο/μεθάνιο διασπάται κατευθείαν σε υδρογόνο και στερεό άνθρακα χωρίς να παράγονται επιπλέον αέριοι ρύποι [25].

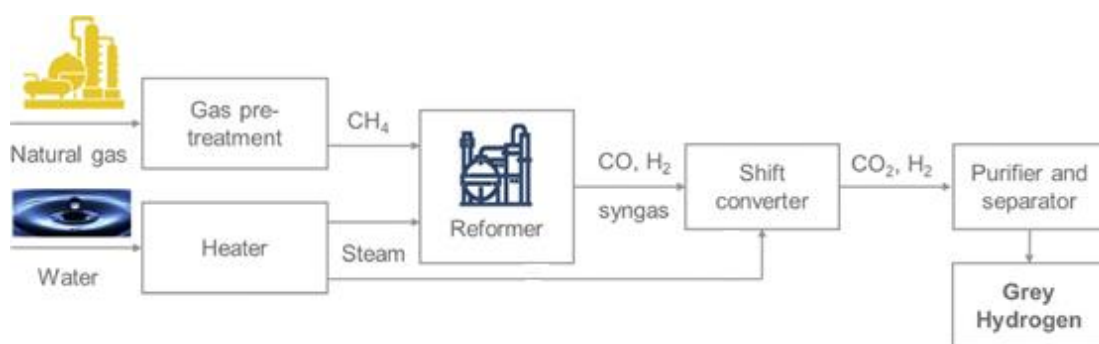
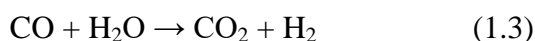
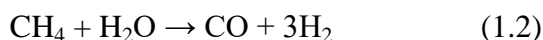
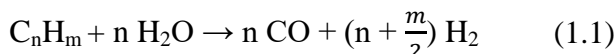


Σχήμα 1.5: Το ουράνιο τόξο του υδρογόνου [27].

Το υδρογόνο που παράγεται μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού κατά την οποία οι ενεργειακές απαιτήσεις καλύπτονται με χρήση πυρηνικής ενέργειας ονομάζεται ροζ ή μωβ υδρογόνο [11,24]. Από την άλλη πλευρά όταν οι ενεργειακές απαιτήσεις κατά την ηλεκτρόλυση του νερού, καλύπτονται από μία μίξη ανανεώσιμης ενέργειας και ενέργειας προερχόμενης από ορυκτούς πόρους, το παραγόμενο υδρογόνο χαρακτηρίζεται ως κίτρινο [24,28]. Σε κάποιες περιπτώσεις το υδρογόνο αναφέρεται, επίσης, ως κίτρινο όταν παράγεται μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού χρησιμοποιώντας ηλιακή ενέργεια [28].

Επί του παρόντος, τα χρώματα του υδρογόνου που συζητούνται περισσότερο είναι το γκρι, το μπλε και το πράσινο υδρογόνο και γι' αυτό παρακάτω θα αναφερθούν κάποια στοιχεία για τη διαδικασία παραγωγής αυτών των χρωμάτων υδρογόνου.

Το **γκρι υδρογόνο** αντιπροσωπεύει το υδρογόνο που παράγεται κατά κύριο λόγο μέσω των διεργασιών της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου με ατμό ή της αεριοποίησης του άνθρακα. Κατά τη διεργασία της **αναμόρφωσης του φυσικού αερίου με ατμό**, το φυσικό αέριο υφίσταται προεπεξεργασία και το νερό θερμαίνεται. Το φυσικό αέριο αποτελείται κατά 75-99% από μεθάνιο και για αυτό πολλές φορές η διεργασία αναφέρεται και ως αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό (Steam Methane Reforming, SMR) [5,25]. Εκτός από το μεθάνιο, το φυσικό αέριο αποτελείται από ποικίλες ποσότητες ανώτερων αλκανίων (αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο), αδρανών αερίων (άζωτο, ήλιο), καθώς και όξινα αέρια (κυρίως διοξείδιο του άνθρακα και υδρόθειο) [25]. Η παρουσία του υδρόθειου (H₂S) προκαλεί δηλητηρίαση των χρησιμοποιούμενων καταλυτών της όλης διεργασίας και για αυτό τον λόγο το φυσικό αέριο υφίσταται προεπεξεργασία για την απομάκρυνση του [1,25]. Έπειτα από το στάδιο της προεπεξεργασίας, το φυσικό αέριο αντιδρά με τον ατμό στον αναμορφωτή σε υψηλές θερμοκρασίες (700- 900 °C) και πιέσεις (3- 35 bar) παρουσία καταλύτη. Οι αντιδράσεις αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων και του μεθανίου με ατμό παρουσιάζονται στις Εξισώσεις 1.1 και 1.2, αντίστοιχα [5,24,25]. Το ρεύμα εξόδου του αναμορφωτή περιέχει συνήθως περισσότερο από 10% CO [25]. Με σκοπό να αυξηθεί η απόδοση της διεργασίας σε υδρογόνο, το αέριο ρεύμα εισέρχεται σε αντιδραστήρα ή αντιδραστήρες μετατόπισης του CO με ατμό (Water Gas Shift, WGS) παρουσία καταλύτη και μαζί με τον ατμό μετατρέπονται σε CO₂ και H₂ μέσω της Εξίσωσης 1.3 [18,24,25].



Σχήμα 1.6: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας παραγωγής του γκρι υδρογόνου μέσω της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου με ατμό [24].

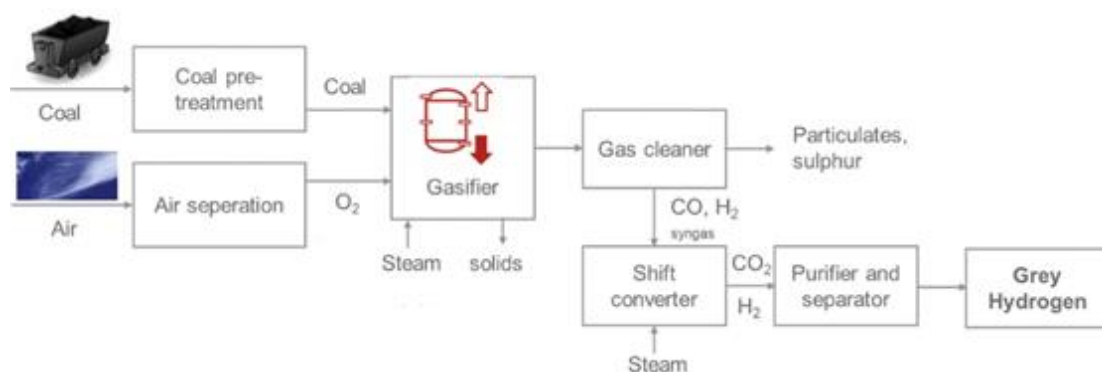
Έπειτα από το στάδιο της WGS, η περιεκτικότητα του CO έχει μειωθεί περίπου στο 1% [25]. Για τη λήψη καθαρού H₂ απαιτούνται περεταίρω διεργασίες καθαρισμού του αέριου ρεύματος. Ανάλογα με το πεδίο εφαρμογής του παραγόμενου H₂ εφαρμόζονται διεργασίες

όπως η ψύξη, οι πλυντηρίδες αερίων, οι αντιδραστήρες εκλεκτικής μεθανοποίησης ή οξείδωσης του CO (PrOx) ή η προσρόφηση με εναλλαγή πίεσης (PSA) [18,25].

Γκρι υδρογόνο μπορεί να παραχθεί και μέσω της διεργασίας της **αεριοποίησης του άνθρακα**, η οποία λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες (900- 1200 °C) [1,24]. Ο άνθρακας μπορεί να διαχωριστεί ανάλογα με τη ποιότητα του σε ανθρακίτη (υψηλή), ασφαλτούχο άνθρακα (μέτρια), υποασφαλτούχο άνθρακα (χαμηλή) και λιγνίτη (χαμηλή) [24]. Κατά τη διεργασία της αεριοποίησης, ο άνθρακας ξηραίνεται, κονιοποιείται και έπειτα εισάγεται στον αεριοποιητή, όπου αντιδρά σε υψηλή θερμοκρασία με οξυγόνο και ατμό παράγοντας ένα αέριο μείγμα H₂, CO και CO₂ [5]. Η διεργασία αυτή μπορεί να χωριστεί σε δύο στάδια. Πρώτα, ο αέρας τροφοδοτείται στον αεριοποιητή και οξειδώνει ένα κλάσμα του άνθρακα σε CO₂ (Εξ. 1.4) αποθηκεύοντας την απαιτούμενη θερμότητα [5]. Στο δεύτερο στάδιο, σταματά η παροχή αέρα και εισέρχεται ατμός όπου μαζί με ένα μέρος του άνθρακα, αντιδρά παράγοντας CO και H₂ (Εξ. 1.5).



Μόλις η θερμότητα μειωθεί σε ένα συγκεκριμένο σημείο, μικρή ποσότητα αέρα τροφοδοτείται ξανά στον αεριοποιητή. Αυτές είναι οι δύο κύριες αντιδράσεις που εναλλάσσονται και χρησιμοποιούνται στις περισσότερες μεθόδους αεριοποίησης του άνθρακα. Το σημείο κλειδί της διεργασίας είναι να διασφαλιστεί η σταθερή και συνεχής παροχή θερμότητας στη μονάδα [5].



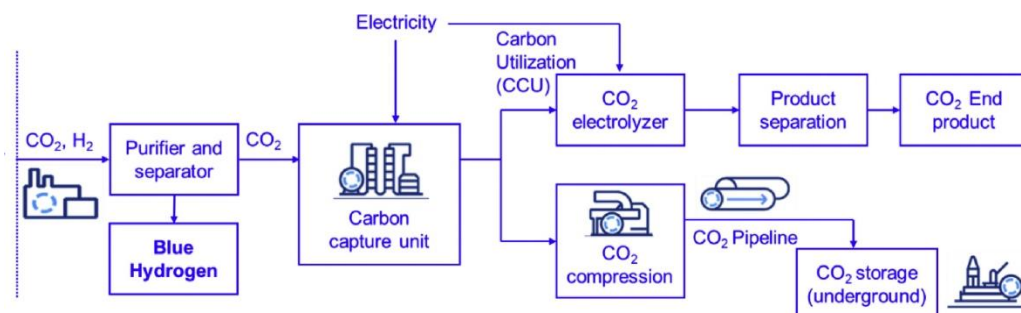
Σχήμα 1.7: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας παραγωγής του γκρι υδρογόνου μέσω της αεριοποίησης του άνθρακα [24].

Επίσης, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε θείο των πρώτων υλών, το θείο απομακρύνεται έπειτα από την έξοδο του αεριοποιητή και μπορεί να ανακτηθεί για επαναχρησιμοποίηση [1]. Για την αύξηση της περιεκτικότητας σε υδρογόνο χρησιμοποιείται και σε αυτή τη διεργασία αντιδραστήρας WGS καθώς και άλλες διεργασίες για την παραγωγή καθαρού υδρογόνου όπως και στη διεργασία αναμόρφωσης του φυσικού αερίου με ατμό [1,24]. Πρόσθετες μέθοδοι παραγωγής είναι η μερική

οξειδωση (partial oxidation, POX) του μεθανίου ή των προϊόντων του πετρελαίου καθώς και η αυτόθερμη αναμόρφωση (autothermal reforming, ATR) [5,24].

Τόσο η αντίδραση αναμόρφωσης του φυσικού αερίου όσο και η αεριοποίηση του άνθρακα αποτελούν δύο αρκετά ώριμες τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου με απόδοση διεργασίας 70-85% και 60-75%, αντίστοιχα [5,18,29]. Επίσης, η απαιτούμενη ενέργεια για την αναμόρφωση του μεθανίου κυμαίνεται στο εύρος των 44-51 kWh/kg_{H₂}, ενώ για την αντίδραση αεριοποίησης είναι υψηλότερη και κυμαίνεται στο εύρος των 51-74 kWh/kg_{H₂} πιθανόν λόγω των υψηλότερων απαιτούμενων θερμοκρασιών αντίδρασης [30].

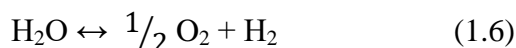
Για την παραγωγή του **μπλε υδρογόνου** πρέπει σε μια εγκατάσταση παραγωγής γκρι υδρογόνου να εγκατασταθούν τεχνολογίες δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα (Carbon capture and storage, CCS) ή δέσμευσης, αξιοποίησης και αποθήκευσης άνθρακα (Carbon capture, utilization, and storage, CCUS). Οι συγκεκριμένες τεχνολογίες είναι πολλά υποσχόμενες για τη μείωση των εκπομπών CO₂ [25]. Αντί για να απελευθερωθεί το CO₂ στην ατμόσφαιρα, το μεγαλύτερο μέρος του που προκύπτει κατά την παραγωγή του γκρι υδρογόνου απομονώνεται και αποθηκεύεται υπόγεια σε γεωλογικούς σχηματισμούς ή χρησιμοποιείται ως προϊόν σε άλλες διεργασίες [3,24,25].



Σχήμα 1.8: Σχηματική απεικόνιση της πρόσθετης διαδικασίας για την παραγωγή του μπλε υδρογόνου [24].

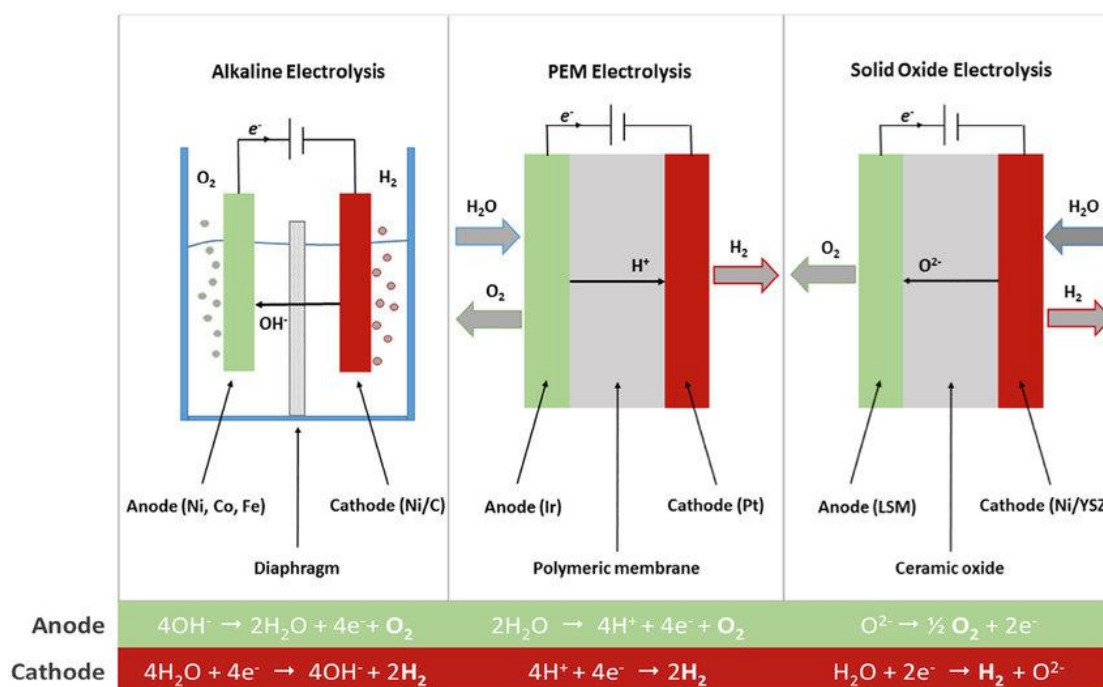
Επί του παρόντος, το μπλε υδρογόνο θεωρείται ως η τεχνολογία γεφύρωσης πριν από την πλήρη μετάβαση στο πράσινο υδρογόνο και έτσι οι τεχνολογίες CCS και CCUS προωθούνται σε μεγάλο βαθμό τα τελευταία χρόνια [5,24].

Το **πράσινο υδρογόνο** είναι υδρογόνο που παράγεται από νερό με τη μέθοδο της ηλεκτρόλυσης του νερού χρησιμοποιώντας ηλεκτρική ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Αυτό το χρώμα υδρογόνου παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη μετάβαση προς ένα βιώσιμο σύστημα ενέργειας. Κατά την ηλεκτρόλυση του νερού, το νερό διασπάται ηλεκτροχημικά σε υδρογόνο και οξυγόνο (Εξ. 1.6) [25].



Επί του παρόντος, υπάρχουν τρεις κύριες τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης, η αλκαλική ηλεκτρόλυση (Alkaline Electrolysis, AEL), η ηλεκτρόλυση με μεμβράνη πολυμερούς ηλεκτρολύτη (Polymer Electrolyte Membrane Electrolysis, PEMEL) και η ηλεκτρόλυση

στερεού οξειδίου (Solid Oxide Electrolysis, SOEL) [24,25]. Η αλκαλική ηλεκτρόλυση είναι η πιο ώριμη και εμπορικά ανεπτυγμένη τεχνολογία ηλεκτρόλυσης σήμερα, με μερίδιο αγοράς περίπου 70% [24,25]. Η τεχνολογία αυτή παρουσιάζει σχετικά χαμηλό κόστος και μεγάλη διάρκεια ζωής [24]. Ωστόσο, υπάρχουν μειονεκτήματα όπως η απαραίτητη συνεχής λειτουργία του συστήματος για την αποφυγή ζημιών και προβλήματα που σχετίζονται με τη χαμηλή πυκνότητα ρεύματος και τις διαβρωτικές συνθήκες [24]. Επίσης, η κατανάλωση ενέργειας για αυτή τη διεργασία έχει αναφερθεί ότι κυμαίνεται στο εύρος των 50–65 kWh/kg_{H₂} [30,32]. Το σύστημα ηλεκτρόλυσης με μεμβράνη πολυμερούς ηλεκτρολύτη είναι μικρότερο σε όγκο σε σχέση με αυτό της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης και για αυτό καταλληλότερο για αστικές περιοχές [24]. Επιπλέον, είναι πιο αποδοτικό και παρουσιάζει γρήγορη απόκριση και υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος [5,24]. Παρόλα αυτά, παρουσιάζει μικρότερο χρόνο ζωής και είναι ακριβότερο από αυτό της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης, κυρίως λόγω των ευγενών μετάλλων (λευκόχρυσος, ιρίδιο) και των μεμβρανών που χρησιμοποιούνται [5,16]. Οι τεχνολογίες AEL και PEMEL πραγματοποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες (50- 90 °C) [1,5]. Η ηλεκτρόλυση στερεού οξειδίου αποτελεί μια τεχνολογία που συνδέεται με μεγάλες προσδοκίες λόγω του χαμηλού αναμενόμενου κόστους κεφαλαίου και της υψηλής απόδοσης [24]. Σε αυτό το σύστημα ο ηλεκτρολύτης είναι κάποιο στερεό κεραμικό υλικό ενώ οι θερμοκρασίες λειτουργίας κυμαίνονται από 700 έως 1000 °C παρουσιάζοντας έτσι υψηλές αποδόσεις [16]. Ωστόσο, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που χρησιμοποιούνται, ο ρυθμός φθοράς των υλικών είναι υψηλός οδηγώντας έτσι σε χαμηλή διάρκεια ζωής του συστήματος [5,24].



Σχήμα 1.9: Αρχές λειτουργίας αλκαλικής ηλεκτρόλυσης, ηλεκτρόλυσης με μεμβράνη πολυμερούς ηλεκτρολύτη και ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου [31].

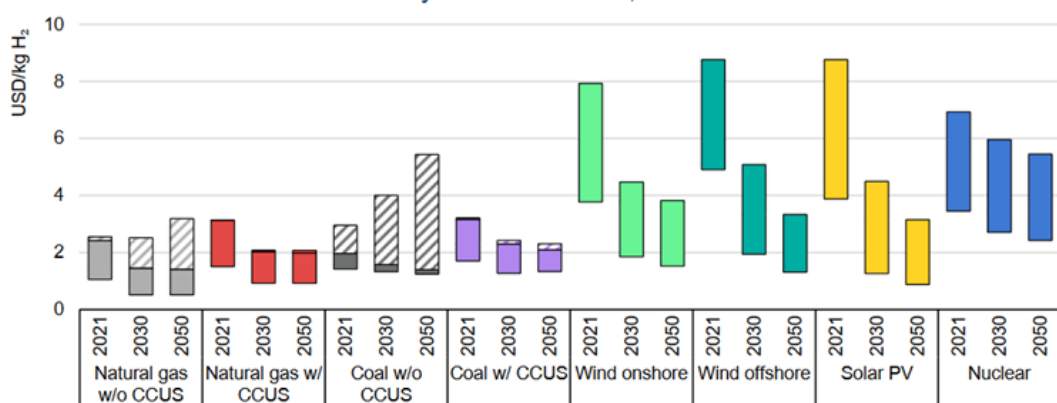
Οι αποδόσεις των διεργασιών ηλεκτρόλυσης κυμαίνονται στα εύρη των 62-82%, 67-84% και 81-86% για την AEL, PEMEL και SOEL, αντίστοιχα [5]. Τέλος αξίζει να σημειωθεί πως το υδρογόνο που παράγεται μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού παρουσιάζει υψηλή καθαρότητα σε σχέση με τις μεθόδους αναμόρφωσης του φυσικού αερίου ή της αεριοποίησης του άνθρακα [24].

1.3 Κόστος παραγωγής υδρογόνου

Όπως συζητήθηκε παραπάνω, το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί χρησιμοποιώντας τόσο διαφορετικές μεθόδους παραγωγής όσο και διαφορετικές πηγές πρωτογενούς ενέργειας. Ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής υδρογόνου και το είδος της πρωτογενούς ενέργειας που θα χρησιμοποιηθεί, το τελικό κόστος υδρογόνου μπορεί να διαφέρει σημαντικά. Επί του παρόντος, τα τρία πιο συζητημένα χρώματα υδρογόνου είναι το πράσινο, το μπλε και το γκρι. Έτσι σε αυτή την ενότητα θα αναφερθούν κάποια στοιχεία για αυτά τα χρώματα του υδρογόνου.

Σύμφωνα με την έκθεση της Διεθνούς Υπηρεσίας Ενέργειας (International Energy Agency, IEA) του 2022 για το υδρογόνο, το κόστος της παραγωγής γκρι υδρογόνου το 2021 ήταν χαμηλότερο σε σχέση με αυτό του μπλε υδρογόνου λόγω της προσθήκης του κόστους των τεχνολογιών δέσμευσης, αξιοποίησης και αποθήκευσης του άνθρακα (CCUS) [22–24]. Σημαντικά υψηλότερο κόστος, σε σχέση με το γκρι και το μπλε υδρογόνο, παρουσίασε το 2021 η παραγωγή του πράσινου υδρογόνου [22]. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές του μέσου κόστους για το 2021 κυμαινόταν στα 1.0-2.5 USD/kg H₂ για το γκρι υδρογόνο προερχόμενο από το φυσικό αέριο, στα 1.5-3.0 USD/kg H₂ για το μπλε υδρογόνο προερχόμενο από το φυσικό αέριο και στα 4.0-9.0 USD/kg H₂ για το πράσινο υδρογόνο [22].

Levelised cost of hydrogen production by technology in 2021 and in the Net Zero Emissions by 2050 Scenario, 2030 and 2050



Notes: Ranges of production cost estimates reflect regional variations in costs and renewable resource conditions. The dashed areas reflect the CO₂ price impact, based on CO₂ prices ranging from USD 15/tonne CO₂ to USD 140/tonne CO₂ between regions in 2030 and USD 55/tonne CO₂ to USD 250/tonne CO₂ in 2050. Sources: Based on data from McKinsey & Company and the Hydrogen Council; Council; IRENA (2020); IEA GHG (2014); IEA GHG (2017); E4Tech (2015); Kawasaki Heavy Industries; Element Energy (2018).

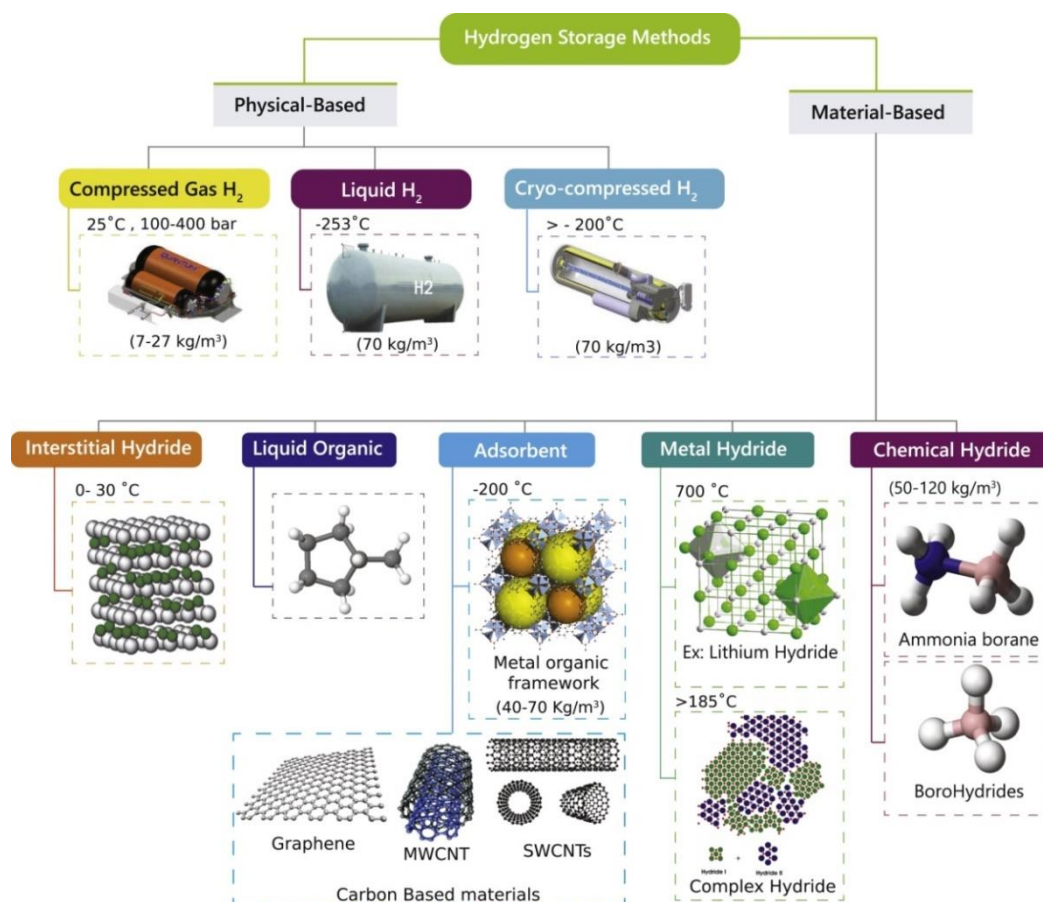
Σχήμα 1.10: Μεσοσταθμικό κόστος της παραγωγής του υδρογόνου ανά τεχνολογία το 2021 και με βάση το σενάριο Net Zero Emissions το 2030 και το 2050 [22].

Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί πως με την ενεργειακή κρίση στα τέλη του 2021 και τον πόλεμο στην Ουκρανία στις αρχές του 2022 οι τιμές του φυσικού αερίου παρουσίασαν άνοδο, με αποτέλεσμα το κόστος της παραγωγής του υδρογόνου προερχόμενο από αυτό να αυξάνεται σημαντικά. Σε πολλές περιοχές το πράσινο υδρογόνο θα μπορούσε να αποτελέσει τη φθηνότερη επιλογή για την παραγωγή του υδρογόνου εάν ήταν διαθέσιμος ο απαραίτητος εξοπλισμός [22]. Παρ' όλα αυτά, δεν είναι ακόμη σαφές πόσο καιρό θα επικρατεί αυτή η κατάσταση τιμών. Στο άμεσο μέλλον, οι τιμές του φυσικού αερίου ενδέχεται να μειωθούν ξανά, βελτιώνοντας έτσι την ανταγωνιστικότητα της παραγωγής υδρογόνου από το φυσικό αέριο [22].

Γενικότερα, το μπλε υδρογόνο μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην αύξηση της παραγωγής του υδρογόνου καθώς και να βοηθήσει στην ανάπτυξη των σχετικών υποδομών και τεχνολογιών για την αξιοποίηση του υδρογόνου και την καθιέρωση του με στόχο τη μετέπειτα μετάβαση από το μπλε στο πράσινο υδρογόνο και σε ένα ενεργειακό σύστημα που θα βασίζεται στην ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές.

1.4 Αποθήκευση και διανομή υδρογόνου

Το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί σε αέρια, υγρή και στερεή μορφή (Σχ. 1.11) [3,16,32]. Ο τρόπος αποθήκευσης συνήθως καθορίζεται από τον όγκο, την πίεση και τη διάρκεια αποθήκευσης που απαιτείται από την τελική χρήση του υδρογόνου [3,16].



Σχήμα 1.11: Μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου [16].

Η αποθήκευση του υδρογόνου στην *αέρια* φάση υπό πίεση (Compressed Gas Hydrogen - CGH₂) αποτελεί μια εμπορικά διαθέσιμη τεχνολογία και είναι επί του παρόντος η πιο κοινή και ώριμη μέθοδος αποθήκευσης [32,33]. Με δεδομένο ότι το υδρογόνο έχει χαμηλό ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα όγκου, πρέπει να συμπιεστεί σε πολύ υψηλές πιέσεις ώστε να μειωθεί ο όγκος του και να αποθηκευτεί η επαρκής ποσότητα υδρογόνου [16,33]. Το υδρογόνο μπορεί να συμπιεστεί και να αποθηκευτεί ως αέριο σε κυλίνδρους, δεξαμενές ή υπόγεια σπήλαια, με πίεση έως και 700 bar [3,16]. Τα οχήματα που λειτουργούν με υδρογόνο συνήθως χρησιμοποιούν αέριο υδρογόνο που είναι αποθηκευμένο σε φιάλες υψηλής πίεσης (350-700 bar) [3,16]. Σε σταθερές εφαρμογές, το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί τόσο υπέργεια όσο και υπόγεια ως συμπιεσμένο αέριο σε δεξαμενές και σε υπόγεια σπήλαια. Με την αποθήκευση του συμπιεσμένου υδρογόνου υπόγεια, είναι συχνά δυνατή η αποθήκευση πολύ μεγαλύτερων όγκων καθώς και η επίτευξη υψηλότερων πιέσεων από ότι όταν γίνεται πάνω από το έδαφος [16].

Η αποθήκευση υδρογόνου στην *υγρή* φάση (Liquid Hydrogen, LH₂) είναι ακόμη ένας τρόπος για να αυξηθεί η πυκνότητα του και αποτελεί μια επίσης εμπορικά διαθέσιμη τεχνολογία [16,33]. Η υγροποίηση του υδρογόνου γίνεται στους -253 °C επιτυγχάνοντας ογκομετρική πυκνότητα ίση με 70.8 kg/m³ σε ατμοσφαιρική πίεση η οποία είναι σχεδόν διπλάσια της πυκνότητας του συμπιεσμένου υδρογόνου στα 700 bar [32,33]. Το υδρογόνο αποθηκεύεται σε κρυογονικές δεξαμενές και απαιτεί σημαντική ποσότητα ενέργειας κατά τη διαδικασία της υγροποίησης [16,32]. Ακόμη και με την τέλεια μόνωση, οι ημερήσιες απώλειες (λόγω εξάτμισης) υδρογόνου στην ατμόσφαιρα υπολογίζονται συνήθως σε 0.4%, 0.2% και 0.06% για όγκους αποθήκευσης 50 m³, 100 m³ και 20.000 m³, αντίστοιχα [32]. Έτσι, η αποθήκευση του υγρού υδρογόνου δεν είναι κατάλληλη για μεγάλους χρόνους αποθήκευσης [16].

Η αποθήκευση του υδρογόνου στη *στερεή* φάση αποτελεί μια εναλλακτική λύση στις παραδοσιακές μεθόδους αποθήκευσης του υδρογόνου. Το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί σε μεγάλες ποσότητες, υπό μέτρια θερμοκρασία και πίεση, σε στερεά κατάσταση μέσω της διεργασίας προσρόφησης του σε μια στερεή επιφάνεια [32]. Κατά τη διαδικασία της προσρόφησης, ένα μόριο αερίου αλληλεπιδρά με πολλά άτομα στην επιφάνεια ενός στερεού όπου συνδέεται και απελευθερώνεται αναστρέψιμα όταν χρειάζεται. Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι σε θέση να αποθηκεύουν το υδρογόνο σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες (-196 °C) και πιέσεις (6 MPa), παρέχοντας βαρυμετρική και ογκομετρική πυκνότητα ίση με 10.8 wt.% και 41 kg/m³, αντίστοιχα [32]. Επιπλέον, το υδρογόνο μπορεί να αντιδράσει σε υψηλές θερμοκρασίες με πολλά μέταλλα μετάπτωσης και κράματά αυτών και να σχηματίσει υδρίδια μέσω διεργασιών υδρογόνωσης [16,32]. Μέταλλα όπως Li, Be, Na, Mg, B και Al μπορούν να σχηματίσουν μια μεγάλη ποικιλία ενώσεων μετάλλου-υδρογόνου [32]. Μια κρίσιμη πτυχή της επιλογής μετάλλου, εκτός από την ικανότητα αποθήκευσης, είναι η αναστρεψιμότητα της διαδικασίας [16]. Το μαγνήσιο έχει αποδειχθεί ότι είναι μια καλή επιλογή μετάλλου για αποθήκευση υδρογόνου, καθώς είναι ευρέως διαθέσιμο με χαμηλό κόστος, βαρυμετρική πυκνότητα που φτάνει περίπου το 7.6 wt.% και υψηλή αναστρεψιμότητα [16].

Παρόμοια με την αποθήκευση σε υδρίδια μετάλλων, η πυκνότητα αποθήκευσης του υδρογόνου είναι δυνατό να αυξηθεί μετατρέποντας το υδρογόνο σε χημικές ενώσεις όπως

αμμωνία, μεθανόλη, μυρμηκικό οξύ ή μεθυλοκυκλοεξάνιο, τα οποία βρίσκονται γενικά στην υγρή φάση [3,16]. Η αποθήκευση είναι κατά κάποιο τρόπο πιο απλοποιημένη, δεδομένου ότι υπάρχει ανεπτυγμένη υποδομή για αυτές τις ενώσεις. Η μεθανόλη και η αμμωνία είναι δύο από τους πιο χρησιμοποιούμενους χημικούς φορείς υδρογόνου καθώς παρουσιάζουν μεγάλες ποσότητες υδρογόνου κατ' όγκο με την τιμή της πρώτης να φτάνει στο 12.5 wt.% ενώ της δεύτερης στο 17.7 wt.% [3,16].

Όσον αφορά τη **διανομή** του υδρογόνου υπάρχουν δύο τρόποι. Ο πρώτος τρόπος αφορά διανομή του υδρογόνου με μεταφορικά μέσα όπως πλοία, φορτηγά και τρένα, ενώ ο δεύτερος τη διανομή του μέσω αγωγών [32]. Η επιλογή μπορεί να γίνει με βάση τα γεωγραφικά χαρακτηριστικά και τα χαρακτηριστικά της αγοράς, όπως η πυκνότητα του πληθυσμού, το μέγεθος των σταθμών ανεφοδιασμού, η διείσδυση των οχημάτων με κυψέλες καυσίμου στην αγορά κ.λπ. [16]. Η διανομή του υδρογόνου μπορεί να γίνει με φορτηγά σε φιάλες υψηλής πίεσης για καταναλωτές με σχετικά χαμηλές απαιτήσεις ή σε κρυογονικά δοχεία ως υγρό υδρογόνο για καταναλωτές μεσαίου μεγέθους καθώς οι αγωγοί δεν είναι οικονομικά εφικτοί για σχετικά χαμηλές ογκομετρικές ροές [22]. Όταν η κατανάλωση είναι υψηλότερη οι αγωγοί υδρογόνου είναι επιθυμητοί. Με την πάροδο του χρόνου, καθώς η ζήτηση για υδρογόνο αυξάνεται, το σύστημα διανομής του υδρογόνου πιθανόν να μοιάζει με τους σημερινούς αγωγούς φυσικού αερίου [32]. Όπου είναι εφικτό, η μεταφορά του υδρογόνου θα γίνεται με χερσαίους ή υποθαλάσσιους αγωγούς καθώς είναι ο πιο αποτελεσματικός και λιγότερο δαπανηρός τρόπος για αποστάσεις 2500- 3000 km [22]. Για μεγαλύτερες αποστάσεις, η θαλάσσια μεταφορά μέσω πλοίων μπορεί να είναι η λιγότερο δαπανηρή επιλογή και το υδρογόνο να μεταφέρεται ως υδροποιημένο υδρογόνο, αμμωνία ή να μετατρέπεται σε συνθετικούς υδρογονάνθρακες [22].

1.5 Αξιοποίηση υδρογόνου

Το υδρογόνο που παράγεται σήμερα χρησιμοποιείται κατά κύριο ρόλο σε **βιομηχανικές εφαρμογές** όπως στη χημική και πετροχημική (δυλιστήρια) βιομηχανία [22]. Το υδρογόνο διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη χημική βιομηχανία για τη σύνθεση της αμμωνίας και της μεθανόλης καθώς και στον τομέα της χαλυβουργίας για την παραγωγή του σπογγώδους σιδήρου (direct reduced iron, DRI). Το 2021 η χημική βιομηχανία ήταν υπεύθυνη για την κατανάλωση 54 Mt υδρογόνου, με τη μεγαλύτερη ποσότητα υδρογόνου να καταναλώνεται κατά τη διεργασία παραγωγής της αμμωνίας (34 Mt υδρογόνου) [22]. Επιπλέον, το 2021 περίπου 40 Mt υδρογόνου χρησιμοποιήθηκαν από τα δυλιστήρια για την απομάκρυνση ακαθαρσιών, όπως του θείου, από το αργό πετρέλαιο και για την αναβάθμιση των βαρύτερων κλασμάτων του πετρελαίου σε ελαφρύτερα προϊόντα [22]. Βραχυπρόθεσμα, στα δυλιστήρια εκτός από τη διύλιση του πετρελαίου μπορεί να προκύψουν νέες πηγές ζήτησης υδρογόνου όπως για την αναβάθμιση των βιοκαυσίμων και την παραγωγή συνθετικών καυσίμων [22].

Αν και οι **μεταφορές** σήμερα αντιπροσωπεύουν ένα πολύ μικρό ποσοστό χρήσης του παραγόμενου υδρογόνου, αυτός ο τομέας αποτελεί έναν από τους πλέον υποσχόμενους για την ανάπτυξη των τεχνολογιών υδρογόνου στο άμεσο μέλλον εξαιτίας της μεγάλης εξάρτησης του από τα ορυκτά καύσιμα και των λίγων εναλλακτικών επιλογών που υπάρχουν σε καύσιμα χαμηλών εκπομπών άνθρακα [26].

Τα οδικά οχήματα επί του παρόντος είναι η κύρια πηγή ζήτησης υδρογόνου στις μεταφορές [22]. Ανάμεσα σε αυτά, τα επιβατικά οχήματα είναι τα πρώτα στα οποία αναπτύχθηκαν οι εφαρμογές του υδρογόνου. Συγκεκριμένα σε ορισμένες χώρες, όπως η Ιαπωνία, η Νότια Κορέα, οι ΗΠΑ (κυρίως στην Καλιφόρνια) και η Γερμανία, υπάρχει ήδη αγορά για υδρογονοκίνητα οχήματα. Επί του παρόντος, κυκλοφορούν πέντε μοντέλα επιβατικών οχημάτων με κυψέλες υδρογόνου. Τα οχήματα υδρογόνου παρουσιάζουν κάποια σημαντικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τα ηλεκτρικά οχήματα, όπως η μεγαλύτερη αυτονομία, η μικρότερη διάρκεια ανεφοδιασμού, το χαμηλότερο βάρος καθώς και ο μικρότερος όγκος που απαιτείται. Ωστόσο, μειονεκτήματα όπως το υψηλότερο κόστος της αγοράς του αυτοκινήτου, του καυσίμου αλλά και της εγκατάστασης σταθμών ανεφοδιασμού εμποδίζουν την ανάπτυξή τους [26,34]. Εκτός των ΙΧ οχημάτων που υπάρχουν διαθέσιμα στην αγορά, λεωφορεία ή ταξί με κυψέλες υδρογόνου ήδη κυκλοφορούν σε αρκετές πόλεις [26,34]. Σε ότι αφορά το μέλλον, αρκετές αυτοκινητοβιομηχανίες έχουν ανακοινώσει την παραγωγή ΙΧ, βαν, άλλων ελαφρών επαγγελματικών οχημάτων, λεωφορείων καθώς και βαρέως τύπου οχημάτων (φορτηγών) με κυψέλες υδρογόνου μέσα στην επόμενη δεκαετία [22,34]. Παράλληλα, αναμένεται να αυξηθούν και οι σταθμοί ανεφοδιασμού υδρογόνου [22].

Ο ρόλος του υδρογόνου στις σιδηροδρομικές μεταφορές αναμένεται να αυξηθεί στο άμεσο μέλλον. Τον Αύγουστο του 2022 η Γερμανία εγκαινίασε τον πρώτο στόλο (14 τρένα) τρένων στον κόσμο που χρησιμοποιεί κυψέλες υδρογόνου για την κίνηση του [35]. Το ενδιαφέρον αυξάνεται όλο και περισσότερο σε όλο τον κόσμο καθώς το υδρογόνο αποτελεί μια λύση για την απαλλαγή των σιδηροδρομικών μεταφορών από τα ορυκτά καύσιμα όπου η ηλεκτροδότηση είναι δύσκολη και οι αποστάσεις είναι πολύ μεγάλες για να καλυφθούν από ηλεκτρικά τρένα με συσσωρευτές [22].

Το ενδιαφέρον αυξάνεται επίσης και για τη χρήση του υδρογόνου και των συνθετικών καυσίμων στον τομέα της ναυτιλίας και αεροπλοΐας, αν και οι τεχνολογίες είναι λιγότερο ώριμες από εκείνες για τις οδικές και τις σιδηροδρομικές μεταφορές. Μια πολυάριθμη σειρά από εν εξελίξει πιλοτικών έργων και έργων επίδειξης υπάρχει στον τομέα της ναυτιλίας, από τα οποία περίπου 45 επικεντρώνονται στο υδρογόνο, 40 στην αμμωνία και 25 έργα στη χρήση μεθανόλης [22]. Η πλειονότητα των έργων υδρογόνου επικεντρώνεται σε μικρά πλοία, τα έργα αμμωνίας σε μεγάλα πλοία και τα έργα μεθανόλης αφορούν μικρά και μεγάλα πλοία. Επιπλέον, το πρώτο εξάμηνο του 2022 δόθηκαν συνολικά 74 παραγγελίες για να κατασκευαστούν νέα πλοία τα οποία θα λειτουργούν με υδρογόνο, αμμωνία ή μεθανόλη [22]. Στις αερομεταφορές η αξιοποίηση του υδρογόνου επικεντρώνεται σε δύο τομείς: την παραγωγή συνθετικών καυσίμων όπως η συνθετική κηροζίνη και την ανάπτυξη υδρογονοκίνητων αεροσκαφών για πτήσεις μικρών μέχρι και μεσαίων αποστάσεων [36]. Ο τομέας των συνθετικών καυσίμων φαίνεται να είναι πολύ πιο ώριμος, σε σχέση με τα υδρογονοκίνητα αεροσκάφη, με το κόστος να είναι το κύριο εμπόδιο για την εφαρμογή τους [22,34]. Η ανάπτυξη αεροσκαφών υδρογόνου είναι πιο απαιτητική και οι τεχνολογίες βρίσκονται ακόμη σε σχετικά πρώιμο στάδιο ανάπτυξης. Ωστόσο υπάρχει ένας αριθμός εταιρειών, συμπεριλαμβανομένης της Airbus, που αναπτύσσουν αεροσκάφη υδρογόνου και η εμπορευματοποίηση τους αναμένεται να πραγματοποιηθεί πιθανότατα μέχρι το 2035 [22,37].

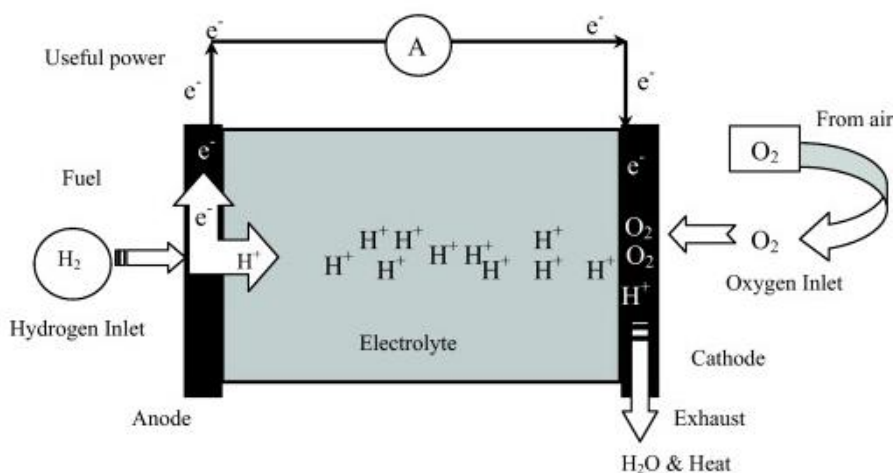
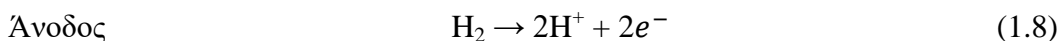
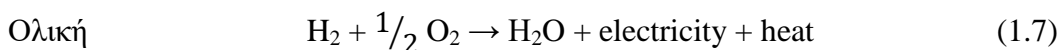
Όσον αφορά την αξιοποίηση του υδρογόνου στις **κτιριακές υποδομές**, σε αρκετές χώρες συζητείται το υδρογόνο να τροφοδοτηθεί στο υπάρχον δίκτυο του φυσικού αερίου για θέρμανση, ζεστό νερό και μαγείρεμα [22,38]. Αυτό μπορεί να γίνει είτε με την ανάμειξη του υδρογόνου με το φυσικό αέριο σε χαμηλά σχετικά ποσοστά με μηδενικές έως ελάχιστες τροποποιήσεις, είτε με χρήση υδρογόνου σε ποσοστό 100% το οποίο απαιτεί αναβάθμιση των υποδομών [38]. Η εισαγωγή μείγματος υδρογόνου 20% αναμένεται να γίνει μέσα στην επόμενη δεκαετία [39]. Για παράδειγμα, από το 2023, μέρος του δικτύου του φυσικού αερίου του Ηνωμένου Βασιλείου θα είναι έτοιμο να χρησιμοποιήσει μείγματα έως και 20% υδρογόνου [40]. Η μετάβαση στο υδρογόνο κατά 100% θα γίνει μακροπρόθεσμα και το υδρογόνο θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε λέβητες, εστίες μαγειρέματος ή κυψέλες υδρογόνου [39].

Το υδρογόνο σήμερα έχει ένα αμελητέο ποσοστό στην **ηλεκτροπαραγωγή** που σχετίζεται με την κάλυψη μικρού τμήματος των αναγκών σε ηλεκτρική ενέργεια των βιομηχανιών που το παράγουν [22]. Αυτό όμως είναι πιθανόν να αλλάξει στο μέλλον λόγω της δυνατότητας του υδρογόνου να παράγει ηλεκτρική ενέργεια αδιάλειπτα χωρίς να επιβαρύνει το περιβάλλον. Τεχνολογίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιούν υδρογόνο είναι εμπορικά διαθέσιμες σήμερα, όπως οι παλινδρομικοί κινητήρες αερίου, οι αεριοστρόβιλοι και οι κυψέλες καυσίμου, οι οποίες είναι ικανές να λειτουργούν με μείγματα πλούσια σε υδρογόνο ή ακόμη και με καθαρό υδρογόνο [22,41].

1.6 Κυψέλες καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου (fuel cells) είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις οι οποίες μετατρέπουν απευθείας τη χημική ενέργεια ενός καυσίμου (υδρογόνο ή υδρογονούχα καύσιμα) σε ηλεκτρική ενέργεια και μικρό ελεγχόμενο ποσό αυτής σε θερμότητα, παρακάμπτοντας την κλασική στοιχειοθεσία που προϋποθέτει τη μετάβαση από τη θερμική και μηχανική ενέργεια με αποδόσεις που υπόκεινται σε περιορισμούς τύπου Carnot [33,42]. Έτσι γίνεται αντιληπτό πως οι κυψέλες καυσίμου παρουσιάζουν υψηλότερες αποδόσεις από τις συμβατικές μεθόδους παραγωγής ενέργειας οι οποίες μπορούν να φτάσουν έως και 90% με ανάκτηση της θερμότητας (~30-40%) [43,44]. Επίσης, αποτελούν μια φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία καθώς η χρήση τους μπορεί να μειώσει ή να ελαχιστοποιήσει πλήρως τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, ειδικά στην περίπτωση όπου χρησιμοποιείται καθαρό υδρογόνο ως καύσιμο [42–45]. Ένα ακόμη πλεονέκτημα των κυψελών καυσίμου είναι η αθόρυβη λειτουργία τους λόγω της απουσίας κινούμενων μερών, τα επίπεδα της οποίας είναι τόσο χαμηλά έτσι ώστε να μπορούν να εγκατασταθούν σε εσωτερικούς χώρους χωρίς να χρειάζεται ηχομόνωση ή προστασία ακοής [43,44]. Επιπλέον, σε αντίθεση με τους κινητήρες ντίζελ, τις εφεδρικές γεννήτριες ή την αδιάλειπτη παροχή ρεύματος (UPS), οι κυψέλες καυσίμου χαρακτηρίζονται από παραγωγή σταθερής ισχύος [43]. Τέλος, η ευελιξία τους στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από μιλιβάτ (mW) έως μεγαβάτ (MW) έχει ως αποτέλεσμα να προσαρμόζονται με ευκολία στο μέγεθος διαφόρων εφαρμογών από φορητών έως και σταθερών [43,44,46]. Επομένως γίνεται εύκολα αντιληπτό πως η χρήση των κυψελών καυσίμου μπορεί να εκμεταλλευτεί τα πλεονεκτήματα του υδρογόνου όσον αφορά την ενεργειακή απόδοση και τις μηδενικές εκπομπές ρύπων [47].

Μια κυψέλη καυσίμου αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια (μια άνοδο και μια κάθοδο) και έναν ηλεκτρολύτη ο οποίος είναι τοποθετημένος ανάμεσά τους. Η άνοδος τροφοδοτείται με το καύσιμο (αναγωγικό μέσο) ενώ η κάθοδος με το οξειδωτικό μέσο [42]. Το οξειδωτικό μέσο που χρησιμοποιείται συνήθως είναι το οξυγόνο, το οποίο παρέχεται από τον ατμοσφαιρικό αέρα [43]. Τα ηλεκτρόδια αποτελούνται από ένα πορώδες υλικό που καλύπτεται από ένα στρώμα καταλύτη, το οποίο χρησιμοποιείται για να διευκολύνει την αντίδραση του υδρογόνου και του οξυγόνου [43]. Σε όλες τις κυψελίδες καυσίμου απαντάται σε γενικές γραμμές η ίδια κοινή βασική αρχή λειτουργίας. Η συνεχής τροφοδοσία της ανόδου με το καύσιμο και της καθόδου με το οξυγόνο οδηγεί σε μια ολοκληρωμένη χημική αντίδραση (Εξ. 1.7), η οποία πραγματοποιείται σε δύο επιμέρους ηλεκτροχημικές αντιδράσεις ή αλλιώς αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου (Εξ. 1.8 και 1.9), με αποτέλεσμα τη συνεχή παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος σε ένα εξωτερικό κύκλωμα [42].



Σχήμα 1.12: Τυπική λειτουργία κυψέλης καυσίμου [43].

Πιο συγκεκριμένα, το υδρογόνο τροφοδοτείται στην άνοδο και ερχόμενο σε επαφή με τον καταλύτη διαχωρίζεται σε πρωτόνια (θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου) και ηλεκτρόνια τα οποία ακολουθούν διαφορετικά μονοπάτια προς την κάθοδο (Σχ. 1.12) [43,48]. Τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος προς την κάθοδο δημιουργώντας έτσι ηλεκτρικό ρεύμα, ενώ τα θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου διαπερνούν τον ηλεκτρολύτη και οδηγούνται προς την κάθοδο όπου ενώνονται με το οξυγόνο (το οποίο τροφοδοτείται στην κάθοδο) και τα ηλεκτρόνια παράγοντας νερό και θερμότητα [43,48]. Ο ηλεκτρολύτης πρέπει να είναι ιοντικά αγώγιμος καθώς αποτελεί την

ιοντική γέφυρα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, ενώ δεν πρέπει να είναι καλός αγωγός ηλεκτρονίων αφού πρέπει να μονώνει ηλεκτρονικά την άνοδο από την κάθοδο [42]. Από πρακτική άποψη ο ηλεκτρολύτης χρησιμεύει ως φράγμα για να αποτρέπει την ανάμειξη των αντιδρώντων ενώ παράλληλα υποστηρίζει μηχανικά τα ηλεκτρόδια [42,45].

Γενικά έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου και η ταξινόμηση τους εξαρτάται από τη θερμοκρασία λειτουργίας τους καθώς και τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται [42,43]. Ο ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι σε υγρή ή στερεή μορφή. Επίσης, οι κυψελίδες καυσίμου με βάση τη θερμοκρασία λειτουργίας τους μπορούν να διαχωριστούν σε χαμηλής ($T < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) και υψηλής ($T > 550\text{ }^{\circ}\text{C}$) θερμοκρασίας. Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται οι βασικοί τύποι κυψελίδων καυσίμου με κάποια από τα χαρακτηριστικά τους. Ανάμεσα σε αυτούς, οι κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) είναι από τις πιο δημοφιλείς εξ αιτίας της ικανότητας τους να λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες, να παρουσιάζουν υψηλές αποδόσεις και χαμηλές εκπομπές [42]. Επίσης, σε σύγκριση με άλλες κυψέλες καυσίμου παρουσιάζουν χαμηλό βάρος και μικρό όγκο, ενώ δε χρησιμοποιούν διαβρωτικά υγρά για τη λειτουργία τους [48]. Η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας ($\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) και η απουσία διαβρωτικών υγρών έχουν ως αποτέλεσμα τα εξαρτήματα τους να μη φθείρονται εύκολα οδηγώντας έτσι στην υψηλή ανθεκτικότητα των συστημάτων PEM [42,48].

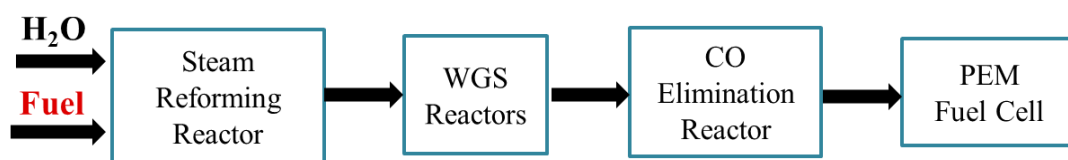
Οι κυψέλες τύπου PEM χρησιμοποιούν ως στερεό ηλεκτρολύτη μια ειδική μεμβράνη πολυμερούς υλικού που είναι αγωγός ιόντων πρωτονίου, H^+ , και πορώδη ηλεκτρόδια άνθρακα που περιέχουν καταλύτη λευκόχρυσου (Pt) [42,48]. Επί του παρόντος, οι εμπορικές κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM χρησιμοποιούν μεμβράνη κατασκευασμένη από ολικώς φθοριωμένα πολυμερή (Nafion) [42,45]. Το καύσιμο των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM είναι το καθαρό υδρογόνο το οποίο συνήθως τροφοδοτείται είτε από δεξαμενές αποθήκευσης υδρογόνου είτε από ενσωματωμένους αναμορφωτές [48,49]. Στην περίπτωση που το υδρογόνο προέρχεται από την αναμόρφωση κάποιου υδρογονάνθρακα είναι απαραίτητη η προσθήκη αντιδραστήρα για την ελαχιστοποίηση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) στο αέριο καύσιμο λόγω της ευαισθησίας του καταλύτη Pt στη δηλητηρίαση από το CO [48]. Οι κυψέλες καυσίμου τύπου PEM μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας τόσο σε κινητές όσο και σε σταθερές εφαρμογές και κατέχουν τον υψηλότερο αριθμό εγκαταστάσεων από όλους τους υπόλοιπους τύπους κυψελίδων καυσίμου [44,47,50]. Λόγω του γρήγορου χρόνου εκκίνησης που παρουσιάζουν καθώς και της σωστής αναλογίας της ισχύος προς το βάρος οι κυψελίδες τύπου PEM θεωρούνται οι πλέον κατάλληλες για τις μεταφορές [48,51]. Όσον αφορά στις σταθερές εφαρμογές, οι κυψέλες καυσίμου εφαρμόζονται κυρίως για μικρές απαιτήσεις ισχύος όπως για παράδειγμα της τάξης των 50-250 kW για αποκεντρωμένες χρήσεις ή των $< 10\text{ kW}$ για νοικοκυριά [52].

Πίνακας 1.1: Χαρακτηριστικά βασικών τύπων κυψελίδων καυσίμου [42,45].

Τύπος κυψέλης καυσίμου	Καταλύτης	Μεμβράνη/ Ηλεκτρολύτης	Καύσιμο	Βέλτιστη θερμοκρασία λειτουργίας	Ηλεκτρική απόδοση ^a	Εύρος ισχύος	Εφαρμογές
Polymer electrolyte membrane (PEM)	Pt	Πολυμερικά υλικά, πχ Nafion	H ₂	~80 °C	C: 50-70% S: 30-50%	1W-500kW	<ul style="list-style-type: none"> • Εφεδρική & φορητή ισχύς • Μικρή κατανεμημένη παραγωγή • Μεταφορές
Alkaline (AFC)	Pt ή κράματα Ni	Πυκνό καυστικό κάλιο		23-70 °C	C: 60-70% S: 62%	10W-200kW	<ul style="list-style-type: none"> • Υποβρύχια • Στρατός • Διαστημόπλοια • Εφεδρική ισχύς
Phosphoric acid (PAFC)	Pt	Πυκνό φωσφορικό οξύ		180 °C	C: 55% S: 40%	50kW-1MW	<ul style="list-style-type: none"> • Κατανεμημένη παραγωγή
Direct alcohol (DAFC)	Pt/Ru (1:1)	Πολυμερικά υλικά, πχ Nafion	Methanol, ethanol	> 60 °C	C: 20-30% S: 10-25%	100mW-1kW	<ul style="list-style-type: none"> • Ηλεκτρονικές συσκευές
Molten carbonate (MCFC)	Ni ή κράματα με βάση το Ni	Τηγμένα ανθρακικά άλατα Li, Na ή/και K	H ₂ /CO/C _x H _y	550-700 °C	C: 55% S: 45-55%	<1kW-1MW	<ul style="list-style-type: none"> • Βοηθητική ισχύς • Πάροχος ηλεκτρικής ενέργειας • Μεγάλη κατανεμημένη παραγωγή
Solid oxide (SOFC)		Στερεοί ηλεκτρολύτες, πχ YSZ		700-1000 °C	C: 60-65% S: 55-60%	5kW-3MW	

^a C: Cell, S: system/stack.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως το καύσιμο των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM είναι το καθαρό υδρογόνο το οποίο μπορεί να παραχθεί κεντροποιημένα και να διατεθεί στους τελικούς χρήστες μέσω αγωγών ή μεταφορικών μέσων αποθηκευμένο σε φιάλες υψηλής πίεσης ή σε κρυογονικά δοχεία. Ωστόσο η μεταφορά του με αυτούς τους τρόπους δεν είναι επί του παρόντος πλήρως ανεπτυγμένη και εφικτή από οικονομική άποψη [53]. Έτσι, η κατανεμημένη παραγωγή καθαρού υδρογόνου αποτελεί μια αποτελεσματική λύση [54]. Ανάμεσα στις μεθόδους παραγωγής του υδρογόνου, η αναμόρφωση υδρογονανθράκων όπως του φυσικού αερίου ή του υγροποιημένου αερίου του πετρελαίου (LPG) με ατμό παρουσιάζει ενδιαφέρον εξ αιτίας της υψηλής απόδοσης σε υδρογόνο της διεργασίας αλλά και της πλήρως ανεπτυγμένης και εύκολης διανομής των υδρογονανθράκων [53,55]. Στο Σχήμα 1.13 παρουσιάζονται τα στάδια που μπορεί να περιλαμβάνει ένα σύστημα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από κυψέλες καυσίμου τύπου PEM με ενδιάμεση παραγωγή υδρογόνου.



Σχήμα 1.13: Διεργασία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με χρήση κυψελών καυσίμου τύπου PEM με ενδιάμεση παραγωγή H_2 μέσω αναμόρφωσης υδρογονανθράκων με ατμό.

Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την καταλυτική αναμόρφωση του υδρογονάνθρακα με ατμό, η οποία λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες σε κατάλληλο αντιδραστήρα. Το αέριο ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα αναμόρφωσης, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, περιέχει σημαντικές ποσότητες CO [18,25]. Με σκοπό να αυξηθεί η περιεκτικότητα σε H_2 αλλά και να μειωθεί η συγκέντρωση του CO, το οποίο αποτελεί δηλητήριο για τα ηλεκτρόδια Pt των στοιχείων καυσίμου τύπου PEM, το αέριο ρεύμα επεξεργάζεται περαιτέρω. Έτσι, το δεύτερο στάδιο της διεργασίας αποτελείται συνήθως από δύο αντιδραστήρες μετατόπισης του CO με ατμό (WGS). Στον πρώτο αντιδραστήρα WGS η αντίδραση πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες για γρήγορη και ποσοτική μετατροπή του CO, ενώ στον δεύτερο η αντίδραση πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες για μείωση της συγκέντρωσης του σε επίπεδα της τάξεως του 0.5-1% [56,57]. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις του CO στο ρεύμα τροφοδοσίας των κυψελών καυσίμου τύπου PEM θα πρέπει να είναι χαμηλότερες των 50 ppm για να αποφευχθεί η δηλητηρίαση των ηλεκτροδίων Pt [56]. Για να επιτευχθούν αυτές οι συγκεντρώσεις, το αέριο ρεύμα εισέρχεται σε έναν αντιδραστήρα εκλεκτικής οξείδωσης ή μεθανοποίησης του CO [57,58]. Τέλος, το πλούσιο σε H_2 αέριο ρεύμα τροφοδοτείται στη κυψέλη καυσίμου τύπου PEM με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας.

1.7 Βιβλιογραφία

- [1] M. Younas, S. Shafique, A. Hafeez, F. Javed, F. Rehman, An Overview of Hydrogen Production: Current Status, Potential, and Challenges, Fuel. 316 (2022) 123317.

- <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123317>.
- [2] EIA, EIA projects nearly 50% increase in world energy use by 2050, led by growth in renewables, (2021). <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=49876>.
 - [3] F. Razi, I. Dincer, Challenges, opportunities and future directions in hydrogen sector development in Canada, *Int. J. Hydrogen Energy*. 47 (2022) 9083–9102. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.014>.
 - [4] A.N. Antzaras, A.A. Lemonidou, Recent advances on materials and processes for intensified production of blue hydrogen, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 155 (2022) 111917. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111917>.
 - [5] M. Ji, J. Wang, Review and comparison of various hydrogen production methods based on costs and life cycle impact assessment indicators, *Int. J. Hydrogen Energy*. 46 (2021) 38612–38635. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.142>.
 - [6] Συμφωνία του Παρισιού, (n.d.). https://el.wikipedia.org/wiki/Συμφωνία_του_Παρισιού.
 - [7] IEA, Renewable Electricity, Paris, 2022. <https://www.iea.org/reports/renewable-electricity>.
 - [8] B.C. Tashie-Lewis, S.G. Nnabuife, Hydrogen Production, Distribution, Storage and Power Conversion in a Hydrogen Economy - A Technology Review, *Chem. Eng. J. Adv.* 8 (2021) 100172. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.100172>.
 - [9] A.R. Dehghani-Sanij, E. Tharumalingam, M.B. Dusseault, R. Fraser, Study of energy storage systems and environmental challenges of batteries, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 104 (2019) 192–208. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.023>.
 - [10] Στρατηγική για το υδρογόνο σε μια κλιματικά ουδέτερη Ευρώπη, Σχέδιο Δίκαιης Αναπτυξιακής Μετάβασης. (n.d.). <https://sdam.gr/node/154>.
 - [11] IRENA, Geopolitics of the Energy Transformation: The Hydrogen Factor, Abu Dhabi, 2022. <https://www.irena.org/publications/2022/Jan/Geopolitics-of-the-Energy-Transformation-Hydrogen>.
 - [12] S.Z. Baykara, Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact, *Int. J. Hydrogen Energy*. 43 (2018) 10605–10614. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.022>.
 - [13] Z. Abidin, A. Zafaranloo, A. Rafiee, W. Mérida, W. Lipiński, K.R. Khalilpour, Hydrogen as an energy vector, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 120 (2020) 109620. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109620>.
 - [14] M.H. McCay, S. Shafiee, Hydrogen: An Energy Carrier, in: *Futur. Energy*, Elsevier, 2020: pp. 475–493. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102886-5.00022-0>.
 - [15] Υδρογόνο, (n.d.). <https://el.wikipedia.org/wiki/Υδρογόνο>.
 - [16] B.E. Lebrouhi, J.J. Djoupo, B. Lamrani, K. Benabdelaziz, T. Kousksou, Global hydrogen development - A technological and geopolitical overview, *Int. J. Hydrogen Energy*. 47 (2022) 7016–7048. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.076>.
 - [17] Οι χρήσεις του υδρογόνου -Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα έναντι συμβατικών πηγών ενέργειας, (n.d.). <https://hydrogenonline.gr/nea-gia-to-ydrogono/34-oi-xriseis-tou-ydrogonou-pleonektimata-kai-meionepektimata-enanti-symvatikon-pigon-energeias>.
 - [18] C.M. Kalamaras, A.M. Efstathiou, Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments, *Conf. Pap. Energy*. 2013 (2013) 1–9. <https://doi.org/10.1155/2013/690627>.
 - [19] Hydrogen could contribute to 20% of CO2 emissions reduction targets by 2050, (n.d.). <https://newsroom.toyota.eu/hydrogen-could-contribute-to-20-of-co2-emissions-reduction-targets-by-2050/>.

- [20] Four new members join the Hydrogen Council, aligned with the shared global goals to increase visibility, promote progress and foster collaboration, (n.d.). <https://hydrogencouncil.com/en/four-new-members-join-the-hydrogen-council-aligned-with-the-shared-global-goals-to-increase-visibility-promote-progress-and-foster-collaboration/>.
- [21] Hydrogen Council, Hydrogen Insights, 2021. <https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2021/02/Hydrogen-Insights-2021.pdf>.
- [22] IEA, Global Hydrogen Review 2022, Paris, 2022. <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022>.
- [23] IEA, Global Hydrogen Review 2021, Paris, 2021. <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2021>.
- [24] A. Ajanovic, M. Sayer, R. Haas, The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy*. 47 (2022) 24136–24154. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.094>.
- [25] M. Hermesmann, T.E. Müller, Green, Turquoise, Blue, or Grey? Environmentally friendly Hydrogen Production in Transforming Energy Systems, *Prog. Energy Combust. Sci.* 90 (2022) 100996. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.100996>.
- [26] M. Noussan, P.P. Raimondi, R. Scita, M. Hafner, The Role of Green and Blue Hydrogen in the Energy Transition—A Technological and Geopolitical Perspective, *Sustainability*. 13 (2020) 298. <https://doi.org/10.3390/su13010298>.
- [27] The hydrogen rainbow, (2022). <https://www.tecnicasreunidas.es/articulo/hydrogen-present-and-future-part-2/>.
- [28] J. Dodgshun, Hydrogen: Clearing Up the Colours, (2020). <https://www.enapter.com/newsroom/hydrogen-clearing-up-the-colours>.
- [29] F. Dawood, M. Anda, G.M. Shafiullah, Hydrogen production for energy: An overview, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 3847–3869. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059>.
- [30] I. Staffell, D. Scamman, A. Velazquez Abad, P. Balcombe, P.E. Dodds, P. Ekins, N. Shah, K.R. Ward, The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system, *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 463–491. <https://doi.org/10.1039/C8EE01157E>.
- [31] F.M. Sapountzi, J.M. Gracia, C.J. (Kees-J. Weststrate, H.O.A. Fredriksson, J.W. (Hans) Niemantsverdriet, Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas, *Prog. Energy Combust. Sci.* 58 (2017) 1–35. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.09.001>.
- [32] P. Nikolaidis, A. Poullikkas, A comparative overview of hydrogen production processes, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 67 (2017) 597–611. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>.
- [33] Σ. Βουτετάκης, Ε. Κικκινίδης, Γ. Μαρνέλλος, Λ. Ντζιαχρήστος, Ι. Παναπακίδης, Υπάρχουσες τεχνολογίες και τελικές χρήσεις του “καυσίμου του μέλλοντος” - H₂, Τμήμα Κεντρικής Μακεδονίας, Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος, Θεσσαλονίκη, 2010. http://tkm.tee.gr/wp-content/uploads/2018/02/HydrogenTechnology_Final.pdf.
- [34] Ν. Μάντζαρης, Ι. Χριστοπούλου, Τεχνολογίες Αποθήκευσης Ενέργειας : Προκλήσεις Και Προοπτικές, The Green Tank, Αθήνα, 2020. https://thegreentank.gr/2020/12/23/energy_storage_report_el/.
- [35] Γερμανία: Τρένα κινούνται αποκλειστικά με υδρογόνο, (2022). <https://m.naftemporiki.gr/story/1897752/germania-trena-kinountai-apokleistika-me-udrogono>.
- [36] T. Capurso, M. Stefanizzi, M. Torresi, S.M. Camporeale, Perspective of the role of

- hydrogen in the 21st century energy transition, *Energy Convers. Manag.* 251 (2022) 114898. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114898>.
- [37] CEO Airbus: Το αεροπλάνο υδρογόνου είναι «η τέλεια λύση», αλλά έχουμε πολλή δουλειά ακόμα, (2022). <https://www.ot.gr/2022/02/18/green/kathari-energeia/ceo-airbus-to-aeroplano-ydrogonou-einai-i-teleia-lysi-alla-exoume-polli-douleia-akoma/>.
- [38] Κ. Γκουραμάνης, Πράσινο Υδρογόνο: Υφιστάμενη κατάσταση και προοπτικές ανάπτυξης, (2022). <https://energypress.gr/news/prasino-ydrogono-yfistameni-katastasi-kai-prooptikes-anaptyxis>.
- [39] Ε. Σταματάκης, Λέβητες υδρογόνου: Μια εναλλακτική λύση για οικιακή θέρμανση –αλλά πότε θα είναι διαθέσιμη;, (2021). <https://www.thermoydravlikos.gr/levites-ydrogonoy-mia-enallaktiki-lysi-gia-oikiaki-thermansia-alla-pote-tha-einai-diathesimi/>.
- [40] HyDeploy, (n.d.). <https://hydeploy.co.uk/>.
- [41] J. Goldmeer, Fuel flexible gas turbines as an enabler for a low or reduced carbon energy ecosystem, in: *Electrify Eur.*, Vienna, 2018. https://www.ge.com/content/dam/gepower/global/en_US/documents/fuel-flexibility/GEA33861 - Fuel Flexible Gas Turbines as Enablers for a Low Carbon Energy Ecosystem.pdf.
- [42] Ι. Γεντεκάκης, Ατμοσφαιρική ρύπανση: επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες, 2nd ed., Κλειδάριθμος, Χανιά, 2010.
- [43] A.B. Stambouli, Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 4507–4520. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.100>.
- [44] V. Cigolotti, M. Genovese, P. Fragiaco, Comprehensive Review on Fuel Cell Technology for Stationary Applications as Sustainable and Efficient Poly-Generation Energy Systems, *Energies*. 14 (2021) 4963. <https://doi.org/10.3390/en14164963>.
- [45] M.A. Abdelkareem, K. Elsaid, T. Wilberforce, M. Kamil, E.T. Sayed, A. Olabi, Environmental aspects of fuel cells: A review, *Sci. Total Environ.* 752 (2021) 141803. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141803>.
- [46] Ι. Γεντεκάκης, Φυσικές διεργασίες: Ανάλυση και σχεδιασμός, Κλειδάριθμος, Αθήνα, 2010.
- [47] IEA, Prospects for Hydrogen and Fuel Cells, Paris, 2005. <https://www.iea.org/reports/prospects-for-hydrogen-and-fuel-cells>.
- [48] IEA, Hydrogen and fuel cells, Paris, 2004. <https://www.iea.org/reports/hydrogen-and-fuel-cells>.
- [49] IEA, The Future of Hydrogen, Paris, 2019. <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>.
- [50] A. Brouzgou, S.Q. Song, P. Tsiakaras, Low and non-platinum electrocatalysts for PEMFCs: Current status, challenges and prospects, *Appl. Catal. B Environ.* 127 (2012) 371–388. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.08.031>.
- [51] C. Molochas, P. Tsiakaras, Carbon Monoxide Tolerant Pt-Based Electrocatalysts for H₂-PEMFC Applications: Current Progress and Challenges, *Catalysts*. 11 (2021) 1127. <https://doi.org/10.3390/catal11091127>.
- [52] Y. Wang, D.F. Ruiz Diaz, K.S. Chen, Z. Wang, X.C. Adroher, Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells – A review, *Mater. Today*. 32 (2020) 178–203. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.06.005>.
- [53] M. Tonezzer, T.T. Le Dang, Q.H. Tran, V.H. Nguyen, S. Iannotta, Selective hydrogen sensor for liquefied petroleum gas steam reforming fuel cell systems, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 740–748. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.102>.

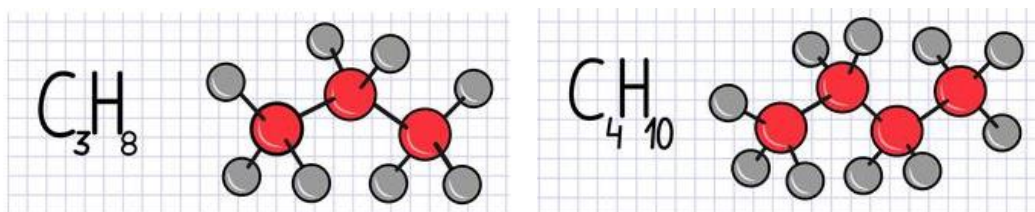
- [54] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Chemical reaction engineering and catalysis issues in distributed power generation systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 523–530. <https://doi.org/10.1021/ie100132g>.
- [55] E.C. Faria, R.C. Rabelo-Neto, R.C. Colman, R.A.R. Ferreira, C.E. Hori, F.B. Noronha, Steam Reforming of LPG over Ni/Al₂O₃ and Ni/CexZr1-xO₂/Al₂O₃ Catalysts, *Catal. Letters*. 146 (2016) 2229–2241. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1833-3>.
- [56] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, Effect of morphological characteristics of TiO₂-supported noble metal catalysts on their activity for the water-gas shift reaction, *J. Catal.* 225 (2004) 327–336. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.04.030>.
- [57] S. Sahebdehfar, M.T. Ravanchi, Carbon monoxide clean-up of the reformat gas for PEM fuel cell applications: A conceptual review, *Int. J. Hydrogen Energy*. (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.258>.
- [58] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Selective methanation of CO over supported Ru catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 88 (2009) 470–478. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.10.012>.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Η αντίδραση αναμόρφωσης του υγροποιημένου αερίου του πετρελαίου με ατμό

2.1 Το υγροποιημένο αέριο του πετρελαίου (Liquefied Petroleum Gas, LPG)

Το υγροποιημένο αέριο του πετρελαίου (Liquefied Petroleum Gas, LPG) ή και ευρύτερα γνωστό ως υγραέριο, είναι ένα μείγμα ελαφριών υδρογονανθράκων [1–4]. Αποτελείται κυρίως από προπάνιο (C_3H_8) και βουτάνιο (C_4H_{10}) σε διάφορες περιεκτικότητες ανάλογα με την πηγή, τη διαδικασία ανάκτησης και την εποχή [3–12]. Για παράδειγμα, στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής και τον Καναδά, το LPG αποτελείται από τουλάχιστον 95% προπάνιο, ενώ η σύνθεση του στην Αυστραλία ποικίλλει μεταξύ ενός μείγματος προπανίου/βουτανίου σε αναλογία 40:60 έως 100% προπανίου [5,9,13]. Μικρές ποσότητες αιθανίου (C_2H_6), προπυλενίου (C_3H_6) και βουτυλενίου (C_4H_8) μπορεί, επίσης, να συνυπάρχουν με το προπάνιο ή/και το βουτάνιο [5,14,15].



Σχήμα 2.1: Χημικός τύπος και δομή του προπανίου και του βουτανίου [16].

Σε ατμοσφαιρική πίεση και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος το προπάνιο και το βουτάνιο είναι αέρια, άχρωμα, άγευστα και με πολύ αδύναμη οσμή. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά του προπανίου και του βουτανίου.

Πίνακας 2.1: Βασικά χαρακτηριστικά του προπανίου και του βουτανίου [17].

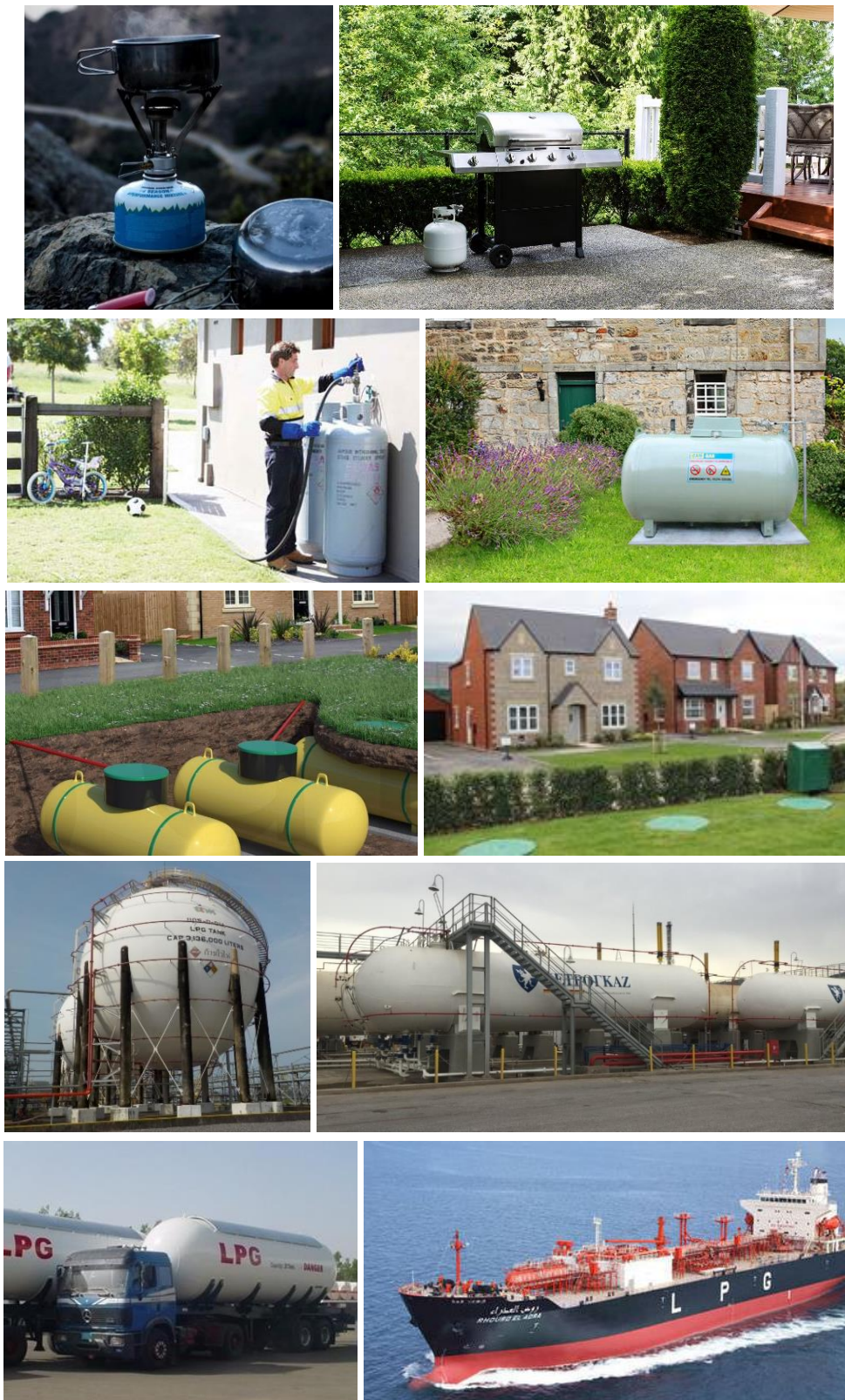
	Προπάνιο	Βουτάνιο
Χημικός τύπος	C_3H_8	C_4H_{10}
Μοριακό βάρος (g/mol)	44.094	58.120
Σημείο πήξης υγρού σε 70mmHg ($^{\circ}C$)	-187.7	-138.3
Σημείο βρασμού υγρού σε 70mmHg ($^{\circ}C$)	-42.1	-0.5
Ειδικό βάρος σε 15.5 $^{\circ}C$ (kg/l)	0.507	0.582
Σχετική πυκνότητα αερίου σε S.C.	1.522	2.006
Κρίσιμη θερμοκρασία ($^{\circ}C$)	96.8	152.0
Κρίσιμη απόλυτη πίεση (bar)	42.6	38.0

Λόγος αερίου προς υγρό σε S.C.		272.7	237.8
Λανθάνουσα θερμότητα στο σημείο βρασμού και 70mmHg	(kcal/ kg)	101.7	92.3
	(kcal/ lt)	51.5	53.1
Ανώτερη θερμογόνος δύναμη σε S.C.	(kcal/ kg)	12048	11851
	(kcal/ m ³)	22766	29875
Απαιτούμενος αέρας καύσης σε S.C.	(m ³ αέρα/ m ³ αερίου)	23.82	30.97
	(kg αέρα/ kg αερίου)	15.71	15.49
Ειδική θερμότητα αερίου σε S.C.	C _p (kcal/ kg)	0.388	0.397
	C _v (kcal/ kg)	0.343	0.361
Σημείο ανάφλεξης- Flash point (°C)		-105	-60
Σημείο αυτανάφλεξης- Ignition point (°C)		470	365
Όρια αναφλεξιμότητας μείγματος αερίου- αέρα (vol. %)	Κατώτερο	2.37	1.86
	Ανώτερο	9.50	8.41
Αριθμός οκτανίων		125	91

* Οι συνθήκες περιβάλλοντος 15.5 °C (60 °F) και 760 mmHg είναι οι διεθνώς αναφερόμενες συνθήκες σαν Standard Conditions (S.C.).

Υπό μέτρια πίεση και θερμοκρασία δωματίου ή σε ψυχρότερες θερμοκρασίες και ατμοσφαιρική πίεση, τα δύο αυτά αέρια μπορούν να μετατραπούν από την αέρια στην υγρή φάση. Όταν υγροποιούνται υπό πίεση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ο όγκος του βουτανίου και του προπανίου μειώνεται περίπου στο 1/250 της αέριας φάσης [1,18]. Έτσι λόγω αυτής της ιδιότητας τους μπορούν να μεταφερθούν με ευκολία και να αποθηκευτούν με ασφάλεια σε δεξαμενές και φιάλες διάφορων χωρητικοτήτων, για βιομηχανική, εμπορική αλλά και οικιακή χρήση.

Ένα άλλο χαρακτηριστικό του LPG είναι η υψηλή του θερμιδική αξία. Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη του προπανίου και του βουτανίου είναι 12048 και 11851 kcal/kg, αντίστοιχα. Για τις μηχανές καύσης η τιμή της κατώτερης θερμογόνου δύναμης είναι η κατάλληλη για τη σύγκριση των καυσίμων [17]. Έτσι, στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζεται η κατώτερη θερμογόνος δύναμη και το ωφέλιμο αποτέλεσμα/ενέργεια έπειτα από την καύση του προπανίου, του βουτανίου και άλλων καυσίμων. Παρατηρείται ότι πρόκειται για ένα καύσιμο με υψηλότερη θερμογόνο δύναμη σε σχέση με τα υπόλοιπα καύσιμα, συμπεριλαμβανομένων του πετρελαίου, του φυσικού αερίου, του ξύλου, του άνθρακα και άλλων. Ο υψηλός βαθμός απόδοσης της καύσης του LPG το κάνει έως και πέντε φορές πιο αποδοτικό από τα παραδοσιακά καύσιμα επιτρέποντας τη μικρότερη δυνατή σπατάλη ενέργειας και τη βέλτιστη χρήση των φυσικών πόρων [19].



Εικόνα 2.1: Διάφοροι τρόποι αποθήκευσης και μεταφοράς του LPG.

Πίνακας 2.2: Κατώτερη θερμογόνο δύναμη και ωφέλιμο αποτέλεσμα/ενέργεια έπειτα από την καύση διάφορων καυσίμων [17].

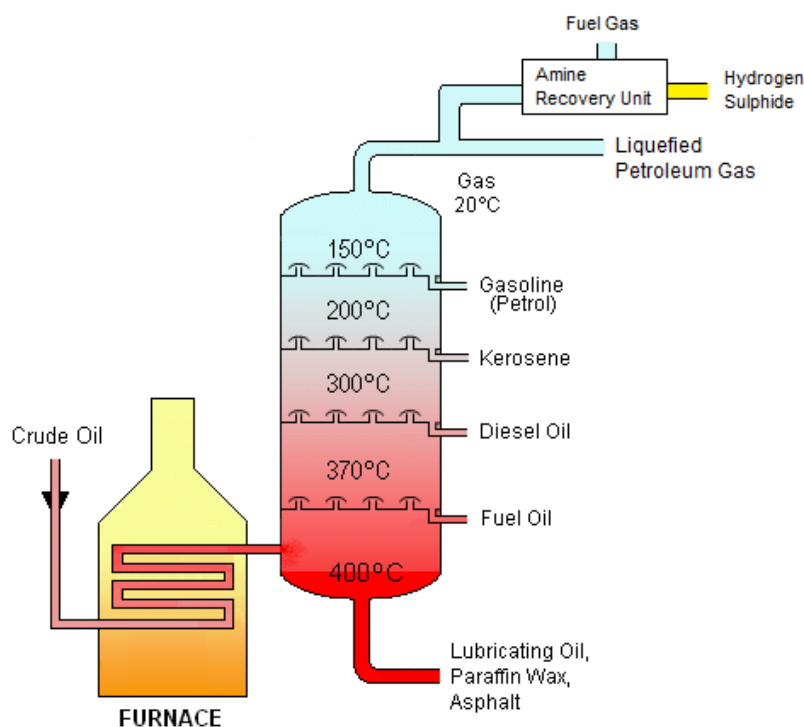
ΚΑΥΣΙΜΟ	ΚΑΤΩΤΕΡΗ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ (Hi)*	ΜΟΝΑΔΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΒΑΘΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ**	ΩΦΕΛΙΜΟ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ
ΠΡΟΠΑΝΙΟ	11'000	kcal/kg	95%	10'450
	21'950	kcal/m ³	95%	20'853
ΒΟΥΤΑΝΙΟ	10'900	kcal/kg	95%	10'355
	28'260	kcal/m ³	95%	26'847
ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ	9'000	kcal/m ³	95%	8'550
ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ	10'200	kcal/kg	85%	8'670
ΜΑΖΟΥΤ ΥΨΗΛΟΥ ΘΕΙΟΥ	9'600	kcal/kg	70%	6'720
ΜΑΖΟΥΤ ΧΑΜΗΛΟΥ ΘΕΙΟΥ	9'900	kcal/kg	70%	6'930
ΞΥΛΑ***	3'600	kcal/kg	25-50%	900-1800
ΠΕΛΛΕΤ	4'200	kcal/kg	70%	2'940

** Ο βαθμός απόδοσης αφορά στη χρήση βασικού εξοπλισμού καύσης.

*** 20% υγρασία.

Το LPG δεν ανήκει στα τοξικά και δηλητηριώδη αέρια αλλά έχει αναισθητικές ιδιότητες σε υψηλές συγκεντρώσεις [20,21]. Επιπλέον, όπως όλοι οι υδρογονάνθρακες, αποτελεί ένα εξαιρετικά εύφλεκτο καύσιμο. Ωστόσο, τόσο το προπάνιο όσο και το βουτάνιο παρουσιάζουν σημαντικά χαμηλότερα όρια αναφλεξιμότητας σε σύγκριση με άλλα κοινά αέρια καύσιμα. Λόγω του ότι είναι βαρύτερο από τον ατμοσφαιρικό αέρα, όταν απελευθερώνεται στο περιβάλλον, έχει την ιδιότητα να “κάθεται” στο κατώτερο τμήμα του χώρου [18]. Έτσι, η διαχείριση του πρέπει να γίνεται με προσοχή και όλος ο εξοπλισμός και οι συσκευές που χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση ή/και τη μεταφορά του να συμμορφώνονται με τα υψηλά πρότυπα ασφαλείας, να συντηρούνται και να επιθεωρούνται τακτικά. Με βάση την ευρύτατη χρήση του LPG σε πολλές εφαρμογές παγκοσμίως έχουν συμβεί ελάχιστα ατυχήματα με την συντριπτική πλειοψηφία αυτών να οφείλονται σε ανθρώπινο λάθος και για αυτό συγκαταλέγεται ανάμεσα στα ασφαλέστερα καύσιμα [18].

Το LPG προέρχεται περίπου κατά 60% κατά την εξόρυξη του φυσικού αερίου και του πετρελαίου, ενώ το υπόλοιπο 40% παράγεται κατά τη διεργασία της διύλισης του αργού πετρελαίου [1,22]. Το LPG μπορεί επομένως να θεωρηθεί ως ένα φυσικά παραγόμενο παραπροϊόν.

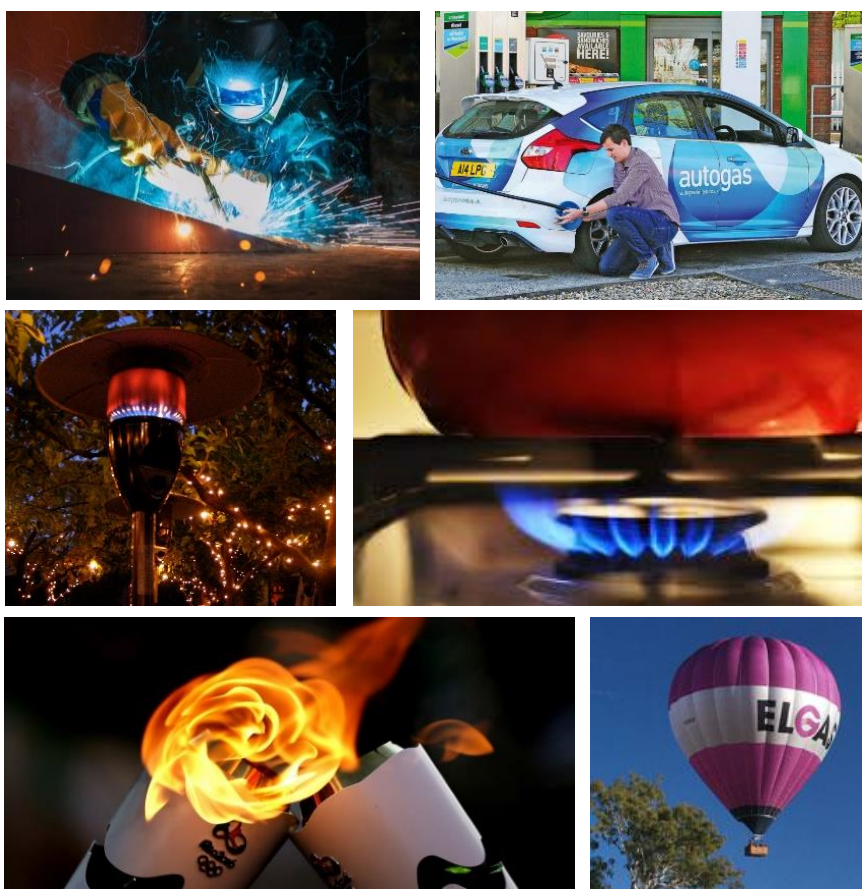


Σχήμα 2.2: Παραγωγή LPG μέσω της διεργασίας της διύλισης του αργού πετρελαίου[23].

Κατά την εξόρυξη του μη επεξεργασμένου φυσικού αερίου, το αέριο που αντλείται από την Γή είναι ένα μείγμα πολλών αερίων και υγρών. Το φυσικό αέριο (Natural Gas, NG), αποτελείται κατά κύριο λόγο από μεθάνιο ωστόσο περιέχει και άλλους υδρογονάνθρακες σε χαμηλότερα ποσοστά όπως αιθάνιο, προπάνιο και βουτάνιο ανάλογα με τις προδιαγραφές της κάθε χώρας στην οποία διανέμεται. Έτσι πριν διατεθεί στην αγορά, το φυσικό αέριο επεξεργάζεται και ορισμένα υγρά του φυσικού αερίου (Natural Gas Liquids, NGLs) συμπεριλαμβανομένου και του LPG διαχωρίζονται. Τα NGLs αντιπροσωπεύουν το 1 έως 10% της ροής του μη επεξεργασμένου φυσικού αερίου. Κατά τη διύλιση του αργού πετρελαίου, το παραγόμενο LPG είναι μεταξύ του 1 και 4% του επεξεργασμένου αργού πετρελαίου. Αυτή η απόδοση εξαρτάται από τον τύπο του αργού πετρελαίου, τις διεργασίες του διυλιστηρίου άλλα και τις τιμές του προπανίου και του βουτανίου στην αγορά σε σύγκριση με άλλα προϊόντα πετρελαίου.

Στο παρελθόν το LPG δεν συλλεγόταν, για την περαιτέρω αξιοποίηση του, αλλά συνήθως αφήνονταν ελεύθερο στην ατμόσφαιρά (venting) ή καιγόταν (flaring) κατά τη διεργασία παραγωγής του σπαταλώντας έτσι το πλήρες δυναμικό αυτής της εξαιρετικής πηγής ενέργειας [1]. Ο όρος LPG εισήχθη το 1912 όταν ο Δρ. Walter O. Snelling, ένας Αμερικανός χημικός, ερευνώντας τις ιδιότητες της βενζίνης ανακάλυψε την ύπαρξη του προπανίου και του βουτανίου στην αέρια φάση. Βρήκε ότι τα αέρια αυτά μπορούσαν να μετατραπούν σε υγρά υπό πίεση ή ψύξη και ανέφερε ότι μπορούν να αποθηκευτούν και να μεταφερθούν σε υγρή μορφή σε δοχεία υπό μέτρια πίεση [24]. Μεταξύ των χρονολογιών 1912 και 1920, ξεκίνησε η αξιοποίηση του LPG. Το 1912 κατασκευάστηκε η πρώτη εστία μαγειρέματος με LPG και το επόμενο έτος αναπτύχθηκε το πρώτο αυτοκίνητο με καύσιμο το LPG. Η βιομηχανία του LPG ξεκίνησε λίγο πριν τον Α' Παγκόσμιο Πόλεμο. Ωστόσο,

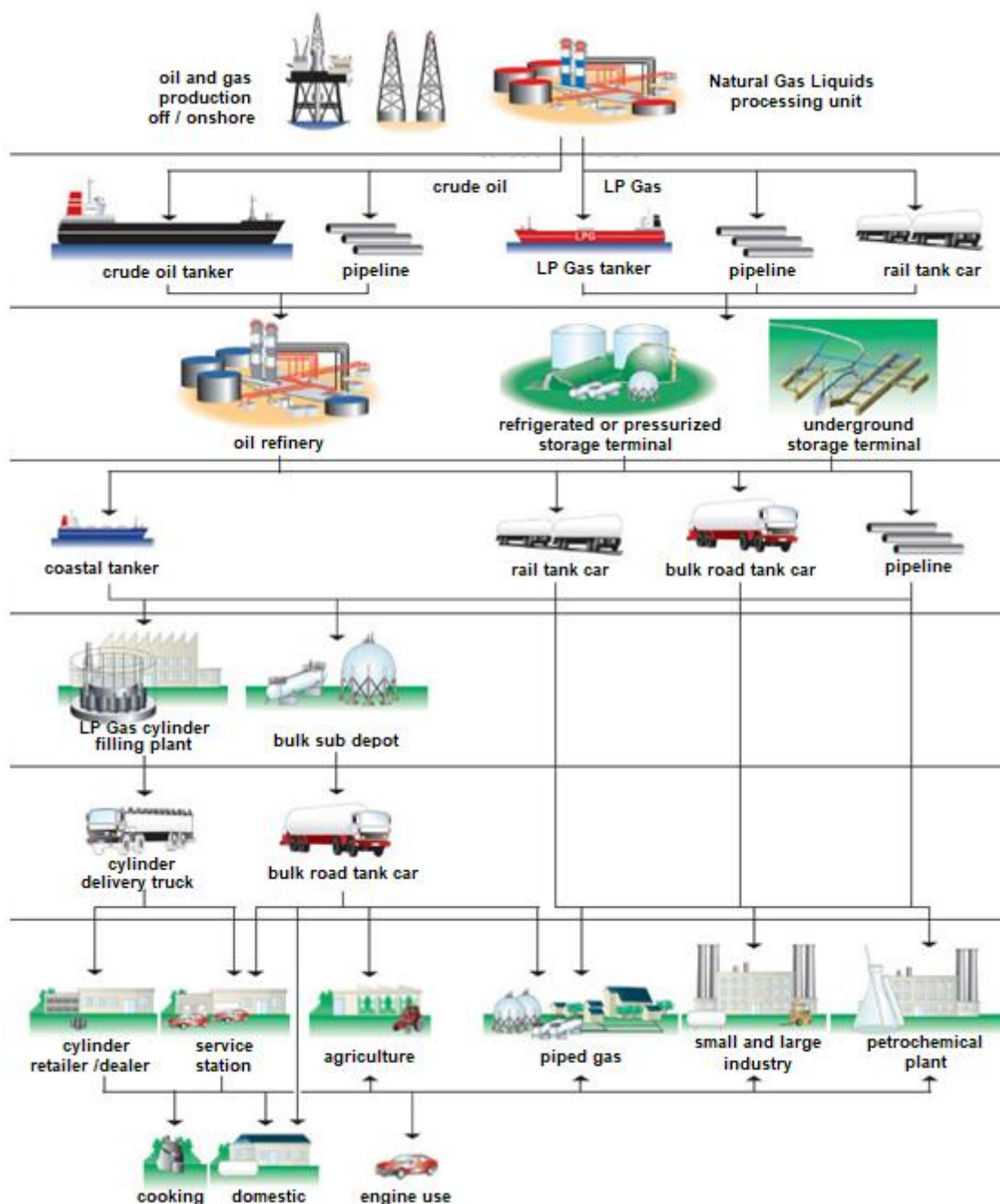
εκείνη την εποχή παρουσιάστηκε κάποιο πρόβλημα με τη διαδικασία διανομής του φυσικού αερίου το οποίο είχε ως αποτέλεσμα τη κατασκευή εγκαταστάσεων για την ψύξη και τη συμπίεση του φυσικού αερίου αλλά και εγκαταστάσεων για τον διαχωρισμό των αερίων που μπορούσαν να μετατραπούν σε υγρά. Το 1920 το LPG είχε εισέλθει ήδη στην αγορά ως ένα εμπορικό προϊόν [25,26]. Σήμερα, περισσότεροι από 3 δισεκατομμύρια άνθρωποι προερχόμενοι από όλες τις ηπείρους της Γης από τις μεγαλουπόλεις της Ασίας μέχρι και τις απομακρυσμένες περιοχές της Ανταρκτικής χρησιμοποιούν το LPG και εξαρτώνται από αυτό καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε χιλιάδες εφαρμογές, όπως στη βιομηχανία, στις μεταφορές, στη γεωργία, για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, το μαγείρεμα, τη θέρμανση ακόμα και για ψυχαγωγικούς σκοπούς [1,27,28].



Εικόνα 2.2: Χρήσεις του LPG.

Η αλυσίδα διανομής από την παραγωγή στην κατανάλωση του LPG παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3. Το LPG αφού παραχθεί κατά την επεξεργασία του φυσικού αερίου και τη διύλιση του αργού πετρελαίου, μεταφέρεται σε τερματικούς σταθμούς αποθήκευσης και στη συνέχεια παραδίδεται σε εγκαταστάσεις εμφιάλωσης φιαλών ή σε σημεία αποθήκευσης μεσαίου μεγέθους. Από τις εγκαταστάσεις εμφιάλωσης το LPG διανέμεται σε φιάλες υπό πίεση σε λιανοπωλητές, επαγγελματίες και ιδιώτες. Παράλληλα μπορεί να διανεμηθεί χύμα μέσω φορτηγών ή αγωγών από τα κέντρα αποθήκευσης στους καταναλωτές [22]. Γίνεται έτσι αντιληπτό ότι οι τρέχουσες υποδομές αποθήκευσης,

μεταφοράς και διανομής του LPG είναι πολύ καλά ανεπτυγμένες επιτρέποντας τη χρήση του παγκοσμίως.



Σχήμα 2.3: Διαδρομή του LPG από την παραγωγή στην κατανάλωση [22].

Σύμφωνα με τον παγκόσμιο οργανισμό για το LPG, η παγκόσμια κατανάλωση του LPG ξεπερνά τους 300 εκατομμύριους τόνους ετησίως [1,29]. Πρόσφατα, έχουν εμφανιστεί νέες μέθοδοι παραγωγής LPG από ανανεώσιμες πηγές και απόβλητα [1,29]. Το BioLPG είναι χημικά πανομοιότυπο με το συμβατικό LPG και συνδυάζει όλα τα οφέλη του τελευταίου με εξαιρετικά χαμηλές εκπομπές άνθρακα. Μπορεί να αντικαταστήσει το συμβατικό LPG αλλά και τα δύο μπορούν επίσης να αναμειχθούν και να χρησιμοποιηθούν

στις υπάρχουσες εγκαταστάσεις. Τα μοναδικά χαρακτηριστικά του LPG, το καθιστούν μια πρώτη ύλη η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλές και διαφορετικές εφαρμογές.

Η χρήση του LPG ως πηγή για την παραγωγή υδρογόνου και κατ' επέκταση την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω των κυψελών καυσίμου έχει κεντρίσει τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον της ερευνητικής και όχι μόνο κοινότητας [30–39]. Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 1, η πιο αποδοτική και οικονομική μέθοδος για την παραγωγή υδρογόνου σήμερα είναι η αναμόρφωση του φυσικού αερίου με ατμό [4,5,7,12,40–45]. Η αφθονία του φυσικού αερίου λόγω των αστικών υποδομών διανομής του καθώς και η χαμηλή τιμή που παρουσιάζει το καθιστούν κατάλληλη πηγή για την παραγωγή υδρογόνου [7,40,46]. Ωστόσο, αγωγοί διανομής φυσικού αερίου δεν υφίστανται σε όλες τις περιοχές (π.χ. απομακρυσμένες ή αραιοκατοικημένες περιοχές) και η μεταφορά και η αποθήκευση του υδροποιημένου φυσικού αερίου απαιτεί δυστυχώς μεγάλα ποσά ενέργειας λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας (-162 °C) υδροποίησής του [11,12,14,40,47,48]. Η χρήση του LPG μπορεί να ξεπεράσει αυτά τα εμπόδια και να αποτελέσει μια εναλλακτική πηγή παραγωγής υδρογόνου καθώς μπορεί να υδροποιηθεί σε πίεση ~8bar σε τυπικές θερμοκρασίες περιβάλλοντος επιτρέποντας την εύκολη αποθήκευση και μεταφορά του, παρέχοντας ταυτόχρονα ένα καλά εδραιωμένο δίκτυο διανομής που επιτρέπει τη χρήση του παγκοσμίως [12,47,49–52]. Επιπλέον, η χρήση του LPG ως πηγή για την παραγωγή του υδρογόνου μπορεί να ξεπεράσει την ανάγκη της αποθήκευσης του υδρογόνου καθώς μπορεί να παραχθεί on-site και on-demand [53]. Επομένως, η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από κυψέλες καυσίμου με ενδιάμεση παραγωγή υδρογόνου μέσω της αναμόρφωσης του LPG με ατμό μπορεί να αποτελέσει μια φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία.

2.2 Αντιδράσεις κατά την αναμόρφωση του LPG με ατμό

Οι αντιδράσεις αναμόρφωσης του προπανίου (C_3H_8) και του βουτανίου (C_4H_{10}) με ατμό (Εξ. 2.1- 2.4) είναι ισχυρά ενδόθερμες, με αποτέλεσμα μέγιστες αποδόσεις σε υδρογόνο (H_2) να είναι εφικτές σε υψηλές θερμοκρασίες.



Ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης μπορεί να λάβει χώρα ταυτόχρονα και η αντίδραση μετατόπισης του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) με ατμό (Water-Gas Shift, WGS) (Εξ. 2.5), παράγοντας διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και H_2 . Η αντίδραση WGS σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να αντιστραφεί λόγω θερμοδυναμικών περιορισμών.



Εκτός από H_2 και οξείδια του άνθρακα (CO και CO_2), το LPG μπορεί να μετατραπεί σε μεθάνιο (CH_4), αιθυλένιο (C_2H_4) και αιθάνιο (C_2H_6) μέσω των αντιδράσεων μεθανοποίησης του CO και του CO_2 (Εξ. 2.5 και 2.6) και της διάσπασης του C_3H_8 και του C_4H_{10} (Εξ. 2.7 και 2.8), αντίστοιχα.



Βασικό μειονέκτημα της αντίδρασης αναμόρφωσης του LPG με ατμό είναι ο σχηματισμός άνθρακα, λόγω των αντιδράσεων διάσπασης των CH_4 , C_2H_4 και C_2H_6 (Εξ. 2.10 - 2.12) καθώς και της αντίδρασης Boudouard (Εξ. 2.13), ο οποίος μπορεί να οδηγήσει σε καταλυτική απενεργοποίηση.



2.3 Θερμοδυναμική ανάλυση της αντίδρασης αναμόρφωσης του LPG με ατμό

Η θερμοδυναμική ανάλυση μιας αντίδρασης αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για την μελέτη της και την επιλογή των κατάλληλων συνθηκών ώστε να επιτευχθεί η βέλτιστη συμπεριφορά υπό συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Κατά τη θερμοδυναμική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε για την αντίδραση αναμόρφωσης του LPG με ατμό παρουσιάζεται ο θερμοτονισμός της αντίδρασης, $\Delta H_{R,T}^{\circ}$, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, $\Delta G_{R,T}^{\circ}$ και η σταθερά ισορροπίας, K_p , σα συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης. Επίσης, υπολογίζεται η σύσταση του μείγματος ισορροπίας και η μέγιστη θερμοδυναμικά επιτρεπτή μετατροπή συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης στο θερμοκρασιακό εύρος 25- 800 °C και για λόγους ατμού προς άνθρακα (H_2O/C) οι οποίοι κυμαίνονται από 2 έως 7, χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Outokumpu HSC Chemistry®.

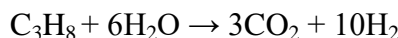
2.3.1 Υπολογισμός του θερμοτονισμού, της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibb's και της σταθεράς ισορροπίας

Ο θερμοτονισμός μιας αντίδρασης σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\Delta H_{R,T}^{\circ} = \sum v_i \cdot H_i \quad (2.14)$$

όπου H_i ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) και v_i η ενθαλπία και ο στοιχειομετρικός συντελεστής, αντίστοιχα της ένωσης i .

Για την **αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό** (Εξ. 2.1)



η Εξίσωση (2.14) παίρνει την εξής μορφή:

$$\Delta H_{R,T}^0 = 3 \cdot H_{\text{CO}_2} + 10 \cdot H_{\text{H}_2} - 1 \cdot H_{\text{C}_3\text{H}_8} - 6 \cdot H_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.15)$$

Διαφορίζοντας την Εξίσωση (2.15) ως προς τη θερμοκρασία, υπό σταθερή πίεση, και λαμβάνοντας υπόψη ότι η ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση ορίζεται ως:

$$\left(\frac{\partial H_i}{\partial T}\right)_P = C_{P_i} \quad (2.16)$$

παίρνουμε:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_{R,T}^0}{\partial T}\right)_P = \sum v_i \cdot C_{P_i} = 3 \cdot H_{\text{CO}_2} + 10 \cdot H_{\text{H}_2} - 1 \cdot H_{\text{C}_3\text{H}_8} - 6 \cdot H_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.17)$$

όπου C_{P_i} , ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), η ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση της ένωσης i , και T η θερμοκρασία.

Ολοκληρώνοντας την Εξίσωση (2.17) παίρνουμε:

$$\int_{\Delta H_{T_0}^0}^{\Delta H_T^0} d\Delta H_{R,T}^0 = \int_{T_0}^T \Delta C_{P_i} dT \Rightarrow \Delta H_{R,T}^0 = \Delta H_{R,T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_{P_i} dT \quad (2.18)$$

όπου T_0 είναι μια οποιαδήποτε θερμοκρασία.

Αν ορίσουμε $T_0 = 298 \text{ K}$, τότε η Εξίσωση (2.18) γράφεται:

$$\Delta H_{R,T}^0 = \Delta H_{R,298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_{P_i} dT \quad (2.19)$$

όπου $\Delta H_{R,298}^0$, ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), ο θερμοτονισμός της αντίδρασης στους 298 K.

Η Εξίσωση (2.19) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του $\Delta H_{R,T}^0$ της αντίδρασης σε οποιαδήποτε θερμοκρασία, αρκεί να είναι γνωστή η συνάρτηση $C_{P_i} = f(T)$.

Η ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση, C_p , σε συνάρτηση της θερμοκρασίας εκφράζεται συνήθως με πολυώνυμα της μορφής:

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 \quad (2.20)$$

όπου a , b , c , d σταθερές ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-3}$ και $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-4}$ αντίστοιχα), οι οποίες δίνονται στη βιβλιογραφία [54].

Οι τιμές των σταθερών αυτών για τις ενώσεις που συμμετέχουν στην αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό φαίνονται στον Πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3: Σταθερές ιδανικών αερίων για την ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση [54].

Χημική ένωση	a (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	b (J·mol ⁻¹ ·K ⁻²)	c (J·mol ⁻¹ ·K ⁻³)	d (J·mol ⁻¹ ·K ⁻⁴)
C ₃ H ₈	-4.04	30.48 · 10 ⁻²	-15.72 · 10 ⁻⁵	31.74 · 10 ⁻⁹
H ₂ O	32.24	0.1923 · 10 ⁻²	1.055 · 10 ⁻⁵	-3.595 · 10 ⁻⁹
CO ₂	22.26	5.981 · 10 ⁻²	-3.501 · 10 ⁻⁵	7.469 · 10 ⁻⁹
H ₂	29.11	-0.1916 · 10 ⁻²	0.4003 · 10 ⁻⁵	-0.8704 · 10 ⁻⁹

Αν ορίσουμε:

$$\Delta y = \sum_i v_i \cdot y_i \quad \text{με } y_i = a, b, c, d \text{ της ένωσης } i \quad (2.21)$$

Η Εξίσωση (2.20) ολοκληρώνεται στη μορφή:

$$\begin{aligned} \Delta H_{R,T} &= \Delta H_{R,298}^0 + (\Delta a) \cdot (T - 298) + \frac{1}{2} (\Delta b) \cdot (T - 298)^2 + \frac{1}{3} (\Delta c) \cdot (T - 298)^3 \\ &\quad + \frac{1}{4} (\Delta d) \cdot (T - 298)^4 \Rightarrow \\ \Delta H_{R,T} &= \Delta H^0 + (\Delta a) \cdot T + \frac{(\Delta b)}{2} \cdot T^2 + \frac{(\Delta c)}{3} \cdot T^3 + \frac{(\Delta d)}{4} \cdot T^4 \end{aligned} \quad (2.22)$$

όπου ΔH^0 σταθερά.

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibb's, $\Delta G_{R,T}^0$ (J·mol⁻¹), είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και η εξάρτηση αυτή εκφράζεται μέσω της διαφορικής εξίσωσης του Van't Hoff:

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G^0}{R \cdot T}\right)}{dT} = - \frac{\Delta H_R^0}{R \cdot T^2} \quad (2.23)$$

όπου $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Ολοκληρώνοντας την Εξίσωση (2.23) παίρνουμε την ακόλουθη εξίσωση:

$$\Delta G_{R,T} = \Delta H^0 - (\Delta a) \cdot T \cdot \ln T - \frac{(\Delta b)}{2} \cdot T^2 - \frac{(\Delta c)}{6} \cdot T^3 - \frac{(\Delta d)}{12} \cdot T^4 - I \cdot R \cdot T \quad (2.24)$$

όπου I η σταθερά ολοκλήρωσης.

Τα ΔH_{298}^0 και ΔG_{298}^0 μιας αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στους 298 K μπορούν εύκολα να υπολογιστούν σύμφωνα με τις σχέσεις:

$$\Delta H_{R,T} = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,T}^0 \quad (2.25)$$

$$\Delta G_{R,T} = \sum_i \nu_i \Delta G_{f,T}^0 \quad (2.26)$$

όπου ΔH_f^0 και ΔG_f^0 η πρότυπη ενθαλπία και ενέργεια σχηματισμού Gibb's, αντίστοιχα, στους 298 K και πίεση 1 atm και ν_i ο στοιχειομετρικός συντελεστής της ένωσης i . Οι τιμές των ΔH_f^0 και ΔG_f^0 για τις ενώσεις που συμμετέχουν στην αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό παρέχονται από τη βιβλιογραφία και παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.4 [54].

Πίνακας 2.4: Ενθαλπία σχηματισμού, ΔH_f^0 , και ελεύθερη ενέργεια Gibb's σχηματισμού, ΔG_f^0 , των ενώσεων σε θερμοκρασία 298K και πίεση 1 atm [54].

Χημική ένωση	$\Delta H_{f,298}^0$ (J·mol ⁻¹)	$\Delta G_{f,298}^0$ (J·mol ⁻¹)
C ₃ H ₈	-103850	-23490
H ₂ O	-241820	-228590
CO ₂	-393520	-394360
H ₂	-	-

Χρησιμοποιώντας τις τιμές των σταθερών a , b , c , d και τις τιμές των $\Delta H_{f,298}^0$ και $\Delta G_{f,298}^0$ που παρουσιάζονται στους Πίνακες 2.3 και 2.4 αντίστοιχα και χρησιμοποιώντας τις Εξισώσεις (2.21), (2.25) και (2.26) υπολογίζουμε τις παρακάτω τιμές:

- $\Delta a = (10 \cdot 29.11) + (3 \cdot 22.26) - (6 \cdot 32.24) - (1 \cdot (-4.04)) = \mathbf{168.4800 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$
- $\Delta b = (10 \cdot (-0.1916 \cdot 10^{-2})) + (3 \cdot 5.981 \cdot 10^{-2}) - (6 \cdot 0.1923 \cdot 10^{-2}) - (1 \cdot 30.48 \cdot 10^{-2}) = \mathbf{-0.1561 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}}$
- $\Delta c = (10 \cdot 0.4003 \cdot 10^{-5}) + (3 \cdot (-3.501 \cdot 10^{-5})) - (6 \cdot 1.055 \cdot 10^{-5}) - (1 \cdot (-15.72 \cdot 10^{-5})) = \mathbf{2.8900 \cdot 10^{-5} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-3}}$
- $\Delta d = (10 \cdot (-0.8704 \cdot 10^{-9})) + (3 \cdot 7.469 \cdot 10^{-9}) - (6 \cdot (-3.595 \cdot 10^{-9})) - (1 \cdot 31.74 \cdot 10^{-9}) = \mathbf{3.5330 \cdot 10^{-9} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-4}}$
- $\Delta H_{298}^0 = (3 \cdot (-393520)) - (6 \cdot 241820) - (1 \cdot (-103850)) = \mathbf{374210.00 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}$
- $\Delta G_{298}^0 = (3 \cdot (-394360)) - (6 \cdot (-228590)) - (1 \cdot (-23490)) = \mathbf{212040.00 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}$

Παρατηρούμε ότι $\Delta H_{298}^0 > 0$, το οποίο μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η αντίδραση είναι ενδόθερμη και για να πραγματοποιηθεί πρέπει να δοθεί στο σύστημα θερμότητα.

Αντικαθιστώντας τις τιμές των Δa , Δb , Δc και Δd στις Εξισώσεις (2.24) και (2.22) παίρνουμε:

$$\Delta H_{R,T} = \Delta H^{\circ} + 168.48 \cdot T - 0.078 \cdot T^2 + 9.63 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 8.83 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 \quad (2.27)$$

$$\Delta G_{R,T} = \Delta H^{\circ} - 168.48 \cdot T \cdot \ln T + 0.078 \cdot T^2 - 4.82 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 2.94 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 - I \cdot R \cdot T \quad (2.28)$$

Για $T = 298 \text{ K}$ η Εξίσωση (2.27) υπολογίζει την τιμή του ΔH° το οποίο ισούται με:

$$\Delta H^{\circ} = 330670.79 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

και αντικαθιστώντας όπου $T = 298 \text{ K}$ και $\Delta H^{\circ} = 330670.79 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ στην Εξίσωση (2.28) υπολογίζεται η τιμή του $I \cdot R$:

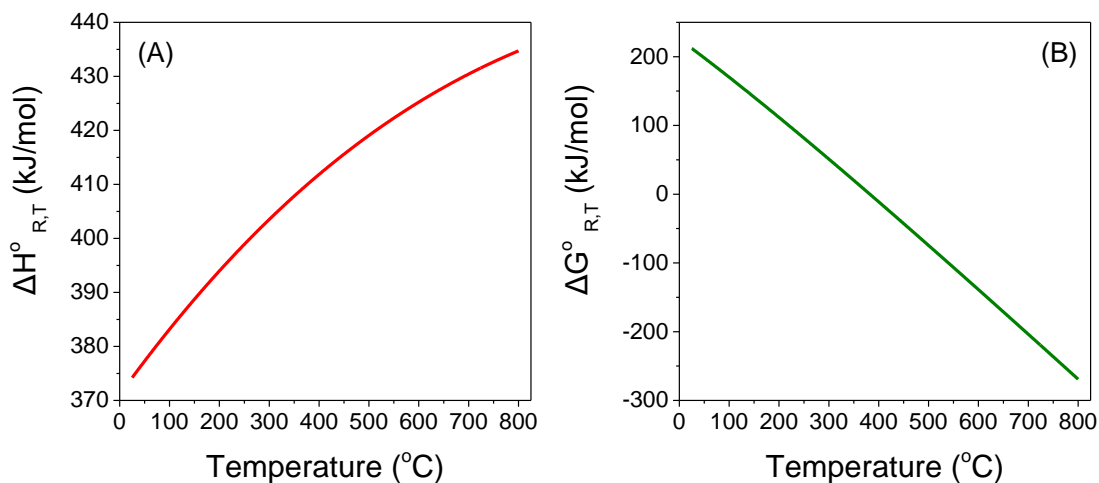
$$I \cdot R = -538.938 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Έτσι, οι Εξισώσεις (2.27) και (2.28) παίρνουν τη μορφή:

$$\Delta H_{R,T} = 330670.79 + 168.48 \cdot T - 0.078 \cdot T^2 + 9.63 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 8.83 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 \quad (2.29)$$

$$\Delta G_{R,T} = 330670.79 - 168.48 \cdot T \cdot \ln T + 0.078 \cdot T^2 - 4.82 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 2.94 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 + 538.94 \cdot T \quad (2.30)$$

Με τη βοήθεια των παραπάνω εξισώσεων κατασκευάζουμε τα διαγράμματα των $\Delta H_{R,T}^{\circ}$ και $\Delta G_{R,T}^{\circ}$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T (Σχ. 2.4).



Σχήμα 2.4: Μεταβολή (Α) της ενθαλπίας και (Β) της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Από το Σχήμα 2.4 φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αντίδρασης, ο θερμοτονισμός της αντίδρασης, $\Delta H_{R,T}^{\circ}$, (Σχ. 2.4A) αυξάνεται ενώ η ελεύθερη ενέργεια Gibb's, $\Delta G_{R,T}^{\circ}$, (Σχ. 2.4B) μειώνεται. Σύμφωνα με το Σχήμα 2.4A, ο θερμοτονισμός της αντίδρασης, $\Delta H_{R,T}^{\circ}$, παίρνει θετικές τιμές σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος υποδεικνύοντας ότι η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό είναι ισχυρά ενδόθερμη και

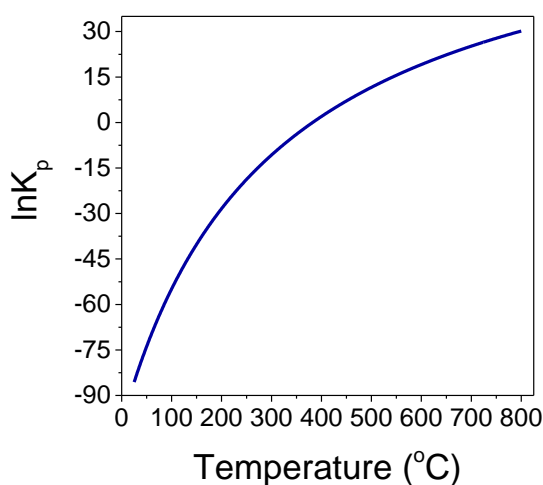
συγκεκριμένα το $\Delta H_{R,T}^0$ αυξάνεται από $374.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ στους 25°C σε $434.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ στους 800°C . Από το Σχήμα 2.4B, φαίνεται ότι το $\Delta G_{R,T}^0$ είναι θετικό σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T < 383^\circ\text{C}$), ενώ παίρνει αρνητικές τιμές σε υψηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης. Αυτό υποδηλώνει ότι η συγκεκριμένη αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 383°C .

Η μεταβολή του $\Delta G_{R,T}^0$ της αντίδρασης συνδέεται με τη σταθερά ισορροπίας K_p μέσω της σχέσης :

$$\Delta G_{R,T}^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p \Rightarrow K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G_{R,T}^0}{R \cdot T}\right) \xrightarrow{(2.28)}$$

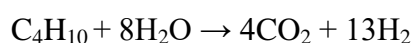
$$K_p = \exp\left(-\frac{39772.77}{T} + 20.2646 \cdot \ln T - 9.3818 \cdot 10^{-3} \cdot T + 5.7935 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 3.5413 \cdot 10^{-11} \cdot T^3 - 64.8229\right) \quad (2.31)$$

Χρησιμοποιώντας την Εξίσωση (2.31) κατασκευάζεται το διάγραμμα του φυσικού λογαρίθμου του K_p συναρτήσει της θερμοκρασίας (Σχ. 2.5). Σύμφωνα με το Σχήμα 2.5 το $\ln K_p$ αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα φαίνεται ότι το $\ln K_p$ παίρνει αρνητικές τιμές σε θερμοκρασίες μικρότερες των 383°C , ενώ παρουσιάζει θετικό πρόσημο σε υψηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης.



Σχήμα 2.5: Μεταβολής της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Ακολουθώντας τα ίδια βήματα με παραπάνω, υπολογίζεται ο θερμοτονισμός και η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibb's για την **αντίδραση αναμόρφωσης του βουτανίου με ατμό** (Εξ. 2.3):



Χρησιμοποιώντας τις τιμές των σταθερών a, b, c, d και τις τιμές των $\Delta H_{f,298}^0$ και $\Delta G_{f,298}^0$ που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.5 και χρησιμοποιώντας τις Εξισώσεις (2.21), (2.25) και (2.26) υπολογίζουμε τις παρακάτω τιμές:

Πίνακας 2.5: Ενthalπία σχηματισμού, ΔH_f° , και ελεύθερη ενέργεια Gibb's σχηματισμού, ΔG_f° , των ενώσεων σε θερμοκρασία 298K και πίεση 1 atm και σταθερές ιδανικών αερίων για την ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση [54].

Χημική ένωση	$\Delta H_{f,298}^\circ$ (J·mol ⁻¹)	$\Delta G_{f,298}^\circ$ (J·mol ⁻¹)	a (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	b (J·mol ⁻¹ ·K ⁻²)	c (J·mol ⁻¹ ·K ⁻³)	d (J·mol ⁻¹ ·K ⁻⁴)
C ₄ H ₁₀	-126150	-15710	3.96	37.15·10 ⁻²	-18.34·10 ⁻⁵	35.00·10 ⁻⁹
H ₂ O	-241820	-228590	32.24	0.1923·10 ⁻²	1.055·10 ⁻⁵	-3.595·10 ⁻⁹
CO ₂	-393520	-394360	22.26	5.981·10 ⁻²	-3.501·10 ⁻⁵	7.469·10 ⁻⁹
H ₂	-	-	29.11	-0.1916·10 ⁻²	0.4003·10 ⁻⁵	-0.8704·10 ⁻⁹

- $\Delta a = (13 \cdot 29.11) + (4 \cdot 22.26) - (8 \cdot 32.24) - (1 \cdot 3.96) = \mathbf{205.5900 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$
- $\Delta b = (13 \cdot (-0.1916 \cdot 10^{-2})) + (4 \cdot 5.981 \cdot 10^{-2}) - (8 \cdot 0.1923 \cdot 10^{-2}) - (1 \cdot 37.15 \cdot 10^{-2}) = \mathbf{-0.1726 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}}$
- $\Delta c = (13 \cdot 0.4003 \cdot 10^{-5}) + (4 \cdot (-3.501 \cdot 10^{-5})) - (8 \cdot 1.055 \cdot 10^{-5}) - (1 \cdot (-18.34 \cdot 10^{-5})) = \mathbf{1.0999 \cdot 10^{-5} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-3}}$
- $\Delta d = (13 \cdot (-0.8704 \cdot 10^{-9})) + (4 \cdot 7.469 \cdot 10^{-9}) - (8 \cdot (-3.595 \cdot 10^{-9})) - (1 \cdot 35.00 \cdot 10^{-9}) = \mathbf{1.2321 \cdot 10^{-8} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-4}}$
- $\Delta H_{298}^\circ = (4 \cdot (-393520)) - (8 \cdot 241820) - (1 \cdot (-126150)) = \mathbf{486630.00 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}$
- $\Delta G_{298}^\circ = (4 \cdot (-394360)) - (8 \cdot (-228590)) - (1 \cdot (-15710)) = \mathbf{267110.00 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}$

Παρατηρούμε ότι $\Delta H_{298}^\circ > 0$, το οποίο μας οδηγεί στο ίδιο συμπέρασμα με την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό, ότι δηλαδή η αντίδραση αναμόρφωσης του βουτανίου με ατμό είναι ενδόθερμη και για να πραγματοποιηθεί πρέπει να δοθεί στο σύστημα ενέργεια.

Αντικαθιστώντας τις τιμές των Δa , Δb , Δc και Δd στις Εξισώσεις (2.24) και (2.22) παίρνουμε:

$$\Delta H_{R,T} = \Delta H^\circ + 205.59 \cdot T - 0.0863 \cdot T^2 + 3.67 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 3.08 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 \quad (2.32)$$

$$\Delta G_{R,T} = \Delta H^\circ - 205.59 \cdot T \cdot \ln T + 0.0863 \cdot T^2 - 1.83 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 1.03 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 - I \cdot R \cdot T \quad (2.33)$$

Για T= 298 K η Εξίσωση (2.32) υπολογίζει την τιμή του ΔH° το οποίο ισούται με:

$$\Delta H^\circ = 432904.52 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

και αντικαθιστώντας όπου T= 298 K και $\Delta H^\circ = 432904.52 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ στην Εξίσωση (2.33) υπολογίζεται η τιμή του I·R:

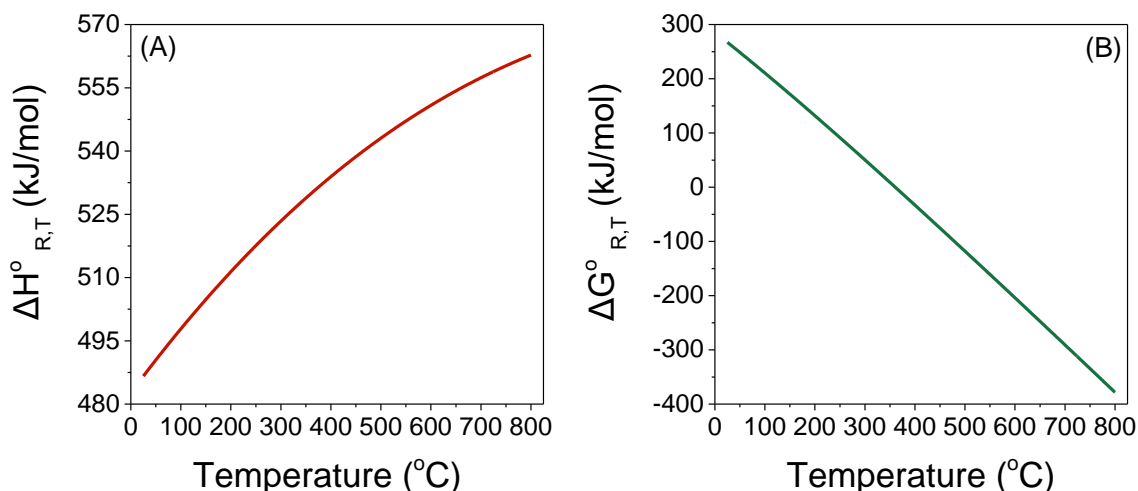
$$I \cdot R = -589.388 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Έτσι, οι Εξισώσεις (2.32) και (2.33) παίρνουν τη μορφή:

$$\Delta H_{R,T} = 432904.52 + 205.59 \cdot T - 0.0863 \cdot T^2 + 3.67 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 3.08 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 \quad (2.34)$$

$$\Delta G_{R,T} = 432904.52 - 205.59 \cdot T \cdot \ln T + 0.0863 \cdot T^2 - 1.83 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 1.03 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 + 589.388 \cdot T \quad (2.35)$$

Με τη βοήθεια των παραπάνω εξισώσεων κατασκευάζουμε τα διαγράμματα των $\Delta H_{R,T}^0$ και $\Delta G_{R,T}^0$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την αντίδραση αναμόρφωσης του βουτανίου με ατμό (Σχ. 2.6).



Σχήμα 2.6: Μεταβολή (Α) της ενθαλπίας και (Β) της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της αντίδρασης αναμόρφωσης του βουτανίου με ατμό συναρτήσει της θερμοκρασίας.

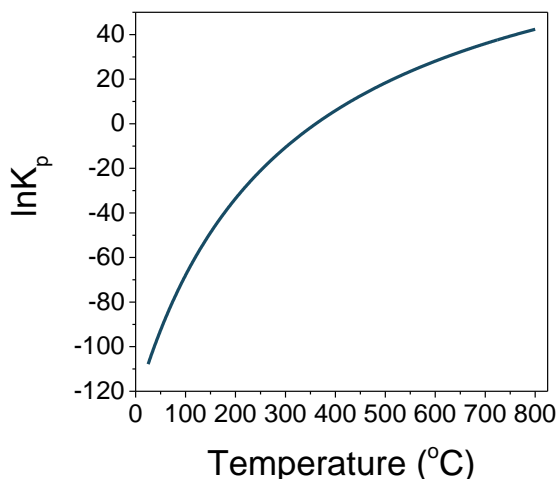
Από το Σχήμα 2.6 φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αντίδρασης, ο θερμοτονισμός της αντίδρασης, $\Delta H_{R,T}^0$, (Σχ. 2.6Α) αυξάνεται ενώ η ελεύθερη ενέργεια Gibb's, $\Delta G_{R,T}^0$, (Σχ. 2.6Β) μειώνεται. Σύμφωνα με το Σχ. 2.6Α, ο θερμοτονισμός της αντίδρασης, $\Delta H_{R,T}^0$, παίρνει θετικές τιμές σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος υποδεικνύοντας ότι η αντίδραση αναμόρφωσης του βουτανίου με ατμό είναι ισχυρά ενδόθερμη και συγκεκριμένα το $\Delta H_{R,T}^0$ αυξάνεται από $486.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ στους $25 \text{ }^\circ\text{C}$ σε $562.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ στους $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Από το Σχήμα 2.6Β, φαίνεται ότι το $\Delta G_{R,T}^0$ είναι θετικό σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T < 361 \text{ }^\circ\text{C}$), ενώ παίρνει αρνητικές τιμές σε υψηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης υποδηλώνοντας ότι η συγκεκριμένη αντίδραση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $361 \text{ }^\circ\text{C}$.

Η μεταβολή του $\Delta G_{R,T}^0$ της αντίδρασης συνδέεται με τη σταθερά ισορροπίας K_p μέσω της σχέσης :

$$\Delta G_{R,T}^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p \Rightarrow K_p = \exp \left(-\frac{\Delta G_{R,T}^0}{R \cdot T} \right) \xrightarrow{(2.28)}$$

$$K_p = \exp \left(-\frac{52069.34}{T} + 24.7246 \cdot \ln T - 1.038 \cdot 10^{-2} \cdot T + 2.20 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 1.24 \cdot 10^{-10} \cdot T^3 - 70.89 \right) \quad (2.36)$$

Χρησιμοποιώντας την Εξίσωση (2.36) κατασκευάζεται το διάγραμμα του φυσικού λογαρίθμου του K_p συναρτήσει της θερμοκρασίας (Σχ. 2.7).



Σχήμα 2.7: Μεταβολής της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης αναμόρφωσης του βουτανίου με ατμό συναρτήσει της θερμοκρασίας.

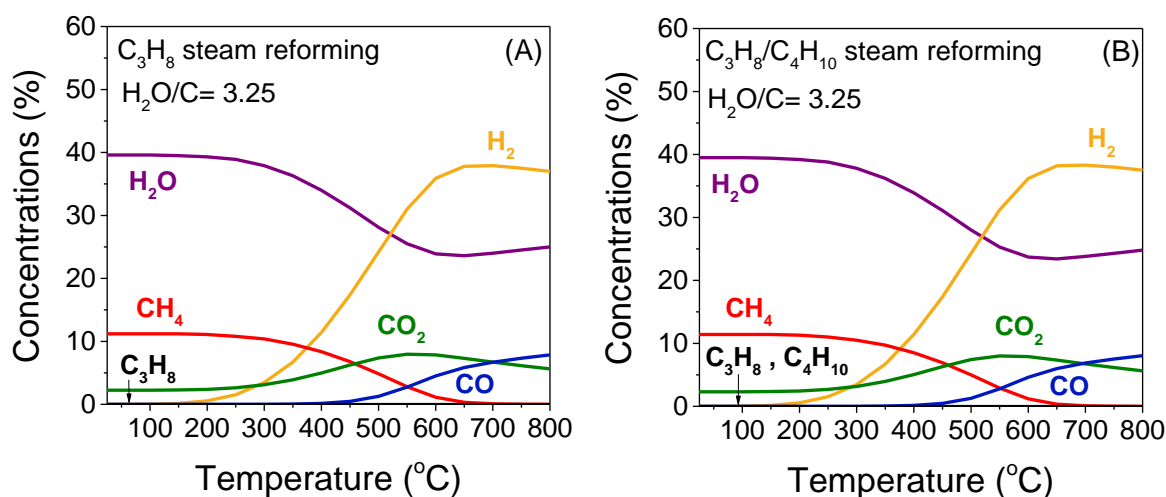
Σύμφωνα με το Σχήμα 2.7, το $\ln K_p$ αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα φαίνεται ότι το $\ln K_p$ παίρνει αρνητικές τιμές σε θερμοκρασίες μικρότερες από τους 361 °C, ενώ παρουσιάζει θετικό πρόσημο σε υψηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης. Ο σχηματισμός των προϊόντων ευνοείται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες ή ίσες των 361 °C.

2.3.2 Υπολογισμός της μέγιστης θερμοδυναμικά μετατροπής και της σύστασης του μείγματος ισορροπίας

Ο προσδιορισμός της μέγιστης θερμοδυναμικά επιτρεπτής μετατροπής πραγματοποιήθηκε υπολογίζοντας αρχικά τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και προϊόντων του μείγματος ισορροπίας στο θερμοκρασιακό εύρος 25-800 °C και με λόγο ατμού προς άνθρακα (H_2O/C) ο οποίος κυμαινόταν από 2.0 έως 7.0. Για την εύρεση της σύστασης του μείγματος ισορροπίας, χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Outokumpu HSC Chemistry 5.11 στο οποίο καθορίζονται η σύσταση του αντιδρώντος μείγματος και τα πιθανά προϊόντα της αντίδρασης. Τα είδη που φαίνεται να συμμετέχουν κατά τις αντιδράσεις αναμόρφωσης του LPG με ατμό, σύμφωνα με την Ενότητα 2.2 αλλά λαμβάνοντας υπόψη και τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, είναι τα H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , H_2O , C_3H_8 και C_4H_{10} (στην περίπτωση που το βουτάνιο υπάρχει στο μείγμα της τροφοδοσίας). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα από τη μεταβολή των συστάσεων ισορροπίας για τους διαφορετικούς λόγους H_2O/C (χρησιμοποιώντας τις συστάσεις τροφοδοσίας που

χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά στην παρούσα εργασία) σε συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης τόσο για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό όσο και για την αντίδραση αναμόρφωσης του μείγματος προπανίου/βουτανίου με ατμό, δύο στοιχεία βρέθηκαν να είναι κοινά. Πρώτον, η μετατροπή του προπανίου αλλά και του βουτανίου (στην περίπτωση που υπήρχε στη τροφοδοσία) βρέθηκε να είναι πλήρης σε όλο το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος και για $H_2O/C = 2-7$. Δεύτερον, οι συγκεντρώσεις των C_2H_4 , C_2H_6 και C_3H_6 βρέθηκαν να είναι μικρότερες των $5 \cdot 10^{-5} \%$ σε όλο το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος και για $H_2O/C = 2-7$ και γι' αυτό θεωρήθηκαν αμελητέες. Έτσι, τα κύρια προϊόντα που βρέθηκαν να σχηματίζονται σε όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις ήταν τα H_2 , CO_2 , CO και το CH_4 .

Ο τυπικός λόγος H_2O/C που χρησιμοποιήθηκε στην πλειοψηφία των πειραμάτων στην παρούσα διατριβή είναι ίσος με 3.25. Στο Σχήμα 2.8 παρουσιάζεται η μεταβολή της σύστασης ισορροπίας σε συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης σε ατμοσφαιρική πίεση για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό (Σχ. 2.8Α) και την αντίδραση αναμόρφωσης του μείγματος προπανίου και βουτανίου (Σχ. 2.8Β) με ατμό χρησιμοποιώντας τις συστάσεις τροφοδοσίας που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Σύμφωνα με το Σχήμα 2.8Α παρατηρείται ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης ($T < 400^\circ C$) τα κύρια προϊόντα που παράγονται είναι τα CH_4 , CO_2 και το H_2 το οποίο οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ευνοούνται θερμοδυναμικά οι εξώθερμες αντιδράσεις μεθανοποίησης των CO και CO_2 καθώς και η αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (Water Gas Shift, WGS).



Σχήμα 2.8: Μεταβολή της συγκέντρωσης των προϊόντων όπως προβλέπεται από τη θερμοδυναμική συναρτήσεως της θερμοκρασίας για την (Α) αναμόρφωση του C_3H_8 με ατμό (Σύσταση τροφοδοσίας: 4.5% C_3H_8 + 0.15% Ar + 44% H_2O (σε He)) και (Β) αναμόρφωση των C_3H_8/C_4H_{10} με ατμό (Σύσταση τροφοδοσίας: 4.27% C_3H_8 + 0.23% C_4H_{10} + 0.15% Ar + 44% H_2O (σε He)).

Με αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης στους $700^\circ C$ η συγκέντρωση του H_2 αυξάνεται απότομα ενώ η συγκέντρωση του CH_4 μειώνεται υποδεικνύοντας ότι λαμβάνει χώρα η αντίδραση αναμόρφωσης του CH_4 με ατμό προς παραγωγή H_2 και CO_x . Η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης μέχρι τους $550^\circ C$ οδηγεί σε αύξηση των συγκεντρώσεων

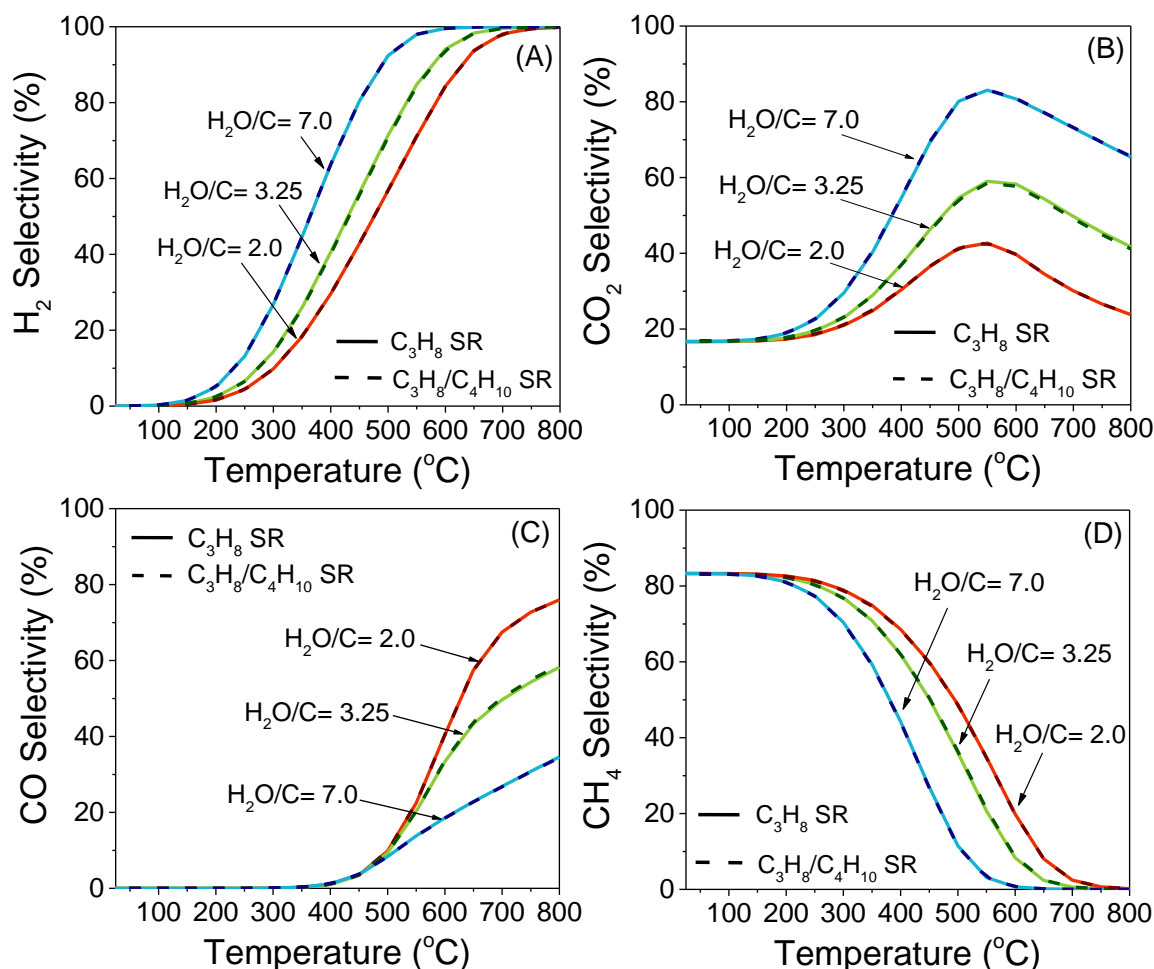
των CO και CO₂. Ωστόσο η συγκέντρωση του CO₂ στους 550 °C παρουσιάζει μέγιστο και ξεκινάει να μειώνεται ενώ η συγκέντρωση του CO συνεχίζει να αυξάνεται με περεταίρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 800 °C. Η συμπεριφορά αυτή δείχνει ότι σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 550 °C φαίνεται να ευνοείται η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (Reverse Water Gas Shift, RWGS) με τη συγκέντρωση του CO να γίνεται σημαντική και τη συγκέντρωση του H₂ να μειώνεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 700 °C.

Συγκρίνοντας την μεταβολή της σύστασης ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό (Σχ. 2.8A) και την αντίδραση αναμόρφωσης του μείγματος προπανίου και βουτανίου (Σχ. 2.8B) με ατμό, παρατηρείται ότι η διακύμανση των συγκεντρώσεων των προϊόντων δεν μεταβάλλεται πρακτικά με την παρουσία 0.23% C₄H₁₀ στη τροφοδοσία, πιθανότατα λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε C₄H₁₀.

Ο λόγος H₂O/C στην τροφοδοσία αποτελεί μια σημαντική παράμετρο που μπορεί να επηρεάσει την απόδοση των αντιδράσεων αναμόρφωσης με ατμό. Για τον λόγο αυτόν μελετήθηκε η επίδραση του λόγου H₂O/C στη θερμοδυναμική της αντίδρασης. Με βάση τα αποτελέσματα από τη μεταβολή των συστάσεων ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για τους διαφορετικούς λόγους H₂O/C σε ατμοσφαιρική πίεση τόσο για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό όσο και για την αντίδραση αναμόρφωσης του μείγματος προπανίου και βουτανίου με ατμό κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα των εκλεκτικοτήτων ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας (Σχήμα 2.9). Οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την εύρεση των εκλεκτικοτήτων είναι αυτές που χρησιμοποιήθηκαν και στα πειραματικά δεδομένα της παρούσας εργασίας και παρουσιάζονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3.

Στο Σχήμα 2.9A παρουσιάζεται η εκλεκτικότητα ως προς υδρογόνο συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για τους τρεις εξεταζόμενους λόγους ατμού προς άνθρακα (H₂O/C= 2.0, 3.25 και 7.0). Παρατηρείται ότι η καμπύλη της εκλεκτικότητας ως προς υδρογόνο μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης αυξάνοντας το λόγο H₂O/C από 2.0 σε 7.0 υποδεικνύοντας ότι η παραγωγή του υδρογόνου ευνοείται θερμοδυναμικά με αύξηση του ατμού στην τροφοδοσία. Σύμφωνα με το Σχήμα 2.9B η εκλεκτικότητα ως προς CO₂ φαίνεται να είναι ανεξάρτητη του λόγου H₂O/C σε θερμοκρασίες κάτω των 150 °C. Με αύξηση της θερμοκρασίας η ποσότητα του παραγόμενου CO₂ αυξάνεται με αύξηση του λόγου H₂O/C από 2.0 σε 7.0. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι τρεις καμπύλες παρουσιάζουν μέγιστο στους 550 °C η θερμοκρασία εμφάνισης του οποίου είναι ανεξάρτητη του λόγου H₂O/C και στη συνέχεια μειώνονται λόγω θερμοδυναμικών περιορισμών καθώς ευνοείται η RWGS. Αντίθετα με την εκλεκτικότητα του CO₂, η εκλεκτικότητα του CO μειώνεται με αύξηση του λόγου H₂O/C από 2.0 σε 7.0 σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 400 °C ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες φαίνεται να είναι ανεξάρτητη από αυτόν (Σχ. 2.9C). Η μείωση του παραγόμενου CO με αύξηση του λόγου H₂O/C οφείλεται στην ενίσχυση της αντίδρασης μετατόπισης του CO με ατμό προς παραγωγή H₂ και CO₂. Στο Σχήμα 2.9D παρουσιάζεται η εκλεκτικότητα ως προς CH₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για τους διαφορετικούς λόγους H₂O/C. Αντίστοιχα με την καμπύλη του H₂, η καμπύλη της

εκλεκτικότητας ως προς CH_4 μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης αυξάνοντας το λόγο $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ από 2.0 σε 7.0 υποδεικνύοντας ότι η αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό ευνοείται θερμοδυναμικά με αύξηση του ατμού στην τροφοδοσία. Αξίζει να σημειωθεί πως οι καμπύλες των εκλεκτικοτήτων των προϊόντων (διακεκομμένες γραμμές στο Σχ. 2.9) της αντίδρασης αναμόρφωσης του μείγματος προπανίου και βουτανίου με ατμό ταυτίζονται πρακτικά με αυτές της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό πιθανόν λόγω της μικρής περιεκτικότητας του βουτανίου (0.23%) στην τροφοδοσία.



Σχήμα 2.9: Εκλεκτικότητα ως προς (Α) H_2 , (Β) CO_2 , (Γ) CO και (Δ) CH_4 συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για διαφορετικούς λόγους $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ σε ατμοσφαιρική πίεση. Οι συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν στην αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στην αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου και βουτανίου με ατμό.

Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν αναφερθεί και σε άλλες μελέτες στις οποίες έχει διερευνηθεί η θερμοδυναμική των αντιδράσεων της αναμόρφωσης με ατμό του προπανίου, του βουτανίου ή μείγματος αυτών των δύο συναρτήσει της θερμοκρασίας και για διαφορετικούς λόγους $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ [8,13,32,45,50,55]. Στις εργασίες των Wang et al. [32] και Kumar et al. [55], το προπάνιο βρέθηκε να μετατρέπεται πλήρως στα εύρη των πιέσεων (1-

5 atm), των θερμοκρασιών (327- 827 °C) και των λόγων H_2O/C (0.33- 6) που εξετάστηκαν για τη μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Οι Kumar et al. [55] ανέφεραν επίσης ότι οι ενώσεις C_2H_4 , C_2H_6 και C_3H_6 βρέθηκαν σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις και γι' αυτό θεωρήθηκαν αμελητέες και δε συμπεριλήφθηκαν στην τελική θερμοδυναμική ανάλυση. Αντίστοιχα αποτελέσματα παρουσίασαν και οι Cui et al. [8] για την αντίδραση αναμόρφωσης του βουτανίου με ατμό. Το βουτάνιο βρέθηκε να μετατρέπεται πλήρως σε H_2 , CO , CO_2 και CH_4 στις εξεταζόμενες συνθήκες αντίδρασης ($T= 250-1000$ °C και λόγο $H_2O/C= 0.5- 5$), ενώ δεν βρέθηκαν άλλα αλκένια ή ακετυλένιο στα αέρια προϊόντα. Ομοίως και οι Silva et al. [45], οι οποίοι μελέτησαν την αντίδραση αναμόρφωσης μείγματος προπανίου/βουτανίου με ατμό στο θερμοκρασιακό εύρος των 600-900 °C χρησιμοποιώντας $3.5H_2O/0.5C_4H_{10}-0.5C_3H_8$. Ανέφεραν ότι στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος τόσο το προπάνιο όσο και το βουτάνιο μετατρέπονται πλήρως σε H_2 , CO , CO_2 και CH_4 .

Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των προϊόντων της αναμόρφωσης με ατμό του προπανίου, του βουτανίου ή μείγματος αυτών των δύο, έχουν βρεθεί να επηρεάζονται σημαντικά από τις λειτουργικές συνθήκες (πίεση, θερμοκρασία και λόγος H_2O/C) της αντίδρασης που χρησιμοποιούνται. Πιο συγκεκριμένα, η αύξησή της πίεσης στην αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό έχει αναφερθεί ότι δεν ευνοεί την παραγωγή H_2 καθώς καταστέλλει τις αντιδράσεις αναμόρφωσης (Εξ. 2.1 και 2.2) και ευνοεί τις αντιδράσεις μεθανοποίησης των CO και CO_2 (Εξ. 2.6 και 2.7) και γι' αυτό η ατμοσφαιρική πίεση θεωρείται ιδανική [32,55]. Όσον αφορά στην επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης και του λόγου H_2O/C τόσο για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό όσο και για την αντίδραση αναμόρφωσης του βουτανίου με ατμό τα αποτελέσματα είναι παρόμοια [8,32,55]. Η αύξηση του λόγου ατμού προς άνθρακα βρέθηκε να ευνοεί την παραγωγή υδρογόνου. Για λόγους $H_2O/C < 2$ η αύξηση της θερμοκρασίας είχε ως αποτέλεσμα τη συνεχή αύξηση της συγκέντρωσης του H_2 , ενώ για λόγους $H_2O/C \geq 2$ η συγκέντρωση του H_2 παρουσιάζει μέγιστο στο εύρος των θερμοκρασιών 650-700 °C και στη συνέχεια μειώνεται με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας εξ' αιτίας της ενίσχυσης της RWGS. Αν και με τη συνεχή αύξηση του λόγου H_2O/C τα moles του H_2 αυξάνονται, οι υψηλοί λόγοι H_2O/C δεν είναι απαραίτητα επιθυμητοί καθώς απαιτούνται μεγαλύτεροι όγκοι αντιδραστήρων και μεγαλύτερα ποσά ενέργειας λόγω της απαιτούμενης εξάτμισης του νερού. Οι Wang et al. [32] ανέφεραν ότι το όφελος όσον αφορά την παραγωγή υδρογόνου γίνεται οριακό με αύξηση του λόγου H_2O/C από 4 σε 6. Έτσι, θεώρησαν ότι όσον αφορά τη θερμοδυναμική οι βέλτιστες συνθήκες για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό είναι χρησιμοποιώντας λόγο $H_2O/C= 4$, θερμοκρασία ίση με ~ 680 °C και ατμοσφαιρική πίεση.

Η παραγωγή του CO στο ρεύμα ισορροπίας έχει βρεθεί ότι επηρεάζεται με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης και αύξηση του λόγου H_2O/C . Πιο συγκεκριμένα η ποσότητα του CO αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης εξ αιτίας της ενδοθερμικότητας που παρουσιάζουν οι αντιδράσεις αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων με ατμό και της ενίσχυσης της RWGS σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ωστόσο η παραγωγή του CO βρέθηκε να μειώνεται με αύξηση του λόγου H_2O/C καθώς οι υψηλότεροι λόγοι H_2O/C μετατρέπουν περισσότερο CO σε CO_2 μέσω της αντίδρασης WGS. Με βάση τα

παραπάνω η παραγωγή του CO₂ επηρεάζεται και αυτή σημαντικά λόγω των αντιδράσεων αναμόρφωσης και της WGS. Με αύξηση της θερμοκρασίας η ποσότητα του CO₂ αυξάνεται και παρουσιάζει μέγιστο σε θερμοκρασίες 550-600 °C, ενώ στη συνέχεια μειώνεται λόγω της καταστολής της αντίδρασης WGS σε υψηλές θερμοκρασίες [8]. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως η αύξηση του λόγου H₂O/C αυξάνει τη συγκέντρωση του CO₂ λόγω της μετατροπής του CO σε CO₂ μέσω της αντίδρασης WGS. Αντίθετα με το H₂, η παραγωγή του CH₄ στο μείγμα ισορροπίας βρέθηκε να μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης και του λόγου H₂O/C λόγω της αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό. Θερμοδυναμικά, η παραγωγή του CH₄ μπορεί να ανασταλεί σχεδόν εξ ολοκλήρου πάνω από τους 677 °C και 700 °C χρησιμοποιώντας λόγο H₂O/C > 4 για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό και την αντίδραση αναμόρφωσης του βουτανίου με ατμό, αντίστοιχα. Ο σχηματισμός του άνθρακα για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό ή την αντίδραση αναμόρφωσης του βουτανίου με ατμό βρέθηκε να καταστέλλεται πλήρως για λόγους H₂O/C ≥ 2 [8,32]. Ωστόσο, στην εργασία των Kumar et al. [55] ο σχηματισμός άνθρακα βρέθηκε να καταστέλλεται χρησιμοποιώντας H₂O/C ≥ 3 για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.

2.4 Βιβλιογραφική ανασκόπηση της αντίδρασης αναμόρφωσης του LPG με ατμό

Σε αυτή την ενότητα, παρουσιάζονται οι δημοσιευμένες στη βιβλιογραφία μελέτες για την αντίδραση αναμόρφωσης του LPG με ατμό. Πιο συγκεκριμένα, αναφέρονται στοιχεία για την ομογενή αντίδραση, τους καταλύτες που έχουν αναπτυχθεί, την επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων και το μηχανισμό της αντίδρασης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό έχει μελετηθεί πολύ περισσότερο σε σχέση με την αντίδραση αναμόρφωσης του μείγματος προπανίου/βουτανίου. Αν και το LPG μπορεί να αποτελείται από καθαρό προπάνιο ή ένα μείγμα αυτών των δύο ενώσεων, στη βιβλιογραφία συνήθως η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό αναφέρεται ως PSR (Propane steam reforming), ενώ η αντίδραση αναμόρφωσης του μείγματος προπανίου/βουτανίου με ατμό ως LPGSR (LPG steam reforming). Έτσι, για λόγους συντομίας στις παρακάτω ενότητες θα χρησιμοποιούνται οι όροι PSR και LPGSR αναφερόμενοι στην αναμόρφωση του προπανίου με ατμό και στην αναμόρφωση του μείγματος προπανίου/βουτανίου με ατμό, αντίστοιχα.

2.4.1 Ομογενής αντίδραση

Εκτός από τις μελέτες για τις καταλυτικές αντιδράσεις PSR και LPGSR, στη βιβλιογραφία υπάρχουν κάποια πειραματικά δεδομένα για τις ομογενείς αντιδράσεις δηλαδή χωρίς την παρουσία καταλύτη [10,56]. Οι Sharma et al. [56], μελέτησαν την ομογενή αντίδραση PSR χρησιμοποιώντας λόγο H₂O/C=1 και βρήκαν ότι η μετατροπή του προπανίου αυξήθηκε από 0 σε 100% με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 600 στους 1000 °C, αντίστοιχα. Η αύξηση της μετατροπής του προπανίου συνοδευόταν από αύξηση της συγκέντρωσης των H₂, CH₄ και C₂H₄, ενώ δεν ανιχνεύτηκε καθόλου CO. Οι ερευνητές ανέφεραν ότι λόγω της υψηλής ενέργειας του δεσμού O-H του νερού είναι απαραίτητη η χρήση καταλυτών για την επίτευξη της αντίδρασης αναμόρφωσης σε αυτές τις πειραματικές συνθήκες.

Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και για την ομογενή αντίδραση LPGSR στο θερμοκρασιακό εύρος των 25-900 °C και λόγο $H_2O/LPG = 4$ [10]. Πιο συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 700 °C το προπάνιο και το βουτάνιο διασπώνται σε CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 και H_2 , ενώ δεν ανιχνεύτηκαν ενώσεις όπως το CO ή το CO_2 υποδεικνύοντας ότι δεν λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις αναμόρφωσης του προπανίου και του βουτανίου με ατμό στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος απουσία καταλύτη.

2.4.2 Καταλύτες

Η ικανότητα των στερεών καταλυτών να επιταχύνουν τον ρυθμό με τον οποίο μια χημική αντίδραση φτάνει σε ισορροπία μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη δύο παράγοντες; τον τοπολογικό/χωροταξικό και τον ενεργειακό παράγοντα [57]. Ο πρώτος παράγοντας αφορά το γεγονός ότι ο καταλύτης παρέχει μια επιφάνεια, στην οποία τα αντιδρώντα μόρια συναντιούνται και αλληλεπιδρούν. Με τη ρόφηση των αντιδρώντων στην καταλυτική επιφάνεια το σύστημα από τρισδιάστατο γίνεται δισδιάστατο και οι πιθανότητες της συνάντησης και αλληλεπίδρασης τους αυξάνονται. Εκτός από αυτόν το τοπολογικό παράγοντα, τα αντιδρώντα μόρια, ροφούμενα στην καταλυτική επιφάνεια ενεργοποιούνται καθώς αλληλεπιδρούν χημικά με την επιφάνεια του καταλύτη. Έτσι, η πιθανότητα να αλληλεπιδράσουν επιτυχώς με άλλα μόρια προς την κατεύθυνση της αντίδρασης είναι μεγαλύτερη οδηγώντας σε σημαντικά αυξημένους ρυθμούς. Από ενεργειακής άποψης, η ικανότητα του καταλύτη να αυξάνει τον ρυθμό της αντίδρασης αποδίδεται στο γεγονός ότι προξενεί μείωση στην ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης. Αυτό επιτυγχάνεται με το να παρέχεται ένας διαφορετικός δρόμος στην πορεία της αντίδρασης, δηλαδή ένας διαφορετικός μηχανισμός στον οποίο η ενέργεια ενεργοποίησης του κάθε βήματος είναι σημαντικά πιο μικρή από την ενέργεια ενεργοποίησης της ομογενούς αντίδρασης [57].

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι καταλύτες που έχουν μελετηθεί για τις αντιδράσεις PSR και LPGSR προς παραγωγή H_2 είναι καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Co, Cu) και ευγενών μετάλλων (Rh, Pt, Ru, Pd, Ir) υποστηριγμένοι σε διάφορους φορείς.

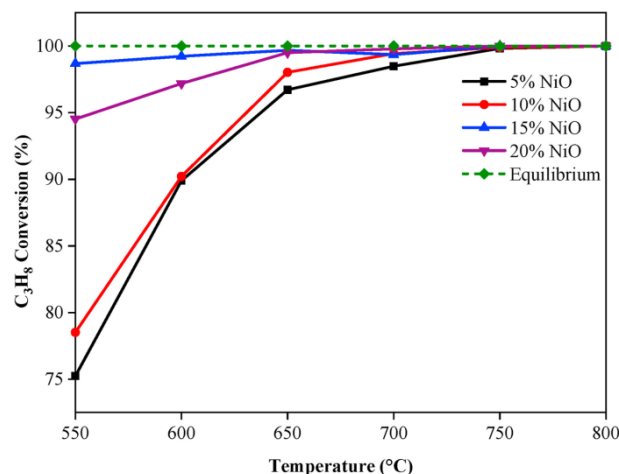
2.4.2.1 Μέταλλα μετάπτωσης

Καταλύτες Νικελίου (Ni)

Οι υποστηριγμένοι καταλύτες Ni είναι οι περισσότερο μελετημένοι καταλύτες για τις αντιδράσεις PSR και LPGSR λόγω του χαμηλού κόστους που παρουσιάζουν αλλά και της υψηλής ικανότητας τους να μετατρέπουν εκλεκτικά το προπάνιο ή/και το βουτάνιο σε H_2 [4,33,65,48,58–64]. Ωστόσο, το Ni είναι ευαίσθητο στο σχηματισμό άνθρακα, στην οξείδωση της μεταλλικής φάσης υπό τις συνθήκες αντίδρασης αναμόρφωσης καθώς και στη σύντηξη των κρυσταλλιτών του σε υψηλές θερμοκρασίες οδηγώντας έτσι στην απενεργοποίηση του καταλύτη [4,33,67,40,47,48,60,61,63,64,66]. Η εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη είναι η κύρια αιτία της μείωσης της καταλυτικής ενεργότητας του Ni. Η αντίδραση Boudouard και η διάσπαση του μεθανίου ή/και άλλων ανώτερων υδρογονανθράκων είναι οι κύριες παράπλευρες αντιδράσεις κατά τις αντιδράσεις PSR και LPGSR, οι οποίες οδηγούν σε συσσώρευση νηματοειδούς άνθρακα (filamentous carbon) στην επιφάνεια των καταλυτών Ni με αποτέλεσμα τη σταδιακή ή και

απότομη πολλές φορές απενεργοποίησή τους [33,67]. Έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για την ανάπτυξη ενεργών, εκλεκτικών και σταθερών καταλυτών Ni με ενισχυμένη αντοχή στο σχηματισμό άνθρακα για τις αντιδράσεις PSR και LPGSR. Οι μελέτες αυτές επικεντρώνονται κατά κύριο λόγο στην επίδραση της φόρτισης του μετάλλου, της φύσης του φορέα, της προσθήκης προωθητών, της μεθόδου παρασκευής καθώς και της προκατεργασίας των καταλυτικών υλικών. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί πως η σύγκριση των αποτελεσμάτων δεν είναι πάντα εύκολη, καθώς τόσο οι μέθοδοι παρασκευής των καταλυτών όσο και οι πειραματικές συνθήκες της κάθε μελέτης μπορεί να διαφέρουν αρκετά.

Η φόρτιση σε Ni φαίνεται να επηρεάζει τόσο την καταλυτική συμπεριφορά όσο και τη σταθερότητα των υποστηριγμένων καταλυτών Ni [3,33,58,60,62,63,68]. Συνήθως η αύξηση της φόρτισης σε μέταλλο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ενεργότητας των καταλυτικών υλικών. Ωστόσο, παράλληλα με την αύξηση της φόρτισης σε μέταλλο, η διασπορά και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου συνήθως μειώνεται και αυξάνεται, αντίστοιχα. Η αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων του Ni έχει βρεθεί να ενισχύει την εναπόθεση άνθρακα οδηγώντας σε καταλυτική απενεργοποίηση. Οι Lopez-Guerra et al. [68], εξέτασαν την επίδραση της φόρτισης x ($x = 5, 10, 15, 20, 25\%$) του NiO στην καταλυτική συμπεριφορά και ανέφεραν ότι η βέλτιστη σχέση μεταξύ της περιεκτικότητας, της διασποράς και του μεγέθους των σωματιδίων του Ni έπαιξε κύριο ρόλο, καθιστώντας τον 20%NiO/MWCNT ως τον πλέον υποσχόμενο καταλύτη για την αντίδραση PSR. Οι Arvaneh et al. [62], ανέφεραν ότι η αύξηση της φόρτισης σε Ni από 5 σε 10 wt.% είχε ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της μετατροπής του C_3H_8 , της απόδοσης σε H_2 και της σταθερότητας του καταλύτη Ni/MgAl₂O₄. Αν και η περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας του Ni σε 15% είχε ως αποτέλεσμα την βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς, ο καταλύτης 15Ni/MgAl₂O₄ βρέθηκε να απενεργοποιείται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Η μείωση της ενεργότητας του καταλύτη με την υψηλή φόρτιση σε Ni αποδόθηκε στο σχηματισμό μεγαλύτερων σωματιδίων Ni γεγονός που οδήγησε σε εξασθένιση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των σωματιδίων Ni και του φορέα MgAl₂O₄, δημιουργώντας έτσι έναν πολύ ασταθή καταλύτη που απενεργοποιείται λόγω της εναπόθεσης άνθρακα. Αντίστοιχα αποτελέσματα ανέφεραν και οι Berzagari et al. [33], οι οποίοι βρήκαν ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του Ni έως και 15% βελτίωσε τη μετατροπή του προπανίου, ενώ περαιτέρω αύξηση της φόρτισης σε 20% μείωσε την καταλυτική συμπεριφορά λόγω του σχηματισμού μεγαλύτερων σωματιδίων Ni (Σχ. 2.10). Ο καταλύτης 15%NiO-MgO-SiO₂ παρουσίασε εξαιρετική σταθερότητα και υψηλή αντίσταση στο σχηματισμό άνθρακα λόγω των καλά διασκορπισμένων και μικρών σωματιδίων Ni και της αλληλεπίδρασης μεταξύ μετάλλου και φορέα.



Σχήμα 2.10: Μετατροπή προπανίου για καταλύτες $x\%NiO-MgO-SiO_2$ υπό συνθήκες αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό [33].

Η επίδραση της φόρτισης του Ni στην καταλυτική συμπεριφορά έχει εξεταστεί και για την αντίδραση LPGSR. Πιο συγκεκριμένα οι Park et al. [60], εξέτασαν την αύξηση της φόρτισης του Ni από 3.1 σε 8.1 wt.% στη συμπεριφορά των καταλυτών Ni/ $\gamma-Al_2O_3$. Αν και όλοι οι καταλύτες αρχικά παρουσίασαν πλήρη μετατροπή προπανίου και βουτανίου στους 600 °C, η ενεργότητα του καταλύτη με τη μέγιστη φόρτιση σε Ni μειώθηκε γρήγορα λόγω εναπόθεσης άνθρακα η οποία τελικά οδήγησε σε έμφραξη του αντιδραστήρα. Για τον καταλύτη με τη χαμηλότερη φόρτιση σε Ni παρατηρήθηκε επίσης μια σταδιακή μείωση της καταλυτικής ενεργότητας με το χρόνο. Από την άλλη πλευρά, ο καταλύτης 4.1%Ni/ $\gamma-Al_2O_3$ βρέθηκε να είναι σταθερός. Η μείωση της καταλυτικής ενεργότητας με τον χρόνο για τον καταλύτη με τη χαμηλή φόρτιση αποδόθηκε στο σχηματισμό ειδών $NiAl_2O_4$ τα οποία ήταν δύσκολο να αναχθούν, ενώ στον καταλύτη με την υψηλή φόρτιση στην ενίσχυση του σχηματισμού άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια λόγω των μεγάλων σωματιδίων Ni.

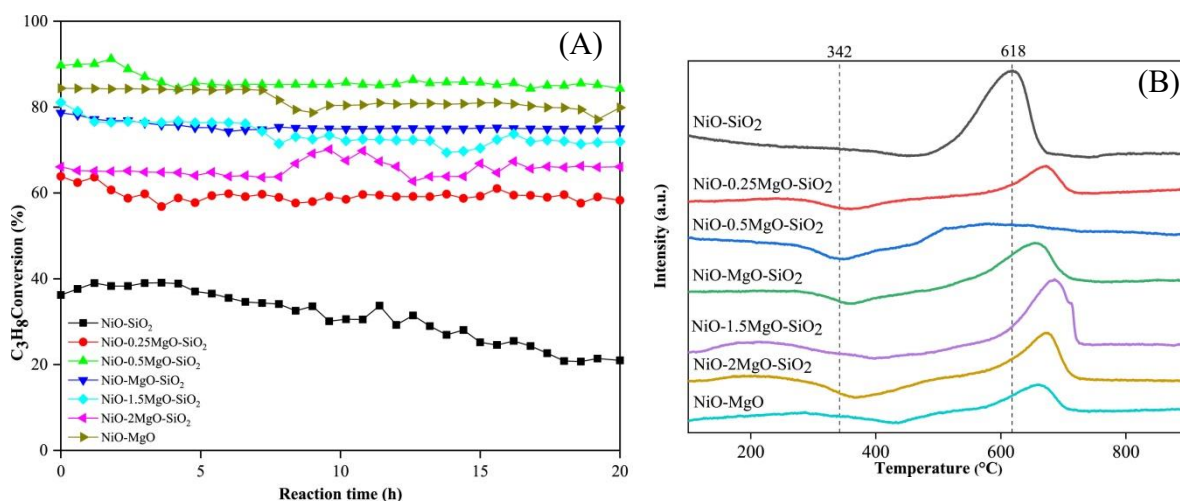
Η επίδραση της φύσης του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά έχει βρεθεί να είναι σημαντική καθώς μπορεί να επηρεάσει την ενεργότητα, την εκλεκτικότητα καθώς και τη σταθερότητα των καταλυτών στις αντιδράσεις PSR και LPGSR. Ο φορέας μπορεί να επηρεάσει έμμεσα την καταλυτική συμπεριφορά επηρεάζοντας τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του μετάλλου μέσω των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα αλλά και να συμμετέχει άμεσα στα βήματα της αντίδρασης ενισχύοντας την ρόφιση των αντιδρώντων. Η κατάλληλη επιλογή φορέα στον οποίο θα εναποτεθεί η ενεργή μεταλλική φάση μπορεί επίσης να αποτρέψει την εναπόθεση άνθρακα μέσω των οξειδοαναγωγικών ή των όξινων/βασικών ιδιοτήτων του.

Οι καταλύτες Ni διεσπαρμένοι σε φορέα Al_2O_3 έχουν μελετηθεί αρκετά για τις αντιδράσεις αναμόρφωσης υδρογονανθράκων λόγω της σταθερότητας και της υψηλής ειδικής επιφάνειας που παρουσιάζει το Al_2O_3 . Ωστόσο, οι όξινες ιδιότητες του Al_2O_3 και η ασθενής αλληλεπίδραση του Ni με το Al_2O_3 οδηγούν συχνά στη σύντηξη των κρυσταλλιτών του Ni, στο μετασχηματισμό φάσης και στην εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη με αποτέλεσμα την σταδιακή απενεργοποίηση του [48,58,69]. Πιο

συγκεκριμένα, οι Sidjabat et al. [70] ανέφεραν ότι αν και οι υποστηριγμένοι καταλύτες Ni σε Al_2O_3 και MgO παρουσίασαν παρόμοιες ενεργότητες, η υψηλότερη εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του Ni/ Al_2O_3 μείωσε την καταλυτική του συμπεριφορά με το χρόνο. Η υψηλότερη αντοχή στην εναπόθεση άνθρακα του καταλύτη Ni/ MgO αποδόθηκε στις βασικές ιδιότητες του MgO , οι οποίες ενίσχυσαν την αεριοποίηση του άνθρακα εξασφαλίζοντας την ενεργή μεταλλική επιφάνεια για την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό. Αντίστοιχα αποτελέσματα παρουσίασαν και οι Takenaka et al. [40], οι οποίοι βρήκαν ότι η φύση του φορέα επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική συμπεριφορά του Ni με τους καταλύτες Ni υποστηριγμένους σε φορείς Al_2O_3 και MgO να παρουσιάζουν παρόμοιες ενεργότητες, ενώ ο καταλύτης Ni/ SiO_2 εμφάνισε χαμηλή ενεργότητα για την αντίδραση PSR στους 600 °C. Η απενεργοποίηση του καταλύτη Ni/ Al_2O_3 αποδόθηκε και σε αυτή την εργασία στην υψηλή εναπόθεση άνθρακα. Αξίζει να σημειωθεί, πως αν και ο φορέας SiO_2 παρουσιάζει την επιθυμητή στις καταλυτικές διεργασίες υψηλή ειδική επιφάνεια για τη διασπορά της ενεργούς φάσης, έχει βρεθεί να συσσωματώνεται εύκολα σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσία ατμού, να παρουσιάζει ασθενείς αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα οδηγώντας σε χαμηλή διασπορά του Ni και να επιταχύνει τη σύντηξη των σωματιδίων του και την εναπόθεση άνθρακα οδηγώντας σε χαμηλή καταλυτική ενεργότητα [11,71–73]. Οι Lopez-Guerra et al. [46] εξέτασαν την καταλυτική συμπεριφορά του Ni (20 wt. %) σε δύο διαφορετικούς φορείς, το οξείδιο του γραφένιου (Graphene Oxide, GO) και το ανηγμένο οξείδιο του γραφένιου (Thermally Reduced Graphene Oxide, TRGO) και τη σύγκριναν και με αυτή ενός εμπορικού καταλύτη Ni/ Al_2O_3 (FCR4, Sud-chem, USA). Οι κύριοι παράγοντες που φαίνεται να οδήγησαν στη βέλτιστη συμπεριφορά του καταλύτη Ni-TRGO σε σχέση με τους άλλους καταλύτες ήταν η μορφολογία των σωματιδίων και η υψηλή διασπορά του Ni, η υψηλή περιεκτικότητα σε Ni^0 και η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια του καταλύτη.

Με στόχο να τροποποιηθεί η οξύτητα του Ni/ Al_2O_3 και να δημιουργηθούν οι κατάλληλες όξινες θέσεις, οι Do et al. [69] μελέτησαν την επίδραση του λόγου Si/Al και της οξύτητας στην καταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών NiO/K- AlSi_xO_y για την αντίδραση PSR. Βρήκαν ότι ο καταλύτης NiO/K- $\text{AlSi}_{0.5}\text{O}_y$ ήταν πιο ενεργός και σταθερός σε σχέση με τους καταλύτες NiO/K- SiO_2 και NiO/K- Al_2O_3 οι οποίοι παρουσίασαν μηδαμινές όξινες θέσεις κατά Lewis και ισχυρή οξύτητα, αντίστοιχα. Ανέφεραν ότι όταν η οξύτητα του φορέα ρυθμίζεται κατάλληλα, η ρόφηση των αντιδρώντων αυξάνεται και συνεπώς αυξάνεται και ο ρυθμός της αντίδρασης ενώ ταυτόχρονα αποτρέπεται και η σύντηξη του Ni. Σε μια παρόμοια μελέτη, οι Barzegari et al. [73] εξέτασαν την επίδραση του λόγου MgO/SiO_2 (0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0) στην συμπεριφορά των καταλυτών 15%NiO- $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ για την αντίδραση PSR. Ανέφεραν ότι η παρουσία του MgO βελτίωσε την καταλυτική συμπεριφορά και σταθερότητα εξ αιτίας της αύξησης της ειδικής επιφάνειας και της διασποράς του Ni, της ενίσχυσης των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα και της αύξησης της βασικότητας των καταλυτών η οποία επιτάχυνε τις αντιδράσεις αεριοποίησης μέσω της προσρόφησης του ατμού (Σχ. 2.11). Ο καταλύτης 15%NiO-0.5 $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ παρουσίασε υψηλή ενεργότητα και σταθερότητα και σύμφωνα με τα πειράματα TPO αμελητέα ποσότητα άνθρακα μετά από 20 ώρες αντίδρασης στους 650 °C. Αντίθετα, ο μη ενισχυμένος καταλύτης 15%NiO- SiO_2 παρουσίασε τη χαμηλότερη ενεργότητα και

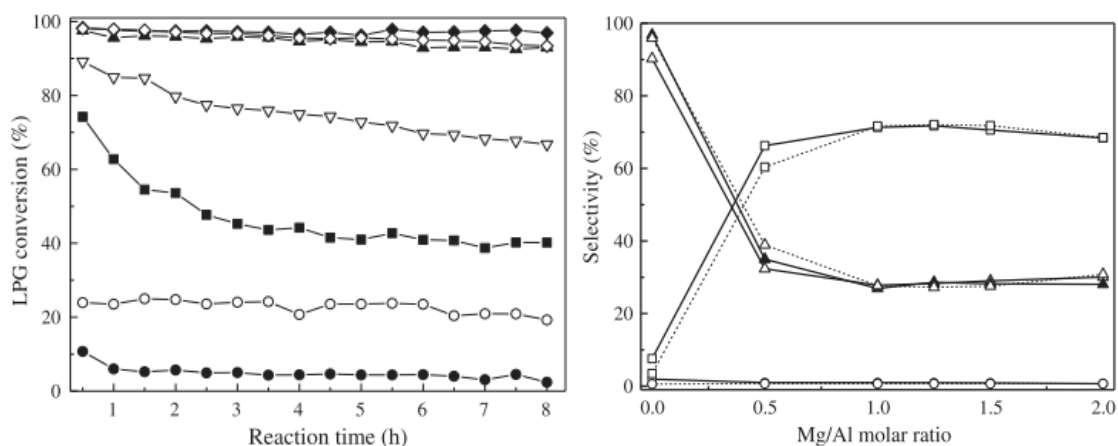
σημαντική ποσότητα άνθρακα τα οποία αποδόθηκαν στη χαμηλότερη ειδική επιφάνεια και διασπορά του Ni και στις ασθενείς αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα.



Σχήμα 2.11: Περάματα (A) σταθερότητας για τους καταλύτες NiO-*x*MgO-SiO₂ στους 650 °C και (B) TPO έπειτα από την έκθεση των καταλυτών στις συνθήκες PSR [73].

Σε μια προσπάθεια να βελτιωθεί περαιτέρω η συμπεριφορά των καταλυτών NiO-MgO-SiO₂ για την αντίδραση PSR, η ίδια ερευνητική ομάδα μελέτησε την επίδραση της προσθήκης La₂O₃ σε διαφορετικές περιεκτικότητες (1.5, 3, 4.5 και 6%) [74]. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη του La₂O₃ ενίσχυσε την αλληλεπίδραση μετάλλου-φορέα και αύξησε την διασπορά του μετάλλου παρέχοντας μικρότερα σωματίδια Ni. Ωστόσο, υψηλές περιεκτικότητες σε La₂O₃ είχαν ως αποτέλεσμα την κάλυψη των ενεργών θέσεων μειώνοντας τη διασπορά και την επιφάνεια του Ni. Η προσθήκη του La₂O₃ οδήγησε, επίσης, σε αύξηση των ισχυρών βασικών θέσεων των καταλυτών. Υψηλότερη ενεργότητα επιτεύχθηκε με 3 wt.% φόρτιση σε La₂O₃ λόγω της υψηλής διασποράς του Ni, τις πιο προσβάσιμες ενεργές θέσεις για τη ρόφηση των αντιδρώντων και την αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα λόγω του σχηματισμού καλά διασκορπισμένων ειδών Ni και της επιτάχυνσης της αντίδρασης αεριοποίησης μέσω του σχηματισμού La₂O₂CO₃.

Τα μικτά οξείδια Mg-Al που προέρχονται από πρόδρομες ενώσεις όπως ο υδροταλκίτης έχουν χρησιμοποιηθεί ως φορείς καταλυτών Ni για τις αντιδράσεις PSR και LPGSR, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας, των βασικών επιφανειακών ιδιοτήτων και της δομικής τους σταθερότητας [3,75]. Οι Shen et al. [75], μελέτησαν την επίδραση του λόγου Mg/Al στην καταλυτική συμπεριφορά καταλυτών Ni/Mg_xAl για την αντίδραση LPGSR σε χαμηλές θερμοκρασίες και τη σύγκριναν με αυτές των καταλυτών Ni/Al₂O₃ και Ni/MgO (Σχ. 2.12). Η μοριακή αναλογία Mg/Al βρέθηκε να επηρεάζει την καταλυτική ενεργότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα των καταλυτών. Οι καταλύτες 10%Ni/Al₂O₃ και 10%Ni/MgO παρουσίασαν αρκετά χαμηλή αρχική μετατροπή LPG ίση με 10.7% και 23.9% στους 400 °C, αντίστοιχα. Με την αύξηση της μοριακής αναλογίας Mg/Al στο 1.25, η αρχική μετατροπή του LPG αυξήθηκε στο 98.3%, ενώ περαιτέρω αύξηση είχε αντίθετα αποτελέσματα με την αρχική μετατροπή του LPG να πέφτει στο 89.1% όταν η μοριακή αναλογία Mg/Al ήταν ίση με 2.0.

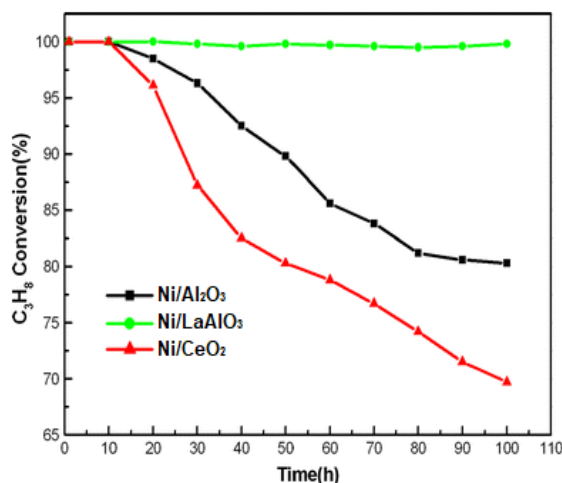


Σχήμα 2.12: (Α) Ενεργότητα των καταλυτών με διαφορετικούς μοριακούς λόγους Mg/Al για την αντίδραση LPGSR στους 400 °C (●) 10%Ni/Al₂O₃; (■) 10%Ni/Mg_{0.5}Al; (▲) 10%Ni/Mg_{1.0}Al; (◆) 10%Ni/Mg_{1.25}Al; (◇) 10%Ni/Mg_{1.5}Al; (▽) 10%Ni/Mg_{2.0}Al; (○) 10%Ni/MgO και (Β) εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει του μοριακού λόγου Mg/Al των καταλυτών (συμπαγής γραμμή) και εκτιμώμενες τιμές ισορροπίας των εκλεκτικοτήτων προϊόντων (γραμμή με κουκκίδες) για την αντίδραση LPGSR στους 400 °C. (□) CH₄; (○) CO; (Δ) CO₂; (▲) H₂ [75].

Οι ερευνητές ανέφεραν ότι η συνεργιστική επίδραση των μικτών οξειδίων Mg-Al προώθησε σημαντικά την αντίδραση LPGSR. Η αύξηση του λόγου Mg/Al είχε ως αποτέλεσμα οι εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης να είναι πολύ κοντά στις τιμές ισορροπίας, υποδεικνύοντας ότι τόσο η μεθανοποίηση των CO_x όσο και η WGS έφτασαν τη χημική ισορροπία. Αξίζει να σημειωθεί ότι η εκλεκτικότητα ως προς μεθάνιο βρέθηκε να ακολουθεί τη σειρά της καταλυτικής ενεργότητας. Οι καταλύτες με λόγο Mg/Al από 1.0- 1.5 παρουσίασαν εξαιρετική σταθερότητα λόγω των μικρών σωματιδίων Ni και της αντοχής στη σύντηξη τους κατά τη διάρκεια της αντίδρασης LPGSR.

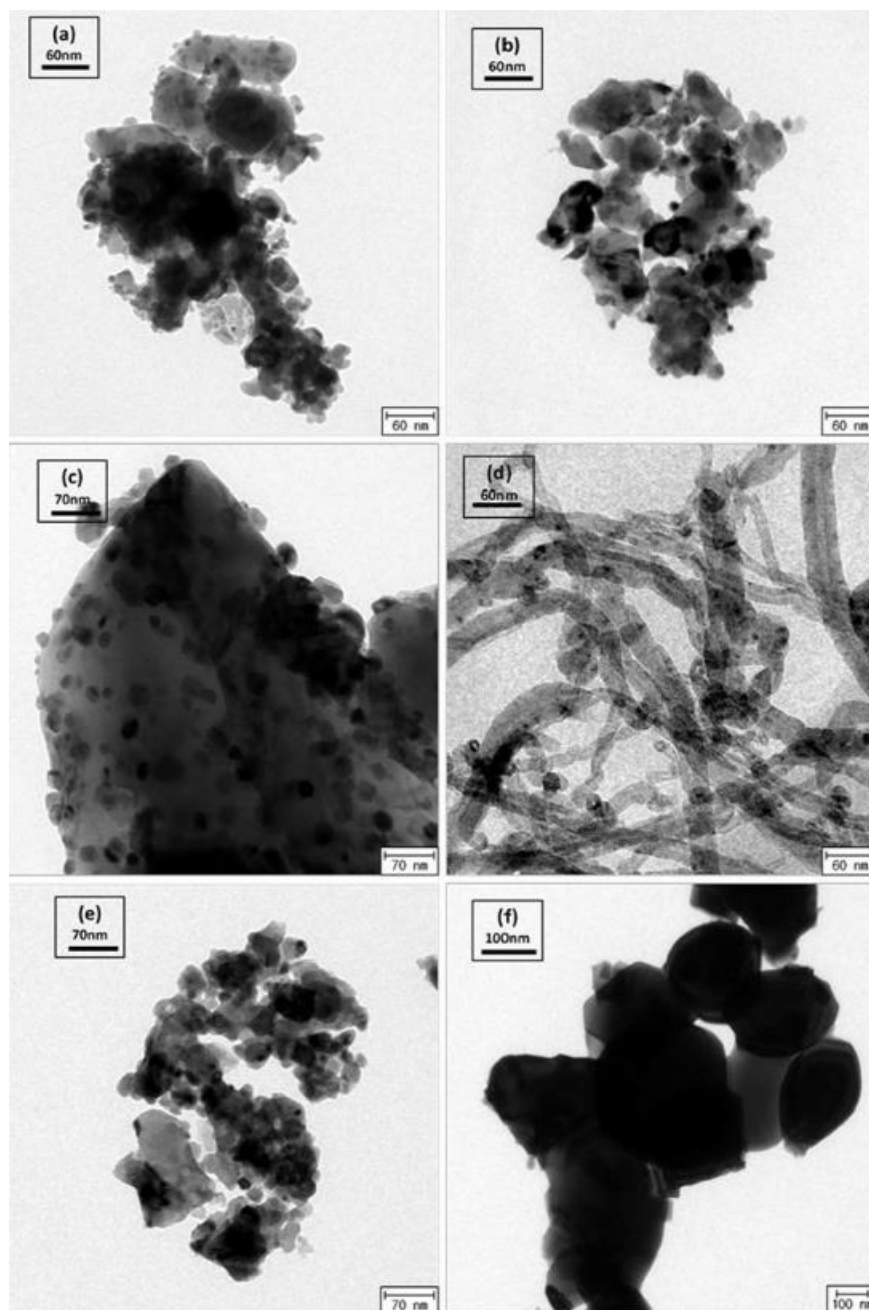
Μια αποτελεσματική προσέγγιση έτσι ώστε να ενισχυθεί η αντοχή των καταλυτών Ni στην εναπόθεση άνθρακα είναι η υποστήριξη τους σε φορείς με υψηλή ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου (Oxygen Storage Capacity, OSC), όπως το CeO₂. Το CeO₂ έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε πολλές καταλυτικές αντιδράσεις ως φορέας λόγω των χαρακτηριστικών του, όπως του υψηλού OSC και της κινητικότητας του οξυγόνου, τα οποία ευνοούν το μηχανισμό της απομάκρυνσης του εναποτιθέμενου άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη βελτιώνοντας έτσι την καταλυτική σταθερότητα. Η ισχυρή αλληλεπίδραση του CeO₂ με την ενεργή μεταλλική φάση, επίσης, βελτιώνει τη σταθερότητα του καταλύτη. Επίσης η ευκολία της εναλλαγής του CeO₂ μεταξύ των δύο οξειδωτικών του καταστάσεων (3⁺ και 4⁺) ενισχύει τις αντιδράσεις μεταξύ των ειδών άνθρακα και του πλεγματικού του οξυγόνου. Για παράδειγμα, οι Matsuka et al. [7], εξέτασαν την επίδραση της φύσης του φορέα (CeO₂, Al₂O₃, SiO₂) στην καταλυτική συμπεριφορά του Ni (10 wt.%) για την αντίδραση PSR σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αν και ο καταλύτης Ni/CeO₂ παρουσίασε τη χαμηλότερη μετατροπή προπανίου σε σχέση με τους υπόλοιπους, βρέθηκε να επιδεικνύει εξαιρετική σταθερότητα στους 450 °C για περίπου 25 h υπό συνθήκες αντίδρασης χωρίς να παρουσιάζει εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του.

Βασικό μειονέκτημα του CeO_2 είναι η σύντηξη των κρυσταλλιτών του σε υψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες εφαρμόζονται συνήθως στις αντιδράσεις αναμόρφωσης, με αποτέλεσμα τη μείωση των ιδιοτήτων του και κατ' επέκταση της καταλυτικής ενεργότητας [9,10,47,61,65]. Η προσθήκη ενισχυτών όπως μέταλλα μετάπτωσης ή λανθανίδες έχουν μελετηθεί με σκοπό τη βελτίωση της θερμικής σταθερότητας και της ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου στο CeO_2 [10,47,76]. Ένα παράδειγμα αποτελεί το ZrO_2 το οποίο όχι μόνο αυξάνει την κινητικότητα του οξυγόνου του CeO_2 , αλλά μπορεί επίσης να αποτρέψει τη σύντηξη των κρυσταλλιτών του σε υψηλές θερμοκρασίες [47]. Αντίστοιχες προσπάθειες έχουν γίνει ώστε να αναπτυχθούν και άλλοι φορείς με τις αντίστοιχες ιδιότητες [14,65]. Οι Harshini et al. [61], εξέτασαν την επίδραση της φύσης του φορέα (Al_2O_3 , CeO_2 , LaAlO_3) στην σταθερότητα καταλυτών Ni (10 wt.%) στους 700 °C για 100 h και με λόγο $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=1.75$. Σε αντίθεση με την εξαιρετική ενεργότητα ($X_{\text{C}_3\text{H}_8}=100\%$) και σταθερότητα που παρουσίασε ο Ni/LaAlO₃, η καταλυτική ενεργότητα των Ni/Al₂O₃ και Ni/CeO₂ μειώθηκε σημαντικά με το χρόνο (Σχ. 2.13).



Σχήμα 2.13: Πειράματα σταθερότητας για τους καταλύτες Ni/Al₂O₃, Ni/LaAlO₃ και Ni/CeO₂ για την αντίδραση PSR στους 700 °C [61].

Πιο συγκεκριμένα, οι μετατροπές του προπανίου για τους καταλύτες Ni/Al₂O₃ και Ni/CeO₂ μετά από 100 h λειτουργίας μειώθηκαν από ~100% στο 81% και 67% αντίστοιχα. Σύμφωνα με τις εικόνες TEM των εξεταζόμενων καταλυτών, πριν και μετά από τα πειράματα σταθερότητας (Σχ. 2.14), η απενεργοποίηση του καταλύτη Ni/Al₂O₃ οφείλεται στην εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνειά του, ενώ για τον καταλύτη Ni/CeO₂ στην αύξηση των κρυσταλλιτών του CeO_2 από 70 nm σε 200 nm και κατ' επέκταση στη μείωση της ειδικής του επιφάνειας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.



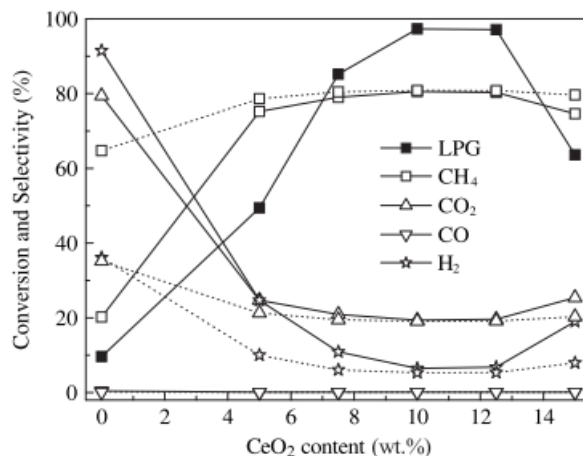
Σχήμα 2.14: Εικόνες TEM των καταλυτών πριν και μετά από τα πειράματα σταθερότητας (a) Ni/LaAlO₃ (πριν), (b) Ni/LaAlO₃ (μετά), (c) Ni/Al₂O₃ (πριν), (d) Ni/Al₂O₃ (μετά), (e) Ni/CeO₂ (πριν) και (f) Ni/CeO₂ (μετά).

Σε αντίθεση με τους άλλους καταλύτες, στην επιφάνεια του Ni/LaAlO₃ δεν παρατηρήθηκε εναπόθεση άνθρακα ενώ το μέγεθος των κρυσταλλιτών του Ni αυξήθηκε ελάχιστα. Βρέθηκε επίσης ότι το OSC των φορέων LaAlO₃ και CeO₂ ήταν υψηλό ενώ του Al₂O₃ χαμηλό. Επομένως, η εξαιρετική ενεργότητα και σταθερότητα του καταλύτη Ni/LaAlO₃ προήλθε από την αντοχή κατά της σύντηξης των κρυσταλλιτών του Ni σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς και την υψηλή ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου του φορέα που συντέλεσε στην απομάκρυνση του εναποτιθέμενου άνθρακα.

Η ίδια ερευνητική ομάδα σε μια μετέπειτα μελέτη τους εξέτασαν την επίδραση της ενίσχυσης με Tb στη σταθερότητα καταλυτών Ni (10 wt.%) υποστηριγμένων σε φορείς $\text{Ce}_{0.75-x}\text{Zr}_{0.25}\text{Tb}_x\text{O}_2$ (CZT_x , $x = 0.0-0.2$) για την αντίδραση PSR [76]. Ανέφεραν ότι η ύπαρξη ιόντων Tb^{3+} ή/και Ce^{3+} συνέβαλαν στην ενίσχυση του OSC των υλικών, με το $\text{CZT}_{0.1}$ να δείχνει υψηλότερες τιμές OSC. Σε συμφωνία με το παρατηρούμενο OSC, η αντοχή των καταλυτών βρέθηκε να αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά $\text{Ni/CZ} < \text{Ni/CZT}_{0.05} < \text{Ni/CZT}_{0.2} < \text{Ni/CZT}_{0.15} < \text{Ni/CZT}_{0.1}$. Πιο συγκεκριμένα ο καταλύτης $\text{Ni/CZT}_{0.1}$ στους 700 °C και με λόγο $\text{H}_2\text{O/C} = 1.5$ βρέθηκε να παρουσιάζει εξαιρετική σταθερότητα, με τη μετατροπή του προπανίου να είναι σχεδόν πλήρης για τουλάχιστον 200 ώρες λειτουργίας. Αντίστοιχα, οι Laosirirojana et al. [10] ανέφεραν ότι ο καταλύτης Ni υποστηριγμένος σε φορέα Gd-CeO₂ (Ceria-Gadolinium Oxide, CGO) βρέθηκε να παρουσιάζει υψηλότερη ενεργότητα και αντοχή στην εναπόθεση άνθρακα σε σχέση με τον $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ για την αντίδραση LPGSR, εξ αιτίας του υψηλότερου OSC και της άμεσης συμμετοχής του φορέα CGO στην αντίδραση παράλληλα με αυτή του Ni. Πιο συγκεκριμένα αναφέρθηκε ότι το πλεγματοοξύ του φορέα CGO αλληλεπιδρά με τους υδρογονάνθρακες παρεμποδίζοντας την εναπόθεση άνθρακα και προωθώντας ταυτόχρονα την αντίδραση αναμόρφωσης του LPG με ατμό. Οι Borges et al. [65], εξέτασαν την επίδραση της προσθήκης διαφορετικών περιεκτικοτήτων SiO₂ στην καταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών 10%Ni/xCeO₂-(1-x)SiO₂ (όπου $x = 0.65, 0.75, 0.85$ και 1.00). Οι υποστηριγμένοι καταλύτες Ni σε φορείς CeO₂-SiO₂ παρουσίασαν καλύτερη συμπεριφορά και σταθερότητα σε σχέση με τον καταλύτη Ni/CeO₂. Η καλύτερη συμπεριφορά αποδόθηκε στη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, αναγωγιμότητα και βασικότητα καθώς και στο μικρότερο μέγεθος των κρυσταλλιτών του Ni σε αντίθεση με το μη ενισχυμένο δείγμα. Η υψηλότερη περιεκτικότητα σε SiO₂ του φορέα οδήγησε σε υψηλότερη διασπορά του CeO₂ η οποία διευκόλυνε την κινητικότητα του οξυγόνου στο φορέα και κατ' επέκταση την αντίδραση αεριοποίησης, περιορίζοντας την εναπόθεση του άνθρακα στην επιφάνεια των καταλυτών. Ο καταλύτης Ni/CeO₂ αν και παρουσίασε χαμηλή εναπόθεση άνθρακα, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών Ni ήταν το υψηλότερο σε σχέση με τα άλλα δείγματα με αποτέλεσμα η οξείδωση της μεταλλικής φάσης να είναι ένας πιθανός λόγος της χειρότερης καταλυτικής συμπεριφοράς που παρουσίασε. Βέλτιστη ενεργότητα και σταθερότητα παρουσίασε ο καταλύτης 10%Ni/0.75CeO₂-SiO₂.

Επίσης η προσθήκη του CeO₂ σε φορείς όπως το Al₂O₃ έχει βρεθεί να βελτιώνει την καταλυτική συμπεριφορά εξ αιτίας της βελτίωσης της θερμικής σταθερότητας, ενισχύοντας τη διασπορά του μετάλλου στο φορέα, αυξάνοντας την προσρόφηση του ατμού και την κινητικότητα του οξυγόνου στο φορέα, αλλάζοντας τις ιδιότητες των μετάλλων μέσω των ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του μετάλλου και του φορέα (Strong Metal-Support Interaction, SMSI), ενισχύοντας την πραγματοποίηση των ενδιάμεσων αντιδράσεων αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό και WGS και καταστέλλοντας το σχηματισμό άνθρακα [14,47,48]. Οι Zou et al. [48], μελέτησαν την αντίδραση LPGSR σε χαμηλές θερμοκρασίες σε καταλύτες Ni υποστηριγμένους σε διάφορους φορείς (SiO₂, MgO, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃, γ-Al₂O₃) ενισχυμένους με 10%CeO₂. Η καταλυτική συμπεριφορά βρέθηκε να αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά: $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2 < \text{CeO}_2\text{-TiO}_2 < \text{CeO}_2 < \text{CeO}_2\text{-ZrO}_2 < \text{CeO}_2\text{-MgO} < \text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Οι

υποστηριγμένοι καταλύτες Ni στους φορείς με βάση το Al_2O_3 εκτός από υψηλή ενεργότητα παρουσίασαν και υψηλότερη εκλεκτικότητα ως προς μεθάνιο. Σε συνέχεια της εργασίας τους οι ερευνητές εξέτασαν την φόρτιση του $x\%\text{CeO}_2$ ($x = 0-15\%$) στην συμπεριφορά των καταλυτών $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ανέφεραν ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του CeO_2 είχε σημαντική επίδραση τόσο στη μετατροπή του LPG όσο και στις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης (Σχ. 2.15). Με αύξηση της περιεκτικότητας του CeO_2 από 0 σε 10% η μετατροπή αυξήθηκε από 9.6% σε 97.3%. Σύμφωνα με την κατανομή των προϊόντων, η αύξηση της περιεκτικότητας του CeO_2 σε 10% ενίσχυσε την αντίδραση LPGSR αλλά και τις αντιδράσεις μεθανοποίησης των CO_x και H_2 . Η αύξηση από 10 σε 12% CeO_2 δεν επέφερε σημαντικές αλλαγές στη μετατροπή και τις εκλεκτικότητες, ενώ η περαιτέρω αύξηση σε 15% CeO_2 είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της καταλυτικής ενεργότητας. Ο καταλύτης $\text{Ni}/10\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ παρουσίασε υψηλή αντοχή στην εναπόθεση άνθρακα και εξαιρετική σταθερότητα για περισσότερες από 100 ώρες αντίδρασης στους 350 °C με $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=1$. Οι Faria et al. [47] ανέφεραν ότι η ενεργότητα του καταλύτη $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ για την αντίδραση LPGSR μειώθηκε σημαντικά με το χρόνο σε αντίθεση με αυτή των καταλυτών $\text{Ni}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x = 1.0$ και 0.5). Το μέγεθος των κρυσταλλιτών του Ni δεν άλλαξε σημαντικά κατά τη διάρκεια της αντίδρασης οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι η σύντηξη των κρυσταλλιτών δεν ήταν η αιτία της απενεργοποίησής τους. Αν και τα σωματίδια του Ni βρέθηκαν ελαφρώς οξειδωμένα από την παρουσία του ατμού στον καταλύτη $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ η έκταση της οξείδωσης ήταν πολύ μικρή. Ο βασικός λόγος της απενεργοποίησης ήταν η εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια των καταλυτών. Η υψηλή ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου στους καταλύτες $\text{Ni}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ βρέθηκε να ενισχύει την αντοχή στο σχηματισμό άνθρακα και έτσι η καταλυτική ενεργότητα και σταθερότητα ήταν υψηλότερη για αυτούς τους καταλύτες σε σχέση με τον $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.



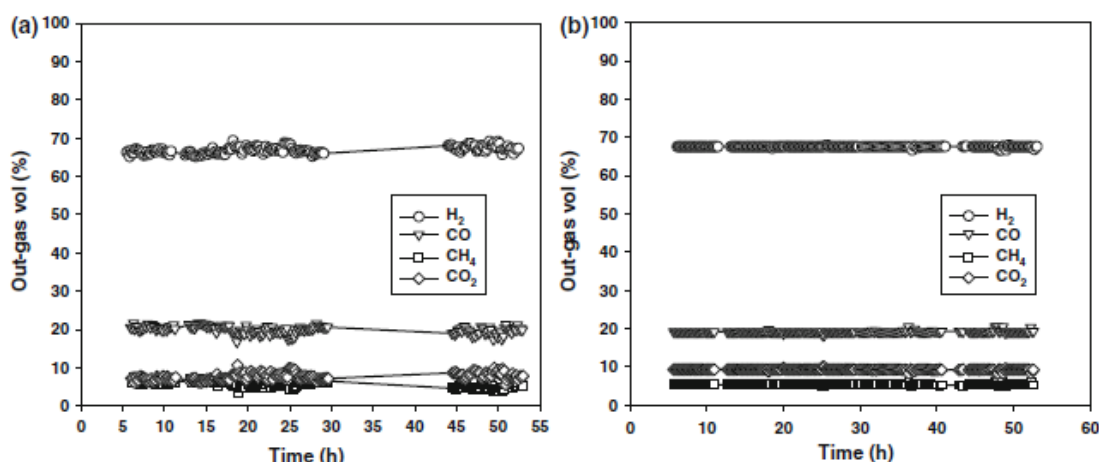
Σχήμα 2.15: Επίδραση της προσθήκης CeO_2 στη μετατροπή του LPG και τις εκλεκτικότητες των προϊόντων (συμπαγής γραμμή) για τους καταλύτες $\text{Ni}/x\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ και τιμές ισορροπίας των εκλεκτικότητων των προϊόντων (γραμμή με κουκκίδες) για την αντίδραση LPGSR στους 325 °C [48].

Όσον αφορά στην προώθηση των καταλυτών Ni για τις αντιδράσεις PSR και LPGSR, έχουν μελετηθεί διάφορα είδη ως προωθητές συμπεριλαμβανομένων των ευγενών μετάλλων (Rh, Ru, Ag, Pt, Pd) [7,77–80], των μετάλλων μετάπτωσης (Co, Mo, Fe, Cu, Mn) [7,27,60,62,81–83], των πτωχών μετάλλων (Ga) [84], των αλκαλίων (K) [85,86], των αλκαλικών γαιών (Sr) [85] και των λανθανίδων (La, Ce, Yb) [58,62,63,66,85,87]. Γενικότερα, το όφελος από την προσθήκη ενός δεύτερου μετάλλου σε έναν μονομεταλλικό καταλύτη καθοδηγείται από τη δομική αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο μετάλλων ή μεταξύ

των μετάλλων και του υποστηρίγματος εντός του νέου διμεταλλικού καταλύτη. Οι δομικές αλληλεπιδράσεις μπορεί να είναι μορφολογικής φύσης και να επηρεάζουν τις φυσικές ιδιότητες του καταλύτη Ni, όπως τη διασπορά του μετάλλου και την επιφάνεια των μεταλλικών κρυσταλλιτών ή μπορεί να είναι ηλεκτρονιακής φύσης και να αλλάζουν τις ηλεκτρονιακές πυκνότητες των διαφορετικών συστατικών του καταλύτη και ως εκ τούτου να επηρεάζεται η προσρόφηση και οι χημικές αλληλεπιδράσεις αυτών των συστατικών με τα διαφορετικά ενδιάμεσα της αντίδρασης [81].

Η προώθηση των καταλυτών Ni με ευγενή μέταλλα φαίνεται στις περισσότερες περιπτώσεις να βελτιώνει αποτελεσματικά την καταλυτική ενεργότητα και σταθερότητα των καταλυτών Ni, λόγω της βελτίωσης της διασποράς, της αναγωγιμότητας και της παρεμπόδισης της συσσωμάτωσης των κρυσταλλιτών του Ni. Οι Do et al.[77], μελέτησαν την επίδραση της αντικατάστασης μέρους του Ni με ένα δεύτερο ευγενές μέταλλο, το Pd, στην καταλυτική ενεργότητα και σταθερότητα των καταλυτών 30%Ni_{2-x}Pd_xMnO₄/70%Al₂O₃ (x=0-0.05) για την αντίδραση PSR. Ανέφεραν ότι η προσθήκη του Pd είχε ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της διασποράς και της αναγωγιμότητας των οξειδίων του Ni. Επιπλέον, τα αποτελέσματα της καταλυτικής συμπεριφοράς έδειξαν ότι η παρουσία του Pd μείωσε τη θερμοκρασία της αντίδρασης αναμόρφωσης, βελτίωσε σημαντικά την απόδοση, έπαιξε σημαντικό ρόλο στη μετατροπή του CO σε CO₂ και στην αναμόρφωση του ενδιάμεσου παραγόμενου μεθανίου. Στους 700 °C ο καταλύτης Ni_{1.96}Pd_{0.04}MnO₄/γ-Al₂O₃ παρουσίασε πλήρη μετατροπή προπανίου και την υψηλότερη απόδοση ως προς υδρογόνο ίση με 85% ακόμα και μετά από 5 καταλυτικούς κύκλους. Οι Im et al. [78] εξέτασαν την επίδραση της φύσης του ευγενούς μετάλλου ως προωθητή στην καταλυτική ενεργότητα και σταθερότητα των καταλυτών 1%M/30%NiO/YSZ (M= Rh, Ru, Pd, Ag) για την αντίδραση PSR. Βρήκαν ότι η καταλυτική συμπεριφορά στους 650 °C βελτιώνεται με τη προσθήκη του Rh και του Pd, ενώ το Ru παρουσίασε παρόμοια συμπεριφορά με το μη ενισχυμένο καταλύτη. Από την άλλη πλευρά, η προσθήκη Ag μείωσε σημαντικά την καταλυτική ενεργότητα πιθανόν λόγω της καταστολής της διάσπασης του δεσμού C-C και της ενίσχυσης της αφυδρογόνωσης του προπανίου κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι προωθημένοι καταλύτες με Rh ή Pd βρέθηκαν να ενισχύουν την παραγωγή του CH₄ σε θερμοκρασίες κάτω των 650 °C σε σχέση με το μη προωθημένο δείγμα ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες το παραγόμενο CH₄ μειώθηκε προοδευτικά όπως προβλέπεται από τη θερμοδυναμική. Στη συνέχεια της μελέτης τους, οι συγγραφείς έδειξαν ότι η μείωση της φόρτισης του Rh από 1.0 σε 0.5% ήταν ικανή να παρεμποδίσει την εναπόθεση άνθρακα χωρίς να μειωθεί η καταλυτική ενεργότητα για 100 ώρες αντίδρασης. Κατέληξαν, ότι η παρουσία του Rh οδήγησε στη βελτίωση της κινητικότητας του πλεγματικού οξυγόνου του φορέα και γι' αυτό οι καταλύτες Rh/30%NiO/YSZ παρουσίασαν υψηλότερη αντοχή στην εναπόθεση άνθρακα σε σχέση με το μη ενισχυμένο δείγμα 30%NiO/YSZ. Αντίστοιχα αποτελέσματα για την ικανότητα του Rh να βελτιώνει τη σταθερότητα των καταλυτών Ni για την αντίδραση LPGSR παρουσίασαν και οι Moon et al. [43]. Συγκεκριμένα, ανέφεραν ότι ο καταλύτης 0.3%Rh-spc-Ni/MgAl (το spc ή solid phase crystallization αναφέρεται στη μέθοδο παρασκευής του καταλύτη Ni/MgAl) έδειξε σημαντική αντοχή στην εναπόθεση άνθρακα σε σχέση με τον καταλύτη 0.3%Ru-spc-Ni/MgAl ο οποίος παρουσίασε διακυμάνσεις στην

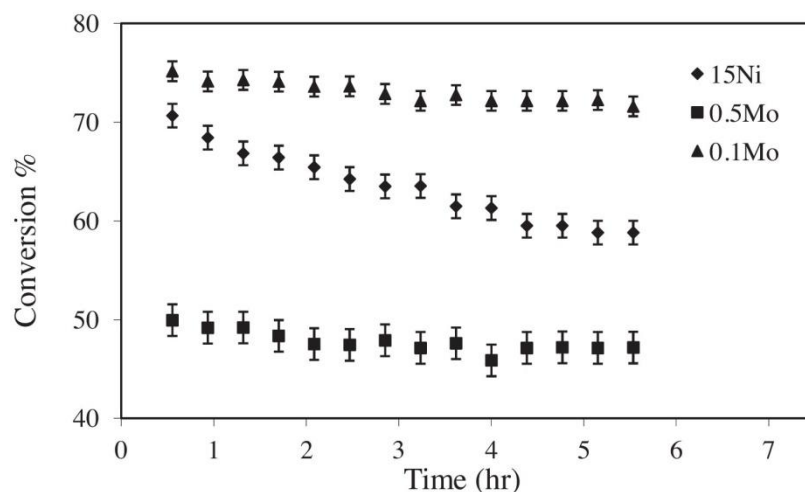
κατανομή των προϊόντων και σημαντικά ποσά άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια κατά τη διάρκεια της αντίδρασης LPGSR στους 700 °C με $H_2O/C=1$ για 53h (Σχ. 2.16).



Σχήμα 2.16: Κατανομή προϊόντων για τους καταλύτες (a) 0.3%Ru-spc-Ni/MgAl και (b) 0.3%Rh-spc-Ni/MgAl συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης υπό συνθήκες LPGSR στους 700 °C [43].

Οι Heo et al. [79], μελέτησαν την επίδραση της προσθήκης μικρής περιεκτικότητας x%Pt (x= 0.01-0.05) στην καταλυτική ενεργότητα και σταθερότητα των καταλυτών 40%Pt_xNiMn₂O₄/60%γ-Al₂O₃ για την αντίδραση PSR σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ανέφεραν ότι οι προωθημένοι καταλύτες με Pt παρουσίασαν σημαντικά υψηλότερη μετατροπή προπανίου εξ αιτίας της μεγαλύτερης μεταλλικής διεπιφάνειας που δημιουργήθηκε μεταξύ των Pt, Ni και MnO και της παρεμπόδισης της συσσωμάτωσης των NiMn₂O₄ σε σχέση με το μη ενισχυμένο δείγμα. Βέλτιστα αποτελέσματα παρουσίασε ο καταλύτης 40%Pt_{0.025}NiMn₂O₄/60%γ-Al₂O₃ με σταθερή μετατροπή προπανίου ίση με 100%, απόδοση σε υδρογόνο ίση με 60% και μηδαμινή εναπόθεση άνθρακα για περισσότερες από 100 h αντίδρασης στους 450 °C. Η προσθήκη του NiMnO ως δότη οξυγόνου και του κράματος PtNi ως δέκτη οξυγόνου αποδείχθηκε ευεργετική για την αντίδραση PSR.

Εκτός από την ευεργετική χρήση των ευγενών μετάλλων ως προωθητές, τα μέταλλα μετάπτωσης έχει βρεθεί ότι βελτιώνουν τις περισσότερες φορές την ενεργότητα και την αντοχή στο σχηματισμό άνθρακα των καταλυτών Ni. Πιο συγκεκριμένα, η προσθήκη μικρών ποσοτήτων Mo είχε σημαντική επίδραση στην καταλυτική συμπεριφορά και σταθερότητα καταλύτη 15%Ni/Al₂O₃, με τον ενισχυμένο καταλύτη με 0.1% Mo να παρουσιάζει βέλτιστα αποτελέσματα (Σχ. 2.17) [81]. Η συμπεριφορά αυτή, αποδόθηκε στην ηλεκτρονιακή επίδραση του Mo και των διαφορετικών φάσεων του οξειδίου του στα είδη του Ni. Αυτές οι αλλαγές στην ηλεκτρονιακή κατάσταση του Ni μείωσαν τις αλληλεπιδράσεις του Ni με το Al₂O₃ οδηγώντας σε πιο αναγώγιμο Ni και σε είδη Ni που εύκολα ανάγονται και οξειδώνονται υπό τις συνθήκες αντίδρασης. Αυτός ο κύκλος οξειδοαναγωγής των ειδών Ni βελτίωσε την αγωγιμότητα των ιόντων οξυγόνου τους, ενισχύοντας την κινητικότητα του οξυγόνου στην επιφάνεια του καταλύτη και ως εκ τούτου τις αντιδράσεις αεριοποίησης αποτρέποντας ταυτόχρονα την εναπόθεση άνθρακα.



Σχήμα 2.17: Μετατροπή προπανίου συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τους καταλύτες 15%Ni/Al₂O₃ ενισχυμένους ή μη με Mo υπό συνθήκες PSR στους 450 °C [81].

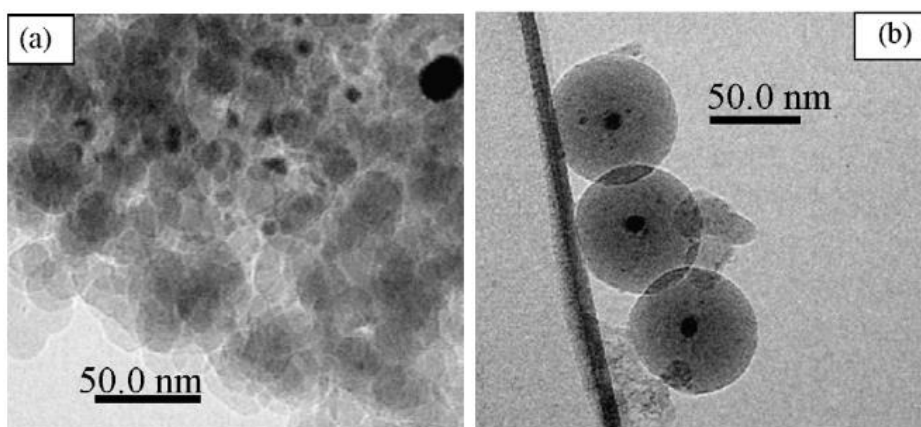
Η προσθήκη του Fe βρέθηκε να βελτιώνει την καταλυτική συμπεριφορά και τη σταθερότητα του καταλύτη 30%NiO/Al₂O₃ καθώς κατέστειλε τη σύντηξη των σωματιδίων του Ni, ενίσχυσε τη προσρόφηση του C₃H₈, H₂O και του CO και μείωσε την εναπόθεση άνθρακα ενισχύοντας την αντίδραση WGS [27]. Βέλτιστα αποτελέσματα παρουσίασε ο καταλύτης 30%Ni_{0.8}Fe_{0.2}O/70%Al₂O₃ με τη μετατροπή του προπανίου να είναι ίση με 100% και την απόδοση σε υδρογόνο ίση με 83% στους 700 °C μετά από 10 h υπό συνθήκες PSR [27]. Αντίθετα αποτελέσματα παρατήρησαν οι Arvaneh et al. [62], οι οποίοι μελέτησαν την προώθηση των καταλυτών 10%Ni/MgAl₂O₄ με Fe και Cu. Ανέφεραν ότι ο σχηματισμός μεγαλύτερων σωματιδίων Ni στον ενισχυμένο με Fe καταλύτη, μείωσε την αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματιδίων του Ni και του φορέα δημιουργώντας έτσι έναν πολύ ασταθή καταλύτη, ο οποίος απενεργοποιείται λόγω επιφανειακής οξείδωσης ή/και εναπόθεσης άνθρακα. Αν και ο ενισχυμένος καταλύτης με Cu παρουσίασε ελαφρώς καλύτερη μετατροπή προπανίου από το μη ενισχυμένο δείγμα, βρέθηκε να απενεργοποιείται λόγω της εναπόθεσης άνθρακα. Αντίστοιχα αποτελέσματα παρουσίασαν και οι ενισχυμένοι με Co καταλύτες Ni/Al₂O₃, όπου βρέθηκε ότι με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Co από 0% σε 5.5% η απόδοση του H₂ και η απενεργοποίηση του καταλύτη αυξήθηκαν μονοτονικά, ενώ η μετατροπή του προπανίου παρουσίασε μέγιστο για 2.75% Co [83]. Το Co μπορεί να έχει την ικανότητα να προάγει τη διάσπαση του δεσμού C-C του μορίου C₃H₈ και έχει δείξει υψηλότερη απόδοση H₂ σε σύγκριση με το Ni. Οι Jo et al. εξέτασαν και αυτοί την επίδραση της αντικατάστασης μέρους του Ni με Co στην καταλυτική ενεργότητα και σταθερότητα καταλυτών 30%NiMnO₄/70%Al₂O₃ για την αντίδραση PSR [82]. Ανέφεραν ότι η προσθήκη του Co είχε θετική επίδραση στην προσρόφηση των αντιδρώντων και στη σταθερότητα των καταλυτών παρουσιάζοντας σημαντικά χαμηλότερη απενεργοποίηση λόγω του σχηματισμού άνθρακα, με τον καταλύτη 30Ni_{0.6}Co_{0.4}MnO₄/70Al₂O₃ να παρουσιάζει βέλτιστα αποτελέσματα με μετατροπή προπανίου ίση με 94% και εκλεκτικότητα ως προς υδρογόνο ίση με 73.9% στους 700 °C μετά από 10 h υπό συνθήκες αντίδρασης.

Η προσθήκη αλκαλίων και αλκαλικών γαιών στους υποστηριγμένους καταλύτες Ni δεν έχει μελετηθεί ιδιαίτερα για την αντίδραση αναμόρφωσης του LPG με ατμό. Ωστόσο τα αποτελέσματα φαίνεται να είναι αντικρουόμενα όσον αφορά την επίδραση τους στην καταλυτική ενεργότητα. Οι Aghamiri et al. [85], ανέφεραν ότι η προσθήκη 2 wt.% K ή Sr στον καταλύτη 10%Ni/SiO₂ είχε αρνητικά αποτελέσματα στη μετατροπή του προπανίου και στην απόδοση ως προς H₂. Η μείωση της καταλυτικής ενεργότητας και εκλεκτικότητας αποδόθηκε στην κάλυψη των ενεργών θέσεων του Ni από τους προωθητές. Αντίθετα, στη μελέτη των Motiee et al. [86], η προσθήκη του K (2 wt.%) βρέθηκε να ενισχύει την ενεργότητα και σταθερότητα του καταλύτη 10%Ni/Al₂O₃ για την αντίδραση PSR. Ανέφεραν ότι το K ενισχύει τις αντιδράσεις αεριοποίησης και WGS και καταστέλλει τις αντιδράσεις μεθανοποίησης μέσω των όξινων/βασικών ιδιοτήτων του καταλύτη.

Από την άλλη πλευρά, η προσθήκη λανθανίδων στους υποστηριγμένους καταλύτες Ni φαίνεται να είναι πολλά υποσχόμενη καθώς εκτός από την καταστολή του σχηματισμού άνθρακα στην επιφάνεια των καταλυτών βελτιώνουν και την καταλυτική ενεργότητα. Η βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς των ενισχυμένων καταλυτών Ni με λανθανίδες έχει αποδοθεί στη βελτίωση της αναγωγιμότητας των ειδών Ni, στην ομοιόμορφη διασπορά, στα μικρότερα μεγέθη κρυσταλλιτών του Ni και στην ενίσχυση της ρόφησης του ατμού [58,63,66,85,87]. Οι Natesakhawat et al. [66], ανέφεραν ότι η προσθήκη μικρής ποσότητας (2 wt.%) λανθανίδων (Ce, La, Yb) βρέθηκε να βελτιώνει την καταλυτική συμπεριφορά και σταθερότητα του καταλύτη 20%Ni/Al₂O₃ καθώς κατέστειλε τη σύντηξη και την επανοξείδωση του Ni κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Η ενίσχυση του καταλύτη 20%Ni/Al₂O₃ με Ce βρέθηκε να καταστέλλει την εναπόθεση άνθρακα λόγω της ενισχυμένης ρόφησης του ατμού και της αποτελεσματικής αεριοποίησης του άνθρακα. Επίσης, ανέφεραν ότι η προσθήκη του Ce αποτρέπει το σχηματισμό νηματοειδούς άνθρακα λόγω της μείωσης της διάλυσης και της διάχυσης των ειδών άνθρακα στα σωματίδια του Ni. Η ευεργετική επίδραση της προσθήκης του Ce για την αντίδραση PSR έχει αναφερθεί επίσης και από τους Azizzadeh Fard et al. [63], οι οποίοι βρήκαν ότι το Ce αλληλεπιδρά με το Ni, εμποδίζοντας τη διάχυση του Ni μέσα στη δομή του φορέα αποφεύγοντας έτσι το σχηματισμό άνθρακα. Γενικότερα, η προσθήκη του Ce στους υποστηριγμένους καταλύτες Ni φαίνεται να βελτιώνει την αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα εξαιτίας της βελτίωσης της αεριοποίησης του άνθρακα μέσω των αντιδράσεων οξείδωσης που ενισχύονται από την αυξημένη προσρόφηση του ατμού, την υψηλή ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου και τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες καθώς και της υψηλής διασποράς και των μικρών σωματιδίων Ni που βρίσκονται σε επαφή με τον φορέα οδηγώντας σε ισχυρές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα [62,63,66]. Αντίστοιχες ικανότητες παρουσιάζουν και οι ενισχυμένοι με La καταλύτες Ni. Πιο συγκεκριμένα οι Aghamiri et al. [85], ανέφεραν ότι η καταλυτική συμπεριφορά και σταθερότητα βελτιώθηκε με την προσθήκη La λόγω της καλύτερης διασποράς που επιτεύχθηκε και της βελτιωμένης αντοχής στη σύντηξη των κρυσταλλιτών του Ni καθώς και της ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου η οποία οδήγησε στη μείωση του σχηματιζόμενου άνθρακα μέσω της αεριοποίησής του προς παραγωγή CO και CO₂. Την αντοχή στην εναπόθεση άνθρακα και τη βελτίωση της καταλυτικής ενεργότητας παρατήρησαν και οι Tan et al. [87], εξετάζοντας την επίδραση της περιεκτικότητας του La στον καταλύτη Ni/γ-MA (γ-MA:

mesoporous γ -alumina) για την αντίδραση PSR σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ανέφεραν ότι τα εξαιρετικά μικρά σωματίδια Ni (< 3 nm) που παρουσίασε ο ενισχυμένος καταλύτης με φόρτιση 10 wt% La ήταν το κρίσιμο μέγεθος για την καταστολή της εναπόθεσης άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια. Επίσης, η παρουσία του La βελτίωσε τη χημική σταθερότητα του καταλύτη καθώς εμπόδισε την οξείδωση της μεταλλικής επιφάνειας του Ni υπό συνθήκες αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Αυτό αποδόθηκε κυρίως στη μεταφορά ηλεκτρονίων από το La στο Ni.

Σύμφωνα με τις εργασίες που έχουν δημοσιευτεί στη βιβλιογραφία, η μέθοδος σύνθεσης ή η προκατεργασία του καταλύτη πριν τη χρήση του, μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά παράγοντες όπως το μέγεθος των κρυσταλλιτών του Ni, τη διασπορά του Ni στο φορέα και τις αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα και κατ' επέκταση την καταλυτική ενεργότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα των υποστηριγμένων καταλυτών Ni για τις αντιδράσεις PSR και LPGSR [11,33,40,61,67,85,88,89]. Για παράδειγμα, οι Takenaka et al. [40], παρασκεύασαν τον καταλύτη Ni/SiO₂ με δύο μεθόδους, τη μέθοδο μικρογαλακτώματος νερού-σε-έλαιο (water-in-oil microemulsion) και του κλασικού υγρού εμποτισμού και εξέτασαν την καταλυτική συμπεριφορά και σταθερότητά τους υπό συνθήκες PSR. Ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού βρέθηκε να είναι ανενεργός ($X_{C_3H_8} < 1\%$) στους 600 °C, ενώ η μετατροπή του προπανίου στην ίδια θερμοκρασία για τον καταλύτη που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο μικρογαλακτώματος νερού-σε-έλαιο ήταν σχεδόν πλήρης ($X_{C_3H_8} = 98\%$). Η καλύτερη συμπεριφορά του καταλύτη Ni/SiO₂ με τη μέθοδο του μικρογαλακτώματος νερού-σε-έλαιο αποδόθηκε κατά κύριο λόγο στη μορφολογία και στην ισχυρή αλληλεπίδραση του Ni με το SiO₂. Σύμφωνα με τις εικόνες TEM (Σχ. 2.18), ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού παρουσίασε σωματίδια Ni μεγέθους 5-20 nm τα οποία βρίσκονται στην επιφάνεια του φορέα, ενώ ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του μικρογαλακτώματος νερού-σε-έλαιο παρουσίασε μικρά μεγέθη κρυσταλλιτών Ni περίπου 5 nm τα οποία βρίσκονται μέσα στα σφαιρικά σωματίδια του SiO₂.



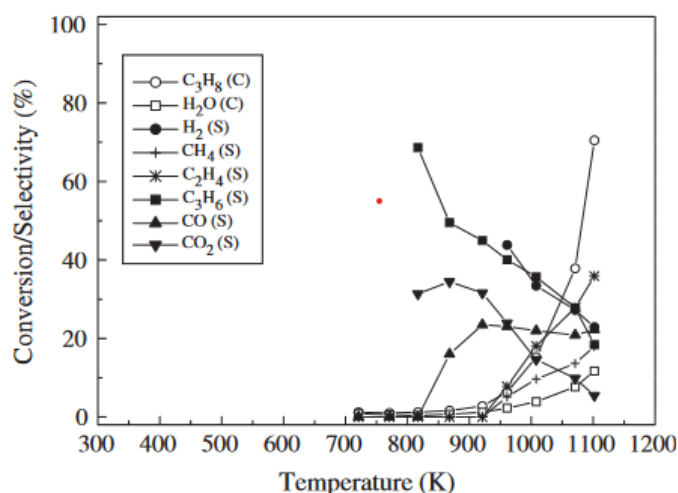
Σχήμα 2.18: Εικόνες TEM των καταλυτών (Α) Ni/SiO₂ (μέθοδος υγρού εμποτισμού) και (Β) Ni/SiO₂ (μέθοδος μικρογαλακτώματος νερού-σε-έλαιο) [40].

Η ισχυρή αλληλεπίδραση του Ni με το SiO₂ στην περίπτωση του καταλύτη που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του μικρογαλακτώματος νερού-σε-έλαιο βρέθηκε να παρεμποδίζει τη σύντηξη των σωματιδίων του Ni και την εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη οδηγώντας σε καλύτερα αποτελέσματα. Οι Zhang et al. [67], εξέτασαν την επίδραση της μεθόδου παρασκευής (υγρός εμποτισμός και sol-gel) καταλύτη Ni/Al₂O₃ στην ενεργότητα και σταθερότητα του για την αντίδραση PSR. Βρήκαν ότι, αν και οι δύο καταλύτες παρουσίασαν παρόμοια ενεργότητα, ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού έδειξε να απενεργοποιείται σημαντικά με το χρόνο στους 500 °C. Αντίθετα, ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο sol-gel βρέθηκε να είναι πιο σταθερός και να παρουσιάζει υψηλότερη απόδοση σε υδρογόνο. Η καταλυτική σταθερότητα και η καταστολή της εναπόθεσης άνθρακα στον καταλύτη που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο sol-gel, αποδόθηκε στην υψηλή διασπορά και στο μικρότερο μέγεθος των κρυσταλλιτών του Ni καθώς και στην ισχυρή αλληλεπίδραση του Ni με τον φορέα. Τα σωματίδια του Ni στην περίπτωση της μεθόδου sol-gel είναι σχετικά μικρά και θερμικά σταθερά υπό τις συνθήκες αντίδρασης και έτσι ο σχηματισμός άνθρακα καταστέλλεται. Η αλληλεπίδραση μεταξύ του μετάλλου και του φορέα ελαχιστοποιεί τη σύντηξη του Ni σε υψηλές θερμοκρασίες και καταστέλλει τη διάλυση και τη διάχυση του άνθρακα στα σωματίδια Ni, προστατεύοντάς τα από την απομάκρυνση τους από την επιφάνεια του φορέα κατά την ανάπτυξη ινών άνθρακα. Αντίστοιχη μελέτη πραγματοποίησαν και οι Harshini et al. [61], οι οποίοι εξέτασαν την επίδραση της μεθόδου παρασκευής του καταλύτη Ni/LaAlO₃ στην ενεργότητα και σταθερότητα του για την αντίδραση PSR. Οι μέθοδοι που εξετάστηκαν ήταν ο υγρός εμποτισμός (IMP), η εναπόθεση-καταβύθιση με Na₂CO₃ (DPS), η εναπόθεση-καταβύθιση με NH₄OH (DPA) και η υδροθερμική (ST) μέθοδος. Η καταλυτική ενεργότητα βρέθηκε να επηρεάζεται από τη μέθοδο σύνθεσης του καταλύτη και να αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά: Ni-ST > Ni-DPS > Ni-DPA > Ni-IMP. Η παρατηρούμενη υψηλή ενεργότητα του καταλύτη Ni-ST αποδόθηκε στην υψηλότερη ειδική επιφάνεια καθώς και στο μικρότερο μέγεθος των κρυσταλλιτών του Ni σε σχέση με τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τις άλλες μεθόδους. Αnéφεραν, επίσης, ότι οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του Ni και του LaAlO₃ ενίσχυσαν την κινητικότητα των πλεγματικών ατόμων οξυγόνου στο φορέα και βοήθησαν στην καταστολή της εναπόθεσης άνθρακα. Πράγματι, η ενεργότητα του καταλύτη Ni-ST παρέμεινε σταθερή για τουλάχιστον 100 h λειτουργίας, ενώ η ενεργότητα του Ni-DPS μειωνόταν συνέχεια με το χρόνο. Οι διαφορές στις καταλυτικές επιδόσεις είναι πιθανό να οφείλονται στις διαφορετικές δομές των ενεργών θέσεων που προκαλούνται από τις μεθόδους παρασκευής. Όσον αφορά στην προκατεργασία των καταλυτών, οι Barzegari et al. [88], εξέτασαν την επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης (500, 600, 700, 800 °C) του καταλύτη NiO-MgO-SiO₂ στην καταλυτική του συμπεριφορά για την αντίδραση PSR. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης από 500 σε 800 °C οδήγησε σε μείωση της μετατροπής του προπανίου και της απόδοσης σε υδρογόνο από 78.5 σε 37.4% και 39.4 σε 22.6% στους 550 °C, αντίστοιχα. Η μείωση της μετατροπής τους προπανίου με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης του καταλύτη φαίνεται να σχετίζεται με την παράλληλη μείωση της ειδικής επιφάνειας και της αναγωγιμότητας των καταλυτικών υλικών. Σε συνέχεια της μελέτης τους οι ίδιοι ερευνητές εξέτασαν την επίδραση της θερμοκρασίας αναγωγής (500, 550, 600, 650 °C)

του καταλύτη NiO-MgO-SiO₂ στην καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση PSR [33]. Η θερμοκρασία αναγωγής βρέθηκε να επηρεάζει σημαντικά την διασπορά και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του Ni και κατ' επέκταση την καταλυτική συμπεριφορά. Υψηλότερη ενεργότητα και χαμηλότερη ποσότητα παραπροϊόντων παρουσίασε ο καταλύτης που ανάχθηκε σε θερμοκρασία 550 °C λόγω των υψηλά διεσπαρμένων σωματιδίων Ni. Υψηλότερες θερμοκρασίες αναγωγής οδήγησαν σε ενίσχυση της συσσωμάτωσης των ειδών Ni, η οποία επηρέασε αρνητικά την καταλυτική συμπεριφορά. Οι Aghamiri et al. [85], μελέτησαν την επίδραση της πύρωσης και αναγωγής του καταλύτη 10%Ni/SiO₂ σε δύο ξεχωριστά στάδια και ταυτόχρονα σε ένα στάδιο στην καταλυτική συμπεριφορά και σταθερότητα. Ανέφεραν ότι η μετατροπή του προπανίου και η απόδοση σε υδρογόνο αυξήθηκαν από 69% και 51% σε 91% και 64%, αντίστοιχα, όταν τα στάδια της πύρωσης και της αναγωγής του καταλύτη πραγματοποιήθηκαν ταυτόχρονα. Η πύρωση του καταλύτη πριν την αναγωγή φάνηκε να οδήγησε σε μείωση της ειδικής επιφάνειας του καταλύτη και στο σχηματισμό μεγαλύτερων σωματιδίων Ni. Ο καταλύτης αυτός εκτός από χαμηλή ενεργότητα παρουσίασε και χαμηλή σταθερότητα λόγω εναπόθεσης άνθρακα. Οι Fang et al. [89], παρασκεύασαν καταλύτες NiAl₂O₄ με τη μέθοδο της αυτανάφλεξης (Glycine-nitrate combustion method) και εξέτασαν την επίδραση της μετέπειτα επεξεργασίας του καταλύτη στην καταλυτική του συμπεριφορά για την αντίδραση PSR. Μετά τη μέθοδο της αυτανάφλεξης τα υλικά είτε πυρώθηκαν απευθείας στους 800 °C σε ατμοσφαιρικές συνθήκες είτε πριν ή μετά την πύρωση επεξεργάστηκαν με πλάσμα εκκένωσης διηλεκτρικού φράγματος (DBD plasma) υπό συνθήκες 10% H₂/Ar ή 100% Air. Οι επεξεργασμένοι με πλάσμα καταλύτες παρουσίασαν καλύτερη καταλυτική ενεργότητα και αντοχή στην εναπόθεση άνθρακα από το μη επεξεργασμένο δείγμα. Η επεξεργασία με πλάσμα σε αναγωγική ατμόσφαιρα μετά την πύρωση του καταλύτη NiAl₂O₄ βρέθηκε να παρουσιάζει τη βέλτιστη συμπεριφορά και σταθερότητα εξ αιτίας της ισχυρότερης αλληλεπίδρασης του Ni με το φορέα, της υψηλότερης διασποράς και το μικρότερο μέγεθος των κρυσταλλιτών Ni, της μείωσης της οξύτητας καθώς και της αύξησης των επιφανειακών ειδών οξυγόνου των καταλυτών.

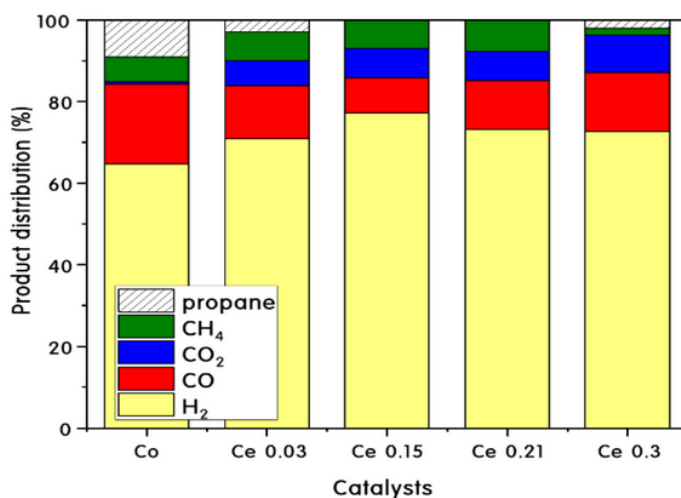
Καταλύτες κοβαλτίου (Co) και χαλκού (Cu)

Οι υποστηριγμένοι καταλύτες κοβαλτίου και χαλκού δεν έχουν μελετηθεί ιδιαίτερα για τις αντιδράσεις PSR και LPGSR. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν μόνο δύο μελέτες για τη συμπεριφορά αυτών των μετάλλων υπό συνθήκες αντίδρασης PSR [90,91]. Συγκεκριμένα, οι Resini et al. [90] μελέτησαν τη συμπεριφορά του καταλύτη Pd-Cu/Al₂O₃ (Pd:Cu=1:5 atomic ratio, 30% metal w/w) στο θερμοκρασιακό εύρος 700-1100 K (427- 827 °C) με H₂O/C= 2. Αν και η μετατροπή του προπανίου βρέθηκε να γίνεται αισθητή πάνω από τους 525 °C, ο καταλύτης αυτός βρέθηκε να καταλύει τις αντιδράσεις αφυδρογόνωσης και διάσπασης του προπανίου παρουσιάζοντας υψηλές εκλεκτικότητες ως προς C₃H₆, C₂H₄, CH₄ σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος (Σχ. 2.19).



Σχήμα 2.19: Μετατροπή αντιδρώντων και εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για τον καταλύτη Pd-Cu/Al₂O₃ υπό συνθήκες PSR [90].

Από την άλλη πλευρά, το Co φαίνεται να παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με το Cu για την αντίδραση PSR. Οι Do et al. [91], μελέτησαν την επίδραση της προσθήκης Ce σε διάφορες περιεκτικότητες στην καταλυτική ενεργότητα και σταθερότητα του καταλύτη 30%Co/Al₂O₃ στους 700 °C για 10 h με H₂O/C= 2 και GHSV= 6000 h⁻¹.



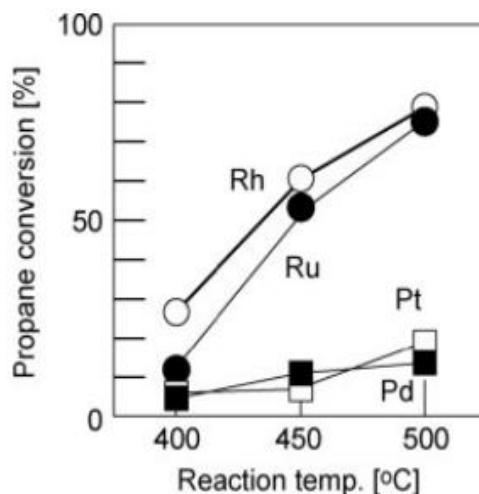
Σχήμα 2.20: Κατανομή προϊόντων για τους καταλύτες 30%Co_xCe_y/70%γ-Al₂O₃ υπό συνθήκες PSR στους 700 °C [91].

Η προσθήκη του Ce δημιούργησε κενές θέσεις οξυγόνου και η ικανότητα μεταφοράς οξυγόνου του Ce ευνόησε τη μετατροπή του CO σε CO₂ κατά τη διάρκεια της αντίδρασης PSR, αναστέλλοντας την εναπόθεση άνθρακα και προάγοντας την παραγωγή υδρογόνου. Βέλτιστα αποτελέσματα παρουσίασε ο καταλύτης 30%Co_{0.85}Ce_{0.15}/70%γ-Al₂O₃, ο οποίος ήταν ικανός να μετατρέψει πλήρως το προπάνιο, να παρουσιάσει εκλεκτικότητα ως προς υδρογόνο ίση με 75% και να περιορίσει σημαντικά την εναπόθεση άνθρακα κατά τη διάρκεια των 10 h αντίδρασης.

2.4.2.2 Καταλύτες ευγενών μετάλλων

Οι καταλύτες ευγενών μετάλλων (π.χ. Rh, Ru, Pt, Pd, Ir) παρουσιάζουν γενικά υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα από τους καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Co, Cu) για τις αντιδράσεις PSR και LPGSR, πιθανόν λόγω της ισχυρής ικανότητας τους να «σπάνε» το δεσμό C-C του προπανίου και του βουτανίου [4,10,30,92]. Επίσης, η ανάπτυξη του άνθρακα επιβραδύνεται σημαντικά στα ευγενή μέταλλα σε σχέση με το Ni καθώς φαίνεται ότι συμβαίνει μέσω ενός διαφορετικού μηχανισμού [93,94]. Ωστόσο, η εφαρμογή τους στη βιομηχανία περιορίζεται λόγω του υψηλού κόστους που παρουσιάζουν. Ορισμένα από αυτά τα μέταλλα υποφέρουν επίσης από συσσωμάτωση και εναπόθεση άνθρακα. Ως εκ τούτου, ένας σημαντικός αριθμός ερευνητικών προσπαθειών έχει καταβληθεί για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης των αντιδράσεων PSR και LPGSR με χρήση υποστηριγμένων καταλυτών ευγενών μετάλλων και τη ταυτόχρονη μείωση της φόρτισης της ενεργής μεταλλικής φάσης με στόχο τη μείωση του κόστους.

Ανάμεσα στους υποστηριγμένους καταλύτες ευγενών μετάλλων που έχουν εξεταστεί για αντιδράσεις PSR και LPGSR, οι καταλύτες Rh και Ru φαίνεται να παρουσιάζουν βέλτιστα αποτελέσματα [4,30,31,92,95]. Πιο συγκεκριμένα, οι Kolb et al. [30] μελέτησαν την καταλυτική ενεργότητα για την αντίδραση PSR σε υποστηριγμένους καταλύτες ευγενών μετάλλων (Rh, Pt και Pd) και Ni. Ανέφεραν ότι ο καταλύτης Rh παρουσίασε υψηλότερη ενεργότητα και εκλεκτικότητα για την αντίδραση PSR σε σχέση με τους καταλύτες Pt και Pd ενώ ο καταλύτης Ni ήταν πρακτικά ανενεργός στις εξεταζόμενες συνθήκες. Η καταλυτική ενεργότητα διαφορετικών μετάλλων για την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό διερευνήθηκε επίσης από τους Gandhi et al. [92] χρησιμοποιώντας χαμηλή συγκέντρωση προπανίου (1500 ppm) στην τροφοδοσία. Σύμφωνα με τους ερευνητές η καταλυτική ενεργότητα βρέθηκε να αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά Ni < Re < Ru < Pt < Ir < Rh. Οι Kukasabe et al. [31] εξέτασαν την καταλυτική συμπεριφορά υποστηριγμένων καταλυτών ευγενών μετάλλων για την αντίδραση PSR στο θερμοκρασιακό εύρος 400-550 °C. Σύμφωνα με τα αποτελέσματά τους, η μετατροπή του προπανίου βρέθηκε να είναι υψηλότερη για τους υποστηριγμένους καταλύτες Rh και Ru ενώ οι καταλύτες Pt και Pd παρουσίασαν σημαντικά χαμηλότερες μετατροπές σε όλο το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος (Σχ. 2.21). Στην εργασία των Moura et al. [4] ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης LPGSR στους 400 °C βρέθηκε να μειώνεται ακολουθώντας τη σειρά Rh/CeO₂-SiO₂ >> Pt/CeO₂-SiO₂ > Ru/CeO₂-SiO₂ >> Ni/CeO₂-SiO₂. Σε πρόσφατη δημοσίευση των Ramantani et al. [95] η



Σχήμα 2.21: Μετατροπή του προπανίου για τους καταλύτες 1%M/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ (M: Rh, Ru, Pt, Pd) υπό συνθήκες PSR [31].

ενεργότητα υποστηριγμένων καταλυτών μετάλλων (1%M/Al₂O₃) για την αντίδραση PSR βρέθηκε να είναι υψηλότερη για τους καταλύτες Ru και Rh σε σχέση με τους καταλύτες Ir, Pt, Pd και Re. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ενεργότητα των καταλυτών Ru και Rh βρέθηκε

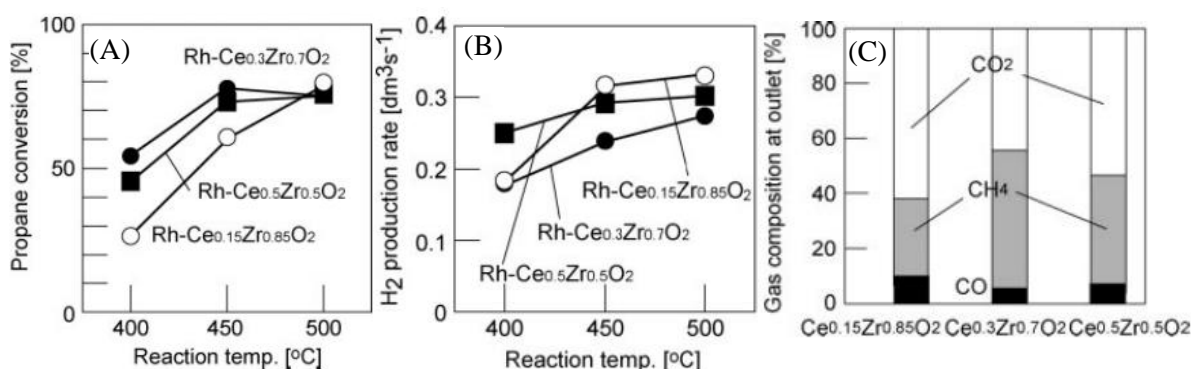
να είναι συγκρίσιμη με αυτή του καταλύτη 10%Ni/Al₂O₃. Διαφορετικά αποτελέσματα αναφέρθηκαν από τους Engler et al. [96] και Barbier et al. [97], οι οποίοι βρήκαν ότι ο καταλύτης Pt διεσπαρμένος είτε σε Al₂O₃ είτε σε CeO₂ παρουσιάζει υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα σε σύγκριση με τον καταλύτη Rh. Οι διαφορές στην σειρά της καταλυτικής ενεργότητας των υποστηριγμένων καταλυτών θα μπορούσαν να οφείλονται τόσο στις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν από τους ερευνητές όσο και στη διαφορετική σύνθεση των καταλυτών.

Η διαφορετική φύση του ευγενούς μετάλλου εκτός από τη μετατροπή του προπανίου ή/και του βουτανίου έχει βρεθεί να επηρεάζει και τις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης. Συγκεκριμένα οι Kolb et al. [30], ανέφεραν ότι ο καταλύτης Rh βρέθηκε να παρουσιάζει υψηλότερο λόγο εκλεκτικότητας CO/CO₂ σε σχέση με τον καταλύτη Pt εξαιτίας της χαμηλότερης ενεργότητας του πρώτου για την αντίδραση WGS. Αντίστοιχα αποτελέσματα παρουσίασαν και οι Barbier et al. [98], οι οποίοι εκτός από την ενεργότητα των καταλυτών στην PSR εξέτασαν και την ενεργότητα τους στην αντίδραση WGS και ανέφεραν ότι ο καταλύτης Pt ήταν πιο ενεργός από το Rh για την αντίδραση WGS. Οι Ramantani et al. [95] ανέφεραν ότι οι καταλύτες Ru και Ir παρουσίασαν παρόμοιες εκλεκτικότητες ως προς τα CO και CO₂, ενώ ο καταλύτης Rh βρέθηκε να είναι περισσότερο εκλεκτικός ως προς το CO. Επιπλέον, ανέφεραν ότι η εκλεκτικότητα του μεθανίου σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 600 °C βρέθηκε να είναι υψηλότερη για τον πιο ενεργό καταλύτη Ru σε σχέση με τους Rh και Ir, το οποίο αποδόθηκε στην υψηλότερη ενεργότητα του Ru για τις αντιδράσεις μεθανοποίησης των CO και CO₂.

Οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης PSR με ατμό έχει βρεθεί ότι επηρεάζονται και από την φόρτιση του Rh. Πιο συγκεκριμένα οι Zapf et al. [99] ανέφεραν ότι η μετατροπή του προπανίου στους 750 °C βρέθηκε να είναι πλήρης και για τους τρεις καταλύτες 1%Rh/Al₂O₃, 2.5%Rh/Al₂O₃ και 5%Rh/Al₂O₃ για 140 h αντίδρασης. Για όλους τους καταλύτες παρατηρήθηκαν μικρές διαφορές σε σχέση με τις εκλεκτικότητες ως προς H₂, CO και CO₂ ενώ η εκλεκτικότητα ως προς CH₄ έδειξε να μειώνεται με αύξηση της φόρτισης σε Rh. Οι ερευνητές ανέφεραν ότι το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του Rh είναι πολύ πιθανό να παίζει σημαντικό ρόλο σε αυτές τις διαφορές.

Όπως αναφέρθηκε και στην περίπτωση των υποστηριγμένων καταλυτών Ni έτσι και στην περίπτωση των υποστηριγμένων καταλυτών ευγενών μετάλλων ο φορέας έχει βρεθεί να παίζει σημαντικό ρόλο στην καταλυτική ενεργότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα τους για τις αντιδράσεις PSR και LPGSR [10,13,31,59,95,100–103]. Οι Alphonse et al. [100] ανέφεραν ότι οι καταλύτες Rh (1 wt.%) που υποστηρίχθηκαν σε φορείς TiO₂ και Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ παρουσίασαν υψηλότερη ενεργότητα σε σχέση με τον Rh/Al₂O₃ για την αντίδραση PSR σε χαμηλές θερμοκρασίες. Στην εργασία των Yu et al. [101] υψηλότερη ενεργότητα για την αντίδραση PSR σε χαμηλές θερμοκρασίες παρουσίασαν και οι καταλύτες Rh που υποστηρίχθηκαν σε φορέα TiO₂ (rutile) σε σχέση με τον φορέα γ-Al₂O₃, ενώ οι καταλύτες Rh/TiO₂ (anatase) βρέθηκαν να είναι πρακτικά ανενεργοί. Οι ερευνητές ανέφεραν ότι οι αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα κατά τη διάρκεια της προεπεξεργασίας με H₂ στην περίπτωση του καταλύτη Rh/TiO₂ (anatase) ήταν πολύ ισχυρές με αποτέλεσμα η επιφάνεια των σωματιδίων του Rh να καλυφθεί από το μερικώς ανηγμένο TiO₂ παρουσιάζοντας τελικά πολύ χαμηλή μετατροπή. Αντίθετα, στην περίπτωση του καταλύτη

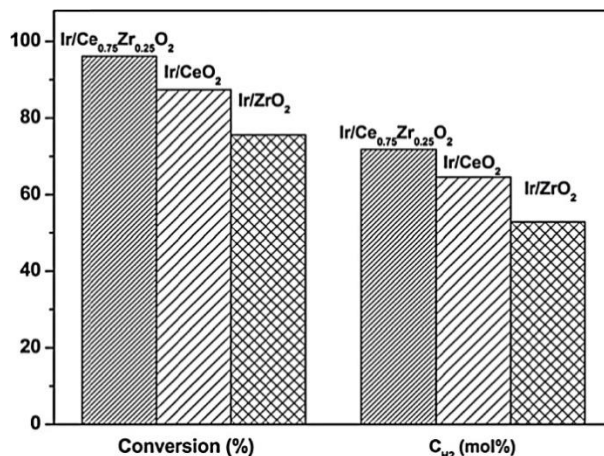
Rh/TiO₂ (rutile) οι αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα βρέθηκαν να είναι οι κατάλληλες, με αποτέλεσμα την υψηλότερη ενεργότητα απ' όλους του εξεταζόμενους καταλύτες. Η ίδια ομάδα, σε μετέπειτα εργασία της, μελέτησε την συμπεριφορά υποστηριγμένων καταλυτών Rh σε φορείς Ce_{1-x}Zr_xO₂ και γ-Al₂O₃ και ανέφερε ότι η μετατροπή του προπανίου στους 300 °C βρέθηκε να μειώνεται ακολουθώντας τη σειρά Rh/Ce_{0.25}Zr_{0.75}O₂ > Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ > Rh/ZrO₂ > Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ > Rh/CeO₂ > Rh/Al₂O₃ [102]. Παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάστηκαν και στην εργασία των Kusakabe et al. [31] οι οποίοι βρήκαν ότι ο καταλύτης Rh-Ce_{0.3}Zr_{0.7}O₂ είναι πιο ενεργός σε σχέση με τους καταλύτες Rh-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ και Rh-Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ για την αντίδραση PSR σε χαμηλές θερμοκρασίες (Σχ. 2.22).



Σχήμα 2.22: (A) Μετατροπή προπανίου, (B) ρυθμός παραγωγής H₂ και (C) κατανομή προϊόντων στους 450°C για τους καταλύτες 1 wt% Rh/Ce_{1-x}Zr_xO₂ υπό συνθήκες PSR [31].

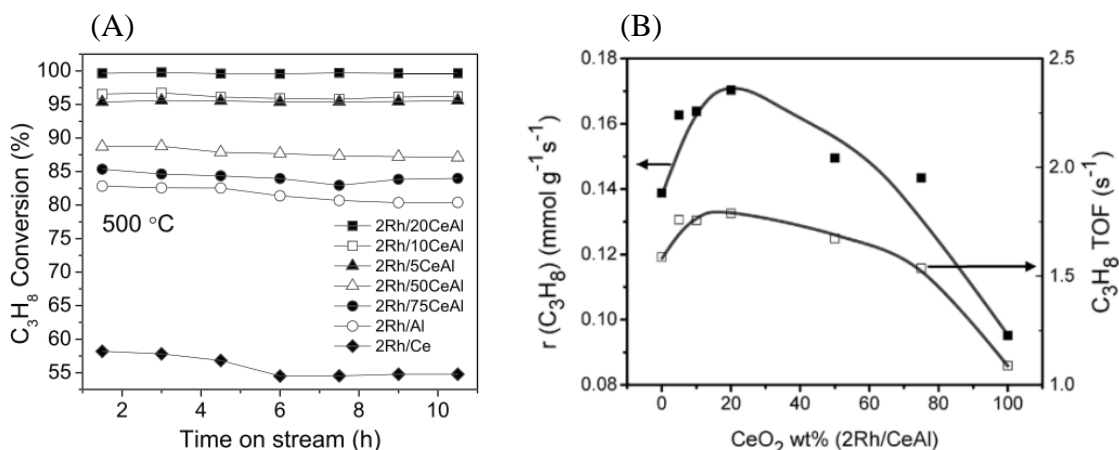
Ο λόγος Ce/Zr βρέθηκε να επηρεάζει την κατανομή των προϊόντων αντίδρασης με τον πιο ενεργό καταλύτη Rh-Ce_{0.3}Zr_{0.7}O₂ να παρουσιάζει την υψηλότερη παραγωγή CH₄ και χαμηλότερη παραγωγή H₂, CO και CO₂ στους 450 °C. Οι Ramantani et al. [95] εξέτασαν την επίδραση της φύσης του φορέα (Al₂O₃, TiO₂ και CeO₂-ZrO₂) στην καταλυτική συμπεριφορά καταλυτών Rh και Ru (1wt.%) για την αντίδραση PSR στο θερμοκρασιακό εύρος 450-750 °C. Ανέφεραν ότι οι καταλύτες Rh υποστηριγμένοι σε φορείς Al₂O₃ και TiO₂ παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά, ενώ ο καταλύτης Rh/CeO₂-ZrO₂ ήταν λιγότερο ενεργός σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος. Από την άλλη πλευρά, οι υποστηριγμένοι καταλύτες Ru παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος. Οι καταλύτες Rh/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃ και Ru/CeO₂-ZrO₂ εξετάστηκαν και ως προς την σταθερότητα τους υπό συνθήκες PSR και LPGSR και βρέθηκε ότι ο καταλύτης Ru/CeO₂-ZrO₂ παρουσιάζει την υψηλότερη σταθερότητα λόγω της υψηλότερης ενεργότητας του Ru στην αεριοποίηση του άνθρακα υπό τις συνθήκες αντίδρασης, οι οποίες, όταν συνδυάζονται με τις ευνοϊκές ιδιότητες οξειδοαναγωγής του φορέα CeO₂-ZrO₂, έχουν ως αποτέλεσμα την καταστολή της συσσώρευσης άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη.

Η επίδραση της φύσης του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά έχει εξεταστεί και σε υποστηριγμένους καταλύτες Ir. Συγκεκριμένα, οι Hou et al. [13] ανέφεραν ότι ο καταλύτης Ir/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ παρουσίασε την υψηλότερη μετατροπή προπανίου και παραγωγή H₂ σε σχέση με τους καταλύτες Ir/CeO₂ και Ir/ZrO₂ για την αντίδραση PSR στους 600 °C (Σχ. 2.23). Η υψηλή ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου και η κινητικότητα του οξυγόνου έπειτα από την προσθήκη του Zr στο φορέα CeO₂ πιθανόν είναι οι λόγοι που οδήγησαν στην υψηλότερη ενεργότητα του καταλύτη Ir/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂. Επιπλέον ο φορέας Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ βρέθηκε να εμποδίζει την πυροσυσσώματωση των καλά διεσπαρμένων σωματιδίων Ir και να αναστέλλει αποτελεσματικά την εναπόθεση άνθρακα μέσω της ισχυρής αλληλεπίδρασης του Ir με το φορέα.



Σχήμα 2.23: Μετατροπή προπανίου και συγκέντρωση H₂ για τους καταλύτες Ir/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, Ir/CeO₂ και Ir/ZrO₂ υπό συνθήκες PSR στους 600°C [13].

Είναι εμφανές ότι το μικτό οξείδιο CeO₂-ZrO₂ έχει μελετηθεί αρκετά ως φορέας για τους καταλύτες ευγενών μετάλλων για τις αντιδράσεις PSR και LPGSR. Εκτός από τον συνδυασμό του CeO₂ με το ZrO₂, ενθαρρυντικά αποτελέσματα έχουν δείξει και άλλα μικτά οξείδια με βάση το CeO₂ [10,59,103]. Για παράδειγμα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.24, η χρήση των μικτών οξειδίων CeO₂-Al₂O₃ ως φορείς έχει βρεθεί να βελτιώνει την ενεργότητα και σταθερότητα του Rh σε σχέση με τους καταλύτες Rh/Al₂O₃ και Rh/CeO₂ λόγω των ισχυρότερων αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα και της ενίσχυσης της προσρόφησης τόσο του προπανίου όσο και του ατμού στην επιφάνεια των καταλυτών [59,103].



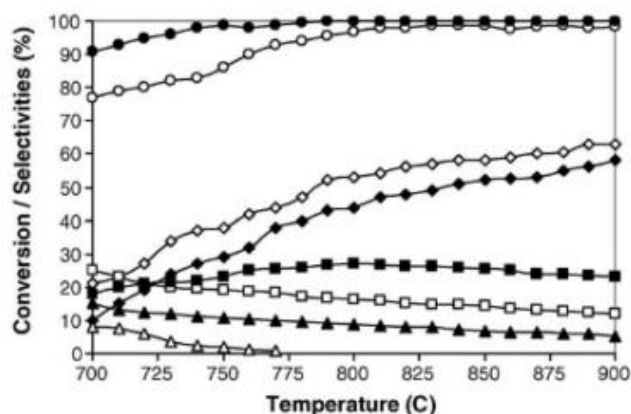
Σχήμα 2.24: (A) Μετατροπή προπανίου συναρτήσει του χρόνου για τους καταλύτες 2Rh/CeAl και (B) ρυθμός αντίδρασης και TOF για τις διαφορετικές περιεκτικότητες CeO₂ υπό συνθήκες PSR στους 500°C [103].

Από τις διαφορετικές τιμές φόρτισης σε CeO_2 που εξετάστηκαν, ο καταλύτης Rh υποστηριγμένος σε $20\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ παρουσίασε την υψηλότερη ενεργότητα για την αντίδραση PSR στους $500\text{ }^\circ\text{C}$, πιθανόν λόγω της υψηλότερης διασποράς του Rh και του CeO_2 , της υψηλής αναγωγιμότητας του CeO_2 και των οξειδίων του Rh και των ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των Rh, CeO_2 και Al_2O_3 [103]. Επιπλέον η χρήση Gd- CeO_2 (CGO) ως φορέα βρέθηκε να βελτιώνει την καταλυτική συμπεριφορά του Rh σε σχέση με αυτή του καταλύτη Rh/ Al_2O_3 υπό συνθήκες LPGSR [10]. Ο φορέας CGO βρέθηκε να παίζει σημαντικό ρόλο στην βελτίωση της ενεργότητας και της αντίστασης στην εναπόθεση άνθρακα του Rh εξαιτίας της αλληλεπίδρασης μεταξύ των υδρογονανθράκων και του πλεγματικού οξυγόνου του φορέα παράλληλα με τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του μετάλλου.

2.4.3 Επίδραση λειτουργικών παραμέτρων

Οι λειτουργικές συνθήκες της αντίδρασης μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά στην καταλυτική ενεργότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα των καταλυτών. Σύμφωνα και με την θερμοδυναμική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στην Ενότητα 2.3 οι αντιδράσεις αναμόρφωσης του προπανίου και βουτανίου με ατμό προς παραγωγή υδρογόνου ευνοούνται σε υψηλές θερμοκρασίες λόγω της υψηλής ενδοθερμικότητας που παρουσιάζουν. Επίσης, ο λόγος $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ επηρεάζει σημαντικά την κατανομή των προϊόντων της αντίδρασης. Υψηλοί λόγοι $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ ενισχύουν τις αντιδράσεις WGS και της αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό οδηγώντας σε υψηλότερη παραγωγή H_2 και CO_2 και χαμηλότερη παραγωγή μεθανίου σε υψηλές θερμοκρασίες.

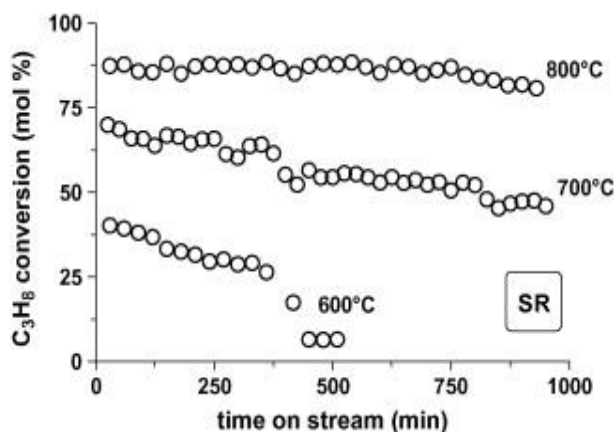
Αντίστοιχη συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και από την πειραματική μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας και του λόγου $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ στην καταλυτική συμπεριφορά υποστηριγμένων καταλυτών μετάλλων για τις αντιδράσεις PSR και LPGSR. Όσον αφορά τη θερμοκρασία αντίδρασης, η μετατροπή του προπανίου και του βουτανίου έχει βρεθεί να αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης [9,30,63,75,104,105]. Οι Azizzadeh Fard et al. [63] εξέτασαν την επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στη μετατροπή του προπανίου και την εκλεκτικότητα ως προς υδρογόνο για την αντίδραση PSR και ανέφεραν ότι τόσο η μετατροπή του προπανίου όσο και η εκλεκτικότητα ως προς υδρογόνο αυξήθηκαν με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης από τους 500 στους $700\text{ }^\circ\text{C}$. Οι Laosirirojana et al. [9] εξέτασαν και αυτοί την επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στη μετατροπή του LPG και στις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης υπό την παρουσία του CeO_2 . Σύμφωνα με το Σχήμα 2.25, βρήκαν ότι τόσο η μετατροπή του προπανίου όσο και του βουτανίου αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης από τους 700 στους $900\text{ }^\circ\text{C}$. Στους $900\text{ }^\circ\text{C}$, τα κύρια προϊόντα που ανιχνεύτηκαν ήταν CH_4 , H_2 , CO και CO_2 ενώ παρατηρήθηκε μικρή παραγωγή C_2H_4 . Οι εκλεκτικότητες ως προς H_2 και CO αυξήθηκαν με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ οι εκλεκτικότητες ως προς CO_2 και C_2H_4 μειώθηκαν. Η εξάρτηση της εκλεκτικότητας του CH_4 από τη θερμοκρασία αντίδρασης βρέθηκε να μην έχει μονότονη τάση και να παρουσιάζει μέγιστο περίπου στους $800\text{ }^\circ\text{C}$.



Σχήμα 2.25: Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στις μετατροπές του προπανίου (○) και του βουτανίου (●) και στην εκλεκτικότητα ως προς H_2 (◇), CO (◆), CO_2 (□), CH_4 (■), C_2H_6 (△) και C_2H_4 (▲) παρουσία του CeO_2 υπό συνθήκες LPGSR [9].

Αντίστοιχα αποτελέσματα παρουσίασαν και οι Shen et al. [75] οι οποίοι ανέφεραν ότι η μετατροπή του LPG υπό την παρουσία καταλύτη 15%Ni/Mg_{1.25}Al αυξήθηκε από 88.3% σε 100% με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 400 στους 500 °C, υποδεικνύοντας ότι η υψηλότερη θερμοκρασία αντίδρασης ευνοεί την μετατροπή του LPG σε CO , CO_2 και H_2 , η οποία είναι σύμφωνη με την ενδόθερμη φύση των αντιδράσεων αναμόρφωσης με ατμό. Η θερμοκρασία της αντίδρασης επηρέασε και την κατανομή των προϊόντων, με τις εκλεκτικότητες των CO , CO_2 και H_2 να αυξάνονται ενώ η εκλεκτικότητα ως προς CH_4 να μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης ήταν κοντά στις αντίστοιχες τιμές ισορροπίας, το οποίο οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η μεθανοποίηση του H_2 και των CO_x αλλά και η μετατόπιση του CO με ατμό έφτασαν σε χημική ισορροπία.

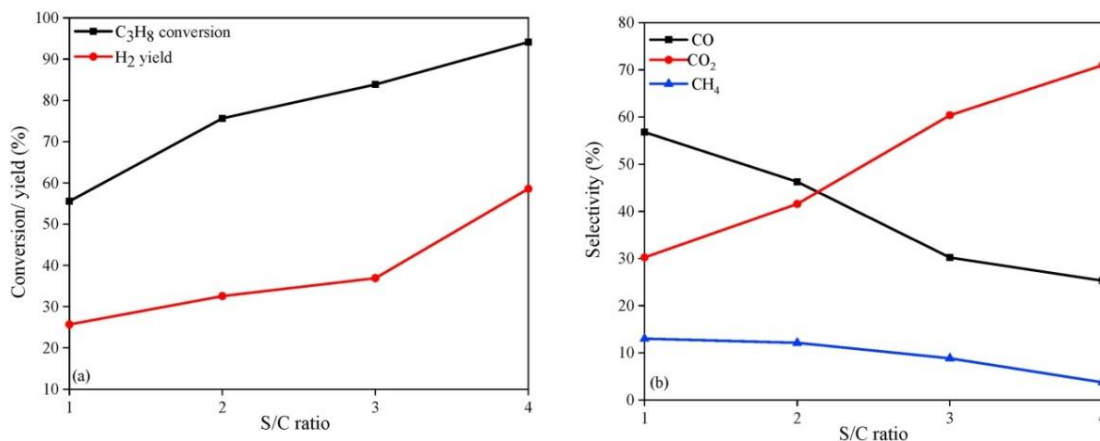
Η θερμοκρασία αντίδρασης εκτός από τη μετατροπή του LPG και τις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα αντίδρασης φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά και τη σταθερότητα των καταλυτών. Οι Modafferi et al. [105] ανέφεραν ότι ο καταλύτης βρέθηκε να απενεργοποιείται με αυξανόμενους ρυθμούς καθώς η θερμοκρασία της αντίδρασης μειώθηκε από τους 800 στους 600 °C (Σχ. 2.26).



Σχήμα 2.26: Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στη μετατροπή προπανίου συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης παρουσία του Ni-Ru/GDC υπό συνθήκες PSR [105].

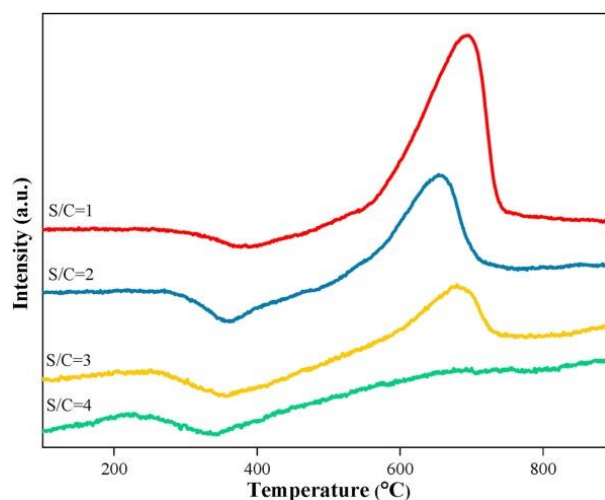
Η θερμοκρασία αντίδρασης βρέθηκε να επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό της εναπόθεσης άνθρακα αλλά και τη σύντηξη των κρυσταλλιτών του Ni. Υψηλότερος ρυθμός σχηματισμού άνθρακα ($0.42 \text{ mgC}/(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}})$) καταγράφηκε στους 600°C , ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης παρατηρήθηκε δραστική μείωση του ρυθμού εναπόθεσης άνθρακα ($0.12 \text{ mgC}/(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}})$) στους 700°C και $0.065 \text{ mgC}/(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}})$ στους 800°C). Αντίθετα, η πυροσυσσωμάτωση των σωματιδίων του Ni βρέθηκε να αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης. Στους 600°C το μέγεθος των σωματιδίων του μετάλλου δε βρέθηκε να επηρεάζεται σημαντικά με τη μέση κατανομή μεγέθους των σωματιδίων του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στους 600°C να είναι περίπου 6.0 nm (στον φρέσκο καταλύτη ήταν 5.5 nm). Ωστόσο, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία αντίδρασης τα φαινόμενα πυροσυσσωμάτωσης γίνονται πιο έντονα και η μέση κατανομή μεγέθους των σωματιδίων αλλάζει δραστικά, περνώντας από τα 6 nm στα 10 και 15 nm μετά τη λειτουργία στους 700 και 800°C , αντίστοιχα. Η απενεργοποίηση του καταλύτη που εκτέθηκε στους 600°C υπό συνθήκες αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό αποδόθηκε κατά κύριο λόγο στη σημαντική εναπόθεση νηματοειδούς και άμορφου άνθρακα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, ο λόγος $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ είναι μια βασική παράμετρος με σημαντική επίδραση στις αντιδράσεις αναμόρφωσης υδρογονανθράκων με ατμό. Είναι γνωστό ότι υψηλοί λόγοι $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ ευνοούν τη μετατροπή των υδρογονανθράκων προς H_2 και CO_x , αν και η προσθήκη επιπλέον ατμού και μεγαλύτερου εξοπλισμού θεωρούνται ανεπιθύμητα από οικονομική άποψη [33]. Επίσης, μια πολύ υψηλή τιμή του λόγου $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ μπορεί να οδηγήσει σε μεγαλύτερη ποσότητα ατμού που δεν αντιδρά και η αναλογία $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ πέρα από αυτήν την τιμή μπορεί να προκαλέσει προβλήματα διαχωρισμού στο ρεύμα εκροής [42]. Από την άλλη πλευρά, μια πολύ χαμηλή τιμή αναλογίας $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ μπορεί να οδηγήσει στη διάσπαση των υδρογονανθράκων και κατ' επέκταση στην εναπόθεση μεγαλύτερων ποσοτήτων άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια με αποτέλεσμα την απενεργοποίηση του καταλύτη [33]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η αύξηση του λόγου $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ στις αντιδράσεις PSR και LPGSR έχει βρεθεί να οδηγεί σε αύξηση της μετατροπής αυτών των δύο υδρογονανθράκων [6,9,106–108,10,30,33,49,61,63,75,104]. Πιο συγκεκριμένα, οι Barzegari et al. [33] εξέτασαν την επίδραση του λόγου $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ στη συμπεριφορά καταλύτη $15\text{wt}\%\text{NiO-MgO-SiO}_2$ για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό στους 650°C . Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.27Α, η αύξηση της αναλογίας $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ από 1 σε 4 είχε θετική επίδραση τόσο στη μετατροπή του προπανίου όσο και στην απόδοση ως προς H_2 . Επιπλέον οι συγγραφείς ανέφεραν ότι οι εκλεκτικότητες των CO και CH_4 μειώθηκαν με αύξηση της αναλογίας $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$, ενώ η εκλεκτικότητα του CO_2 αυξήθηκε σταδιακά (Σχ. 2.27Β). Η συμπεριφορά αυτή υπέδειξε ότι η αύξηση της αναλογίας $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ οδήγησε την ισορροπία της αντίδρασης WGS προς τα δεξιά, οδηγώντας σε μεγαλύτερη παραγωγή CO_2 και H_2 , ενώ τις αντιδράσεις μεθανοποίησης προς τα αριστερά.



Σχήμα 2.27: Επίδραση του λόγου H_2O/C στη μετατροπή του προπανίου και την εκλεκτικότητα ως προς H_2 για καταλύτη $15\%NiO-MgO-SiO_2$ για την αντίδραση PSR στους $650\text{ }^\circ C$ [33].

Ανέφεραν, επίσης, ότι σε χαμηλότερους λόγους H_2O/C παρατηρήθηκαν μικρές ποσότητες C_2H_6 , C_2H_4 , και C_3H_6 στο ρεύμα εξόδου εξ αιτίας της ενίσχυσης των αντιδράσεων διάσπασης του προπανίου σε σχέση με αυτή της αντίδραση αναμόρφωσης. Με σκοπό να εξετάσουν την επίδραση του λόγου H_2O/C στην εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη πραγματοποίησαν πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης οξείδωσης στους χρησιμοποιημένους καταλύτες (Σχ. 2.28).

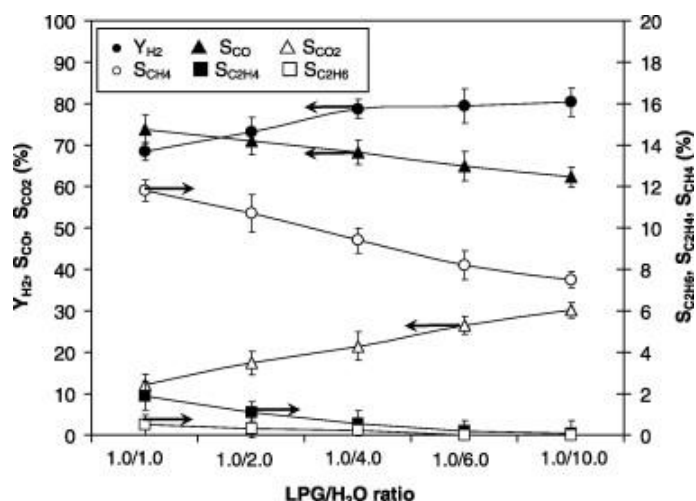


Σχήμα 2.28: Πειράματα TPO για τους χρησιμοποιημένους καταλύτες $15\%NiO-MgO-SiO_2$ έπειτα από τα πειράματα με τους διαφορετικούς λόγους H_2O/C [33].

Βρήκαν ότι η ένταση της κορυφής στην υψηλή θερμοκρασία μειώθηκε με αύξηση της αναλογίας ατμού προς άνθρακα από 1 σε 4 γεγονός που οδήγησε στο συμπέρασμα ότι ο ρυθμός εναπόθεσης άνθρακα μειώθηκε δραματικά λόγω της καταστολής των αντιδράσεων διάσπασης του προπανίου.

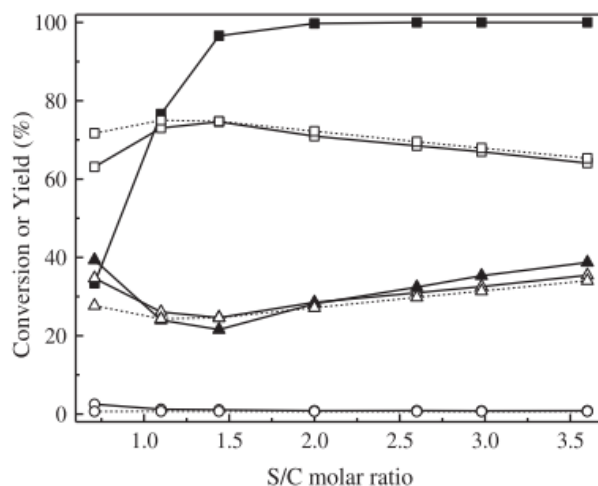
Οι Laosiripojana et al. [10], μελέτησαν την επίδραση του λόγου H_2O/C για την αντίδραση LPGSR στους $900\text{ }^\circ C$ παρουσία καταλύτη $Ni/Gd-CeO_2$. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.29, βρέθηκε ότι η παραγωγή H_2 και CO_2 αυξήθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσης του H_2O

στην τροφοδοσία, ενώ εκείνη των CO , CH_4 , C_2H_4 και C_2H_6 μειώθηκε. Η μεταβολή των παραγόμενων συγκεντρώσεων H_2 , CO_2 και CO οφείλεται στην επίδραση της αντίδρασης WGS, ενώ η μείωση των CH_4 , C_2H_4 και C_2H_6 θα μπορούσε να οφείλεται στην περαιτέρω αναμόρφωση τους υπό την παρουσία περίσσειας ατμού προς παραγωγή περισσότερου CO και H_2 .



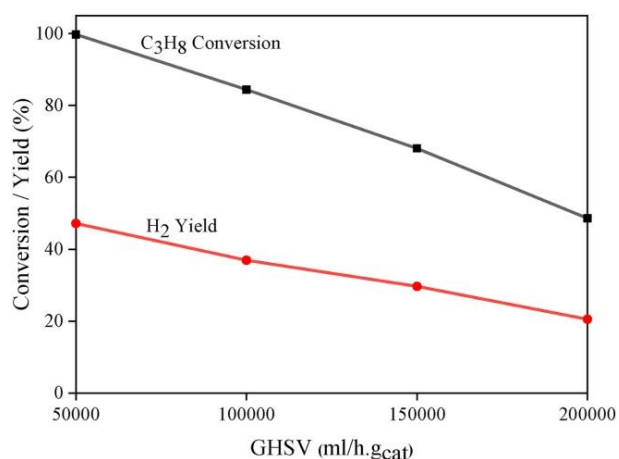
Σχήμα 2.29: Επίδραση του λόγου $\text{LPG}/\text{H}_2\text{O}$ στις εκλεκτικότητες των προϊόντων παρουσία του καταλύτη Ni/CGO για την αντίδραση LPGSR στους $900\text{ }^\circ\text{C}$ [10].

Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και από τη μελέτη της αντίδρασης LPGSR σε χαμηλές θερμοκρασίες με χρήση καταλύτη $15\%\text{Ni}/\text{Mg}_{1.25}\text{Al}$ [75]. Η αύξηση του λόγου $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της μετατροπής του LPG στους $400\text{ }^\circ\text{C}$, η οποία έφτασε στο 100% με $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 2.0$. Με την αύξηση του λόγου $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ σε 1.4 , οι εκλεκτικότητες των CO , CO_2 και H_2 μειώθηκαν, ενώ η εκλεκτικότητα του CH_4 αυξήθηκε. Ωστόσο, με την περαιτέρω αύξηση του λόγου $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ σε 3.6 οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης παρουσίασαν αντίθετη συμπεριφορά. Η σύγκριση με τις θερμοδυναμικές καμπύλες ισορροπίας (dot lines) που φαίνονται στο Σχήμα 2.30 έδειξε ότι οι εκλεκτικότητες του CO και του CO_2 ήταν υψηλότερες από τις τιμές ισορροπίας, ενώ η εκλεκτικότητα του CH_4 ήταν χαμηλότερη όταν η μοριακή αναλογία $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ ήταν χαμηλότερη από 1.4 . Ωστόσο, η διαφορά μεταξύ των δύο καμπυλών (πειραματικά δεδομένα και τιμές ισορροπίας) ελαχιστοποιήθηκε με την αύξηση του λόγου $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα η αύξηση λόγου $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ όχι μόνο προώθησε την αντίδραση αναμόρφωσης του LPG με ατμό αλλά επιτάχυνε σημαντικά τον ρυθμό μεθανοποίησης των CO_x και H_2 . Στο εύρος της αναλογίας $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 1.4\text{--}3.6$, η εκλεκτικότητα ως προς CH_4 μειώθηκε με αύξηση του λόγου $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$, ενώ αυτές του CO_2 και του H_2 παρουσίασαν αύξηση, οι οποίες ήταν σύμφωνες με τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς.



Σχήμα 2.30: Επίδραση του λόγου H_2O/C στη μετατροπή του LPG (■) και στις εκλεκτικότητες ως προς τα (□) CH_4 , (○) CO , (△) CO_2 και (▲) H_2 , παρουσία του $15\%Ni/Mg_{1.25}Al$ (συμπαγής γραμμή) και εκτιμώμενες τιμές ισορροπίας των εκλεκτικότητων των προϊόντων (γραμμή με κουκκίδες) για την αντίδραση LPGSR στους $400^\circ C$ [75].

Η ταχύτητα χώρου αποτελεί μια ακόμη λειτουργική παράμετρο η οποία μπορεί να επηρεάσει την καταλυτική συμπεριφορά υπό συνθήκες αναμόρφωσης του LPG με ατμό. Οι υψηλότεροι χρόνοι παραμονής που επιτυγχάνονται με τη μείωση της ταχύτητας χώρου έχει βρεθεί ότι οδηγούν σε βελτίωση τόσο της μετατροπής του προπανίου όσο και της εκλεκτικότητας ως προς υδρογόνο [33,40,42,75,109]. Συγκεκριμένα οι Barzegari et al. [33], εξέτασαν την επίδραση της ωριαίας ταχύτητας χώρου (Gas Hourly Space Velocity, GHSV) στην καταλυτική συμπεριφορά του $15\%NiO-MgO-SiO_2$ για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό στους $650^\circ C$ (Σχ. 2.31).



Σχήμα 2.31: Επίδραση του GHSV στην καταλυτική συμπεριφορά του $15\%NiO-MgO-SiO_2$ για την αντίδραση PSR στους $650^\circ C$ [33].

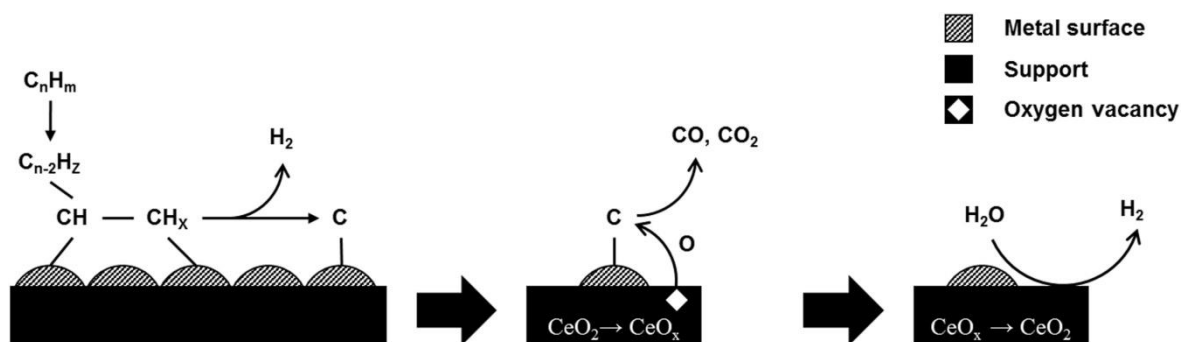
Ανέφεραν ότι μειώνοντας την ταχύτητα χώρου από 200.000 σε 50.000 ml/g_{cat}.h η μετατροπή του προπανίου αυξήθηκε από 48.7 σε 99.8 %. Η μείωση της ταχύτητας χώρου οδηγεί σε αύξηση του χρόνου παραμονής των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα δηλαδή

παρέχεται ο επαρκής χρόνος επαφής μεταξύ των αντιδρώντων και των ενεργών θέσεων του καταλύτη το οποίο επιταχύνει την επίτευξη της ισορροπίας και κατ' επέκταση την αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας. Αντίστοιχη τάση με τη μετατροπή του προπανίου παρουσίασε και η απόδοση ως προς υδρογόνο με μείωση της ταχύτητας χώρου. Ωστόσο, οι ερευνητές δεν παρουσίασαν αποτελέσματα για τα υπόλοιπα προϊόντα της αντίδρασης.

2.4.4 Μηχανισμός αντίδρασης

Στη βιβλιογραφία έχουν δημοσιευτεί ορισμένες εργασίες στις οποίες παρουσιάζονται τα πιθανά βήματα του μηχανισμού της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου και του βουτανίου με ατμό σε υποστηριγμένους καταλύτες μετάλλων, κυρίως του Ni και του Rh. Όπως αναφέρθηκε και στην Ενότητα 2.4.2 τόσο η επιλογή της φύσης του μετάλλου όσο και αυτή του φορέα παίζουν σημαντικό ρόλο στην αντίδραση αναμόρφωσης του LPG με ατμό. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το μέταλλο παρέχει τις ενεργές θέσεις για την διασπαστική ρόφηση του υδρογονάνθρακα ενώ ο φορέας παρέχει τις θέσεις για την ενεργοποίηση του ατμού [30,59,97,102,103,110]. Η διασπαστική ρόφηση των υδρογονανθράκων στην επιφάνεια της ενεργού μεταλλικής επιφάνειας οδηγεί στο σχηματισμό ειδών $C_nH_m^*$ και την επακόλουθη θραύση των δεσμών C-C [4,30,47,58,81]. Περαιτέρω αντιδράσεις οδηγούν στο σχηματισμό ειδών CH_x στην μεταλλική επιφάνεια, τα οποία είτε αντιδρούν με ροφημένα άτομα H και υδρογονώνονται σε CH_4 είτε αντιδρούν με τον ροφημένο ατμό παράγοντας CO_x και H_2 [30,47,58,67,81]. Ο σχηματισμός του CH_4 μπορεί να είναι μια πιο περίπλοκη διαδικασία καθώς μπορεί να συμβεί είτε με την υδρογόνωση των ειδών CH_x είτε με την επακόλουθη υδρογόνωση των CO_x [30]. Οι Natesakhawat et al. [58], ανέφεραν επίσης ότι τα είδη CH_x ή το ροφημένο CO στο μέταλλο μπορούν να αντιδράσουν με τον ροφημένο ατμό ή άλλες πηγές οξυγόνου (π.χ. υδροξύλια ή το πλεγματικό οξυγόνο του φορέα) και να σχηματιστούν φορμικά είδη. Η θερμική διάσπαση των ροφημένων φορμικών ειδών οδηγεί στο σχηματισμό H_2 και CO ή H_2 και CO_2 . Τα φορμικά είδη μπορούν επίσης να αντιδράσουν με τα ροφημένα υδροξύλια προερχόμενα από τη ρόφηση του ατμού και να σχηματιστούν ανθρακικά είδη και υδρογόνο. Τα είδη CH_x έχει αναφερθεί επίσης ότι μπορούν να αφυδρογονωθούν περαιτέρω σε H και C [4,47,66,67,81]. Στην περίπτωση των υποστηριγμένων καταλυτών μετάλλων σε μη αναγώγιμους φορείς (π.χ. Al_2O_3 ή SiO_2), ο άνθρακας που σχηματίζεται μπορεί να συσσωρευτεί στη μεταλλική επιφάνεια, με αποτέλεσμα την απενεργοποίηση του καταλύτη [47,66,67]. Οι Zhang et al. [67], ανέφεραν ότι τα είδη CH_x μπορούν να διασπαστούν σε άνθρακα ο οποίος διαλύεται στα σωματίδια του Ni. Με τον συνεχή σχηματισμό του άνθρακα στην επιφάνεια του Ni, ο άνθρακας διαχέεται μέσω του Ni προς τη διεπιφάνεια Ni-φορέα, όπου αλληλεπιδρά με την επιφάνεια του Al_2O_3 και συσσωρεύεται οδηγώντας σε ανάπτυξη νηματοειδούς άνθρακα. Η ανάπτυξη του άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση του όγκου της καταλυτικής κλίνης δημιουργώντας σοβαρά λειτουργικά προβλήματα και σημαντική μείωση της καταλυτικής ενεργότητας με το χρόνο η οποία τελικά οδηγεί στην απενεργοποίηση του καταλύτη. Αντίθετα, για τους καταλύτες μετάλλων που υποστηρίζονται σε οξειδία μετάλλων που χαρακτηρίζονται από υψηλή κινητικότητα οξυγόνου (π.χ. CeO_2 , YSZ, TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 - ZrO_2), ο άνθρακας μπορεί να αντιδράσει με το πλεγματικό οξυγόνο του φορέα με αποτέλεσμα την παραγωγή CO_x και την καταστολή της εναπόθεσης άνθρακα (Σχ. 2.32).

Με βάση αυτό το σχήμα οξειδοαναγωγής, οι κενές θέσεις οξυγόνου που δημιουργούνται αναπληρώνονται από H_2O που προέρχεται από το μείγμα τροφοδοσίας [4,47,66,78,106].



Σχήμα 2.32: Μηχανισμός αντίδρασης LPGSR παρουσία καταλυτών ενισχυμένων με CeO_2 [4].

2.5 Στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής

Με βάση τα στοιχεία που αναλύθηκαν στο παρόν κεφάλαιο γίνεται αντιληπτή η ανάγκη ανάπτυξης καταλυτών ικανών να μετατρέπουν εκλεκτικά το LPG σε υδρογόνο καταστέλλοντας την εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη. Τόσο τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του καταλύτη όσο και οι λειτουργικές συνθήκες της αντίδρασης φαίνεται να παίζουν σημαντικό ρόλο στην καταλυτική συμπεριφορά και σταθερότητα για τις αντιδράσεις αναμόρφωσης του προπανίου και του LPG με ατμό. Έτσι, οι κύριοι στόχοι της παρούσας διατριβής είναι η ανάπτυξη ενεργών, εκλεκτικών και σταθερών καταλυτικών υλικών καθώς και ο προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας για την παραγωγή H_2 μέσω της αναμόρφωσης του προπανίου και του LPG με ατμό. Οι στόχοι αυτοί μπορούν να διακριθούν σε επιμέρους στόχους οι οποίοι είναι:

- » Σύνθεση και βελτιστοποίηση καταλυτικών υλικών για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου και του LPG με ατμό. Για τον σκοπό αυτό εξετάζονται διάφοροι παράμετροι που μπορεί να επηρεάζουν την καταλυτική συμπεριφορά όπως η φύση (Rh, Ru, Ir, Pt, Ni, Re), η φόρτιση (0.1- 5.0 wt.%) και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του μετάλλου, η φύση του φορέα ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , YSZ, ZrO_2 , CeO_2 , SiO_2), η χρήση σύνθετων οξειδίων $10\%\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ (M: Ti, Y, Zr, La, Ce, Nd, Gd) ως φορείς και η ενίσχυση του φορέα TiO_2 με μικρή ποσότητα (0.2 wt.%) αλκαλίων (Li, Na, Cs, K).
- » Χαρακτηρισμός των υλικών με διάφορες τεχνικές (BET, XRD, εκλεκτική χημειορόφηση με H_2 ή CO, $\text{H}_2\text{-TPR}$, DRIFTS) για τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων.
- » Συγκριτική μελέτη της ενεργότητας και εκλεκτικότητας των καταλυτικών υλικών που παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες αναμόρφωσης του προπανίου και μείγματος προπανίου-βουτανίου (LPG) με ατμό.

- » Προσδιορισμός των φυσικοχημικών ιδιοτήτων που επηρεάζουν την καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα.
- » Μηχανιστική μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό με την τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (*in-situ* DRIFTS), για τον προσδιορισμό της φύσης, του πληθυσμού και της δραστηρότητας των επιφανειακών ειδών που σχηματίζονται υπό συνθήκες αντίδρασης, καθώς και των στοιχειωδών επιφανειακών αντιδράσεων που συνιστούν το μηχανισμό της αντίδρασης.
- » Προσδιορισμός των λειτουργικών παραμέτρων (θερμοκρασία, μοριακός λόγος H_2O/C , ταχύτητα χώρου) που επηρεάζουν την καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα υπό συνθήκες αναμόρφωσης προπανίου και μείγματος προπανίου-βουτανίου (LPG) με ατμό.
- » Μελέτη της σταθερότητας των βέλτιστων καταλυτικών υλικών στο χρόνο καθώς και της δυναμικής τους απόκρισης σε αλλαγές των πειραματικών συνθηκών για τις αντιδράσεις αναμόρφωσης του προπανίου και μείγματος προπανίου-βουτανίου (LPG) με ατμό.
- » Παρασκευή των βέλτιστων καταλυτικών υλικών σε δομημένη μορφή και μελέτη της καταλυτικής τους συμπεριφοράς και σταθερότητας υπό πραγματικές συνθήκες αναμόρφωσης του LPG με ατμό χρησιμοποιώντας αναλογία προπανίου-βουτανίου όμοια με αυτή που απαντάται σε πραγματικό μείγμα LPG.

2.6 Βιβλιογραφία

- [1] What is LPG?, World LPG Assoc. (n.d.). <https://www.wlpga.org/about-lpg/what-is-lpg/> (accessed May 4, 2022).
- [2] F. Gökaliler, B.A. Göçmen, A.E. Aksoylu, The effect of Ni:Pt ratio on oxidative steam reforming performance of Pt-Ni/Al₂O₃ catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*. 33 (2008) 4358–4366. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.068>.
- [3] R.A.R. Ferreira, C.N. Ávila-Neto, F.B. Noronha, C.E. Hori, Study of LPG steam reform using Ni/Mg/Al hydrotalcite-type precursors, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 24471–24484. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.193>.
- [4] L.G. Moura, R.P. Borges, F.B. Noronha, C.E. Hori, Steam reforming of liquefied petroleum gas using catalysts supported on ceria-silica, *Int. J. Hydrogen Energy*. 46 (2021) 1801–1814. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.021>.
- [5] M.A. Rakib, J.R. Grace, C.J. Lim, S.S.E.H. Elnashaie, B. Ghiasi, Steam reforming of propane in a fluidized bed membrane reactor for hydrogen production, *Renew. Energy*. 35 (2010) 6276–6290. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.136>.
- [6] N.H. Kim, Y.-K. Park, J.M. Sohn, The promotion effect of catalytic activity by Ru substitution at the B site of La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ru_yO_{3-z} for propane steam reforming, *Res. Chem. Intermed.* 37 (2011) 1313–1324. <https://doi.org/10.1007/s11164-011-0399-3>.
- [7] M. Matsuka, K. Shigedomi, T. Ishihara, Comparative study of propane steam reforming in vanadium based catalytic membrane reactor with nickel-based catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 14792–14799. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.043>.
- [8] X. Cui, S.K. Kær, Thermodynamic analysis of steam reforming and oxidative steam

- reforming of propane and butane for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*. 43 (2018) 13009–13021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.083>.
- [9] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, Hydrogen production from steam and autothermal reforming of LPG over high surface area ceria, *J. Power Sources*. 158 (2006) 1348–1357. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.058>.
- [10] N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, S. Charojrochkul, S. Assabumrungrat, Steam reforming of LPG over Ni and Rh supported on Gd-CeO₂ and Al₂O₃: Effect of support and feed composition, *Fuel*. 90 (2011) 136–141. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.053>.
- [11] X. Zou, Z. Tian, X. Wang, M. Tan, W. Ding, X. Lu, Formation of magnesium silicate on surface of silica for steam reforming of liquefied petroleum gas, *Catal. Commun.* 68 (2015) 116–119. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.05.010>.
- [12] M. Tonezzer, T.T. Le Dang, Q.H. Tran, V.H. Nguyen, S. Iannotta, Selective hydrogen sensor for liquefied petroleum gas steam reforming fuel cell systems, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 740–748. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.102>.
- [13] T. Hou, B. Yu, S. Zhang, J. Zhang, D. Wang, T. Xu, L. Cui, W. Cai, Hydrogen production from propane steam reforming over Ir/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 168–169 (2015) 524–530. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.023>.
- [14] L. Li, X. Wang, K. Shen, X. Zou, X. Lu, W. Ding, Highly efficient Ni/CeO₂/Al₂O₃ catalyst for pre-reforming of liquefied petroleum gas under a low molar ratio of steam to carbon, *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 31 (2010) 525–527. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(09\)60066-8](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(09)60066-8).
- [15] N. Khandan, M. Ziarati, R. Karkeabadi, M.A. Ghafouri Roozbahani, Hydrogen production via steam reforming of LPG on Ni/Zeolite catalysts, *Iran. J. Hydrog. Fuel Cell*. 1 (2014) 233–238. <https://doi.org/10.22104/ijhfc.2015.174>.
- [16] Chemical formula and molecule model of propane C₃H₈ and butane C₄H₁₀., (n.d.). <https://www.alamy.com/chemical-formula-and-molecule-model-methane-ch4-ethane-c2h4-propane-c3h8-butane-c4h10-school-notebook-on-chemistry-sheet-of-paper-in-a-cage-ve-image231139350.html> (accessed July 7, 2022).
- [17] Υγραέριο (LPG), (n.d.). <http://excellentfuels.gr/project/υγραέριο-lpg/> (accessed May 4, 2022).
- [18] Πληροφορίες για το Υγραέριο, (n.d.). <https://gsgas.gr/gas/information/> (accessed May 4, 2022).
- [19] Υγραέριο, (n.d.). <https://zgas.gr/ygraerio/> (accessed May 6, 2022).
- [20] Is Propane Toxic? Facts & What to Do, (n.d.). <https://propane.com/staying-safe-around-propane-fumes/> (accessed May 4, 2022).
- [21] Liquefied Petroleum Gas (LPG): General Information, Public Heal. Engl. (2016). https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/561039/liquefied_petroleum_gas_general_information.pdf (accessed May 4, 2022).
- [22] How Is Liquefied Petroleum Gas Produced?, (n.d.). <https://www.solventdirect.com/post/how-is-liquefied-petroleum-gas-produced> (accessed May 4, 2022).
- [23] Crude Oil Refining Products, EnggCyclopedia. (n.d.). <https://www.enggcyclopedia.com/2011/05/crude-oil-refining-products/> (accessed May 4, 2022).
- [24] Hydrocarbon Gas Liquids Explained, U.S. Energy Inf. Adm. (2021). <https://www.eia.gov/energyexplained/hydrocarbon-gas-liquids/> (accessed May 5, 2022).
- [25] Is LPG Liquid or Gas?, Petro Online. (2019). <https://www.petro-online.com/news/fuel-for->

- thought/13/breaking-news/is-lpg-liquid-or-gas/50268 (accessed May 5, 2022).
- [26] Liquefied petroleum gas, compressed natural gas industrial applications, World Chem. (2012). <https://www.worldofchemicals.com/30/chemistry-articles/liquefied-petroleum-gas-vs-compressed-natural-gas.html> (accessed May 5, 2022).
 - [27] K.M. Kim, B.S. Kwak, N.K. Park, T.J. Lee, S.T. Lee, M. Kang, Effective hydrogen production from propane steam reforming over bimetallic co-doped NiFe/Al₂O₃ catalyst, *J. Ind. Eng. Chem.* 46 (2017) 324–336. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.10.046>.
 - [28] R.P. Borges, L.G. Moura, J.J. Spivey, F.B. Noronha, C.E. Hori, Hydrogen production by steam reforming of LPG using supported perovskite type precursors, *Int. J. Hydrogen Energy.* 45 (2020) 21166–21177. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.183>.
 - [29] E. Johnson, Process technologies and projects for BioLPG, *Energies.* 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/en12020250>.
 - [30] G. Kolb, R. Zapf, V. Hessel, H. Löwe, Propane steam reforming in micro-channels-results from catalyst screening and optimisation, *Appl. Catal. A Gen.* 277 (2004) 155–166. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.007>.
 - [31] K. Kusakabe, K. Fukuda, H. Mizoguchi, M. Taneda, O. Takahashi, Steam reforming of propane in a zirconia membrane reactor with a Rh-supported Ce 0.15 Zr 0.85 O₂ catalyst, *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* 4 (2009) 246–250. <https://doi.org/10.1002/apj.239>.
 - [32] X. Wang, N. Wang, J. Zhao, L. Wang, Thermodynamic analysis of propane dry and steam reforming for synthesis gas or hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 12800–12807. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.132>.
 - [33] F. Barzegari, F. Farhadi, M. Rezaei, M. Kazemeini, A. Keshavarz, Influence of metal loading and reduction temperature on the performance of mesoporous NiO–MgO–SiO₂ catalyst in propane steam reforming, *J. Energy Inst.* 96 (2021) 38–51. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.01.013>.
 - [34] Hydrogen Generator from LPG | Consiglio Nazionale delle Ricerche, (n.d.). <https://www.cnr.it/en/focus/099-5/hydrogen-generator-from-lpg> (accessed May 4, 2022).
 - [35] HyRadix On-Site Hydrogen Equipment Chosen By Asian Manufacturer, (n.d.). <https://www.chemicalonline.com/doc/hyradix-on-site-hydrogen-equipment-chosen-by-0001> (accessed May 4, 2022).
 - [36] Japan LP Gas Association | Home-use Fuel Cell(ENE-FARM), (n.d.). <https://www.j-lpgas.gr.jp/en/appliances/> (accessed May 4, 2022).
 - [37] Helbio - Hydrogen and Energy Systems, (n.d.). <https://helbio.com/> (accessed May 4, 2022).
 - [38] SK Gas on path to transform mainstay from LPG to hydrogen by 2040, (n.d.). <https://pulsenews.co.kr/view.php?year=2021&no=1065458> (accessed May 4, 2022).
 - [39] Lentatek - Hydrogen and Fuel Cell Technologies, (n.d.). <https://lentatek.com/en/solutions/hydrogen-and-fuel-cell-technologies> (accessed May 4, 2022).
 - [40] S. Takenaka, Y. Orita, H. Umebayashi, H. Matsune, M. Kishida, High resistance to carbon deposition of silica-coated Ni catalysts in propane steam reforming, *Appl. Catal. A Gen.* 351 (2008) 189–194. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.09.017>.
 - [41] D. Li, K. Nishida, Y. Zhan, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano, K. Takehira, Sustainable Ru-doped Ni catalyst derived from hydrotalcite in propane reforming, *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.014>.
 - [42] K.S. Park, M. Son, M.J. Park, D.H. Kim, J.H. Kim, S.H. Park, J.H. Choi, J.W. Bae, Adjusted interactions of nickel nanoparticles with cobalt-modified MgAl₂O₄-SiC for an enhanced catalytic stability during steam reforming of propane, *Appl. Catal. A Gen.* 549

- (2018) 117–133. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.09.031>.
- [43] D.J. Moon, Hydrogen production by catalytic reforming of gaseous hydrocarbons (methane & LPG), *Catal. Surv. from Asia*. 12 (2008) 188–202. <https://doi.org/10.1007/s10563-008-9051-7>.
 - [44] Z.O. Malaibari, A. Amin, E. Croiset, W. Epling, Performance characteristics of Mo-Ni/Al₂O₃ catalysts in LPG oxidative steam reforming for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 10061–10073. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.169>.
 - [45] P.P. Silva, R.A. Ferreira, J.F. Nunes, J.A. Sousa, L.L. Romanielo, F.B. Noronha, C.E. Hori, Production of hydrogen from the steam and oxidative reforming of LPG: Thermodynamic and experimental study, *Brazilian J. Chem. Eng.* 32 (2015) 647–662. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20150323s00003441>.
 - [46] E. López Guerra, A.M. Shanmugharaj, W.S. Choi, S.H. Ryu, Thermally reduced graphene oxide-supported nickel catalyst for hydrogen production by propane steam reforming, *Appl. Catal. A Gen.* 468 (2013) 467–474. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.025>.
 - [47] E.C. Faria, R.C. Rabelo-Neto, R.C. Colman, R.A.R. Ferreira, C.E. Hori, F.B. Noronha, Steam Reforming of LPG over Ni/Al₂O₃ and Ni/CexZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ Catalysts, *Catal. Letters*. 146 (2016) 2229–2241. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1833-3>.
 - [48] X. Zou, X. Wang, L. Li, K. Shen, X. Lu, W. Ding, Development of highly effective supported nickel catalysts for pre-reforming of liquefied petroleum gas under low steam to carbon molar ratios, *Int. J. Hydrogen Energy*. 35 (2010) 12191–12200. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.080>.
 - [49] S. Al-Zuhair, M. Hassan, M. Djama, A. Khaleel, Hydrogen Production by Steam Reforming of Commercially Available LPG in UAE, *Chem. Eng. Commun.* 204 (2017) 141–148. <https://doi.org/10.1080/00986445.2016.1245186>.
 - [50] X. Wang, N. Wang, L. Wang, Hydrogen production by sorption enhanced steam reforming of propane: A thermodynamic investigation, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 466–472. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.09.021>.
 - [51] S. Woo, S. Baek, K. Lee, On-board LPG reforming system for an LPG · hydrogen mixed combustion engine, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 12203–12215. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.139>.
 - [52] M. Huth, A. Heilos, Fuel flexibility in gas turbine systems: impact on burner design and performance, in: *Mod. Gas Turbine Syst.*, Elsevier, 2013: pp. 635–684. <https://doi.org/10.1533/9780857096067.3.635>.
 - [53] Z. Huang, X. Wang, Z. Wang, X. Zou, W. Ding, X. Lu, High catalytic performance and sustainability of the Ni/La₂O₃ catalyst for daily pre-reforming of liquefied petroleum gas under a low steam/carbon molar ratio, *RSC Adv.* 4 (2014) 14829–14832. <https://doi.org/10.1039/C4RA01627K>.
 - [54] Y.A. Çengel, M.A. Boles, *Thermodynamics: An Engineering Approach*, 8th ed., McGraw-Hill Education, New York, USA, 2015.
 - [55] S. Kumar, N. Tondwal, S. Kumar, S. Kumar, Thermodynamic Modeling of Propane Reforming Processes to Quantify Hydrogen and Syngas Production with and without Product Removal, *Chem. Prod. Process Model.* 11 (2016) 125–140. <https://doi.org/10.1515/cppm-2015-0025>.
 - [56] M. Sharma, I. Schoegl, A comparative assessment of homogeneous propane reforming at intermediate temperatures, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 13272–13281. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.069>.
 - [57] Ξ.Ε. Βερύκιος, Ετερογενείς Καταλυτικές Αντιδράσεις και Αντιδραστήρες, Κωσταράκη, Αθήνα, 2004.

- [58] S. Natesakhawat, O. Oktar, U.S. Ozkan, Effect of lanthanide promotion on catalytic performance of sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in steam reforming of propane, *J. Mol. Catal. A Chem.* 241 (2005) 133–146. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.07.017>.
- [59] Y. Li, X. Wang, C. Xie, C. Song, Influence of ceria and nickel addition to alumina-supported Rh catalyst for propane steam reforming at low temperatures, *Appl. Catal. A Gen.* 357 (2009) 213–222. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.01.025>.
- [60] J.H. Park, D. Lee, H.C. Lee, E.D. Park, Steam reforming of liquid petroleum gas over Mn-promoted Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts, *Korean J. Chem. Eng.* 27 (2010) 1132–1138. <https://doi.org/10.1007/s11814-010-0212-9>.
- [61] D. Harshini, C.W. Yoon, J. Han, S.P. Yoon, S.W. Nam, T.-H. Lim, Catalytic Steam Reforming of Propane over Ni/LaAlO₃ Catalysts: Influence of Preparation Methods and OSC on Activity and Stability, *Catal. Letters.* 142 (2012) 205–212. <https://doi.org/10.1007/s10562-011-0746-4>.
- [62] R. Arvaneh, A.A. Fard, A. Bazyari, S.M. Alavi, F.J. Abnavi, Effects of Ce, La, Cu, and Fe promoters on Ni/MgAl₂O₄ catalysts in steam reforming of propane, *Korean J. Chem. Eng.* 36 (2019) 1033–1041. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0295-x>.
- [63] A. Azizzadeh Fard, R. Arvaneh, S.M. Alavi, A. Bazyari, A. Valaei, Propane steam reforming over promoted Ni–Ce/MgAl₂O₄ catalysts: Effects of Ce promoter on the catalyst performance using developed CCD model, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 21607–21622. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.100>.
- [64] K.S. Park, M.H. Jeong, J.W. Bae, Synergy Effects of Cobalt Oxides on Ni/Co-Embedded Al₂O₃ for Hydrogen-Rich Syngas Production by Steam Reforming of Propane, *Catalysts.* 10 (2020) 461. <https://doi.org/10.3390/catal10040461>.
- [65] R.P. Borges, L.G. Moura, S. Kanitkar, J.J. Spivey, F.B. Noronha, C.E. Hori, Hydrogen production by steam reforming of propane using supported nickel over ceria-silica catalysts, *Catal. Today.* 381 (2021) 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.06.024>.
- [66] S. Natesakhawat, R.B. Watson, X. Wang, U.S. Ozkan, Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol–gel Ni/Al₂O₃ catalysts in propane steam reforming, *J. Catal.* 234 (2005) 496–508. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.07.014>.
- [67] L. Zhang, X. Wang, B. Tan, U.S. Ozkan, Effect of preparation method on structural characteristics and propane steam reforming performance of Ni–Al₂O₃ catalysts, *J. Mol. Catal. A Chem.* 297 (2009) 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.09.011>.
- [68] E. López, J. Kim, A.M. Shanmugharaj, S.H. Ryu, Multiwalled carbon nanotubes-supported Nickel catalysts for the steam reforming of propane, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 2985–2994. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6132-1>.
- [69] J.Y. Do, B.S. Kwak, N.K. Park, T.J. Lee, S.T. Lee, S.W. Jo, M.S. Cha, M.K. Jeon, M. Kang, Effect of acidity on the performance of a Ni-based catalyst for hydrogen production through propane steam reforming: K–AlSi_xO_y support with different Si/Al ratios, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 22687–22697. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.161>.
- [70] O. Sidjabat, D.L. Trimm, Nickel–magnesia catalysts for the steam reforming of light hydrocarbons, *Top. Catal.* 11–12 (2000) 279–282. <https://doi.org/10.1023/A:1027212301077>.
- [71] R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, M. Yoshida, S. Tomiyama, Addition of zirconia in Ni/SiO₂ catalyst for improvement of steam resistance, *Appl. Catal. A Gen.* 273 (2004) 211–215. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.06.033>.
- [72] Y. Matsumura, T. Nakamori, Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature, *Appl. Catal. A Gen.* 258 (2004) 107–114. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.08.009>.

- [73] F. Barzegari, M. Kazemeini, M. Rezaei, F. Farhadi, A. Keshavarz, Propane steam reforming on mesoporous NiO–MgO–SiO₂ catalysts for syngas production: Effect of the MgO/SiO₂ molar ratio, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 24840–24858. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.281>.
- [74] F. Barzegari, M. Rezaei, M. Kazemeini, F. Farhadi, A. Keshavarz, The Influence of Lanthanide on NiO–MgO–SiO₂ Catalysts for Syngas Production via Propane Steam Reforming, *Mol. Catal.* 499 (2021) 111281. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111281>.
- [75] K. Shen, X. Wang, X. Zou, X. Wang, X. Lu, W. Ding, Pre-reforming of liquefied petroleum gas over nickel catalysts supported on magnesium aluminum mixed oxides, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 4908–4916. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.065>.
- [76] D. Harshini, Y. Kim, S.W. Nam, T.-H. Lim, S.-A. Hong, C.W. Yoon, Influence of Terbium Doping on Oxygen Storage Capacity of Ceria–Zirconia Supports: Enhanced Durability of Ni Catalysts for Propane Steam Reforming, *Catal. Letters*. 143 (2013) 49–57. <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0944-8>.
- [77] J.Y. Do, J.H. Lee, N.-K. Park, T.J. Lee, S.T. Lee, M. Kang, Synthesis and characterization of Ni₂–xPdxMnO₄/γ-Al₂O₃ catalysts for hydrogen production via propane steam reforming, *Chem. Eng. J.* 334 (2018) 1668–1678. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.136>.
- [78] Y. Im, J.H. Lee, B.S. Kwak, J.Y. Do, M. Kang, Effective hydrogen production from propane steam reforming using M/NiO/YSZ catalysts (M = Ru, Rh, Pd, and Ag), *Catal. Today*. 303 (2018) 168–176. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.056>.
- [79] J.N. Heo, N. Son, J. Shin, J.Y. Do, M. Kang, Efficient hydrogen production by low-temperature steam reforming of propane using catalysts with very small amounts of Pt loaded on NiMn₂O₄ particles, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 20904–20921. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.247>.
- [80] S. Mehravar, S. Fatemi, M. Komiyama, Highly selective hydrogen production from propane by Ru–Ni core–shell nanocatalyst deposited on reduced graphene oxide by sequential chemical vapor deposition, *Int. J. Energy Res.* 44 (2020) 8000–8013. <https://doi.org/10.1002/er.5541>.
- [81] Z. Malaibari, E. Croiset, A. Amin, W. Epling, Effect of interactions between Ni and Mo on catalytic properties of a bimetallic Ni–Mo/Al₂O₃ propane reforming catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 490 (2015) 80–92. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.002>.
- [82] S.W. Jo, Y. Im, J.Y. Do, N.K. Park, T.J. Lee, S.T. Lee, M.S. Cha, M.K. Jeon, M. Kang, Synergies between Ni, Co, and Mn ions in trimetallic Ni₁–xCoxMnO₄ catalysts for effective hydrogen production from propane steam reforming, *Renew. Energy*. 113 (2017) 248–256. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.05.072>.
- [83] A. Azizzadeh Fard, A. Bazyari, S.M. Alavi, A.R. Aghamiri, The effects of cobalt and cerium promoters on hydrogen production performance of alumina-supported nickel catalysts in propane steam reforming, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 95 (2020) 3241–3251. <https://doi.org/10.1002/jctb.6503>.
- [84] Y. Song, Y. He, S. Laursen, Controlling Selectivity and Stability in the Hydrocarbon Wet-Reforming Reaction Using Well-Defined Ni + Ga Intermetallic Compound Catalysts, *ACS Catal.* 10 (2020) 8968–8980. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01261>.
- [85] A.R. Aghamiri, S.M. Alavi, A. Bazyari, A. Azizzadeh Fard, Effects of simultaneous calcination and reduction on performance of promoted Ni/SiO₂ catalyst in steam reforming of propane, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 9307–9315. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.128>.
- [86] M.M. Motiee, G. Mazloom, S.M. Alavi, Steam reforming of propane over Ni–K/CeO₂–Al₂O₃ catalyst in fluidized- and fixed-bed reactors under low steam to propane ratio, *Iran. J. Catal.* 10 (2020) 283–294. http://ijc.iaush.ac.ir/article_677181.html.

- [87] M. Tan, Y. Yang, X. Wang, H. Huang, X. Zou, X. Lu, Enhanced Coke Resistance and Antioxidation Stability of γ -Alumina-Supported Nickel-Based Catalysts via Decoration with Lanthanum for Propane Pre-Reforming, *ChemistrySelect*. 5 (2020) 2482–2488. <https://doi.org/10.1002/slct.201904701>.
- [88] F. Barzegari, M. Kazemeini, F. Farhadi, M. Rezaei, A. Keshavarz, Preparation of mesoporous nanostructure NiO–MgO–SiO₂ catalysts for syngas production via propane steam reforming, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 6604–6620. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.007>.
- [89] X. Fang, R. Zhang, Y. Wang, M. Yang, Y. Guo, M. Wang, J. Zhang, J. Xu, X. Xu, X. Wang, Plasma assisted preparation of highly active NiAl₂O₄ catalysts for propane steam reforming, *Int. J. Hydrogen Energy*. 46 (2021) 24931–24941. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.050>.
- [90] C. Resini, L. Arrighi, M.C.H. Delgado, M.A.L. Vargas, L.J. Alemany, P. Riani, S. Berardinelli, R. Marazza, G. Busca, Production of hydrogen by steam reforming of C₃ organics over Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*. 31 (2006) 13–19. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.04.014>.
- [91] J. Do, R. Chava, N. Son, J. Kim, N.-K. Park, D. Lee, M. Seo, H.-J. Ryu, J. Chi, M. Kang, Effect of Ce Doping of a Co/Al₂O₃ Catalyst on Hydrogen Production via Propane Steam Reforming, *Catalysts*. 8 (2018) 413. <https://doi.org/10.3390/catal8100413>.
- [92] H.S. Gandhi, A.G. Piken, H.K. Stepien, M. Shelef, R.G. Delosh, M.E. Heyde, Evaluation of Three-Way Catalysts. Part II, SAE Tech. Pap. (1977). <https://doi.org/10.4271/770196>.
- [93] I. Alstrup, B.S. Clausen, C. Olsen, R.H.H. Smits, J.R. Rostrup-Nielsen, Promotion of steam reforming catalysts, Elsevier Masson SAS, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(98\)80402-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)80402-3).
- [94] D.L. Trimm, Coke formation and minimisation during steam reforming reactions, *Catal. Today*. 37 (1997) 233–238. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00014-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00014-X).
- [95] T. Ramantani, V. Evangeliou, G. Kormentzas, D.I. Kondarides, Hydrogen production by steam reforming of propane and LPG over supported metal catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 306 (2022) 121129. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121129>.
- [96] B. Engler, E. Koberstein, D. Lindner, E. Lox, The Influence of Three-Way Catalyst Parameters on Secondary Emission, in: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1991: pp. 641–655. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63008-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63008-6).
- [97] J. Barbier, D. Duprez, Reactivity of steam in exhaust gas catalysis I. Steam and oxygen/steam conversions of carbon monoxide and of propane over PtRh catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 3 (1993) 61–83. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(93\)80069-P](https://doi.org/10.1016/0926-3373(93)80069-P).
- [98] J. Barbier, D. Duprez, Reactivity of steam in exhaust gas catalysis I. Steam and oxygen/steam conversions of carbon monoxide and of propane over PtRh catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 3 (1993) 61–83. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(93\)80069-P](https://doi.org/10.1016/0926-3373(93)80069-P).
- [99] R. Zapf, R. Thiele, M. Wichert, M. O’Connell, A. Ziogas, G. Kolb, Application of rhodium nanoparticles for steam reforming of propane in microchannels, *Catal. Commun.* 41 (2013) 140–145. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.07.018>.
- [100] P. Alphonse, F. Ansart, Catalytic coatings on steel for low-temperature propane prereforming to solid oxide fuel cell (SOFC) application, *J. Colloid Interface Sci.* 336 (2009) 658–666. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.079>.
- [101] L. Yu, K. Sato, T. Toriyama, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Nagaoka, Influence of the Crystal Structure of Titanium Oxide on the Catalytic Activity of Rh/TiO₂ in Steam Reforming of Propane at Low Temperature, *Chem. - A Eur. J.* 24 (2018) 8742–8746. <https://doi.org/10.1002/chem.201800936>.

- [102] L. Yu, K. Sato, K. Nagaoka, Rh/Ce_{0.25}Zr_{0.75}O₂ Catalyst for Steam Reforming of Propane at Low Temperature, *ChemCatChem*. 11 (2019) 1472–1479. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801824>.
- [103] Y. Li, X. Wang, C. Song, Spectroscopic characterization and catalytic activity of Rh supported on CeO₂-modified Al₂O₃ for low-temperature steam reforming of propane, *Catal. Today*. 263 (2016) 22–34. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.063>.
- [104] K.M. Hardiman, T.T. Ying, A.A. Adesina, E.M. Kennedy, B.Z. Dlugogorski, Performance of a Co-Ni catalyst for propane reforming under low steam-to-carbon ratios, *Chem. Eng. J.* 102 (2004) 119–130. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2004.03.005>.
- [105] V. Modafferi, G. Panzera, V. Baglio, F. Frusteri, P.L. Antonucci, Propane reforming on Ni-Ru/GDC catalyst: H₂ production for IT-SOFCs under SR and ATR conditions, *Appl. Catal. A Gen.* 334 (2008) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.10.006>.
- [106] N. Laosiripojana, W. Sangtongkitcharoen, S. Assabumrungrat, Catalytic steam reforming of ethane and propane over CeO₂-doped Ni/Al₂O₃ at SOFC temperature: Improvement of resistance toward carbon formation by the redox property of doping CeO₂, *Fuel*. 85 (2006) 323–332. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.06.013>.
- [107] J. Reed, R. Chen, C. Dudfield, P. Adcock, A Multi-Function Compact Micro-Channel Reactor Coated with Sulphur Tolerant Catalyst for LPG Steam Reforming, *Fuel Cells*. 15 (2015) 516–522. <https://doi.org/10.1002/fuce.201400055>.
- [108] B.T. Schädel, M. Duisberg, O. Deutschmann, Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst, *Catal. Today*. 142 (2009) 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.008>.
- [109] M. Mitchell, P.J. Kenis, Ceramic microreactors for on-site hydrogen production from high temperature steam reforming of propane, *Lab Chip*. 6 (2006) 1328. <https://doi.org/10.1039/b607552e>.
- [110] T. Maillot, Y. Madier, R. Taha, J. Barbier, D. Duprez, Spillover of oxygen species in the steam reforming of propane on ceria-containing catalysts, in: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997: pp. 267–275. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(97\)80846-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(97)80846-4).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Πειραματικό μέρος

3.1 Παρασκευή φορέων και καταλυτών

3.1.1 Παρασκευή φορέων σε μορφή σκόνης ή πελλετών

3.1.1.1 Παρασκευή σύνθετων οξειδίων $M_xO_y-Al_2O_3$ σε μορφή σκόνης

Με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση της χρήσης σύνθετων οξειδίων ως φορείς στη καταλυτική συμπεριφορά παρασκευάστηκε μια σειρά φορέων οξειδίων μετάλλων (M_xO_y : La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2) υποστηριγμένων σε $\gamma-Al_2O_3$. Η περιεκτικότητα του M_xO_y ήταν ίση με 10 wt.%. Επιλεγμένοι φορείς $M_xO_y-Al_2O_3$ παρασκευάστηκαν, επίσης, μεταβάλλοντας την περιεκτικότητα του M_xO_y στην περιοχή 0-20 wt.%.

Η παρασκευή των φορέων έγινε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Τα στάδια του υγρού εμποτισμού ήταν τα εξής: προζυγισμένη ποσότητα $\gamma-Al_2O_3$ σε μορφή σκόνης προστίθεται σε υδατικό διάλυμα κατάλληλης περιεκτικότητας της πρόδρομης ένωσης του οξειδίου του μετάλλου υπό συνεχή ανάδευση. Το αιώρημα αφήνεται υπό συνθήκες συνεχούς ανάδευσης σε θερμοκρασία δωματίου για 20 min, στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται στους 50 °C, όπου παραμένει για άλλα 20 min. Τέλος, η θερμοκρασία αυξάνεται στους 70 °C και παραμένει έως ότου εξατμιστεί το νερό. Ακολουθεί ξήρανση στους 110 °C για 12 h και στη συνέχεια πύρωση στους 600 °C για 3h. Με σκοπό τη σύγκριση παρασκευάστηκε και ο σκέτος φορέας Al_2O_3 με την αντίστοιχη διαδικασία (εμποτισμός, ξήρανση, πύρωση).

Η παρασκευή του φορέα $TiO_2-Al_2O_3$ πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος (sol-gel). Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: προζυγισμένη ποσότητα $\gamma-Al_2O_3$ σε μορφή σκόνης προστίθεται σε διάλυμα αιθανόλης και απιονισμένου νερού το οποίο βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση. Το pH του διαλύματος ρυθμίζεται ώστε να είναι ίσο με 2 με την προσθήκη σταγόνων νιτρικού οξέος (puriss. $pa \geq 65\%$). Παράλληλα, παρασκευάζεται και ένα δεύτερο διάλυμα στο οποίο προζυγισμένη ποσότητα ισοπροποξειδίου του τιτανίου ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$) διαλύεται σε αιθανόλη υπό συνεχή ανάδευση. Το πρώτο διάλυμα προστίθεται στο δεύτερο υπό συνεχή ανάδευση σχηματίζοντας ένα κολλοειδές διάλυμα, το οποίο τοποθετείται σε υδρόλουτρο στους 70 °C μέχρι να εξατμιστεί η αιθανόλη και το νερό. Το δείγμα που προκύπτει ξηραίνεται στους 110 °C για 12 h και στη συνέχεια πυρώνεται στους 600 °C για 3h.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το $\gamma-Al_2O_3$ που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των σύνθετων οξειδίων $M_xO_y-Al_2O_3$ βρισκόταν σε μορφή πελλετών και έτσι πριν τη χρήση του κονιοποιήθηκε.

Οι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των σύνθετων οξειδίων $M_xO_y-Al_2O_3$ παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Χημικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των σύνθετων οξειδίων $M_xO_y-Al_2O_3$.

Χημική ένωση	Χημικός Τύπος	Προμηθευτής
Lanthanum(III) nitrate hexahydrate	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Alfa Aesar
Cerium(III) nitrate hexahydrate	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Alfa Aesar
Neodymium(III) nitrate pentahydrate	$Nd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	Alfa Aesar
Gadolinium(III) nitrate hydrate	$Gd(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	Alfa Aesar
Yttrium(III) nitrate hexahydrate	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Alfa Aesar
Zirconium(IV) oxynitrate hydrate	$ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$	Sigma Aldrich
Titanium(IV) isopropoxide	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	Sigma Aldrich
Ethanol	CH_3CH_2OH	Riedel-de Haen
Aluminum Oxide activated, catalyst support, 99% (metals basis)	$\gamma-Al_2O_3$	Alfa Aesar

3.1.1.2 Παρασκευή φορέων TiO_2 ενισχυμένων με αλκάλια σε μορφή σκόνης

Με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση της προσθήκης μικρής περιεκτικότητας αλκαλίων στο φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά παρασκευάστηκε μια σειρά φορέων TiO_2 ενισχυμένων με αλκάλια (Li, K, Na, Cs). Η περιεκτικότητα του αλκαλίου ήταν ίση με 0.2 wt.%. Επιλεγμένοι φορείς TiO_2 παρασκευάστηκαν, επίσης, μεταβάλλοντας την περιεκτικότητα του αλκαλίου στην περιοχή 0-0.4 wt.%.

Η παρασκευή των φορέων έγινε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Τα στάδια του υγρού εμποτισμού ήταν τα εξής: προζυγισμένη ποσότητα TiO_2 σε μορφή σκόνης προστίθεται σε υδατικό διάλυμα κατάλληλης περιεκτικότητας της πρόδρομης ένωσης του αλκαλίου υπό συνεχή ανάδευση. Το αιώρημα αφήνεται υπό συνθήκες συνεχούς ανάδευσης σε θερμοκρασία δωματίου για 20 min και στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται στους 50 °C, όπου παραμένει για άλλα 20 min. Τέλος, η θερμοκρασία αυξάνεται στους 70 °C και παραμένει σε αυτήν έως ότου εξατμιστεί το νερό. Ακολουθεί ξήρανση στους 110 °C για 12 h και στη συνέχεια πύρωση στους 600 °C για 3h.

Οι πρόδρομες χημικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των φορέων TiO_2 ενισχυμένων με αλκάλια παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2: Χημικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των φορέων TiO_2 ενισχυμένων με αλκάλια.

Χημική ένωση	Χημικός Τύπος	Προμηθευτής
Lithium carbonate	Li_2CO_3	Alfa Aesar
Sodium nitrate	$NaNO_3$	Alfa Aesar
Potassium nitrate	KNO_3	Alfa Aesar

Cesium nitrate	CsNO ₃	Alfa Aesar
AEROXIDE® TiO ₂ P 25	TiO ₂	Evonik

3.1.1.3 Παρασκευή φορέων σε μορφή πελλετών

Οι φορείς που παρασκευάστηκαν σε μορφή πελλετών ήταν οι εξής: 10 wt.%La₂O₃-Al₂O₃, 10 wt.%Gd₂O₃-Al₂O₃ και Al₂O₃ (calc. 600°C).

Για την παρασκευή των σύνθετων οξειδίων 10 wt.%La₂O₃-Al₂O₃ και 10 wt.%Gd₂O₃-Al₂O₃ η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: προζυγισμένη ποσότητα Al₂O₃ σε μορφή πελλετών εμποτίστηκε σε υδατικό διάλυμα κατάλληλης περιεκτικότητας της πρόδρομης ένωσης του οξειδίου του μετάλλου και το δείγμα τοποθετήθηκε σε συσκευή rotary evaporator (VV2000 Rotovapor, Heidolph) όπου βρισκόταν υπό συνεχή ανάδευση και θέρμανση υπό κενό μέχρι την πλήρη απομάκρυνση του νερού. Ακολούθησε ξήρανση στους 110 °C για 12 h και πύρωση του υλικού στους 600 °C για 3h. Για λόγους σύγκρισης, παρασκευάστηκε και ο σκέτος φορέας Al₂O₃ (calc. 600°C), ακολουθώντας την ίδια διαδικασία.

Οι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των φορέων σε μορφή πελλετών παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3: Χημικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των φορέων σε μορφή πελλετών.

Χημική ένωση	Χημικός Τύπος	Προμηθευτής
Lanthanum (III) nitrate hexahydrate	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Alfa Aesar
Gadolinium(III) nitrate hydrate	Gd(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O	Alfa Aesar
Aluminum Oxide activated, catalyst support, 99% (metals basis)	γ-Al ₂ O ₃	Alfa Aesar

3.1.2 Παρασκευή καταλυτών σε μορφή σκόνης ή πελλετών

3.1.2.1 Παρασκευή καταλυτών σε μορφή σκόνης

Οι υποστηριγμένοι καταλύτες μετάλλων (Rh, Ru, Ir, Pt, Ni, Re) παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιώντας σαν πρόδρομες ενώσεις άλατα μετάλλων και σαν φορείς εμπορικά οξείδια μετάλλων (γ-Al₂O₃, TiO₂, YSZ, ZrO₂, CeO₂, SiO₂) ή τους φορείς που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο και αναφέρθηκαν προηγουμένως (Ενότητα 3.1.1.1 και 3.1.1.2). Η φόρτιση σε μέταλλο κυμαίνονταν από 0.1 έως 5.0 wt.%.

Τα στάδια του υγρού εμποτισμού ήταν τα εξής: προζυγισμένη ποσότητα φορέα σε μορφή σκόνης προστίθεται σε υδατικό διάλυμα κατάλληλης περιεκτικότητας του άλατος του μετάλλου υπό συνεχή ανάδευση. Το αιώρημα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 20 min και στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται στους 50 °C για επιπλέον 20 min. Στη

συνέχεια, η θερμοκρασία αυξάνεται στους 70 °C και παραμένει σε αυτήν έως ότου εξατμιστεί το νερό. Ακολουθεί ξήρανση στους 110 °C για 12 h και τέλος αναγωγή με 100% H₂ στους 300 °C για τους καταλύτες Rh, Pt και στους 400 °C για τους καταλύτες Ru, Ni, Ir, Re για 2h.

Το στάδιο της αναγωγής των καταλυτών πραγματοποιήθηκε σε κατάλληλο διαμορφωμένο σύστημα, το οποίο περιλαμβάνει το σύστημα ροής αποτελούμενο από δύο φιάλες αερίων υψηλής πίεσης (N₂ και H₂) οι οποίες είναι συνδεδεμένες με ένα ροόμετρο μπίλιας για την παροχή των αερίων, τον αντιδραστήρα ο οποίος είναι από χαλαζία (quartz), έναν ηλεκτρικό φούρνο ο οποίος ελέγχεται με ρυθμιστή θερμοκρασίας και ένα θερμοστοιχείο τύπου K για τη μέτρηση της θερμοκρασίας στην καταλυτική κλίνη. Η διαδικασία της αναγωγής είχε τα εξής στάδια: θέρμανση του δείγματος υπό ροή N₂ (60 cm³/min) μέχρι τους 200 °C, αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τη θερμοκρασία αναγωγής υπό ροή N₂:H₂=1:1 (60 cm³/min) και παραμονή στη θερμοκρασία αυτή για 2 h υπό ροή H₂ (60 cm³/min). Μετά το τέλος της αναγωγής, το δείγμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου υπό ροή N₂ (60 cm³/min).

Σε ορισμένες περιπτώσεις, με σκοπό να αυξηθεί το μέγεθος των κρυσταλλιτών του Rh και του Ru, τα στερεά μετά το στάδιο της ξήρανσης πυρώθηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες (600, 650 ή 700°C) για 2 ή 4h και στη συνέχεια ανάχθηκαν με H₂.

Οι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των υποστηριγμένων καταλυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4.

Πίνακας 3.4: Χημικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των υποστηριγμένων καταλυτών.

Χημική ένωση	Χημικός Τύπος	Προμηθευτής
Rhodium (III) nitrate solution, ~10 % (w/w) (Rh in > 5 wt. % HNO ₃)	Rh(NO ₃) ₃	Sigma Aldrich
Ruthenium (III) nitrosylnitrate solution, Ru 1.5% w/v	N ₄ O ₁₀ Ru	Alfa Aesar
Tetraammineplatinum (II) hydroxide solution Pt 8-11% w/w (cont. Pt)	H ₁₄ N ₄ O ₂ Pt	Alfa Aesar
Iridium (III) chloride hydrate, 99.8% (metals basis)	IrCl ₃ ·xH ₂ O	Alfa Aesar
Rhenium (V) chloride, 99.9% (metals basis)	ReCl ₅	Alfa Aesar
Nickel (II) nitrate hexahydrate, 98%	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Alfa Aesar
Aluminum Oxide activated, catalyst support, 99% (metals basis)	γ-Al ₂ O ₃	Alfa Aesar
AEROXIDE® TiO ₂ P 25	TiO ₂	Evonik
Cerium (IV) oxide, nanopowder, 99.5% min	CeO ₂	Alfa Aesar

Yttria-Stabilized Zirconia, 8Y-SZ	YSZ	Tosoh
Zirconium (IV) oxide, nanopowder, 99%	ZrO ₂	Alfa Aesar
Silicon (IV) oxide	SiO ₂	Alfa Aesar

3.1.2.2 Παρασκευή καταλυτών σε μορφή πελλετών

Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν σε μορφή πελλετών ήταν οι 0.5%Rh/TiO₂, 0.5%Rh/10%La₂O₃-Al₂O₃, 0.5%Rh/10%Gd₂O₃-Al₂O₃ και 0.5%Rh/Al₂O₃ (calc. 600°C). Οι φορείς που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των τριών τελευταίων καταλυτών ήταν αυτοί που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο όπως περιγράφηκε παραπάνω (Ενότητα 3.1.1.3), ενώ για τον καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂, το TiO₂ (Aerolyst® 7711) προμηθεύτηκε από την εταιρία Evonik και χρησιμοποιήθηκε χωρίς καμία προεπεξεργασία.

Η διαδικασία παρασκευής των καταλυτών σε μορφή πελλετών ήταν η εξής: προζυγισμένη ποσότητα φορέα σε μορφή πελλετών εμποτίστηκε σε κατάλληλης περιεκτικότητας υδατικό διάλυμα Rh(NO₃)₃ σε συσκευή rotary evaporator (VV2000 Rotovapor, Heidolph) όπου βρισκόταν υπό συνεχή ανάδευση και θέρμανση υπό κενό μέχρι την πλήρη απομάκρυνση του νερού. Ακολούθησε ξήρανση στους 110 °C για 12 h και αναγωγή του καταλύτη στους 300 °C για 2 h υπό ροή 100%H₂. Η διαδικασία της αναγωγής ήταν η ίδια με αυτή των καταλυτών σε μορφή σκόνης και πραγματοποιήθηκε στο σύστημα αναγωγής που αναφέρθηκε προηγουμένως (Ενότητα 3.1.2.1).

3.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού καταλυτών

3.2.1 Μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας

Η μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο BET (Brunauer- Emmett- Teller). Η μέθοδος BET βασίζεται στη φυσική ρόφηση ενός αερίου (συνήθως N₂) στην επιφάνεια του στερεού [1,2]. Κατά τη μέθοδο αυτή προσδιορίζεται η ποσότητα του αερίου που είναι προσροφημένη στην επιφάνεια του στερεού σε κατάσταση ισορροπίας. Ο υπολογισμός της ολικής επιφάνειας πραγματοποιείται μετρώντας την απαιτούμενη ποσότητα του αερίου, που πρέπει να προσροφηθεί, έτσι ώστε να δημιουργηθεί ένα μονομοριακό στρώμα πάνω στην επιφάνεια του στερεού (δεδομένου ότι είναι γνωστή η επιφάνεια που καλύπτεται από κάθε μόριο αερίου) [2].

Οι Brunauer, Emmett και Teller ανέπτυξαν τη θεωρία της φυσικής ρόφησης πολλαπλών στιβάδων και κατέληξαν σε μια εξίσωση (Εξ. 3.1) η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της ολικής επιφάνειας των στερεών και είναι η παρακάτω [1,3]:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_0} \quad (3.1)$$

όπου:

P: η πίεση ισορροπίας του αερίου

P_0 : η πίεση κορεσμού του αερίου στη θερμοκρασία του πειράματος

V : ο όγκος του ροφημένου αερίου στην πίεση P

V_m : ο ροφημένος όγκος του αερίου που αντιστοιχεί σε μονοστιβαδική κάλυψη και

Q : η σταθερά που εξαρτάται από τις θερμότητες ρόφησης Q_1 και Q_2 του αερίου ($C = \exp(Q_1 - Q_2)/RT$)

Όταν η εξίσωση B.E.T. (Εξ. 3.1) ικανοποιείται, η γραφική παράσταση του $P/(V \cdot (P_0 - P))$ συναρτήσει του P_0/P δίνει μια ευθεία γραμμή με:

αποτέλεσμα $A = I / V_m \cdot C$ και

κλίση $B = (C - I) / V_m \cdot C$

Χρησιμοποιώντας τις δύο παραπάνω σχέσεις υπολογίζεται ο ροφημένος όγκος του αερίου που απαιτείται για μονοστιβαδική κάλυψη της επιφάνειας, V_m (m^3/g):

$$V_m = \frac{1}{A + B} \quad (3.2)$$

Γνωρίζοντας το ροφημένο όγκο του αερίου V_m , μπορεί να υπολογιστεί η ολική επιφάνεια του στερεού, S_g (cm^2/g):

$$S_g = \frac{V_m \cdot N_{AV}}{V} \cdot \alpha \quad (3.3)$$

Όπου:

N_{AV} = ο αριθμός του Avogadro = $6.023 \cdot 10^{23}$ μόρια/mol

V = ο γραμμομοριακός όγκος αερίου (STP)= $22400 \text{ cm}^3/\text{mol}$ και

α = η προβολική επιφάνεια του μορίου του αερίου, $\alpha = 1.09 \cdot \left[\frac{MB}{N_{AV} \cdot \rho} \right]^{2/3}$

όπου:

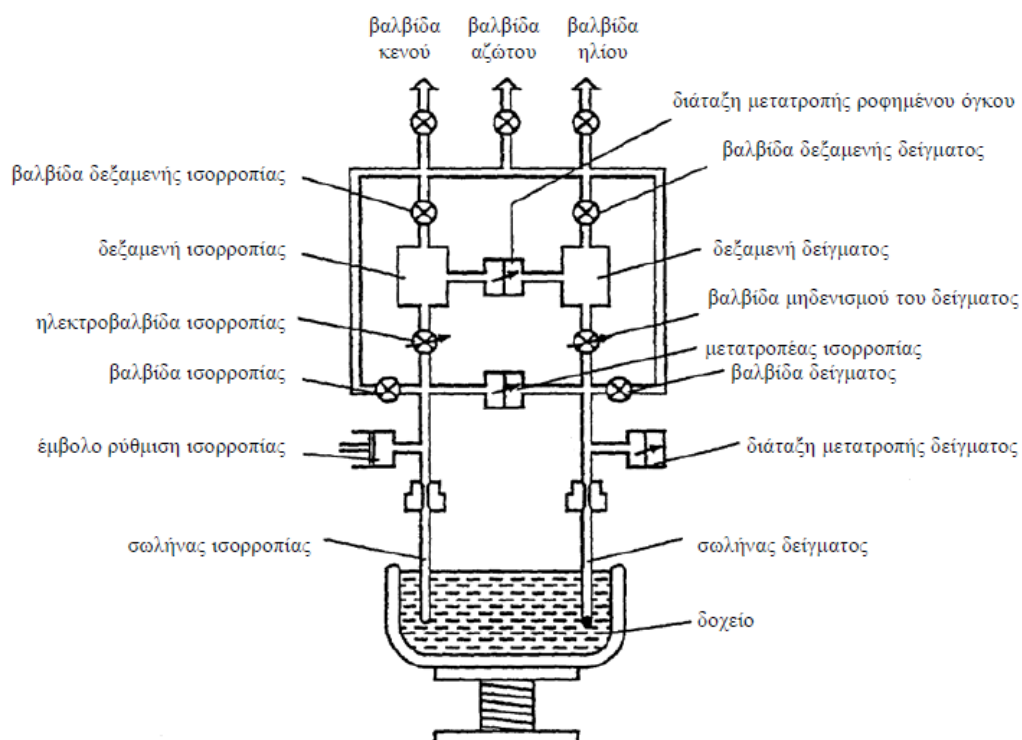
MB : το μοριακό βάρος του αερίου και

ρ : η πυκνότητα υγροποιημένου αερίου στη θερμοκρασία του πειράματος

Στην παρούσα εργασία ο προσδιορισμός της ολικής ειδικής επιφάνειας (Specific Surface Area, SSA) των φορέων και των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με τη φυσική ρόφηση N_2 σε θερμοκρασία υγρού αζώτου ($-196^\circ C$) με τη μέθοδο BET. Έτσι η εξίσωση (3.3) μετατρέπεται στην εξίσωση (3.4) με την οποία υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια του στερεού SSA (cm^2/g) [1,4]:

$$SSA = 4.35 \cdot 10^4 \cdot V_m \quad (3.4)$$

Τα βασικά μέρη της συσκευής παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.1.

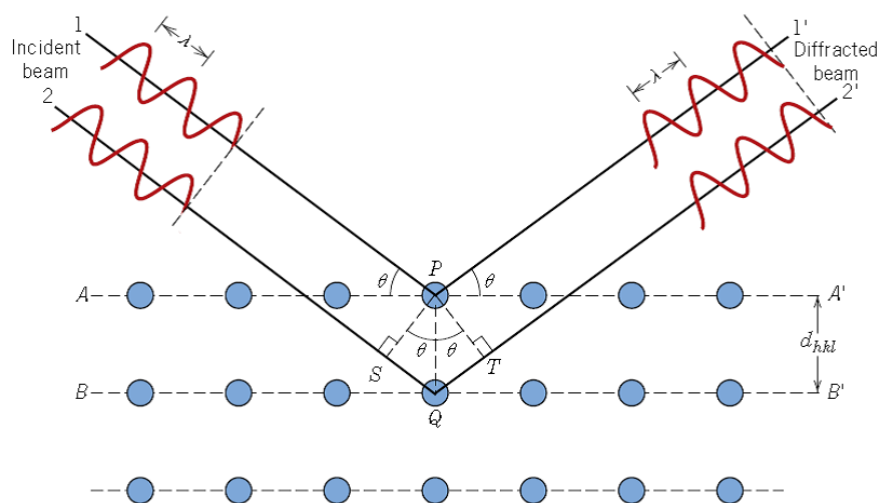


Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας ήταν η εξής: Αρχικά πραγματοποιείται ξήρανση του δείγματος στους 120 °C για 1h. Έπειτα

ζυγίζεται συγκεκριμένη ποσότητα ($\sim 0.2-0.3\text{g}$) δείγματος και τοποθετείται σε ένα ειδικό δοχείο (σωλήνας δείγματος) ενώ ένα ακόμη ίδιο γυάλινο δοχείο (σωλήνας ισορροπίας) παραμένει κενό. Και τα δύο δοχεία παραμένουν κλειστά έτσι ώστε να μην έρθουν σε επαφή με υγρασία και συνδέονται στις αντίστοιχες θύρες της συσκευής. Στη συνέχεια, εισάγονται διάφορες παράμετροι όπως το βάρος του δείγματος και η πίεση κορεσμού (760 mm Hg) στον ηλεκτρονικό υπολογιστή που είναι συνδεδεμένος με τη συσκευή. Από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή δίνεται εντολή να μετρηθεί ο κενός όγκος του δοχείου που περιέχει το δείγμα με τη χρήση ηλίου (He). Έπειτα, τίθεται σε λειτουργία η αντλία κενού, οι παροχές των αερίων ανοίγουν και ξεκινάει η διαδικασία της μέτρησης. Τα δύο δοχεία βυθίζονται σε ένα άλλο δοχείο που περιέχει υγρό άζωτο (N_2) και στο εσωτερικό των δοχείων εισέρχεται αέριο N_2 υπό ελεγχόμενη ροή. Λόγω της ρόφησης του N_2 στο δείγμα, δημιουργείται μια διαφορά πίεσης μεταξύ του κενού δοχείου και του δοχείου που περιέχει το δείγμα. Οι μετρήσεις της σχετικής πίεσης συναρτήσει του όγκου του αερίου που ροφάται καταγράφονται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή και τα δεδομένα αυτά χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της ολικής ειδικής επιφάνειάς [5].

3.2.2 Περίθλαση ακτίνων X

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD) χρησιμοποιήθηκε για την ποιοτική και ποσοτική ανίχνευση των φάσεων των φορέων καθώς επίσης και για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών τους. Η τεχνική αυτή βασίζεται στο γεγονός ότι τα μήκη κύματος των ακτίνων X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά, με αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι να δρουν σα φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες X [2]. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.2, η δέσμη των ακτίνων X προσκρούει στην κρυσταλλική επιφάνεια και σκεδάζεται μερικώς από τα άτομα στο πρώτο επιφανειακό στρώμα. Ένα άλλο μέρος σκεδάζεται από το δεύτερο και συνεχίζεται η διαδικασία, με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα φαινόμενα συμβολής.



Σχήμα 3.2: Περίθλαση των ακτίνων X από έναν κρύσταλλο [6].

Η απαίτηση για να έχουμε συμβολή εκφράστηκε πρώτα από τον W.L. Bragg:

$$\begin{aligned}S \cdot Q + Q \cdot T &= n \cdot \lambda \\S \cdot Q = Q \cdot T &= d_{hkl} \cdot \sin\theta \\n \cdot \lambda &= 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta\end{aligned}\quad (3.5)$$

Όπου:

n : ένας ακέραιος που καθορίζει την τάξη της περιθλώμενης ακτινοβολίας,

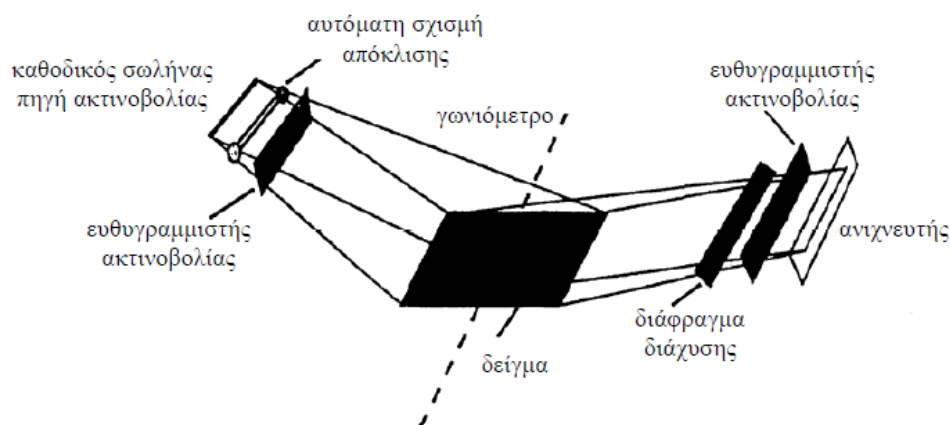
λ : το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων X,

d_{hkl} : η απόσταση των επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλογραφική διεύθυνση και

θ : η γωνία ανάμεσα στην προσπίπτουσα δέσμη και στο αντανакλαστικό κρυσταλλικό επίπεδο (γωνία Bragg).

Από την εξίσωση του Bragg (Εξ. 3.5) είναι φανερό ότι η γωνία περίθλασης εξαρτάται από την απόσταση των δικτυωτών επιπέδων για την αντίστοιχη κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Διαφορετικές ομάδες επιπέδων σε ένα πλέγμα έχουν διαφορετικές τιμές της μεταξύ τους απόστασης. Η απόσταση d_{hkl} μεταξύ δύο επιπέδων, μετρημένη σε ορθή γωνία με τα επίπεδα, εξαρτάται από τους δείκτες Miller (h k l) του επιπέδου και τις σταθερές πλέγματος. Η ακριβής σχέση εξαρτάται από το κρυσταλλικό σύστημα.

Η πειραματική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη των φασμάτων XRD των δειγμάτων ήταν το περιθλασίμετρο Philips P (PW 1830/40) το οποίο ήταν εξοπλισμένο με λάμπα Cu και φίλτρο Ni (ώστε να παρέχεται η ακτινοβολία K_α του Cu, $\lambda=1.54056$ Å). Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζεται μία σχηματική απεικόνιση της διάταξης του περιθλασίμετρου που χρησιμοποιήθηκε.



Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης του περιθλασίμετρου ακτίνων X [5].

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την λήψη των φασμάτων XRD ήταν η εξής: Το δείγμα σε μορφή σκόνης τοποθετείται σε ειδικό υποδοχέα από χαλαζία και πιέζεται με γυάλινη πλάκα για τη δημιουργία επίπεδης επιφάνειας. Στη συνέχεια, ο υποδοχέας με το δείγμα τοποθετείται με κατάλληλο προσανατολισμό στην υποδοχή ενός

ειδικού θαλάμου που κλείνει ερμητικά. Με τη χρήση υπολογιστή ρυθμίζεται η επιθυμητή περιοχή των γωνιών σάρωσης (2θ) σε 20- 80°, καθώς και η ταχύτητα σάρωσης (scan rate) ίση με 0.025°/s. Μια θυρίδα μέσα στο θάλαμο επιτρέπει την πρόσπτωση της ευθυγραμμισμένης ακτινοβολίας στο δείγμα. Το δείγμα περιστρέφεται με τη βοήθεια γωνιομέτρου δημιουργώντας κάθε φορά διαφορετική γωνία πρόσπτωσης. Η περιθλώμενη ακτινοβολία περνά από ένα διάφραγμα διάχυσης, από τη δευτερεύοντα διάταξη ευθυγράμμισης, και καταλήγει σε έναν ανιχνευτή. Τα δεδομένα συλλέγονται από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή που είναι συνδεδεμένος με το όργανο με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού και δίνουν το φάσμα του υπό εξέταση δείγματος δηλαδή το γράφημα της έντασης της ακτινοβολίας η οποία περιθλάται συναρτήσει των γωνιών στις οποίες εμφανίζεται. Η δομή της κάθε κρυσταλλικής ένωσης προσδιορίζεται μετά από τη σύγκριση τους με δεδομένα που παρέχονται από τη βιβλιογραφία [5].

Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των φορέων υπολογίστηκε με χρήση της εξίσωσης Scherrer (Εξ. 3.6) [1]:

$$d = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (3.6)$$

Όπου:

d: η μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών του φορέα (Å),

λ : το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1.5418 \text{ \AA}$),

B: το πλάτος της κορυφής περίθλασης στο ήμισυ του ύψους της (2θ , rad) και

θ : η γωνία Bragg

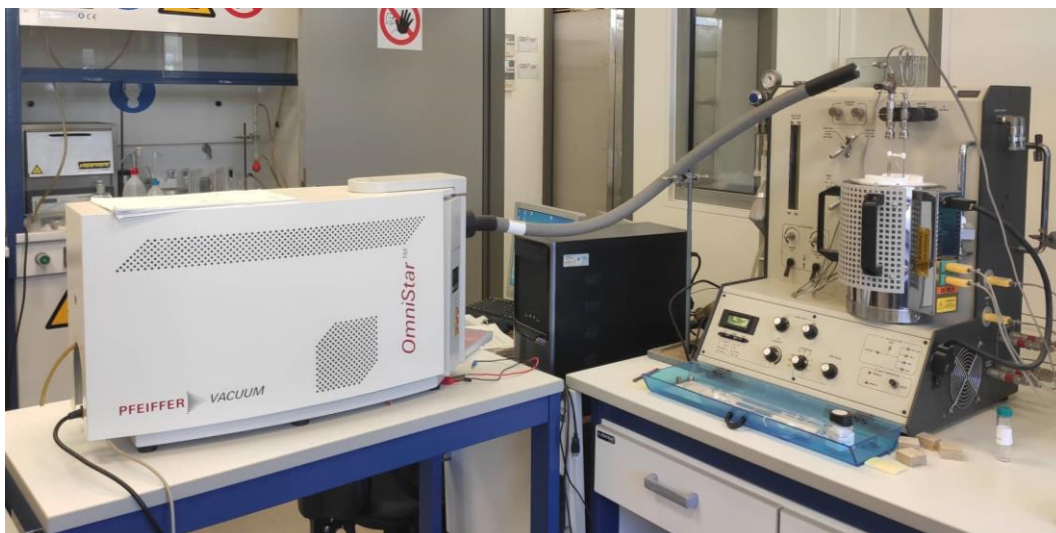
Για την εύρεση της περιεκτικότητας σε anatase (%), x_A , όταν στο περιθλασιόγραμμα των δειγμάτων TiO_2 εντοπίζεται και η φάση του rutile, χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω σχέση [7]:

$$x_A = \frac{1}{1 + 1.26 \cdot \frac{I_R}{I_A}} \cdot 100 \cdot \theta \quad (3.7)$$

Όπου: I_A και I_R οι εντάσεις των πιο ισχυρών κορυφών της anatase (101) και της rutile (110) μορφής αντίστοιχα.

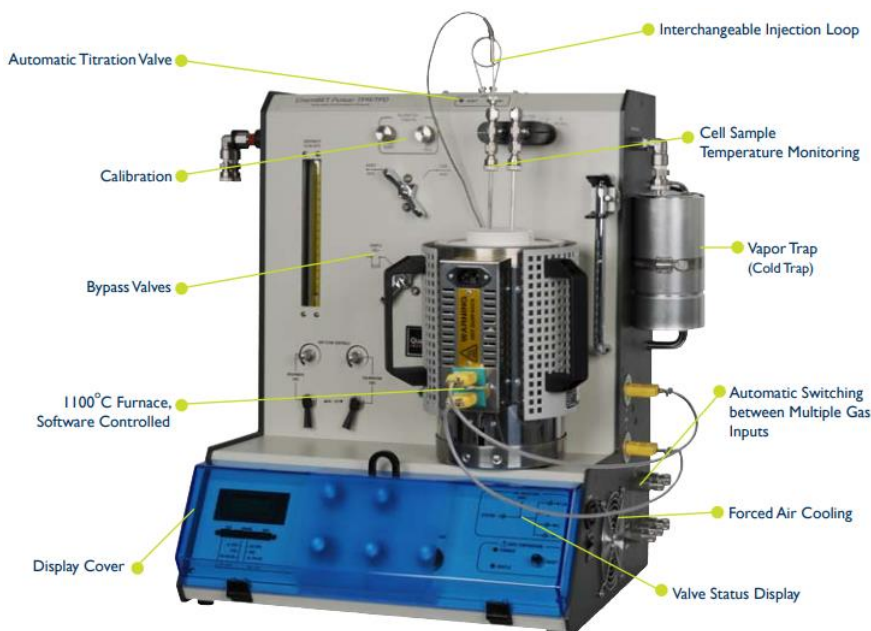
3.2.3 Προσδιορισμός της εκτιθέμενης μεταλλικής επιφάνειας

Η εκτιθέμενη μεταλλική επιφάνεια των καταλυτών καθώς και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου υπολογίστηκε με την τεχνική της χημειρόφησης με παλμούς (pulse chemisorption) με H_2 στους 25 °C για τους καταλύτες Rh, Ir, Pt, Ni, Re και στους 100 °C για τους καταλύτες Ru. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η συσκευή ChemBet Pulsar TPR/TPD (Quantachrome instruments) σε συνδυασμό με ένα φασματογράφο μάζας (Omnistar, Pfeiffer Vacuum) (Εικόνα 3.2).



Εικόνα 3.2: Πειραματική συσκευή για τον προσδιορισμό της εκτιθέμενης μεταλλικής επιφάνειας.

Η συσκευή ChemBet Pulsar TPR/TPD περιλαμβάνει σύστημα ροής αερίων, αντιδραστήρα, ηλεκτρικό φούρνο, σύστημα ανάλυσης και ελέγχεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω του προγράμματος TPRWin [8]. Το σύστημα ροής των αερίων αποτελείται από φιάλες αερίων υψηλής πίεσης, ροόμετρο μπίλιας, αυτόματο βρόγχο έκχυσης και σύστημα χειροκίνητων ή μη βαλβίδων για τον έλεγχο των αερίων που εισάγονται στον αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας είναι ένας σωλήνας από χαλαζία διαμέτρου 6 mm και τύπου U, στην καμπή του οποίου τοποθετείται το δείγμα. Ο αντιδραστήρας τοποθετείται στον ηλεκτρικό φούρνο που διαθέτει η συσκευή και συνδέεται με το σύστημα των αερίων.



Εικόνα 3.3: Συσκευή ChemBet Pulsar TPR/TPD.

Στην είσοδο του αντιδραστήρα υπάρχει κατάλληλη θέση για την εισαγωγή θερμοστοιχείου με σκοπό τον έλεγχο της θερμοκρασίας του δείγματος. Ο ηλεκτρικός φούρνος έχει τη δυνατότητα γραμμικής ανύψωσης της θερμοκρασίας. Το σύστημα ανάλυσης της συσκευής αποτελείται από έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD), ο οποίος λειτουργεί με φέρον αέριο He. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως στην έξοδο του αντιδραστήρα είναι κατάλληλα συνδεδεμένος και ένας φασματογράφος μάζας ο οποίος ελέγχεται με ένα δεύτερο ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Η πειραματική διαδικασία ήταν η εξής: 100 mg καταλύτη τοποθετούνται στον αντιδραστήρα, ο οποίος στη συνέχεια συνδέεται και τοποθετείται μέσα στον ηλεκτρικό φούρνο του οργάνου. Αρχικά, ο καταλύτης θερμαίνεται στους 450 °C υπό ροή He (15 cm³/min). Στη συνέχεια, πραγματοποιείται αναγωγή του καταλύτη στους 450 °C με 5% H₂/He (15 cm³/min) για 1 h. Έπειτα η τροφοδοσία αλλάζει σε N₂ (15 cm³/min) και ο καταλύτης θερμαίνεται στους 550 °C για 30 min. Ακολουθεί ψύξη του καταλύτη στην θερμοκρασία χημειορόφησης υπό ροή N₂ (15 cm³/min). Όταν η θερμοκρασία του δείγματος σταθεροποιηθεί στην επιθυμητή θερμοκρασία χημειορόφησης πραγματοποιούνται εγχύσεις (pulses) με 100% H₂ και όγκου 280 μL μέχρι τον κορεσμό του δείγματος [9]. Το σύστημα ανάλυσης έπειτα από κάθε έγχυση ανιχνεύει την ποσότητα του H₂ που δεν έχει ροφηθεί στο δείγμα. Ο συνολικός όγκος του H₂ που δεν έχει ροφηθεί προσδιορίζεται μέσω του αθροίσματος των εμβαδών των κορυφών που προκύπτουν και τελικά υπολογίζεται το συνολικά ροφημένο H₂ ανά γραμμάριο καταλύτη ή αλλιώς ο όγκος του ροφημένου H₂ που αντιστοιχεί σε μονοστρωματική κάλυψη (V_m) αφαιρώντας τον συνολικό όγκο του μη ροφημένου H₂ από τον συνολικό όγκο που τροφοδοτήθηκε στο σύστημα.

Προσδιορισμός εκτιθέμενης μεταλλικής επιφάνειας

Η γνώση της ποσότητας του αερίου που απαιτείται για μονοστρωματική κάλυψη, επιτρέπει τον προσδιορισμό της εκτιθέμενης μεταλλικής επιφάνειας, με χρήση της Εξίσωσης 3.8 [2]:

$$S_{sp} = \frac{V_m}{V_{mol,STP}} \cdot N_{AV} \cdot F_s \cdot S_t \cdot 10^{-20} \quad (3.8)$$

Όπου:

S_{sp} : η ειδική επιφάνεια του μετάλλου (m²/g_{cat})

V_m : ο όγκος του αερίου που αντιστοιχεί σε μονοστρωματική κάλυψη (cm³, STP)

N_{AV} : ο αριθμός Avogadro (6.023 10²³ μόρια/mol)

F_s : ο στοιχειομετρικός συντελεστής της ρόφησης (άτομα μετάλλου ανά ροφημένο μόριο αερίου)

S_t : η επιφάνεια που καταλαμβάνει ένα άτομο μετάλλου (Å²/άτομο μέταλλο)

$V_{mol,STP}$: ο μοριακός όγκος του αερίου σε STP (22400 cm³/mol)

10⁻²⁰: συντελεστής μετατροπής μονάδων $\frac{m^2}{\text{\AA}^2}$

Έχοντας υπολογίσει την εκτιθέμενη μεταλλική επιφάνεια ανά γραμμάριο καταλύτη, μπορούμε να υπολογίσουμε την εκτιθέμενη μεταλλική επιφάνεια ανά γραμμάριο μετάλλου, S_M , από την Εξίσωση 3.9:

$$S_M = \frac{S_{sp}}{\frac{\text{metal loading}}{100}} \quad (3.9)$$

Όπου:

S_M : η εκτιθέμενη μεταλλική επιφάνεια ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{met}}$)

metal loading: η περιεκτικότητα του καταλύτη σε μέταλλο (%)

Προσδιορισμός της διασποράς του μετάλλου

Η διασπορά του μετάλλου, D_M , στο φορέα υπολογίζεται από την Εξίσωση 3.10 [2]:

$$D_M = \frac{\text{surface atoms}}{\text{total atoms}} = \frac{S_M \cdot AW}{S_t \cdot N_{AV} \cdot 10^{-20}} \quad (3.10)$$

Όπου:

D_M : η διασπορά του μετάλλου (%)

AW : το ατομικό βάρος του μετάλλου (g/mol)

Μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών του μετάλλου

Εάν η ειδική επιφάνεια και η πυκνότητα του μετάλλου είναι γνωστά, μπορεί να υπολογιστεί η μέση διάμετρος των σωματιδίων του μετάλλου, d_M , υποθέτοντας σφαιρικό σχήμα [2]:

$$d_M = \frac{6}{S_M \cdot \rho_M} \cdot 10^4 \quad (3.11)$$

Όπου:

d_M : η μέση διάμετρος των (σφαιρικών) σωματιδίων (\AA)

ρ_M : η πυκνότητα του μετάλλου (g/cm^3), και

10^4 : συντελεστής μετατροπής μονάδων ($\frac{\text{m}^2 \cdot \text{\AA}}{\text{cm}^3}$)

3.2.4 Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή

Με σκοπό να προσδιοριστεί η αναγωγιμότητα των καταλυτών πραγματοποιήθηκαν πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (Temperature Programmed Reduction, TPR) χρησιμοποιώντας το H_2 ως αναγωγικό μέσο. Κατά την θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με H_2 , ο προ-οξειδωμένος καταλύτης θερμαίνεται με σταθερό ρυθμό υπό ροή H_2 . Το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη (μεταβολής της συγκέντρωσης H_2 σε συνάρτηση της

θερμοκρασίας αναγωγής) που προκύπτει αντιπροσωπεύει την ολική ποσότητα του H_2 που καταναλώνεται από τον καταλύτη για την αναγωγή του [9].

Η συσκευή στην οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα H_2 -TPR ήταν η ίδια με αυτή που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της εκτιθέμενης μεταλλικής επιφάνειας. Για τα πειράματα H_2 -TPR, 100 mg καταλύτη τοποθετούνται σε ένα αντιδραστήρα από χαλαζία (quartz) τύπου U, ο οποίος συνδέεται στη συνεχούς ροής συσκευή TPR/TPD (Quantachrome/ChemBet Pulsar TPR/TPD). Στην έξοδο του αντιδραστήρα είναι συνδεδεμένος ένας φασματογράφος μάζας (Omnistar/Pfeiffer Vacuum). Αρχικά, πραγματοποιείται οξείδωση του καταλύτη στους 450 °C υπό ροή 20% O_2/He (15 cm³/min) για 2h και ακολουθεί η ψύξη του υλικού στους 25 °C. Έπειτα, η τροφοδοσία των αερίων αλλάζει σε 5% H_2/He (15 cm³/min) ενώ η θερμοκρασία του δείγματος παραμένει στους 25 °C για 5 min. Στη συνέχεια, η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται γραμμικά ($\beta=10^\circ C/min$) μέχρι τους 670 °C, ενώ ταυτόχρονα η έξοδος του αντιδραστήρα παρακολουθείται on-line με το φασματογράφο μάζας, όπου το σήμα του MS για $m/z=2$ (H_2) καταγράφεται συνεχώς με τη χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή.

3.2.5 Θερμοπρογραμματιζόμενη οξείδωση

Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης οξείδωσης (Temperature Programmed Oxidation, TPO) πραγματοποιήθηκαν με σκοπό να προσδιοριστεί η πιθανή εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια των καταλυτών κατά τη διάρκεια των πειραμάτων καταλυτικής σταθερότητας.

Η πειραματική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε περιλαμβάνει το σύστημα ροής των αερίων, έναν ηλεκτρικό φούρνο, έναν αντιδραστήρα από χαλαζία στον οποίο τοποθετείται το δείγμα και το σύστημα ανάλυσης [10]. Ο αντιδραστήρας τοποθετείται μέσα στον ηλεκτρικό φούρνο, η θερμοκρασία του οποίου ελέγχεται με ένα θερμοστοιχείο τύπου K το οποίο βρίσκεται ανάμεσα στον αντιδραστήρα και τα τοιχώματα του φούρνου. Η θερμοκρασία του δείγματος μετριέται στο μέσο της καταλυτικής κλίνης με τη χρήση ενός δεύτερου θερμοστοιχείου τύπου K. Ο ηλεκτρικός φούρνος είναι συνδεδεμένος με θερμοπρογραμματιζόμενο ρυθμιστή θερμοκρασίας (Omega CN 2010) με δυνατότητα γραμμικής αύξησης της θερμοκρασίας. Για την απότομη αλλαγή της τροφοδοσίας από το ένα μείγμα στο άλλο, η πειραματική συσκευή είναι εφοδιασμένη με κατάλληλες βαλβίδες (electric actuators). Το σύστημα ανάλυσης αποτελείται από ένα τετραπολικό φασματογράφο μάζας (Omnistar/Pfeiffer Vacuum), ο οποίος είναι συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή για την καταγραφή των αποτελεσμάτων.

Η πειραματική διαδικασία των πειραμάτων της θερμοπρογραμματιζόμενης οξείδωσης ήταν η εξής: Συγκεκριμένη ποσότητα του χρησιμοποιούμενου καταλύτη τοποθετείται στον αντιδραστήρα και εκτίθεται σε 3% O_2/He (30 cm³/min) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 10 min. Στη συνέχεια, η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται γραμμικά ($\beta = 30^\circ C/min$) μέχρι τους 700 °C, ενώ παράλληλα η έξοδος του αντιδραστήρα παρακολουθείται on-line με τον φασματογράφο μάζας. Η ποσότητα του παραγόμενου CO_2 αντιστοιχεί στην ποσότητα του εναποτιθέμενου άνθρακα που οξειδώθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος TPO.

3.2.6 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης

Η τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του μεγέθους των κρυσταλλιτών του μετάλλου καθώς και για τον προσδιορισμό της κατανομής του μεγέθους και του σχήματος τους. Με τη τεχνική αυτή μπορούν να μελετηθούν κρυσταλλίτες με διάμετρο μεταξύ 10 και 300 Å [1].

Η ανάλυση TEM πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (JEM-2100, JEOL) το οποίο λειτουργούσε σε δυναμικό επιτάχυνσης 200 kV. Το μικροσκόπιο ήταν εφοδιασμένο με πηγή θερμιονικής εκπομπής (LaB6) και είχε διακριτική ικανότητα σημείου 0.23 nm και πλέγματος 0.194 nm. Τα καταλυτικά δείγματα διεσπάρησαν σε νερό με τη βοήθεια λουτρού υπερήχων και εναποτέθηκαν σε χάλκινα πλέγματα 200 mesh, διαμέτρου 3 mm, καλυμμένα με λεπτό στρώμα άνθρακα. Οι εικόνες TEM καταγράφηκαν μέσω μιας Erlangshen CCD Camera (Gatan Model 782 ES500W), ενώ φιλμ (Kodak, SO-163) χρησιμοποιήθηκαν για τις εικόνες HRTEM οι οποίες επεξεργάστηκαν με τη βοήθεια λογισμικού Adobe Photoshop CC v15.2.1, προκειμένου να υπολογιστεί το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών επιλεγμένων δειγμάτων [10].

3.3 Πειράματα καταλυτικής συμπεριφοράς

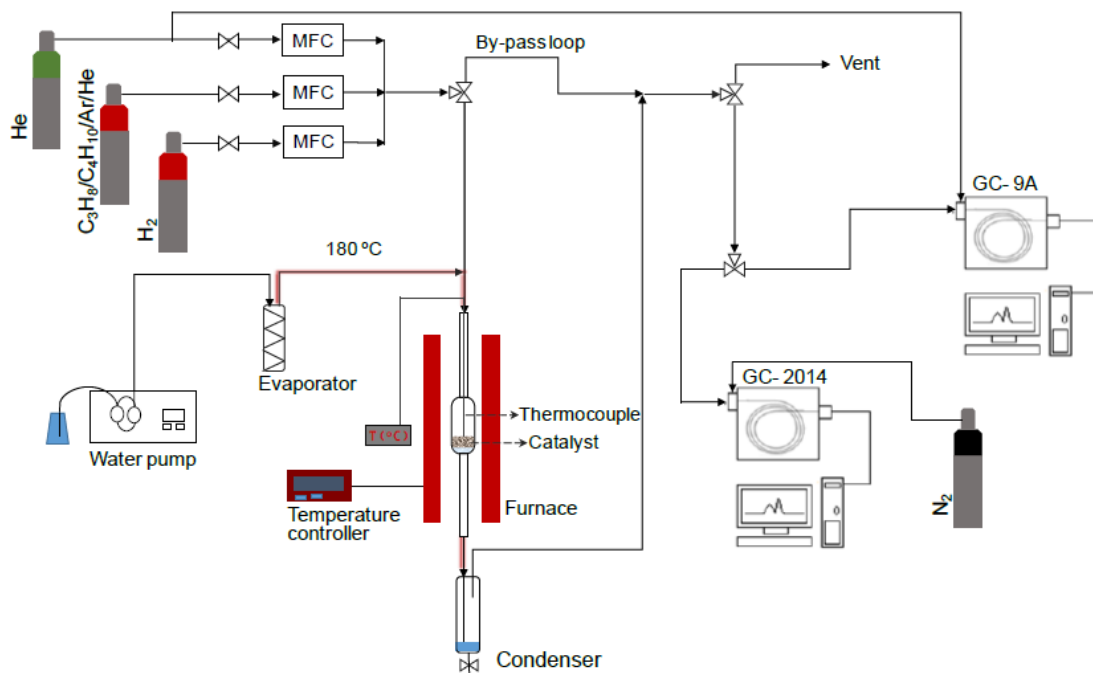
3.3.1 Πειραματική συσκευή

Η πειραματική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων καταλυτικής συμπεριφοράς για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου ή του μείγματος προπανίου/βουτανίου με ατμό παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.4, ενώ στο Σχήμα 3.4 παρουσιάζεται σχηματικά το διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης. Αποτελείται από το σύστημα ροής των αερίων, τον αντιδραστήρα σταθεράς κλίνης και το σύστημα ανάλυσης. Πιο συγκεκριμένα, το σύστημα ροής αποτελείται από τρεις φιάλες αερίων υψηλής πίεσης (He, H₂ και 30%C₃H₈/1%Ar/69%He ή 28.5%C₃H₈/1.5%C₄H₁₀/1%Ar/69%He) οι οποίες είναι συνδεδεμένες με τρεις ηλεκτρονικούς ρυθμιστές ροής μάζας (M+W Instruments) για τον έλεγχο και τη ρύθμιση της σύστασης των αερίων. Επίσης, για την παροχή του ατμού στο σύστημα ροής είναι συνδεδεμένη μια αντλία νερού υψηλής πίεσης (LD Class Pump, TELEDYNE SSI). Το νερό από την αντλία υψηλής πίεσης οδηγείται στον εξατμιστή ο οποίος θερμαίνεται στους 180 °C για τη μετατροπή του σε υδρατμό. Ο υδρατμός στην έξοδο του εξατμιστή, αναμιγνύεται με το He και το μείγμα του C₃H₈ ή C₃H₈/C₄H₁₀ και έτσι το τελικό αέριο μείγμα οδηγείται στον αντιδραστήρα μέσω ανοξείδωτων σωληνώσεων οι οποίες θερμαίνονται στους 180 °C και είναι μονωμένες με κεραμοβάμβακα έτσι ώστε να αποφευχθεί η συμπύκνωση του ατμού. Πριν την είσοδο του αντιδραστήρα είναι συνδεδεμένος ένας μετρητής πίεσης (μανόμετρο), για την μέτρηση της πτώσης πίεσης στην καταλυτική κλίνη.

Ο αντιδραστήρας, είναι ένας σωλήνας από χαλαζία (quartz), συνολικού μήκους 45 cm και εσωτερικής διαμέτρου 0.6 cm. Στο κεντρικό τμήμα του σωλήνα υπάρχει μια διεύρυνση μήκους 5 cm και διαμέτρου 1.2 cm όπου τοποθετείται ένα λεπτό στρώμα υαλοβάμβακα (quartz wool) στο οποίο στηρίζεται ο καταλύτης.



Εικόνα 3.4: Πειραματική διάταξη διεξαγωγής των πειραμάτων καταλυτικής συμπεριφοράς.



Σχήμα 3.4: Σχηματικό διάγραμμα ροής της συσκευής όπου πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα καταλυτικής συμπεριφοράς.

Ο αντιδραστήρας τοποθετείται μέσα σε ηλεκτρικό φούρνο (tube furnace, THERMANSYS), ο οποίος διαθέτει σύστημα για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία της αντίδρασης μετράται με ένα θερμοστοιχείο τύπου K το οποίο

τοποθετείται μέσα στον αντιδραστήρα και στη μέση της καταλυτικής κλίνης. Στην έξοδο του αντιδραστήρα είναι συνδεδεμένος ένας συμπτυκνωτής ο οποίος βρίσκεται μέσα σε παγόλουτρο για τη συμπίκνωση του ατμού που δεν έχει αντιδράσει ή έχει παραχθεί μέσω παράλληλων ενδιάμεσων αντιδράσεων. Η έξοδος του συμπτυκνωτή καταλήγει στο σύστημα ανάλυσης για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των αντιδρώντων/προϊόντων της αντίδρασης.

Το σύστημα ανάλυσης αποτελείται από δύο αέριους χρωματογράφους οι οποίοι είναι συνδεδεμένοι παράλληλα και με τη χρήση μιας τρίοδης βαλβίδας επιλέγεται ο χρωματογράφος στον οποίο θα σταλεί το αέριο ρεύμα για ανάλυση. Ο πρώτος αέριος χρωματογράφος (GC-9A, Shimadzu) λειτουργεί με φέρον αέριο το ήλιο (He) και είναι εφοδιασμένος με δύο στήλες (carboxen και porapak Q) και δύο ανιχνευτές (TCD και FID). Η στήλη carboxen χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό των Ar, CO, CH₄ και CO₂, ενώ η στήλη porapak Q για το διαχωρισμό των Ar, CO, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₁₀. Ο δεύτερος χρωματογράφος (GC-2014, Shimadzu) λειτουργεί με φέρον αέριο άζωτο (N₂) και είναι εφοδιασμένος με έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και δύο στήλες (carboxen και porapak Q). Ο διαχωρισμός του H₂ και του He πραγματοποιείται στη στήλη carboxen. Όποτε είναι επιθυμητό, το αέριο ρεύμα μπορεί να παρακάμψει τον αντιδραστήρα (by-pass loop) με τη χρήση ενός συστήματος βαλβίδων.

3.3.2 Πειραματική διαδικασία

Σ' ένα τυπικό πείραμα, 150 mg φρέσκου καταλύτη με κατάλληλη κοκκομετρία (150 μm < d < 250 μm) τοποθετούνται στον αντιδραστήρα και ανάγονται στους 300 °C για 1h υπό ροή 50% H₂/He (60 cc/min). Ο καταλύτης στη συνέχεια θερμαίνεται στους 780 °C υπό ροή He και εισάγεται στο σύστημα το μείγμα της αντίδρασης, το οποίο αποτελείται από 4.5% C₃H₈, 0.15% Ar και 44% H₂O σε He ή 4.27% C₃H₈, 0.23% C₄H₁₀, 0.15% Ar και 44% H₂O σε He. Η συνολική ροή των αερίων είναι ίση με 250 cc/min. Ο καταλύτης παραμένει σε αυτή τη θερμοκρασία για μία ώρα κατά τη διάρκεια της οποίας λαμβάνονται μετρήσεις. Παρόμοιες μετρήσεις λαμβάνονται ακολουθώντας μία σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας, μέχρι ο καταλύτης να καταστεί ανενεργός. Σε όλες τις περιπτώσεις, τα σημεία που λαμβάνονται είναι οι μέσοι όροι τουλάχιστον 2 μετρήσεων, ενώ το τυπικό σφάλμα των μετρήσεων είναι ικανοποιητικό καθώς κυμαίνεται στο εύρος 0.01-2.5%. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ατμοσφαιρική πίεση.

Με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση των λειτουργικών συνθηκών δηλαδή του λόγου ατμού προς άνθρακα (H₂O/C) και της ωριαίας ταχύτητας χώρου (Gas Hourly Space Velocity, GHSV) στην καταλυτική συμπεριφορά πραγματοποιήθηκαν αλλαγές τόσο στις παροχές των αερίων της τροφοδοσίας όσο και στη μάζα του καταλύτη. Πιο συγκεκριμένα, οι διαφορετικοί λόγοι H₂O/C επιτεύχθηκαν μεταβάλλοντας τις παροχές των αερίων, ενώ οι διαφορετικές ταχύτητες χώρου επιτεύχθηκαν μεταβάλλοντας τη συνολική ροή του αντιδρώντος μείγματος ή/και τη μάζα του καταλύτη.

Για την εύρεση της ωριαίας ταχύτητας χώρου (Gas Hourly Space Velocity, GHSV) χρησιμοποιήθηκε ο παρακάτω τύπος:

$$GHSV (h^{-1}) = \frac{F_{tot.}^{IN}}{V_{cat.}} \quad (3.12)$$

όπου:

$F_{tot.}^{IN}$: η συνολική ροή των αντιδρώντων στην τροφοδοσία ($\frac{mL}{h}$)

$V_{cat.}$: ο όγκος της καταλυτικής κλίνης (mL), ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος της μάζας του καταλύτη $w_{cat.}$ (g) προς τη φαινόμενη πυκνότητα του καταλύτη $\rho_{cat.}$ (mL/g)

3.3.3 Μεθοδολογία ανάλυσης

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η βαθμονόμηση των σημάτων των ανιχνευτών των αέριων χρωματογράφων για κάθε ένωση. Η βαθμονόμηση επιτεύχθηκε με τη χρήση αερίων μειγμάτων γνωστής σύστασης και υπολογίστηκε ο συντελεστής απόκρισης (Response Factor, RF) της κάθε ένωσης. Η συγκέντρωση της κάθε ένωσης υπολογίζεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$[\text{ένωση}] = RF_{\text{ένωσης}} \cdot [\text{Area}]_{\text{ένωσης}} \quad (3.13)$$

όπου $RF_{\text{ένωσης}}$ ο συντελεστής απόκρισης της ένωσης και $[\text{Area}]_{\text{ένωσης}}$ το εμβαδό της κορυφής της. Τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν παρέχονται από φιάλες υψηλής πίεσης και υψηλής καθαρότητας.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως η ανάλυση των προϊόντων στους αέριους χρωματογράφους γίνεται μετά τη συμπύκνωση του ατμού. Έτσι, οι συγκεντρώσεις των προϊόντων θα πρέπει να διορθωθούν με κατάλληλο συντελεστή διόρθωσης (Correction Factor, CF), έτσι ώστε να υπεισέρχεται και η μεταβολή του όγκου στους υπολογισμούς. Αυτό πραγματοποιείται με τη προσθήκη γνωστής περιεκτικότητας αδρανούς αερίου αργού (Ar) ως εσωτερικό πρότυπο (internal standard) στο μείγμα της αντίδρασης. Ο συντελεστής διόρθωσης υπολογίζεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$CF = [Ar]_{\text{before}} / [Ar]_{\text{after}} \quad (3.14)$$

όπου $[Ar]_{\text{before}}$ είναι η συγκέντρωση του Ar στην είσοδο του αντιδραστήρα και $[Ar]_{\text{after}}$ η συγκέντρωση του Ar στην έξοδο του συμπυκνωτή. Έτσι, η διορθωμένη συγκέντρωση της κάθε ένωσης υπολογίζεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$[\text{ένωση}]_{\text{διορθ.}} = [\text{ένωση}] \cdot CF \quad (3.15)$$

Οι μετατροπές του προπανίου ($X_{C_3H_8}$) και του βουτανίου ($X_{C_4H_{10}}$) υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τις παρακάτω σχέσεις:

$$X_{C_3H_8}(\%) = \frac{[C_3H_8]_{\text{in}} - [C_3H_8]_{\text{out}}}{[C_3H_8]_{\text{in}}} \cdot 100 \quad (3.16)$$

$$X_{C_4H_{10}}(\%) = \frac{[C_4H_{10}]_{in} - [C_4H_{10}]_{out}}{[C_4H_{10}]_{in}} \cdot 100 \quad (3.17)$$

Η εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα για οποιαδήποτε ανθρακούχα ένωση (S_{C_n}), ορίζεται ως ο λόγος της συγκέντρωσης της ένωσης αυτής προς το άθροισμα των συγκεντρώσεων των ανθρακούχων προϊόντων πολλαπλασιασμένων με τον αντίστοιχο συντελεστή σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση (Εξ 3.18) :

$$S_{C_n}(\%) = \frac{n \cdot [C_n]}{[CO] + [CO_2] + 2 \cdot ([C_2H_4] + [C_2H_6]) + 3 \cdot ([C_3H_6])} \cdot 100 \quad (3.18)$$

Συγκεκριμένα, οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των εκλεκτικότητων των προϊόντων που περιέχουν άνθρακα και παρήχθησαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων καταλυτικής συμπεριφοράς στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας συνοψίζονται παρακάτω:

$$S_{CO}(\%) = \frac{[CO]}{[CO] + [CO_2] + 2 \cdot ([C_2H_4] + [C_2H_6]) + 3 \cdot ([C_3H_6])} \cdot 100 \quad (3.19)$$

$$S_{CO_2}(\%) = \frac{[CO_2]}{[CO] + [CO_2] + 2 \cdot ([C_2H_4] + [C_2H_6]) + 3 \cdot ([C_3H_6])} \cdot 100 \quad (3.20)$$

$$S_{CH_4}(\%) = \frac{[CH_4]}{[CO] + [CO_2] + 2 \cdot ([C_2H_4] + [C_2H_6]) + 3 \cdot ([C_3H_6])} \cdot 100 \quad (3.21)$$

$$S_{C_2H_4}(\%) = \frac{2 \cdot [C_2H_4]}{[CO] + [CO_2] + 2 \cdot ([C_2H_4] + [C_2H_6]) + 3 \cdot ([C_3H_6])} \cdot 100 \quad (3.22)$$

$$S_{C_2H_6}(\%) = \frac{2 \cdot [C_2H_6]}{[CO] + [CO_2] + 2 \cdot ([C_2H_4] + [C_2H_6]) + 3 \cdot ([C_3H_6])} \cdot 100 \quad (3.23)$$

$$S_{C_3H_6}(\%) = \frac{3 \cdot [C_3H_6]}{[CO] + [CO_2] + 2 \cdot ([C_2H_4] + [C_2H_6]) + 3 \cdot ([C_3H_6])} \cdot 100 \quad (3.24)$$

Η εκλεκτικότητα ως προς υδρογόνο (S_{H_2}), υπολογίζεται από το λόγο της συγκέντρωσης του υδρογόνου προς όλες τις ενώσεις που περιέχουν υδρογόνο πολλαπλασιασμένες με τον αντίστοιχο συντελεστή (π.χ. 4 για το CH_4 και το C_2H_4) σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση (Εξ 3.25):

$$S_{H_2}(\%) = \frac{[H_2]}{[H_2] + \frac{4}{2} \cdot ([CH_4] + [C_2H_4]) + \frac{6}{2} \cdot ([C_2H_6] + [C_3H_6])} \cdot 100 \quad (3.25)$$

Η συγκέντρωση του ολικού άνθρακα που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα, $[Carbon]_{total,out}$ υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$[\text{Carbon}]_{\text{total,out}} = \frac{[\text{CO}] + [\text{CO}_2] + [\text{CH}_4]}{3} + 2 \cdot \frac{[\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{C}_2\text{H}_6]}{3} + [\text{C}_3\text{H}_6] \quad (3.26)$$

Ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης υπολογίστηκε υπό διαφορετικές συνθήκες ($X_{\text{C}_3\text{H}_8} < 10-15\%$) αντίδρασης με σκοπό την ελαχιστοποίηση της επίδρασης των φαινομένων μεταφοράς μάζας και θερμότητας. Σε ορισμένες περιπτώσεις πραγματοποιήθηκαν πειράματα με σταθερό λόγο $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=3.25$ και διαφορετικούς λόγους $W_{\text{cat.}}/F_{\text{tot.}}$, είτε αυξάνοντας τη συνολική ροή των αερίων ($F_{\text{tot.}}$) είτε μειώνοντας τη μάζα του καταλύτη ($W_{\text{cat.}}$) με σκοπό να διασφαλιστούν οι διαφορετικές συνθήκες της αντίδρασης στο επιθυμητό θερμοκρασιακό εύρος.

Ο ρυθμός μετατροπής του προπανίου ανά γραμμάριο καταλύτη ($r_{\text{C}_3\text{H}_8}$), υπολογίστηκε σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$r_{\text{C}_3\text{H}_8} = \frac{[\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{in}} \cdot F_{\text{in}} - [\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{out}} \cdot F_{\text{out}}}{W_{\text{cat}}} \quad (3.27)$$

όπου $r_{\text{C}_3\text{H}_8}$ ο ρυθμός μετατροπής του C_3H_8 ($\text{mol s}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$), F_{in} και F_{out} ο συνολικός ρυθμός ροής στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα (mol s^{-1}), $[\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{in}}$ και $[\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{out}}$ η συγκέντρωση του προπανίου (v/v) στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα και w_{cat} η μάζα του καταλύτη (g).

Τα αποτελέσματα αυτά, σε συνδυασμό με τις μετρήσεις της διασποράς του μετάλλου που προέκυψαν από τα πειράματα της εκλεκτικής χημειορόφησης χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της συχνότητας αναστροφής (TOF) της μετατροπής του C_3H_8 σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\text{TOF (s}^{-1}\text{)} = \frac{r_{\text{C}_3\text{H}_8} \cdot \text{AW}_M}{\frac{D_M}{100} \cdot \frac{X_M}{100}} \quad (3.28)$$

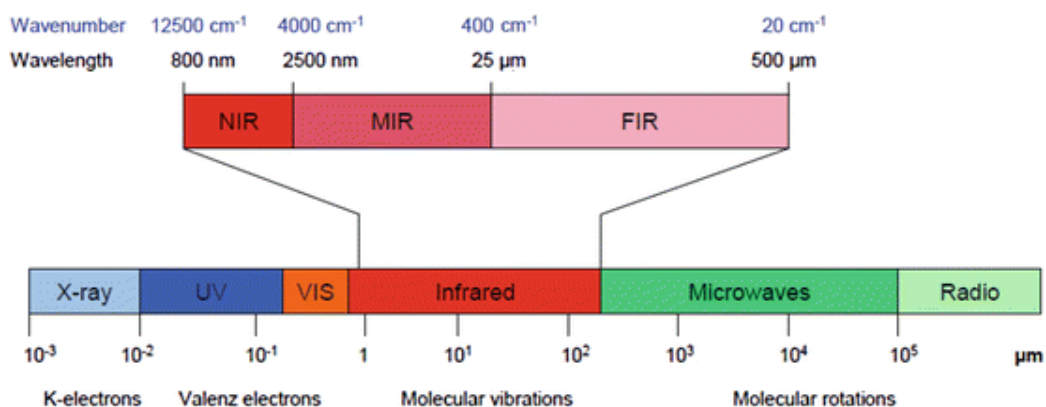
όπου AW_M το ατομικό βάρος του μετάλλου (g/mol), D_M η διασπορά του μετάλλου (%) και X_M η φόρτιση του καταλύτη σε μέταλλο (%).

3.4 Πειράματα με χρήση υπέρυθρης φασματοσκοπίας (DRIFTS)

3.4.1 Θεωρητικό υπόβαθρο

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον προσδιορισμό της δομής και της ταυτοποίησης των οργανικών και ανόργανων ουσιών [11]. Στην ετερογενή κατάλυση η φασματοσκοπία υπέρυθρου παίζει σημαντικό ρόλο στον χαρακτηρισμό των καταλυτών καθώς επιτρέπει την άμεση παρακολούθηση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ροφημένων μορίων και των καταλυτών [12]. Επίσης, με τη χρήση αυτής της τεχνικής είναι δυνατόν να προσδιοριστούν τα ενδιάμεσα ροφημένα είδη που σχηματίζονται στην καταλυτική επιφάνεια κατά την έκθεση του καταλύτη στο αντιδρών μείγμα με σκοπό τη μελέτη του μηχανισμού της αντίδρασης.

Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας εκτείνεται από το ορατό μέχρι τα μικροκύματα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και υποδιαιρείται στην εγγύς (Near-IR), στη μέση (Mid-IR) και στην άπω (Far-IR) υπέρυθρη περιοχή όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.5 [11].



Σχήμα 3.5: Υπέρυθρες φασματικές περιοχές εντός του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος [13].

Η περιοχή που χρησιμοποιείται στη φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι αυτή της μέσης περιοχής της υπέρυθρης ακτινοβολίας ή αλλιώς του δονητικού υπέρυθρου καθώς η απορρόφηση ακτινοβολίας από τα μόρια των χημικών ενώσεων στην περιοχή αυτή προκαλεί δονήσεις στους δεσμούς τους. Στη φασματοσκοπία IR αντί για το μήκος κύματος λ (σε μm) χρησιμοποιείται μια μονάδα που ονομάζεται κυματαριθμός ($\bar{\nu}$). Ο κυματαριθμός ορίζεται ως το αντίστροφο του μήκους κύματος λ και είναι ίσος με τον αριθμό των μηκών κύματος της ακτινοβολίας ανά 1 cm. Έτσι, η μονάδα μέτρησης των κυματαριθμών είναι το cm^{-1} [14]. Ο κυματαριθμός, $\bar{\nu}$, συνδέεται με το μήκος κύματος, λ , και τη συχνότητα, ν , με την παρακάτω σχέση [15]:

$$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda (\mu\text{m})} \cdot 10^{-4} \left(\frac{\mu\text{m}}{\text{cm}} \right) = \frac{\nu (\text{Hz})}{c \left(\frac{\text{cm}}{\text{s}} \right)} \quad (3.30)$$

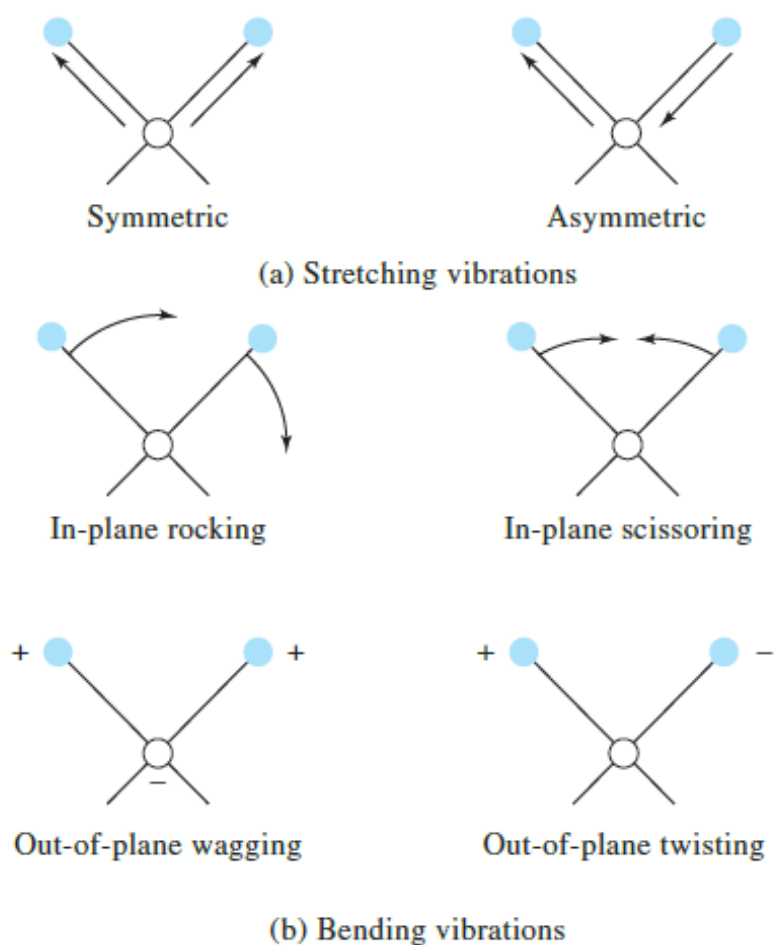
όπου c η ταχύτητα του φωτός.

Σύμφωνα με την παραπάνω σχέση, η περιοχή του δονητικού υπέρυθρου από τα 2.5 έως 25 μm εκφραζόμενη σε κυματαριθμούς είναι από 4000 έως 400 cm^{-1} [14].

Όταν τα μόρια απορροφούν την υπέρυθρη ακτινοβολία, διεγείρονται σε μια υψηλότερης ενέργειας κατάσταση. Η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας όπως και η απορρόφηση κάθε άλλου είδους ακτινοβολίας είναι μια κβαντισμένη διαδικασία και επομένως τα μόρια απορροφούν κάποιες συγκεκριμένες συχνότητες (ενέργειες) υπέρυθρης ακτινοβολίας. Η απορροφούμενη ακτινοβολία σε αυτή τη περιοχή ενεργειών αντιστοιχεί σε συχνότητες που ταιριάζουν με τις φυσικές συχνότητες δόνησης των δεσμών των μορίων και προκαλούν αύξηση του πλάτους των δονήσεων των δεσμών τους. Ωστόσο υπάρχουν περιπτώσεις που αν και η συχνότητα της υπέρυθρης ακτινοβολίας ταυτίζεται με τη συχνότητα δόνησης κάποιου δεσμού ενός μορίου δεν συμβαίνει απορρόφηση

ακτινοβολίας. Για παράδειγμα, οι συμμετρικοί χημικοί δεσμοί, όπως ο δεσμός του μορίου του H_2 , δεν απορροφούν υπέρυθη ακτινοβολία καθώς η διπολική ροπή τους είναι μηδενική [14]. Για να απορροφήσει ένα μόριο κάποια συχνότητα υπέρυθρης ακτινοβολίας, θα πρέπει η διπολική ροπή του μορίου να μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δόνησης, διαφορετικά η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο. Όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής τόσο ισχυρότερη είναι η απορρόφηση [11].

Οι μοριακές δονήσεις μπορούν να διακριθούν σε δονήσεις τάσης ή έκτασης (stretching vibrations) και δονήσεις κάμψης (bending vibrations) και παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.6 [11,14,15].



Σχήμα 3.6: Είδη μοριακών δονήσεων. Το (+) υποδηλώνει κίνηση από τη σελίδα προς τον αναγνώστη και το (-) από τον αναγνώστη προς τη σελίδα [15].

Στις δονήσεις τάσης, οι οποίες συμβολίζονται με ν , η δόνηση γίνεται κατά μήκος του χημικού δεσμού που συνδέει τα δονούμενα άτομα και αλλάζει η απόσταση μεταξύ τους. Οι δονήσεις τάσης διακρίνονται περαιτέρω σε συμμετρικές στις οποίες το μήκος του δεσμού αυξάνεται ή μειώνεται συμμετρικά και στις ασύμμετρες στις οποίες το μήκος του δεσμού αυξάνεται ή μειώνεται ασύμμετρα. Από την άλλη πλευρά στις δονήσεις κάμψης, οι οποίες συμβολίζονται με δ , αλλάζει η γωνία μεταξύ των δύο δεσμών και μπορεί να είναι

τεσσάρων ειδών (α) ψαλιδοειδής (scissoring), (β) λικνιζόμενη (rocking), (γ) παλλόμενη (wagging), ή (δ) συστρεφόμενη (twisting) [11,14,15]. Οι δονήσεις τάσης και κάμψης ονομάζονται θεμελιώδεις ή βασικές δονήσεις [11,14].

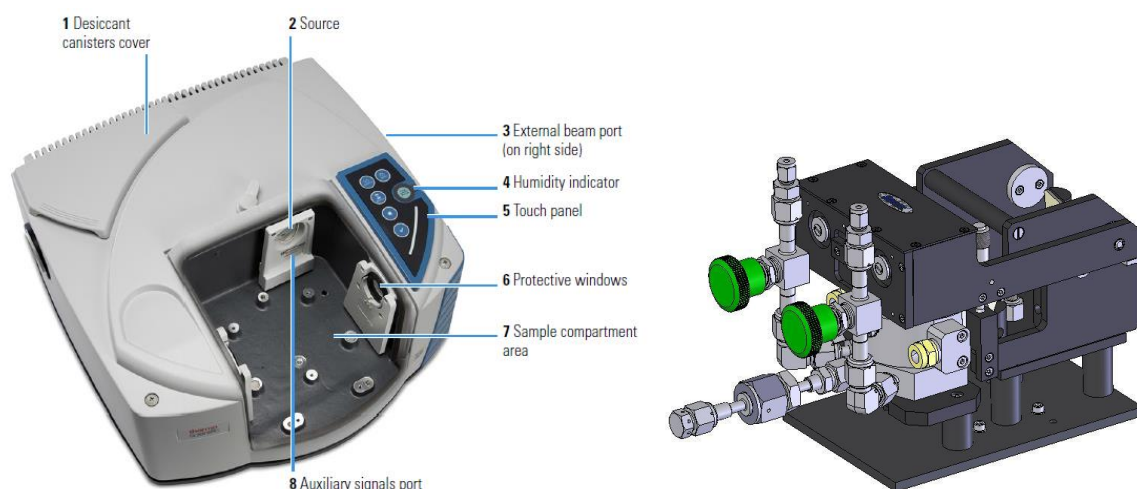
Ο θεωρητικός αριθμός των βασικών δονήσεων ενός μορίου είναι συνάρτηση του αριθμού των ατόμων και της γεωμετρίας του και μπορεί να υπολογιστεί εύκολα μέσω των βαθμών ελευθερίας του. Ένα μη γραμμικό μόριο με N άτομα έχει τη δυνατότητα $3N-6$ δονήσεων ενώ ένα γραμμικό μόριο με N άτομα έχει τη δυνατότητα $3N-5$ δονήσεων. Για παράδειγμα, το μόριο του νερού που είναι μη γραμμικό έχει τρεις δυνατές δονήσεις (μια ασύμμετρη και μια συμμετρική δόνηση τάσεως και μια ψαλιδοειδής δόνηση κάμψης). Αντίθετα το μόριο του διοξειδίου του άνθρακα που είναι γραμμικό έχει τέσσερις δονήσεις (δύο δονήσεις τάσης εκ των οποίων η μία είναι ανενεργή στο φάσμα IR και δύο δονήσεις κάμψης). Οι δονήσεις αυτές (ταινίες απορρόφησης) έχουν παρατηρηθεί στα φάσματα του υπέρυθρου που έχουν ληφθεί για τα μόρια του νερού και του διοξειδίου του άνθρακα. Ωστόσο, στην πραγματικότητα, ο αριθμός των παρατηρούμενων ταινιών στο υπέρυθρο φάσμα μιας ένωσης μπορεί να είναι διαφορετικός από το θεωρητικό. Αυτό μπορεί να συμβαίνει για πολλούς λόγους όπως για παράδειγμα ορισμένες από τις δονήσεις του μορίου μπορεί να είναι ανενεργές στο φάσμα IR, δύο δονήσεις να έχουν την ίδια συχνότητα λόγω συμμετρίας και να ταυτίζονται ή οι συχνότητες δύο δονήσεων να διαφέρουν τόσο λίγο μεταξύ τους με αποτέλεσμα να μην μπορούν να διαχωριστούν από το φασματόμετρο [11]. Εκτός από την έλλειψη των βασικών ταινιών απορρόφησης είναι δυνατόν να εμφανίζονται και άλλα είδη ταινιών απορρόφησης όπως οι υπέρτονες ταινίες (overtone) οι οποίες εμφανίζουν πολλαπλάσια συχνότητα της συχνότητας της βασικής ταινίας απορρόφησης, οι ταινίες συνδυασμού ή διαφοράς με συχνότητα ίση με το άθροισμα ή τη διαφορά δύο ή περισσότερων βασικών δονήσεων και οι ταινίες συζεύξεως (coupling) που προέρχονται από τις δονήσεις δύο γειτονικών ομάδων οι οποίες δονούνται κατά ενιαίο τρόπο και όχι ξεχωριστά [11,14]. Γίνεται αντιληπτό ότι λόγω του μεγάλου αριθμού των ταινιών απορρόφησης το φάσμα υπέρυθρου ενός μορίου μπορεί να γίνει αρκετά πολύπλοκο. Ωστόσο, αυτή η πολυπλοκότητα δίνει σημαντικές πληροφορίες για τα βασικά χαρακτηριστικά του μορίου και για τη φύση των ατόμων, τη διάταξη τους στο χώρο και τις χημικές δυνάμεις που τα συνδέουν. Για το λόγο αυτό το υπέρυθρο φάσμα αποτελεί το «δαχτυλικό αποτύπωμα» του μορίου. Επίσης αυτή η πολυπλοκότητα του φάσματος μιας ένωσης προσδίδει στο φάσμα τη μοναδικότητα και την ιδιαιτερότητα οι οποίες επιτρέπουν την ταυτοποίηση της ένωσης με βεβαιότητα. Η ταυτοποίηση μιας ένωσης πραγματοποιείται συνήθως με σύγκριση του φάσματος με βιβλιογραφικά δεδομένα.

Το όργανο με το οποίο καταγράφεται το φάσμα απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας μιας ένωσης σε ένα εύρος διαφορετικών συχνοτήτων είναι το φασματόμετρο IR. Τα φασματόμετρα IR συνήθως διακρίνονται σε δύο είδη: το φασματόμετρο IR διασποράς και το φασματόμετρο IR με μετασχηματισμό Fourier. Και τα δύο είδη έχουν την δυνατότητα λήψης φασμάτων υπέρυθρου σε όλο το εύρος του δονητικού υπέρυθρου ωστόσο τα φασματόμετρα IR μετασχηματισμού Fourier προσφέρουν μεγαλύτερη ταχύτητα λήψης φασμάτων και αξιοπιστία ενώ παράλληλα υπάρχει μια ευκολία στη χρήση τους [11,14]. Υπάρχουν αρκετές τεχνικές φασματοσκοπίας IR που έχουν χρησιμοποιηθεί στον τομέα της κατάλυσης όπως αυτής της διαπερατότητας-απορρόφησης

(transmission-adsorption), της διάχυτης ανάκλασης (diffuse reflectance), της αποσβένουσας ολικής ανάκλασης (attenuated total reflectance) και της φωτοακουστικής (photoacoustic). Ωστόσο, η συντριπτική πλειοψηφία των πειραμάτων πραγματοποιείται κυρίως με δύο τεχνικές: τη τεχνική διαπερατότητας- απορρόφησης κατά την οποία το δείγμα βρίσκεται σε μορφή λεπτού δισκίου μέσα από το οποίο περνά η δέσμη ακτινοβολίας και της τεχνικής διάχυτης ανάκλασης κατά την οποία το δείγμα τοποθετείται σε οριζόντιο υποδοχέα και η δέσμη της ακτινοβολίας μεταφέρεται σε αυτό μέσω κατόπτρων [12].

3.4.2 Πειραματική συσκευή

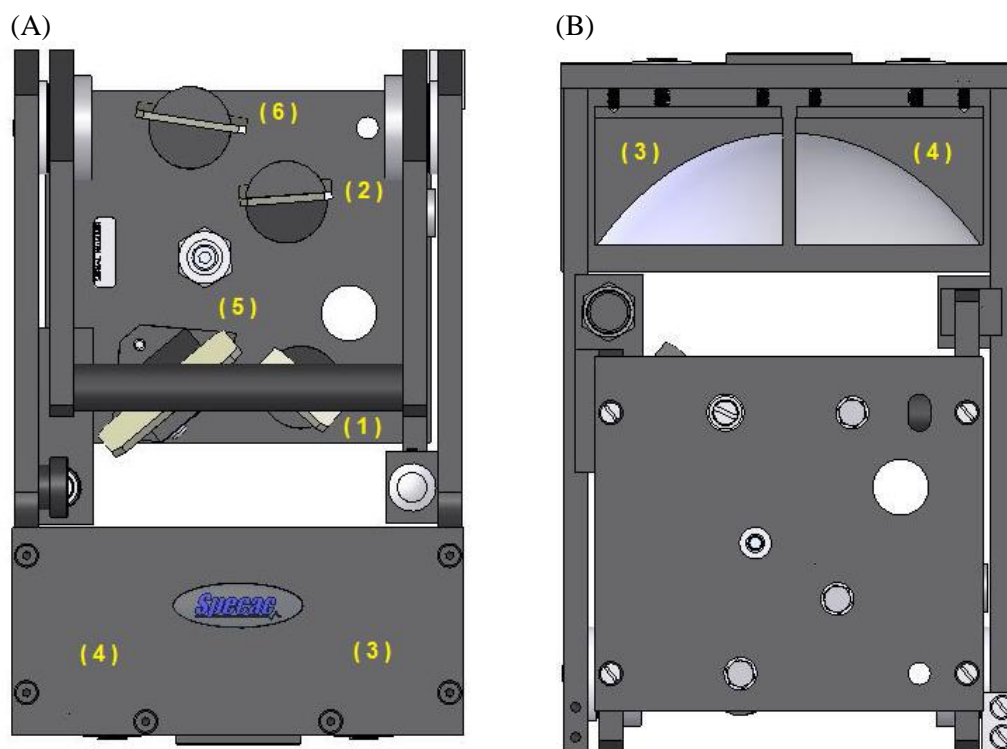
Τα in-situ πειράματα DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο υπέρυθρης ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Fourier (Nicolet iS20 FTIR, Thermo Fischer Scientific). Το φασματόμετρο FTIR είναι εξοπλισμένο με έναν ανιχνευτή υδραργύρου καδμίου τελλουρίου MCT (Mercury - Cadmium - Telluride), ο οποίος λειτουργεί στους -196°C με την παροχή υγρού αζώτου, ένα διαχωριστή ακτινοβολίας KBr και ένα σύστημα διάχυτης ανάκλασης (Diffuse Reflectance) το οποίο αποτελείται από ένα εξάρτημα με καθρέπτες (Selector, Specac) και ένα θάλαμο (Environmental Chamber for the Selector, Specac) κατάλληλο για τη μελέτη στερεών δειγμάτων σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα.



Σχήμα 3.7: (Α) Φασματόμετρο υπέρυθρης ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Fourier και (Β) σύστημα διάχυτης ανάκλασης [16,17].

Κατά τη λειτουργία του φασματόμετρου, στο σύνολο των καθρεπτών παρέχεται καθαρός αέρας απαλλαγμένος από CO_2 και υγρασία. Ο αέρας αυτός παράγεται από έναν αεροσυμπιεστή και καταλήγει σε ένα σύστημα καθαρισμού αέρα (CO_2 purifier, Claind) το οποίο στέλνει τον καθαρό αέρα στο φασματόμετρο με συγκεκριμένη πίεση και παροχή με τη χρήση ενός ρυθμιστή πίεσης και ενός ροομέτρου. Το φασματόμετρο είναι συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή για τον έλεγχο του οργάνου και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων μέσω του λογισμικού OMNIC (Omnice software, Thermo Fischer Scientific).

Το εξάρτημα με τους καθρέπτες (Selector, Specac) χρησιμοποιείται έτσι ώστε η δέσμη της υπέρυθρης ακτινοβολίας να κατευθυνθεί από την πηγή, στο δείγμα και τέλος στον ανιχνευτή του οργάνου. Στο Σχήμα 3.8 παρουσιάζεται η κάτοψη του εξαρτήματος αυτού (Selector, Specac), με τους υπό κλίση επίπεδους καθρέπτες (1), (2), (5) και (6) και η κάτοψη του προς τα πάνω με τους ελλειψοειδείς καθρέπτες (3) και (4), αντίστοιχα.



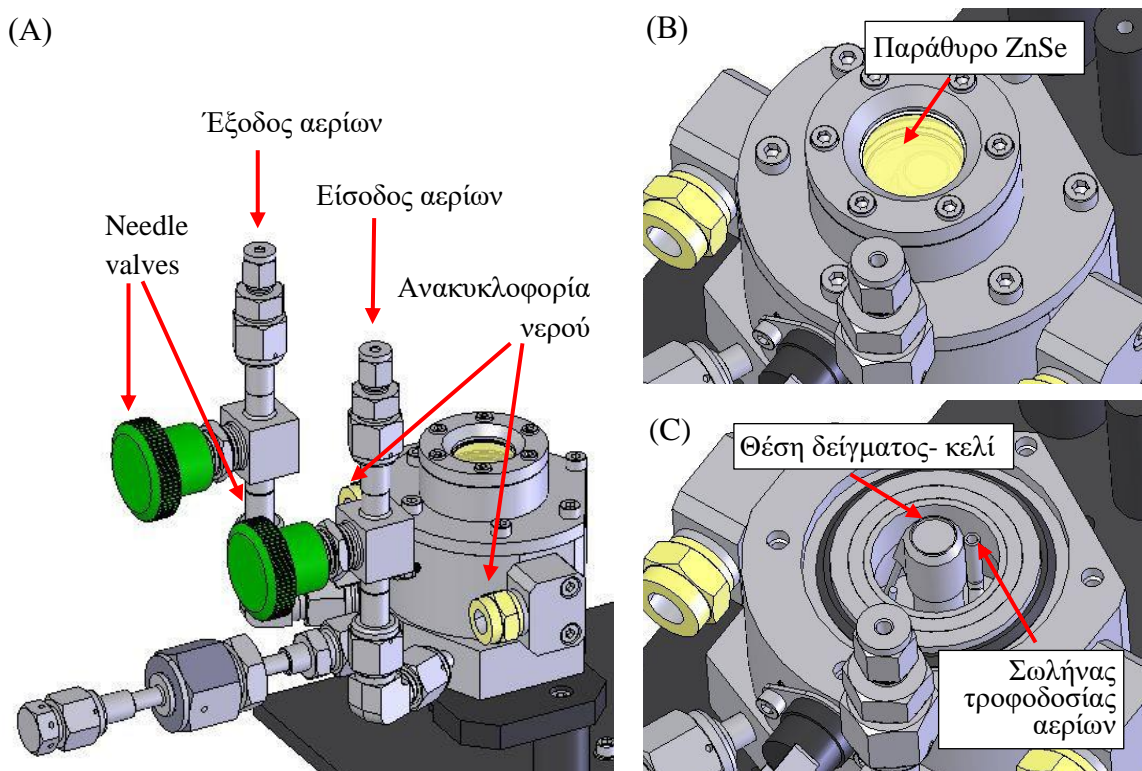
Σχήμα 3.8: (A) Κάτοψη και (B) κάτοψη προς τα πάνω του συνόλου των καθρεπτών [18].

Η διαδρομή που ακολουθεί η δέσμη της υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι η εξής:

Πηγή – (1) – (2) – (3) – Δείγμα – (4) – (5) – (6) – Ανιχνευτής

Στο Σχήμα 3.9Α παρουσιάζεται ο θάλαμος (Environmental Chamber for the Selector, Specac) μέσα στον οποίο τοποθετείται το δείγμα σε κατάλληλη θέση (κελί). Ο θάλαμος είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα και για να επιτραπεί στην υπέρυθρη ακτινοβολία να φτάσει στο δείγμα υπάρχει ένα παράθυρο από ZnSe (Σχ. 3.9B). Το κελί, δηλαδή η θέση στην οποία τοποθετείται το δείγμα, μπορεί να θερμανθεί μέχρι τους 800 °C και η θερμοκρασία του μετριέται και ελέγχεται με ένα θερμοστοιχείου τύπου K το οποίο είναι συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό ρυθμιστή θερμοκρασίας (Atlas Series Heated Platens, Specac). Η αντοχή του θαλάμου σε υψηλές θερμοκρασίες επιτυγχάνεται με τη συνεχή κυκλοφορία νερού γύρω από αυτόν, η θερμοκρασία του οποίου παραμένει κάτω από τους 30 °C (T100-ST5 Optima Heated Circulating Bath, Grant Instruments). Ο θάλαμος είναι στεγανός έτσι ώστε να είναι εφικτός ο έλεγχος της αέριας φάσης γύρω από το δείγμα. Εξωτερικά του θαλάμου υπάρχει μια είσοδος και μια έξοδος των τροφοδοτούμενων αερίων οι οποίες ελέγχονται με βαλβίδες βελόνας (needle valves). Η είσοδος των αερίων

διοχετεύεται στο εσωτερικό του θαλάμου και συγκεκριμένα καταλήγουν σε ένα σωλήνα κοντά στην επιφάνεια του δείγματος (Σχ. 3.9C).



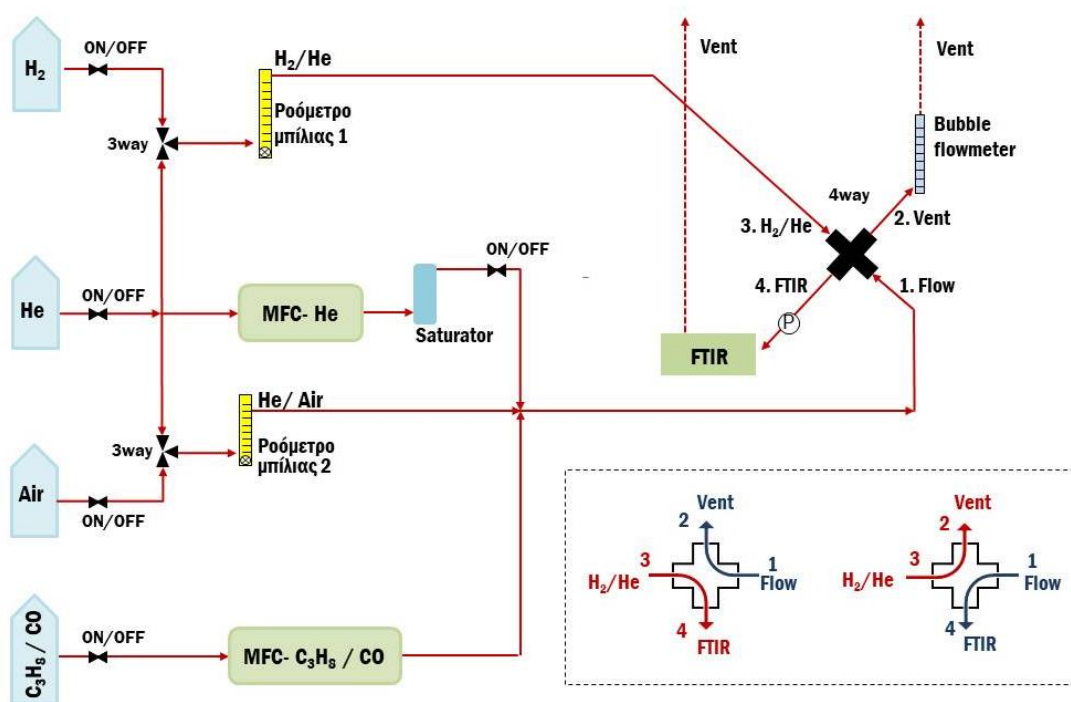
Σχήμα 3.9: (A) *Environmental Chamber*, (B) παράθυρο ZnSe του *Environmental Chamber* και (C) θέση δείγματος-κελί και σωλήνας τροφοδοσίας αερίων στο *Environmental Chamber*.

Η είσοδος του θαλάμου είναι συνδεδεμένη με σύστημα ροής, το οποίο αποτελείται από φιάλες αερίων υψηλής πίεσης (He , H_2 , Air , $2\%\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$, $10\%\text{CO}/\text{He}$), ρυθμιστές ροής μάζας και έναν κορεστή ατμού που διατηρείται στους $60\text{ }^\circ\text{C}$, για την τροφοδοσία των αερίων στο κελί (θέση δείγματος-κελί στο *Environmental Chamber*) όπου είναι τοποθετημένος ο καταλύτης, μέσω ενός συστήματος βαλβίδων. Όταν στην τροφοδοσία υπάρχει ατμός, οι ανοξείδωτες σωληνώσεις από την έξοδο του κορεστή μέχρι την είσοδο του θαλάμου θερμαίνονται στους $70\text{ }^\circ\text{C}$ και είναι μονωμένες με κεραμοβάμβακα έτσι ώστε να αποφευχθεί η συμπύκνωσή του ατμού. Ανάμεσα στην είσοδο του θαλάμου και του συστήματος ροής παρεμβάλλεται ένας μετρητής πίεσης (μανόμετρο), για την μέτρηση της πίεσης στο εσωτερικό του θαλάμου.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των in-situ πειραμάτων DRIFTS παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.5, ενώ στο Σχήμα 3.10 παρουσιάζεται η σχηματική απεικόνιση του διαγράμματος ροής της πειραματικής διάταξης.



Εικόνα 3.5: Πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των *in-situ* πειραμάτων DRIFTS.



Σχήμα 3.10: Σχηματικό διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης για τη διεξαγωγή των *in-situ* πειραμάτων DRIFTS.

3.4.3 Πειραματική διαδικασία

Σε ένα τυπικό *in-situ* πείραμα DRIFTS, ο καταλύτης κονιοποιείται σε γουδί από αχάτη σε πολύ λεπτή σκόνη και τοποθετείται στον υποδοχέα του δείγματος (κελί) του θαλάμου. Η επιφάνεια του δείγματος με τη χρήση μιας σπάτουλας γίνεται όσο το δυνατόν πιο επίπεδη

για την βελτίωση του σήματος στον ανιχνευτή. Αρχικά το δείγμα θερμαίνεται στους 500 °C υπό ροή He για 10 min και έπειτα ψύχεται στους 300 °C. Μόλις η θερμοκρασία σταθεροποιηθεί στους 300 °C το αέριο ρεύμα αλλάζει από He σε H₂ (αναγωγή) ή σε 20% O₂/N₂ (οξειδωση) και παραμένει σε αυτή τη θερμοκρασία για 30 min. Στη συνέχεια, η τροφοδοσία αλλάζει ξανά σε He και το δείγμα θερμαίνεται ξανά στους 500 °C για 10 min. Μετά το πέρας των 10 min το δείγμα ψύχεται στους 25 °C (ή 100 °C) υπό ροή He. Κατά τη διάρκεια της ψύξης του δείγματος, λαμβάνονται φάσματα αναφοράς (background) σε επιλεγμένες θερμοκρασίες έπειτα από την παραμονή του δείγματος στη κάθε θερμοκρασία για 5 min. Στη συνέχεια η τροφοδοσία αλλάζει σε 1% CO (σε He) ή 0.5% C₃H₈ + 5% H₂O (σε He) και λαμβάνονται φάσματα σε επιλεγμένες θερμοκρασίες από τους 25 °C (ή 100 °C) έως τους 500 °C μετά από 15 min παραμονής σε κάθε θερμοκρασία. Τα φάσματα DRIFT λαμβάνονται στην περιοχή κυματαριθμών από 400 μέχρι 4000 cm⁻¹ και προκύπτουν από τη μέση τιμή 64 σαρώσεων με ανάλυση 4 cm⁻¹. Η συνολική ροή κατά τη διάρκεια όλων των σταδίων του πειράματος ήταν ίση με 30 ml min⁻¹.

3.5 Βιβλιογραφία

- [1] Ξ.Ε. Βερύκιος, Ετερογενείς Καταλυτικές Αντιδράσεις και Αντιδραστήρες, Κωσταράκη, Αθήνα, 2004.
- [2] Π. Παναγιωτοπούλου, Ειδικά θέματα καταλυτικών επιφανειών και καταλυτικών διερασιών για περιβαλλοντικές εφαρμογές, Πανεπιστημιακές διαλέξεις, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2015.
- [3] Ι. Γεντεκάκης, Φυσικές διεργασίες: Ανάλυση και σχεδιασμός, Κλειδάριθμος, Αθήνα, 2010.
- [4] J.M. Smith, Μηχανική χημικών διεργασιών, 3rd ed., Τζιόλα (επιμέλεια μετάφρασης Τσιακάρης Π. Ε.), Αθήνα, Ελλάδα, 1997.
- [5] Π. Παναγιωτοπούλου, Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός καινοτόμων καταλυτών για την αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (WGS) σε χαμηλές θερμοκρασίες και κινητική μελέτη, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2006.
- [6] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, Materials Science and Engineering: An introduction, 9th ed., Wiley, Hoboken, NJ, USA, 2013.
- [7] R.A. Spurr, H. Myers, Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer, Anal. Chem. 29 (1957) 760–762. <https://doi.org/10.1021/ac60125a006>.
- [8] Quantachrome-Instruments, ChemBET Pulsar - TPR/TPD: Specifications, Boynton Beach, FL, USA, 2019.
- [9] Ι.Η. Μπέτση-Αργυροπούλου, Φυσικοχημικός και δομικός χαρακτηρισμός υποστηριγμένων καταλυτών Ir, Rh και Ru για εφαρμογές βιομηχανικού και περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος: καταλυτική τους αξιολόγηση στην υδρογόνωση του CO₂, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2017.
- [10] Μ. Κουρτελέσης, Μελέτη του μηχανισμού αναμόρφωσης της αιθανόλης και της ακεταλδεΐδης σε μεταλλικούς καταλύτες, σε χαμηλές θερμοκρασίες, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2020.
- [11] Θ.Π. Χατζιωάννου, Μ.Α. Κουπάρη, Ενόργανη ανάλυση, 3rd ed., Πανεπιστημίου Αθηνών, 2002.
- [12] J. Ryczkowski, IR spectroscopy in catalysis, Catal. Today. 68 (2001) 263–381. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00334-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00334-0).
- [13] A. Müllertz, Y. Perrie, T. Rades, Analytical Techniques in the Pharmaceutical Sciences,

- Springer, New York, NY, USA, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-4029-5>.
- [14] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, J.R. Vyvyan, Εισαγωγή στη φασματοσκοπία, 5th ed., Broken Hill Publishers Ltd (επιμέλεια έκδοσης Στρατάκης Μ. Σ.), Λευκωσία, Κύπρος, 2020.
- [15] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, 7th ed., Cengage Learning, Boston, USA, 2018.
- [16] Thermo-Fischer-Scientific, Nicolet iS20- User Guide, (2018).
- [17] Specac, Environmental Chamber For The Selector Diffuse Reflectance Accessory- User Manual, (2016).
- [18] Specac, The Selector Diffuse Reflectance Accessory- User Manual, (2016).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Επίδραση της φύσης και των μορφολογικών χαρακτηριστικών του μετάλλου στην καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό

4.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο διερευνάται η συμπεριφορά καταλυτών μετάλλων υποστηριγμένων σε Al_2O_3 και TiO_2 για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό, σε συνάρτηση της φύσης (Ni, Ru, Rh, Ir, Re) και της φόρτισης (0.1-5 wt.%) του μετάλλου. Επίσης, εξετάζεται και συζητείται η επίδραση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του μετάλλου στην καταλυτική ενεργότητα για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Σκοπός είναι να προσδιοριστούν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του μετάλλου που καθορίζουν την ενεργότητα των υποστηριγμένων μεταλλικών καταλυτών. Επιπλέον, διερευνάται η συνεισφορά των ομογενών αντιδράσεων.

4.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός καταλυτών

Η ειδική επιφάνεια (Specific Surface Area, SSA) των φορέων προσδιορίστηκε με τη μέθοδο BET και βρέθηκε ότι είναι ίση με $75 \text{ m}^2/\text{g}$ για το Al_2O_3 και $43 \text{ m}^2/\text{g}$ για το TiO_2 . Παρόμοιες μετρήσεις διεξήχθησαν στους υποστηριγμένους μεταλλικούς καταλύτες και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η SSA των καταλυτών μειώνεται ελαφρώς μετά την προσθήκη του μετάλλου. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υποστηριγμένων μεταλλικών καταλυτών συνοψίζονται στον Πίνακα 4.1, όπου η φόρτιση σε μέταλλο, η διασπορά (D_M) και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών (d_M) του μετάλλου παρατίθενται για όλα τα δείγματα που διερευνήθηκαν.

Πίνακας 4.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υποστηριγμένων μεταλλικών καταλυτών και η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησής τους για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.

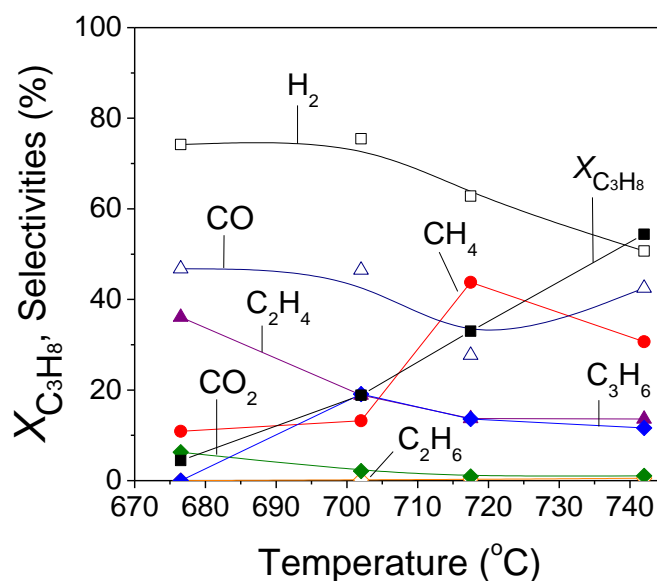
Καταλύτης	Φόρτιση μετάλλου (wt.%)	Διασπορά μετάλλου D_M (%)	Μέγεθος κρυσταλλιτών μετάλλου d_M (nm)	Ενέργεια ενεργοποίησης E_a (kJ/mol)	
Rh/Al ₂ O ₃	0.5	79.3	1.4	133	
	1.0	73.4	1.5	102	
	5.0	53.6	2.0	80	
	Calc. at: 650°C (4h)	5.0	27.7	3.9	90
	Calc. at: 700°C (4h)	5.0	21.5	5.1	94
Ru/Al ₂ O ₃	0.5	70.0	1.3	117	

Calc. at: 600°C (2h) Calc. at: 650°C (4h) Calc. at: 700°C (4h)	1.0	68.0	1.4	151
	5.0	21.0	4.7	149
	5.0	13.0	7.4	159
	5.0	10.0	9.4	148
	5.0	7.0	13.6	203
Ru/TiO ₂	0.1	98.0	0.9	121
	0.5	46.0	2.1	127
	2.0	29.0	3.2	115
	5.0	23.0	4.2	154
Pt/Al ₂ O ₃	1.0	99.0	1.0	123
Re/Al ₂ O ₃	1.0	4.3	31.5	203
Ni/Al ₂ O ₃	1.0	< 1.0	-	57
Ir/Al ₂ O ₃	1.0	75.7	0.9	164

Παρατηρείται ότι η διασπορά μετάλλου και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών ποικίλλουν σημαντικά από 4.3 έως 99.0% και από 0.9 έως 31.5 nm, αντίστοιχα, ανάλογα με τη φύση και τη φόρτιση της μεταλλικής φάσης καθώς και τη φύση του φορέα. Ας σημειωθεί ότι τα δομικά χαρακτηριστικά του καταλύτη 1%Ni/Al₂O₃ δεν ήταν εφικτό να προσδιοριστούν με ακρίβεια με την τεχνική της εκλεκτικής χημειρόφησης με H₂ λόγω της πολύ μικρής διασποράς του Ni στο συγκεκριμένο καταλύτη ($D_{Ni}<1\%$) και για τον λόγο αυτόν τα αντίστοιχα αποτελέσματα δεν περιλαμβάνονται στον Πίνακα 4.1.

4.3 Ομογενείς αντιδράσεις

Με σκοπό να εξεταστεί η συνεισφορά των ομογενών αντιδράσεων, μελετήθηκε αρχικά η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό απουσία καταλύτη στο θερμοκρασιακό εύρος των 650-740 °C. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.1, όπου η μετατροπή του προπανίου ($X_{C_3H_8}$) και οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης απεικονίζονται συναρτήσει της θερμοκρασίας. Παρατηρείται ότι ομογενείς αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 670 °C, με τη μετατροπή του προπανίου να αυξάνεται από 4 σε 54%, με αύξηση της θερμοκρασίας από 675 σε 740 °C.

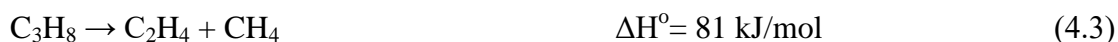


Σχήμα 4.1: Μετατροπή προπανίου και εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας απουσία καταλύτη (συνθήκες ομογενούς αντίδρασης). Σύσταση τροφοδοσίας: 4.5% C₃H₈, 0.15% Ar, 44% H₂O (σε He); Συνολική παροχή: 250 cm³ min⁻¹.

Τα κύρια προϊόντα που ανιχνεύτηκαν ήταν H₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₄, C₃H₆ και ίχνη C₂H₆. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 700 °C ευνοείται η εκλεκτική παραγωγή των CO και H₂, με τις εκλεκτικότητες ως προς CO (S_{CO}) και H₂ (S_{H_2}) να παίρνουν τιμές 45 και 76%, αντίστοιχα, υποδεικνύοντας ότι πραγματοποιείται η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό (Εξ. 4.1).



Η ανίχνευση μικρών ποσοτήτων CO₂ ($S_{CO_2} < 6\%$) σε θερμοκρασίες μικρότερες από 700 °C υποδεικνύει ότι λαμβάνει χώρα η αντίδραση WGS (Εξ. (4.2)), ενώ η αντίδραση διάσπασης του προπανίου (Εξ. (4.3)) πιθανό ευθύνεται για την αυξημένη εκλεκτικότητα ως προς αιθυλένιο ($S_{C_2H_4} = 19\text{--}36\%$) στο ίδιο εύρος θερμοκρασιών [1].



Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην παραγωγή CH₄ εις βάρος των CO, CO₂ και H₂ λόγω των αντιδράσεων υδρογόνωσης των CO και CO₂ (Εξ. (4.4) και (4.5)).



Η υδρογόνωση του C₂H₄ (Εξ. (4.6)) πιθανό να συμβάλει στην κατανάλωση του H₂, όπως διαπιστώνεται και από την ανίχνευση ιχνών C₂H₆. Επιπλέον, η αφυδρογόνωση του προπανίου (Εξ. (4.7)) φαίνεται να λαμβάνει χώρα παράλληλα σε όλη τη θερμοκρασιακή

περιοχή που εξετάστηκε παράγοντας H_2 και C_3H_6 , η εκλεκτικότητα των οποίων μεγιστοποιείται στους $700\text{ }^\circ\text{C}$ ($S_{H_2}=76\%$, $S_{C_3H_6}=19\%$).

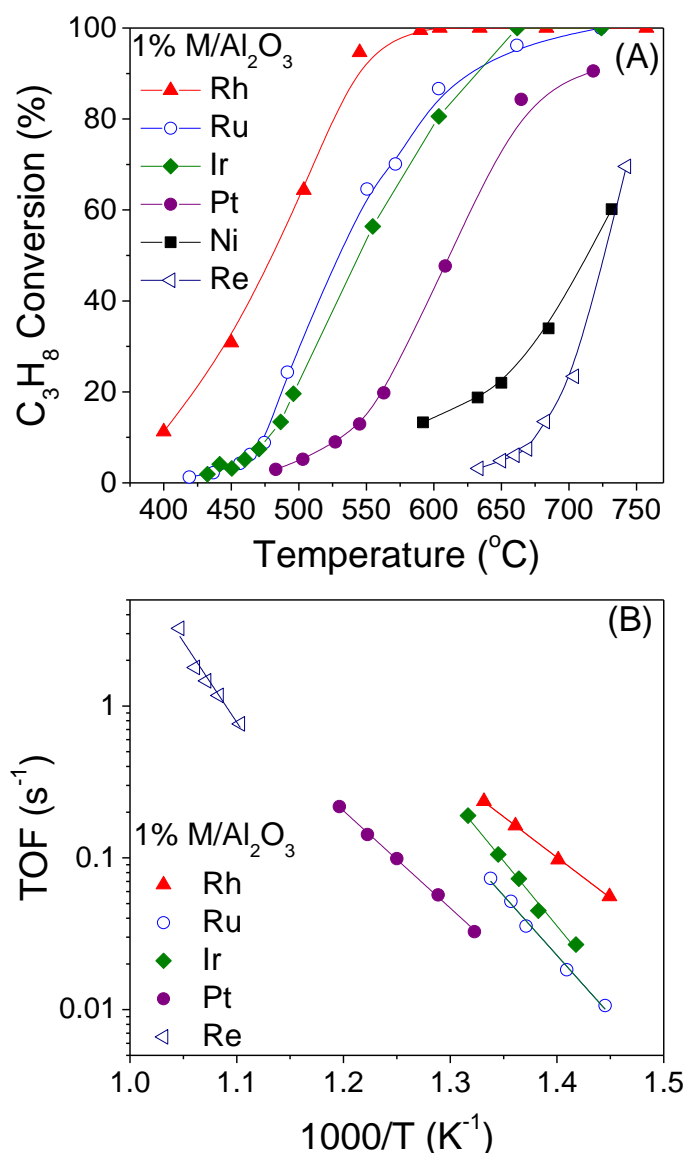


Προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι η διάσπαση του προπανίου απουσία καταλύτη είναι εφικτή σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από $700\text{ }^\circ\text{C}$ υπό συνθήκες αναμόρφωσης του LPG με ατμό [1]. Ωστόσο, σε αντίθεση με τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.1, δεν ανιχνεύτηκε CO ή CO_2 , γεγονός που οδήγησε τους ερευνητές στο συμπέρασμα ότι δεν λαμβάνει χώρα η ομογενής αναμόρφωση του προπανίου με ατμό. Αυτή η διαφορά σε σύγκριση με τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.1 πιθανό να οφείλεται (α) στην παρουσία βουτανίου στο μείγμα LPG ή/και (β) στο σημαντικά χαμηλότερο λόγο H_2O/C που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία των Laosirirojana et al. [1], που ως γνωστόν ευνοούν τις αντιδράσεις διάσπασης των C_2 , C_3 και C_4 υδρογονανθράκων.

4.4 Επίδραση της φύσης του μετάλλου

Η επίδραση της φύσης του μετάλλου στην καταλυτική συμπεριφορά μελετήθηκε σε καταλύτες μετάλλων υποστηριγμένων σε φορέα Al_2O_3 . Η φόρτιση σε μέταλλο ήταν ίση με $1.0\text{ wt.}\%$. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 4.2Α, στο οποίο παρουσιάζεται η μετατροπή του προπανίου ($X_{C_3H_8}$) συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για κάθε καταλύτη. Παρατηρείται ότι βέλτιστη συμπεριφορά παρουσιάζει ο καταλύτης Rh, ο οποίος καθίσταται ενεργός σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από $400\text{ }^\circ\text{C}$ και οδηγεί σε πλήρη μετατροπή του προπανίου ήδη από τους $580\text{ }^\circ\text{C}$. Ακολουθούν οι καταλύτες Ru και Ir, οι οποίοι παρουσιάζουν παραπλήσια δραστηριότητα, και εν συνεχεία ο καταλύτης Pt, η καμπύλη μετατροπής του οποίου είναι μετατοπισμένη προς σημαντικά υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι καταλύτες Ni και Re είναι πρακτικά ανενεργοί σε θερμοκρασίες πρακτικού ενδιαφέροντος, αφού απαιτούνται θερμοκρασίες υψηλότερες από $750\text{ }^\circ\text{C}$ για την επίτευξη μετατροπής C_3H_8 μεγαλύτερης από 70% .

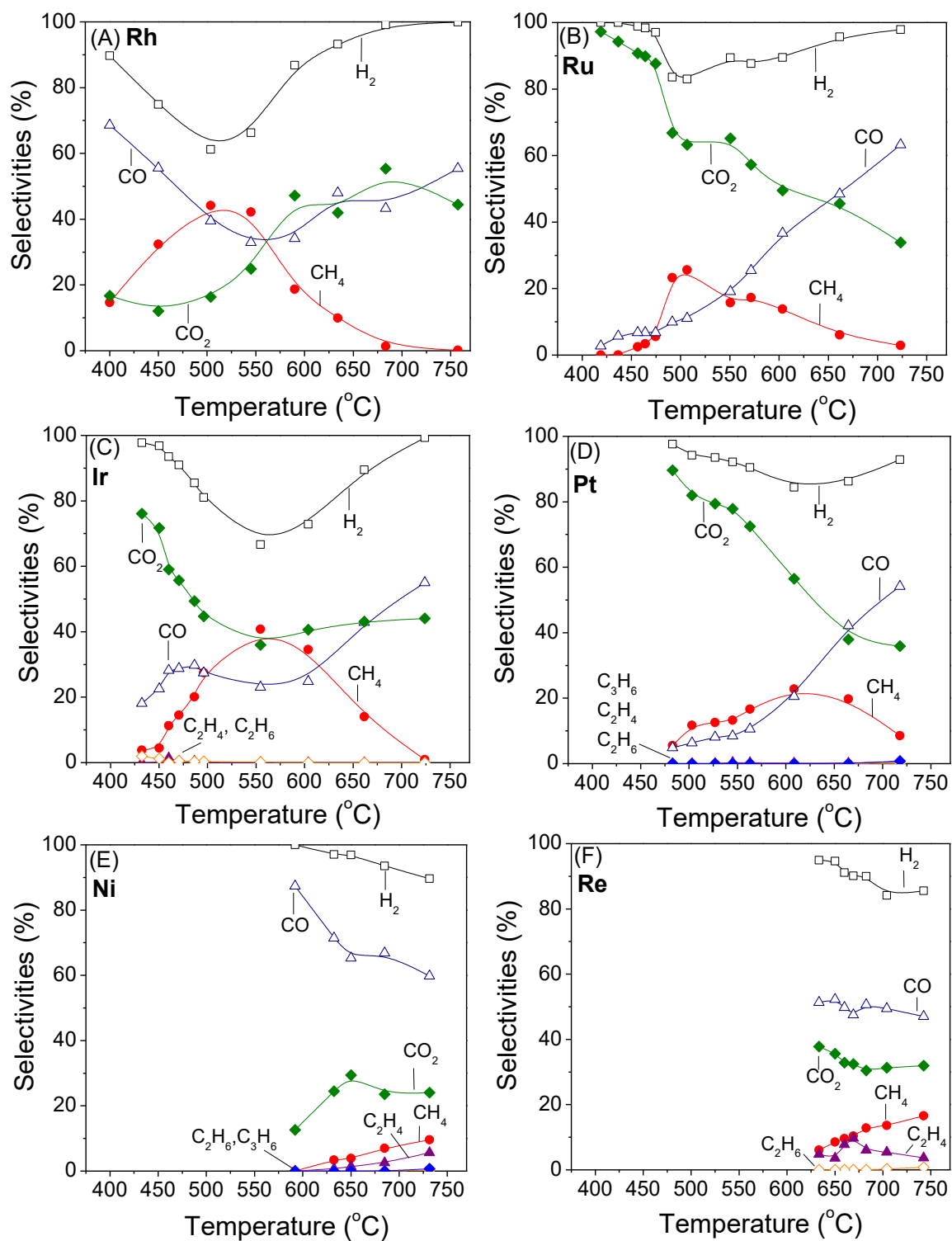
Ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης μετρήθηκε σε ξεχωριστά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο διάγραμμα τύπου Arrhenius του Σχήματος 4.2Β. Ας σημειωθεί ότι η διασπορά του καταλύτη Ni ήταν πολύ χαμηλή ($< 1\%$) και δεν ήταν εφικτός ο ακριβής υπολογισμός της. Για τον λόγο αυτό η συχνότητα αναστροφής δεν παρουσιάζεται για αυτόν τον καταλύτη. Τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.2Β φανερώνουν ότι η συχνότητα αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου εξαρτάται σημαντικά από τη φύση της διεσπαρμένης μεταλλικής φάσης και αυξάνεται περισσότερο από μία τάξη μεγέθους ακολουθώντας τη σειρά $Re < Pt < Ru < Ir < Rh$. Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με αυτά που έχουν αναφερθεί από τους Kolb et al. [2], οι οποίοι βρήκαν ότι ο καταλύτης Rh είναι πιο ενεργός και εκλεκτικός σε σχέση με τους καταλύτες Pt και Ni για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Η ενεργότητα διαφόρων μετάλλων για την εν λόγω αντίδραση μελετήθηκε επίσης από τους Gandhi et al. [3] χρησιμοποιώντας χαμηλή συγκέντρωση προπανίου (1500 ppm) στην τροφοδοσία.



Σχήμα 4.2: (A) Μετατροπή προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης και (B) Διάγραμμα τύπου Arrhenius των συχνοτήτων αναστροφής (TOFs) της μετατροπής του προπανίου για τους καταλύτες 1%M/Al₂O₃. Πειραματικές συνθήκες: Μάζα καταλύτη: 150 mg; Διάμετρος σωματιδίων: 0.15 < d_p < 0.25 mm; Σύσταση τροφοδοσίας: 4.5% C₃H₈, 0.15% Ar, 44% H₂O (σε He); Συνολική παροχή: 250 cm³ min⁻¹.

Η ενεργότητα βρέθηκε ότι ακολουθεί τη σειρά Ni ~ Re < Ru < Pt < Ir ~ Rh, η οποία, με εξαίρεση τον καταλύτη Ru, συμφωνεί με τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.2B. Διαφορετικά αποτελέσματα δημοσιεύθηκαν από τους Engler et al. [4] και Barbier et. al. [5], οι οποίοι έδειξαν ότι όταν ο Pt διασπείρεται στους φορείς Al₂O₃ ή CeO₂ παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με το καταλύτη Rh. Οι παραπάνω διαφορές σε σχέση με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης πιθανόν να οφείλονται στη διαφορετική φύση του φορέα ή/και τη διαφορετική αναλογία προπανίου/ατμού στο ρεύμα τροφοδοσίας.

Στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζεται η κατανομή των προϊόντων συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για τους καταλύτες 1%M/Al₂O₃. Τα κύρια προϊόντα που ανιχνεύτηκαν για όλους τους καταλύτες ήταν H₂, CO, CO₂ και CH₄.



Σχήμα 4.3: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες (1 wt.%) (A) Rh, (B) Ru, (C) Ir, (D) Pt, (E) Ni και (F) Re υποστηριγμένων σε Al₂O₃. Πειραματικές συνθήκες: ίδιες με το Σχ. 4.2.

Για τον καταλύτη 1%Rh/Al₂O₃ (Σχ. 4.3A) παρατηρείται ότι αύξηση της θερμοκρασίας από 400 σε 500 °C οδηγεί σε μείωση της εκλεκτικότητας ως προς H₂ (S_{H_2}) από 90% σε 60%, αντίστοιχα. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την προοδευτική αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς H₂, η οποία γίνεται ίση με 100% πάνω από τους 700

°C. Η μείωση της S_{H_2} σε χαμηλές θερμοκρασίες συνοδεύεται από μείωση της εκλεκτικότητας ως προς CO ακολουθούμενη από παραγωγή CH_4 , φανερώνοντας ότι μεταξύ των 400 και 500 °C λαμβάνει χώρα η αντίδραση μεθανοποίησης του CO. Αν και η συγκέντρωση του CO_2 είναι γενικά χαμηλή κάτω από τους 500 °C, είναι πιθανό η αντίδραση της μεθανοποίησης του CO_2 να συμβάλλει εν μέρει στην παραγωγή CH_4 . Οι αντιδράσεις μεθανοποίησης καταστέλλονται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 500 °C όπως αποδεικνύεται από τη μείωση της εκλεκτικότητας του CH_4 . Η μείωση αυτή πιθανόν να σχετίζεται με την πραγματοποίηση της αντίδρασης αναμόρφωσης του CH_4 με ατμό, η οποία ευνοείται θερμοδυναμικά σε υψηλές θερμοκρασίες [6]. Η εκλεκτικότητα ως προς CO_2 αυξάνεται προοδευτικά από 15 σε 60% αυξάνοντας τη θερμοκρασία από 400 έως 750 °C, αντίστοιχα. Στη θερμοκρασιακή περιοχή 550-750 °C, οι S_{CO} και S_{CO_2} λαμβάνουν παρόμοιες τιμές που κυμαίνονται στο εύρος 35-58%. Αυτό πιθανό να οφείλεται στο γεγονός ότι λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα η RWGS (το CO_2 και το H_2 καταναλώνονται παράγοντας CO) και η αναμόρφωση του προπανίου με ατμό (το CO_2 και το H_2 παράγονται από τη μετατροπή του προπανίου), στις οποίες το CO και το CO_2 συμμετέχουν τόσο ως αντιδρώντα όσο και ως προϊόντα.

Παρόμοια προϊόντα ανιχνεύθηκαν και στην περίπτωση του καταλύτη Ru/ Al_2O_3 (Σχ. 4.3B). Ωστόσο, η μεταβολή των εκλεκτικοτήτων των προϊόντων με τη θερμοκρασία παρουσιάζει τις ακόλουθες διαφορές: (α) η εκλεκτικότητα ως προς H_2 σε δεδομένη θερμοκρασία είναι γενικά υψηλότερη, ενώ η μείωσή της σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι μικρότερη (από 100 έως 88%) σε σύγκριση με αυτή που παρατηρήθηκε για τον καταλύτη Rh, συνοδευόμενη από χαμηλότερη εκλεκτικότητα ως προς CH_4 . Αυτό φανερώνει ότι οι αντιδράσεις μεθανοποίησης λαμβάνουν χώρα σε μικρότερο βαθμό υπό την παρουσία του καταλύτη Ru/ Al_2O_3 ; (β) η εκλεκτικότητα ως προς CO_2 είναι σημαντικά υψηλότερη σε χαμηλές θερμοκρασίες και μειώνεται προοδευτικά από 97 σε 33% με αύξηση της θερμοκρασίας από 420 σε 725 °C; (γ) το αντίθετο παρατηρείται για την εκλεκτικότητα ως προς CO, η οποία αυξάνεται από 3 σε 63% στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος. Αυτό φανερώνει ότι λαμβάνει χώρα παραγωγή CO με κατανάλωση CO_2 μέσω της αντίδρασης RWGS, η οποία φαίνεται να ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες στη περίπτωση του καταλύτη Ru. Χαμηλότερες θερμοκρασίες πιθανόν να ενισχύουν τη θερμοδυναμικά ευνοούμενη αντίδραση WGS, όπως φαίνεται και από τη σημαντικά υψηλότερη παραγωγή CO_2 κάτω από 450 °C σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες [6].

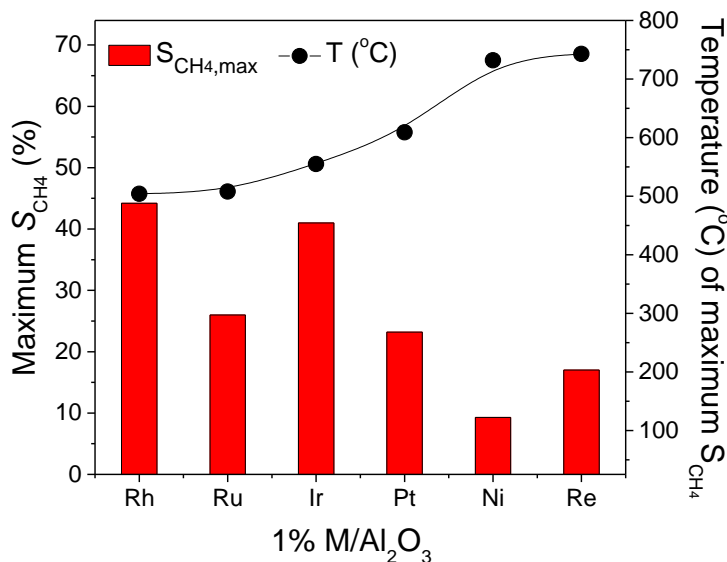
Ποιοτικά όμοια αποτελέσματα ελήφθησαν για τους καταλύτες Ir (Σχ. 4.3C) και Pt (Σχ. 4.3D), οι οποίοι παρουσίασαν ενδιάμεση καταλυτική συμπεριφορά (Σχ. 4.1A). Η παραγωγή CH_4 ευνοείται για τον καταλύτη Ir, ο οποίος παρουσιάζει παρόμοιες εκλεκτικότητες με αυτές που συζητήθηκαν παραπάνω για τον καταλύτη Rh. Ίχνη C_2H_4 και C_2H_6 ανιχνεύθηκαν σε χαμηλές θερμοκρασίες και για τους δύο καταλύτες, Ir και Pt, λόγω διάσπασης του προπανίου (Εξ. 4.3) και υδρογόνωσης του αιθυλενίου (Εξ. 4.6), αντίστοιχα. Για τον καταλύτη Pt παρατηρήθηκαν επίσης ίχνη προπυλενίου, τα οποία πιθανόν παράγονται μέσω της αντίδρασης αφυδρογόνωσης του προπανίου (Εξ. 4.7).

Οι λιγότερο ενεργοί καταλύτες Ni (Σχ. 4.3E) και Re (Σχ. 4.3F) παρουσιάζουν υψηλότερες εκλεκτικότητες CO σε σχέση με τις εκλεκτικότητες CO_2 σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε, υποδεικνύοντας, ότι ευνοούν την RWGS. Η παραγωγή μεθανίου είναι

γενικά χαμηλότερη σε σύγκριση με τους υπόλοιπους καταλύτες που εξετάστηκαν, με την S_{CH_4} να λαμβάνει τιμές μικρότερες από 16%. Και οι δύο καταλύτες ενισχύουν την αντίδραση διάσπασης του προπανίου (Εξ. 4.3), όπως αποδεικνύεται από τις υψηλότερες τιμές της $S_{C_2H_4}$, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 4 και 10% στο θερμοκρασιακό εύρος των 650-750 °C. Η υδρογόνωση του αιθυλενίου (Εξ. 4.6) πραγματοποιείται σε μικρότερο βαθμό τόσο για το Ni όσο και για το Re, με τον πρώτο καταλύτη να οδηγεί επίσης στην παραγωγή ιχνών C_3H_6 μέσω της αφυδρογόνωσης του προπανίου (Εξ. 4.7).

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα που συζητήθηκαν παραπάνω, μπορεί να προταθεί ότι οι βασικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αλληλεπίδραση του καταλύτη με το μείγμα C_3H_8/H_2O σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 500 °C είναι οι αντιδράσεις αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό, WGS και μεθανοποίησης των CO/CO_2 , ενώ οι υψηλότερες θερμοκρασίες ευνοούν την αντίδραση RWGS (λόγω θερμοδυναμικών περιορισμών) καθώς και τις αντιδράσεις αναμόρφωσης του μεθανίου και του προπανίου με ατμό. Σε ορισμένες περιπτώσεις, λαμβάνει χώρα σε μικρότερο βαθμό η αφυδρογόνωση του προπανίου προς παραγωγή προπυλενίου ή/και η διάσπαση του προπανίου προς μεθάνιο και αιθυλένιο, ακολουθούμενη από την υδρογόνωση του αιθυλενίου σε αιθάνιο.

Όσον αφορά την παραγωγή του μεθανίου, η εκλεκτικότητά του περνάει από μέγιστο το οποίο μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες ακολουθώντας την αντίστροφη σειρά της καταλυτικής ενεργότητας που συζητήθηκε στο Σχήμα 4.2B. Αυτό φαίνεται καθαρά στο Σχήμα 4.4 όπου παρουσιάζεται η μέγιστη τιμή της εκλεκτικότητας ως προς μεθάνιο (S_{CH_4}) και η θερμοκρασία της εμφάνισής της για όλους τους καταλύτες που μελετήθηκαν.



Σχήμα 4.4: Επίδραση της φύσης του μετάλλου στην μέγιστη τιμή της εκλεκτικότητας ως προς CH_4 και την θερμοκρασία εμφάνισής της για τους καταλύτες 1%M/Al₂O₃. Λήψη δεδομένων από το Σχήμα 4.3.

Η μέγιστη τιμή της εκλεκτικότητας μεθανίου ήταν υψηλότερη για τον καταλύτη Rh/Al₂O₃ (44%) και εμφανίζεται περίπου στους 500 °C, ενώ ο λιγότερο ενεργός Re/Al₂O₃ εμφανίζει τη μέγιστη τιμή της S_{CH_4} (17%) περίπου στους 750 °C. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν

δημοσιευθεί από τους Laosirirojana et al. [1], οι οποίοι έδειξαν ότι η εξάρτηση του CH_4 από τη θερμοκρασία της αντίδρασης δεν παρουσιάζει κάποια μονότονη τάση, με τη μέγιστη παραγωγή CH_4 να εμφανίζεται σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες με τρόπο που εξαρτάται από τη φύση του μετάλλου και του φορέα που χρησιμοποιείται. Τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.4 μπορούν να εξηγηθούν λαμβάνοντας υπόψη τη σειρά ενεργότητας των μεταλλικών καταλυτών, που έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία για την αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό, η οποία φαίνεται ότι λαμβάνει χώρα όταν η συγκέντρωση του μεθανίου αρχίζει να μειώνεται παράγοντας H_2 και CO . Πράγματι, προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι οι καταλύτες Rh και Ru είναι γενικά πιο ενεργοί για την αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό, οι καταλύτες Ir παρουσιάζουν ενδιάμεση συμπεριφορά ενώ οι καταλύτες Ni και Pt είναι λιγότερο δραστικοί σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.4 [7–10].

Τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.3 είναι, γενικά, σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες, στις οποίες έχει βρεθεί ότι οι καταλύτες Rh είναι κυρίως ενεργοί για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό παρουσιάζοντας υψηλότερους λόγους παραγόμενων CO/CO_2 σε σύγκριση με τους καταλύτες Pt και Ni [1,2]. Από την άλλη πλευρά, η υψηλότερη εκλεκτικότητα ως προς CO_2 σε σχέση με αυτή του CO η οποία παρατηρήθηκε σε χαμηλές θερμοκρασίες στους καταλύτες Ru, Ir και Pt μπορεί να αποδοθεί στην ενίσχυση της αντίδρασης WGS [2,11,12]. Η υψηλότερη εκλεκτικότητα του Pt ως προς την αντίδραση WGS σε σύγκριση με το Rh, καθώς και η τάση των καταλυτών Rh να παράγουν μεγάλες ποσότητες CO μέσω της αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό έχει επίσης αποδειχθεί από τους Barbier et al. [5,13].

Οι φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης (E_a) της αντίδρασης για τους εξεταζόμενους καταλύτες, υπολογίστηκαν από τις κλίσεις των προσαρμοσμένων ευθειών που φαίνονται στο Σχήμα 4.2B και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 4.1. Παρατηρείται ότι η E_a εξαρτάται σημαντικά από τη φύση της μεταλλικής φάσης, λαμβάνοντας τιμές μεταξύ 57 kJ/mol για το Ni και 203 kJ/mol για το Re, χωρίς ωστόσο να παρουσιάζει κάποια τάση όσον αφορά την καταλυτική ενεργότητα. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι υπό τις παρούσες συνθήκες λαμβάνουν χώρα παράλληλα αρκετές αντιδράσεις συμπεριλαμβανομένης της αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό, της WGS, της μεθανοποίησης των CO και CO_2 , της διάσπασης ή/και της αφυδρογόνωσης του προπανίου, καθεμία από τις οποίες εξαρτάται με διαφορετικό τρόπο από τη φύση της διεσπαρμένης μεταλλικής φάσης.

4.5 Επίδραση της φόρτισης και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του μετάλλου

Η επίδραση της φόρτισης του καταλύτη σε μέταλλο στην καταλυτική συμπεριφορά μελετήθηκε σε καταλύτες διαφορετικής περιεκτικότητας Ru ή Rh (0.1-5 wt.%) υποστηριγμένων σε φορείς Al_2O_3 ή TiO_2 . Στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζεται η μετατροπή του προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για τους καταλύτες x%Rh/ Al_2O_3 , x%Ru/ Al_2O_3 και x%Ru/ TiO_2 , όπου είναι εμφανές ότι για όλους τους συνδυασμούς μετάλλου-φορέα που εξετάστηκαν, η αύξηση της περιεκτικότητας του μετάλλου από 0.5 (στην περίπτωση των καταλυτών Ru/ TiO_2 από 0.1 wt.%) σε 5.0 wt.% οδηγεί σε

προοδευτική μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής του C_3H_8 προς σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η μετατόπιση αυτή είναι υψηλότερη (κατά ~ 260 °C) στην περίπτωση των καταλυτών Ru/Al_2O_3 και ακολουθείται από αυτή των καταλυτών Ru/TiO_2 (κατά ~ 198 °C) και Rh/Al_2O_3 (κατά ~ 185 °C). Ο καταλύτης 5 wt.% Rh/Al_2O_3 είναι ικανός να μετατρέψει πλήρως το προπάνιο ήδη στους 490 °C, ενώ υψηλότερες θερμοκρασίες απαιτούνται έτσι ώστε η μετατροπή του προπανίου να φτάσει στο 100% για τους καταλύτες 5 wt.% Ru/Al_2O_3 (~ 510 °C) και 5 wt.% Ru/TiO_2 (~ 560 °C).

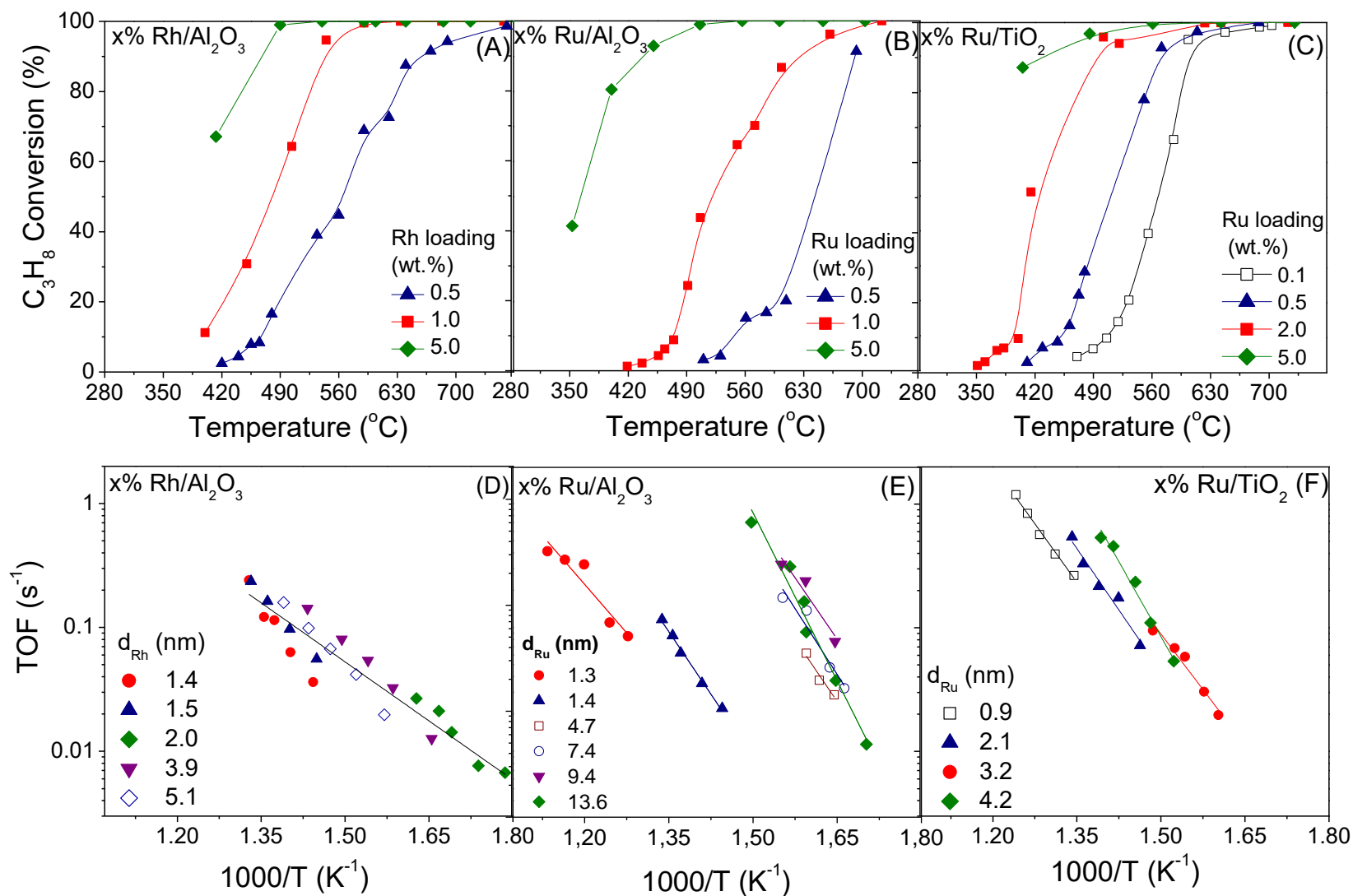
Τα αποτελέσματα από την κατανομή των προϊόντων (Σχήματα 4.6-4.8) έδειξαν ότι σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν, η εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή μεθανίου αυξάνεται προοδευτικά με αύξηση της περιεκτικότητας σε μέταλλο. Σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.3, η S_{CH_4} παρουσιάζει μία μέγιστη τιμή, η οποία μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες καθώς αυξάνεται η φόρτιση σε μέταλλο (δηλ. η καταλυτική ενεργότητα). Η παραγωγή CH_4 συνοδεύεται από την κατανάλωση H_2 και CO ή CO_2 μέχρι η S_{CH_4} να φτάσει τη μέγιστη τιμή της, λόγω των αντιδράσεων υδρογόνωσης των CO ή/και CO_2 . Αυτό οδηγεί σε μείωση των εκλεκτικοτήτων ως προς H_2 , CO ή/και CO_2 γεγονός που ενισχύεται με αύξηση της φόρτισης σε μέταλλο. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση των καταλυτών που περιέχουν 5 wt.% μέταλλο, οι αντιδράσεις υδρογόνωσης των CO/CO_2 ξεκινούν σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 400 °C όπως φανερώνεται από την σημαντικά χαμηλή S_{H_2} και υψηλή S_{CH_4} . Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 500-550 °C, όπου οι αντιδράσεις μεθανοποίησης καταστέλλονται, η S_{H_2} αρχίζει να αυξάνεται και πάλι φτάνοντας την τιμή 99-100%, υποδεικνύοντας ότι κυριαρχούν οι αντιδράσεις αναμόρφωσης των C_3H_8 και CH_4 με ατμό.

Τα αποτελέσματα των Σχημάτων 4.6-4.8 δείχνουν καθαρά ότι ο λόγος των εκλεκτικοτήτων CO/CO_2 μεταβάλλεται με τρόπο που εξαρτάται από τη φύση και τη περιεκτικότητα της διεσπαρμένης μεταλλικής φάσης. Αυτό πιθανόν συμβαίνει εξαιτίας της συμμετοχής του CO και του CO_2 σε αρκετές καταλυτικές αντιδράσεις, οι οποίες λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα και καθεμία από αυτές επηρεάζεται με διαφορετικό τρόπο από τη φύση και τη φόρτιση του μετάλλου. Για παράδειγμα, οι καταλύτες 0.5 και 1.0 wt.% Rh/Al_2O_3 παρουσιάζουν υψηλότερες εκλεκτικότητες ως προς CO σε σχέση με το CO_2 , ενώ το αντίθετο συμβαίνει με αύξηση της περιεκτικότητας του Rh σε 5.0 wt.% (Σχ. 4.6A-C). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αντίδραση μεθανοποίησης του CO η οποία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 400 °C και όπως συζητήθηκε παραπάνω ενοείται με αύξηση της περιεκτικότητας σε μέταλλο. Από την άλλη πλευρά, οι καταλύτες Ru/Al_2O_3 (Σχ. 4.7A-C) και Ru/TiO_2 (Σχ. 4.8A-D) παρουσιάζουν γενικά υψηλότερες εκλεκτικότητες CO_2 από CO . Συγκεκριμένα, η ποσότητα του CO είναι αμελητέα σε χαμηλές θερμοκρασίες και αυξάνεται προοδευτικά με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης εις βάρος του CO_2 . Αυτό υποδεικνύει ότι το CO παράγεται μέσω της αντίδρασης RWGS και ότι, όπως θα συζητηθεί παρακάτω, ο σχηματισμός CH_4 οφείλεται κυρίως στην υδρογόνωση του CO_2 .

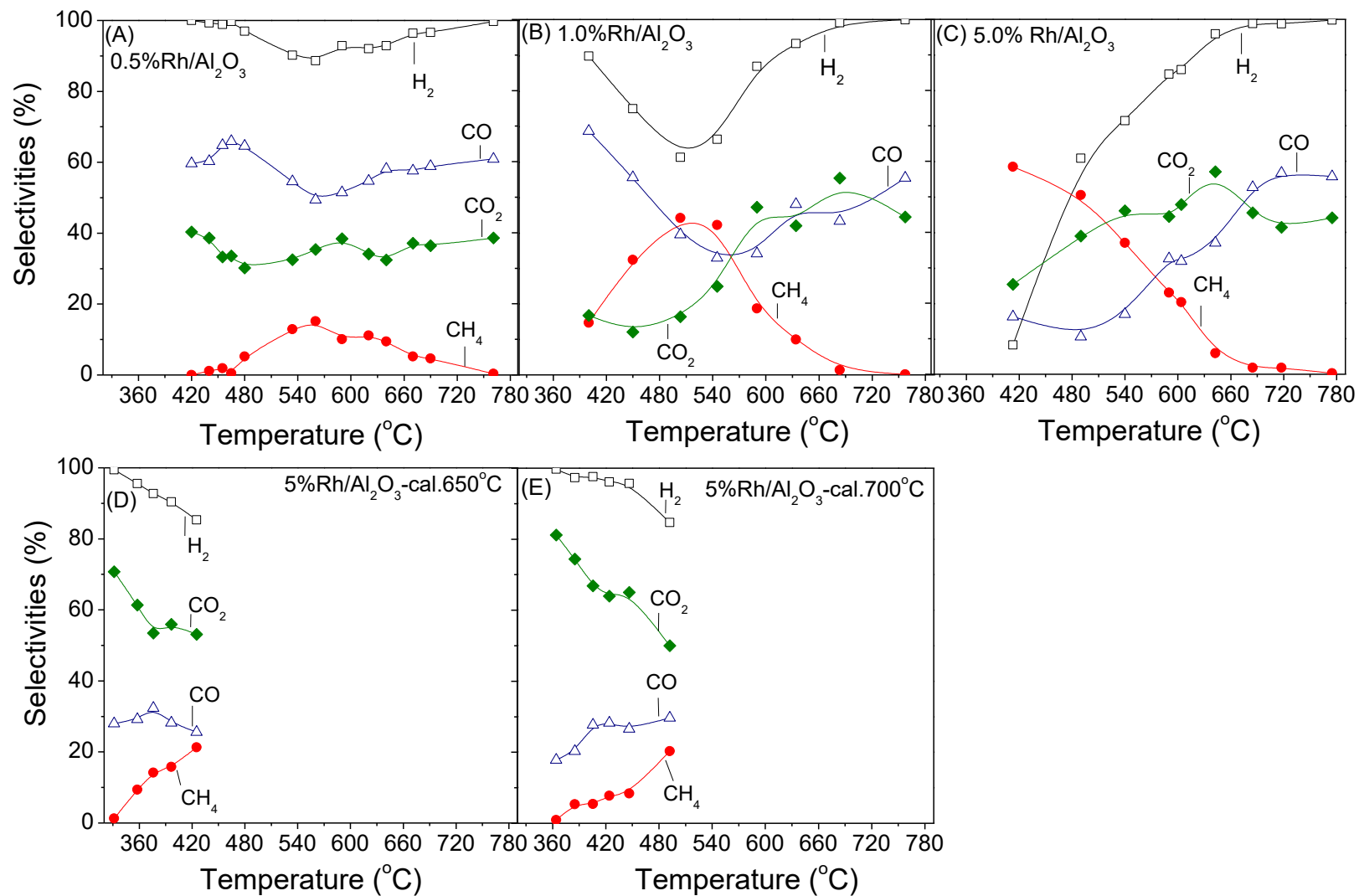
Με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων της εκλεκτικής χημειορόφησης με H_2 του Πίνακα 4.1, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου βρέθηκε να αυξάνεται προοδευτικά με αύξηση της μεταλλικής φόρτισης στο εύρος 0.9-4.2 nm, 1.3-4.7 nm και 1.4- 2.0 nm για τους καταλύτες Ru/TiO_2 , Ru/Al_2O_3 και Rh/Al_2O_3 , αντίστοιχα. Με σκοπό

την αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του μετάλλου, μέρος των καταλυτών 5 wt.% Rh/Al₂O₃ και 5 wt.% Ru/Al₂O₃ πυρώθηκε στους 600-700 °C για 2-4 h. Τα αποτελέσματα (Πίνακας 4.1) έδειξαν ότι επετεύχθηκε μια αύξηση των σωματιδίων του Ru και του Rh έως τα 13.6 και 5.1 nm αντίστοιχα.

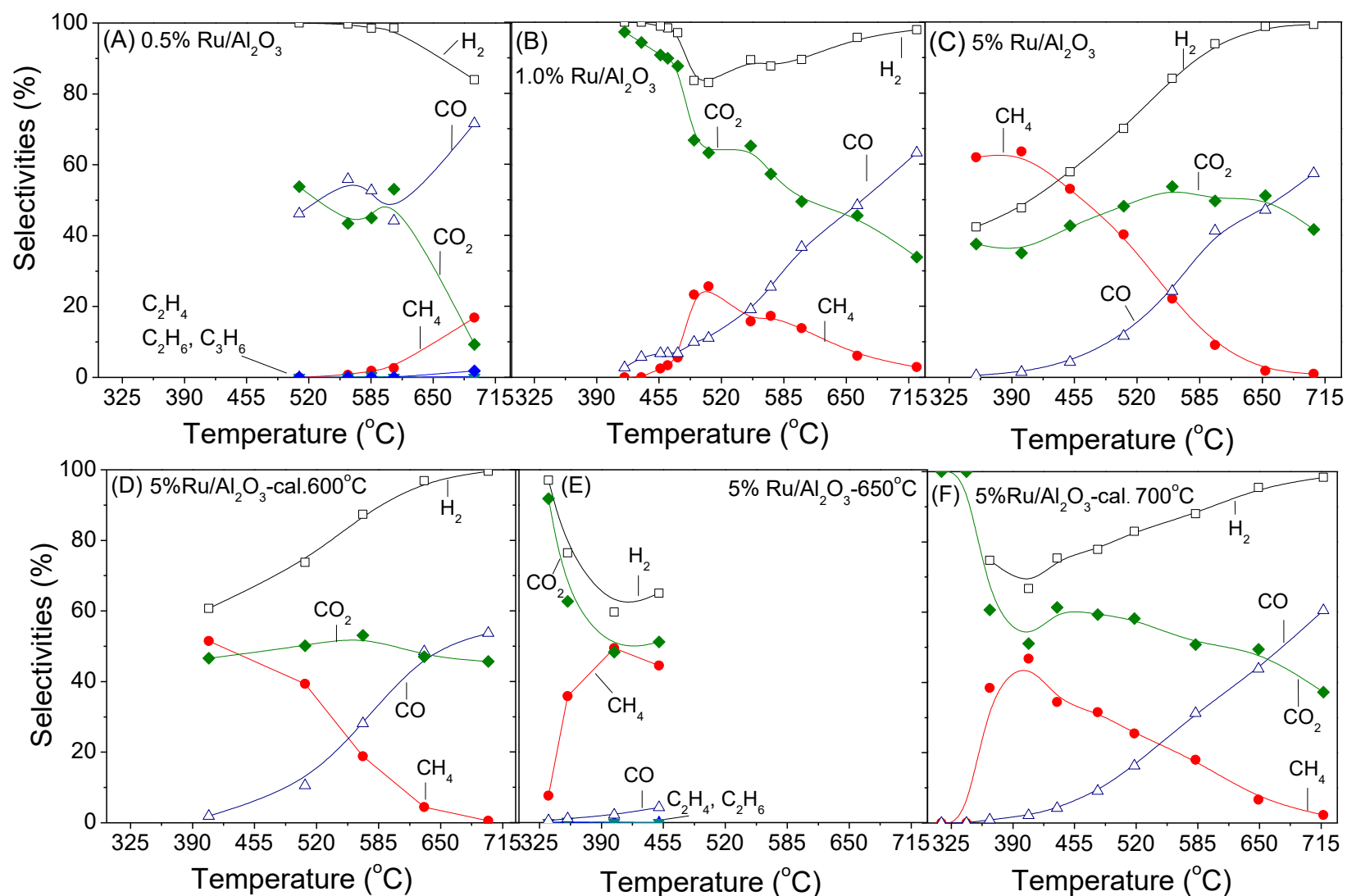
Η επίδραση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του μετάλλου στην καταλυτική ενεργότητα εξετάστηκε για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό και τα αποτελέσματα των κινητικών μετρήσεων παρουσιάζονται στα διαγράμματα τύπου Arrhenius των Σχημάτων 4.5D-F. Παρατηρείται ότι, στην περίπτωση καταλυτών Rh/Al₂O₃ (Σχ. 4.5D) η συχνότητα αναστροφής είναι, πρακτικά, ανεξάρτητη της φόρτισης του καταλύτη σε μέταλλο, και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών Rh (1.4-5.1 nm). Αντιθέτως, τα αποτελέσματα των Σχημάτων 4.5E και F δείχνουν ότι ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης για καταλύτες Ru υποστηριγμένους σε Al₂O₃ και TiO₂ βελτιώνεται σημαντικά με αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων του Ru από 1.3 σε 13.6 nm και από 0.9 σε 4.2 nm, αντίστοιχα. Η επίδραση είναι ισχυρότερη στην περίπτωση των καταλυτών Ru/Al₂O₃, με το TOF να αυξάνεται κατά τέσσερεις τάξεις μεγέθους.



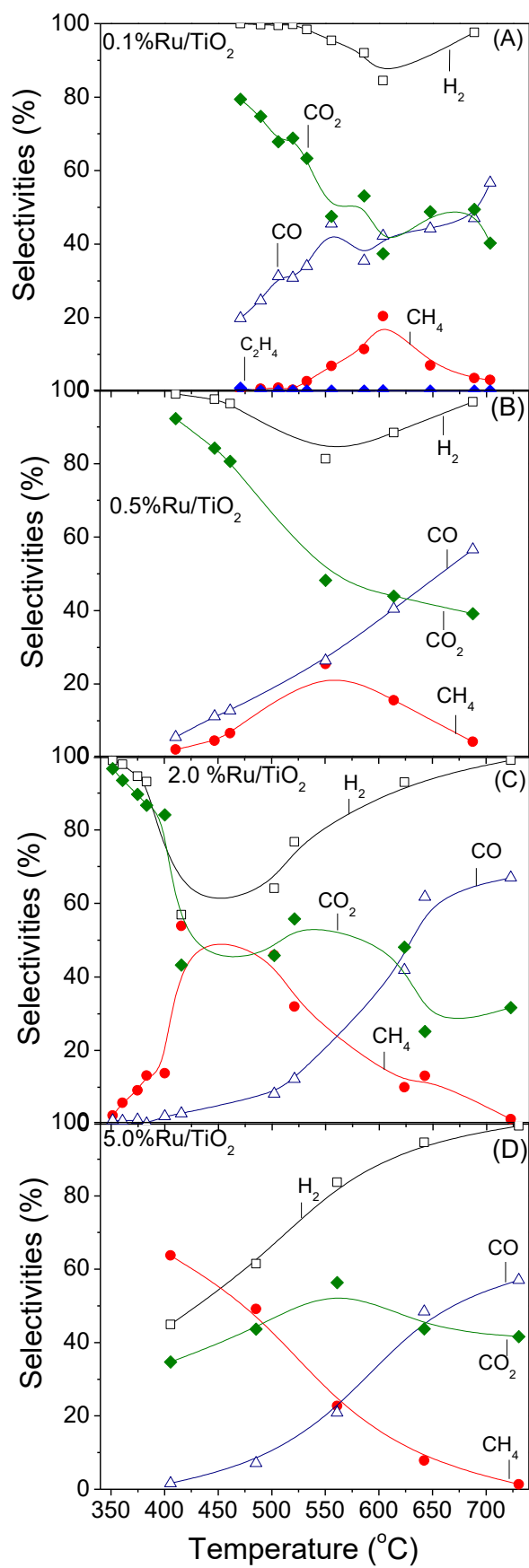
Σχήμα 4.5: Επίδραση της φόρτισης του μετάλλου στην καταλυτική συμπεριφορά για τους καταλύτες (A) Rh/Al_2O_3 , (B) Ru/Al_2O_3 και (C) Ru/TiO_2 , και Διαγράμματα τύπου Arrhenius της συχνότητας αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου για τους καταλύτες (D) Rh/Al_2O_3 , (E) Ru/Al_2O_3 και (F) Ru/TiO_2 διαφορετικής φόρτισης και μέσου μεγέθους κρυσταλλίων μετάλλου.



Σχήμα 4.6: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Rh/Al₂O₃ διαφορετικής φόρτισης και μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών Rh. Πειραματικές συνθήκες ίδιες με το Σχήμα 4.2.

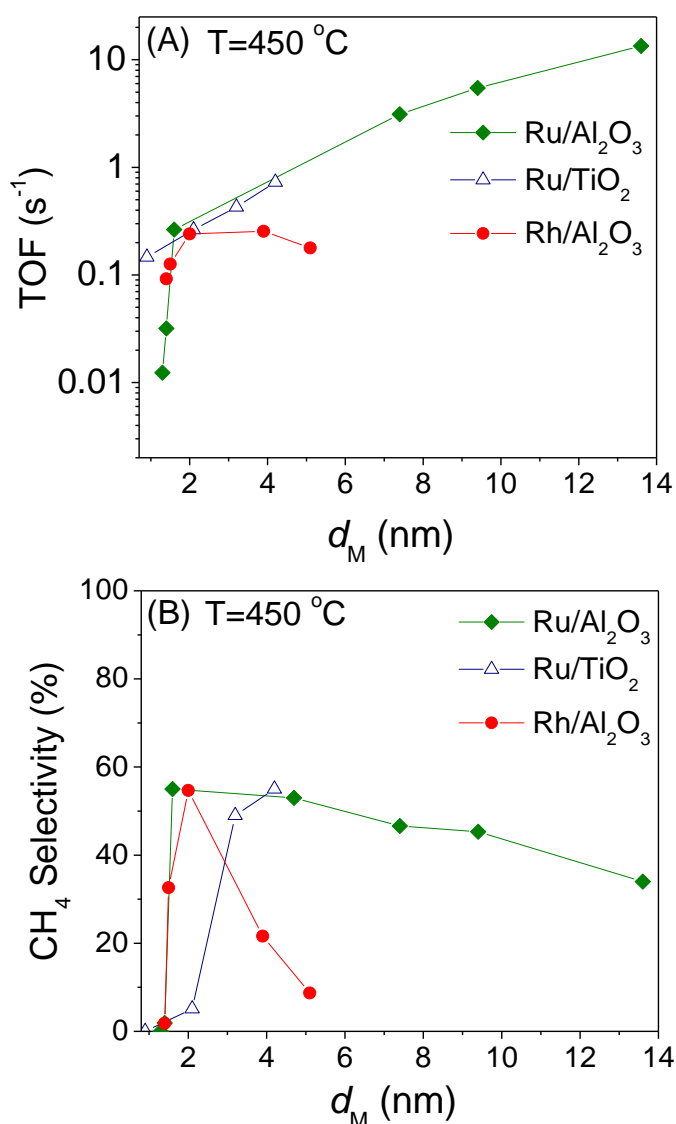


Σχήμα 4.7: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Ru/Al₂O₃ διαφορετικής φόρτισης και μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών Ru. Πειραματικές συνθήκες ίδιες με το Σχήμα 4.2.



Σχήμα 4.8: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Ru/TiO₂ διαφορετικής φόρτισης και μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών Ru. Πειραματικές συνθήκες ίδιες με το Σχήμα 4.2.

Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο μεγαλύτερο εύρος μεγέθους σωματιδίων Ru που μελετήθηκε και φαίνεται καθαρά στο Σχήμα 4.9Α, όπου ο ειδικός ρυθμός αντίδρασης στους 450 °C παρουσιάζεται σα συνάρτηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του μετάλλου (d_M) για τις τρεις σειρές καταλυτών που εξετάστηκαν. Φαίνεται καθαρά ότι το TOF ακολουθεί την ίδια τάση για τους καταλύτες Ru/ Al_2O_3 και Ru/ TiO_2 στο ίδιο εύρος μεγέθους σωματιδίων Ru (δηλαδή το TOF γίνεται τέσσερις φορές υψηλότερο αυξάνοντας το d_{Ru} από 1.6 σε 4.2 nm). Ας σημειωθεί ότι μια λιγότερο σημαντική μεταβολή του TOF παρατηρείται συναρτήσει του d_{Rh} στους 450 °C για τους καταλύτες Rh/ Al_2O_3 . Ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται κατά 2.5 φορές με αύξηση του d_{Rh} από 1.4 σε 2.0 nm και μειώνεται ελαφρώς (κατά έναν παράγοντα 1.3) με περαιτέρω αύξηση του d_{Rh} σε 5.1 nm.



Σχήμα 4.9: Επίδραση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του μετάλλου (d_M) καταλυτών Rh/ Al_2O_3 , Ru/ Al_2O_3 and Ru/ TiO_2 (A) στον ειδικό ρυθμό της αντίδρασης και (B) στην εκλεκτικότητα ως προς CH_4 στους 450°C.

Όπως συζητήθηκε παραπάνω, η βελτίωση της καταλυτικής ενεργότητας με αύξηση της φόρτισης σε μέταλλο συνοδεύεται από ενίσχυση των αντιδράσεων μεθανοποίησης των CO/CO₂ με αποτέλεσμα τις υψηλότερες εκλεκτικότητες ως προς CH₄. Αυτό φαίνεται και στο Σχήμα 4.9B, όπου παρουσιάζεται η εκλεκτικότητα S_{CH_4} στους 450 °C συναρτήσει του d_M για τους καταλύτες που μελετήθηκαν. Η εκλεκτικότητα ως προς CH₄ αυξάνεται προοδευτικά με αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων του Ru από 0.9 σε 4.0-5.0 nm για τους καταλύτες Ru/TiO₂ και Ru/Al₂O₃ σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες [14,15]. Ωστόσο, στην περίπτωση καταλυτών Rh/Al₂O₃, η τιμή της S_{CH_4} διέρχεται από ένα μέγιστο (S_{CH_4} ~53%) για d_{Rh} =2.0 nm και μειώνεται στο 9% για d_{Rh} =5.1 nm. Αυτό συμφωνεί με τα αποτελέσματα των Zapf et al. [16], οι οποίοι βρήκαν ότι αν και η καταλυτική ενεργότητα για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμού δεν μεταβάλλεται, η εκλεκτικότητα ως προς μεθάνιο μειώνεται με αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων του Rh από ~2 σε 15 nm.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως οι βασικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στις συνθήκες που πραγματοποιήθηκαν οι κινητικές μετρήσεις, είναι οι αντιδράσεις WGS και μεθανοποίησης των CO/CO₂. Συνεπώς, μπορεί να υποθεθεί ότι η παρατηρούμενη επίδραση του μέσου μεγέθους των σωματιδίων του μετάλλου σχετίζεται με αυτές τις αντιδράσεις. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα αποτελέσματα προηγούμενων μελετών των Panagiotopoulou et al. [11,17,18] έχουν δείξει ότι η αντίδραση WGS σε υποστηριγμένους καταλύτες ευγενών μετάλλων δεν είναι δομικά ευαίσθητη, δηλαδή δεν εξαρτάται από τη φόρτιση σε μέταλλο ή το μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου. Επομένως, η ευεργετική επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων του Ru που παρατηρείται στα Σχήματα 4.5E και F μπορεί να ερμηνευτεί υποθέτοντας ότι ο ρυθμός των αντιδράσεων υδρογόνωσης αυξάνεται δραστικά με αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων του Ru, ενώ ο ρυθμός της αντίδρασης WGS παραμένει πρακτικά ανεπηρέαστος από την μεταβολή αυτής της παραμέτρου. Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης είναι σε συμφωνία με προηγούμενες εργασίες των Panagiotopoulou et al. [14,15,18] για την ίδια σειρά καταλυτών, όπου βρέθηκε ότι και οι δύο αντιδράσεις υδρογόνωσης των CO και CO₂ είναι δομικά ευαίσθητες και ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης (TOF) αυξάνεται σημαντικά (κατά περισσότερο από μία τάξη μεγέθους) με την αύξηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του Ru. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί επίσης από πολλούς ερευνητές [19–21]. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι στην περίπτωση των καταλυτών Ru, η παραγωγή CO είναι αμελητέα στο θερμοκρασιακό εύρος όπου ανιχνεύεται CH₄ και αυξάνεται προοδευτικά με την θερμοκρασία, υποδεικνύοντας ότι η αντίδραση RWGS κυριαρχεί έναντι της υδρογόνωσης του CO. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι το μεγαλύτερο μέρος του CH₄ που παρατηρείται στα Σχήματα 4.7 και 4.8 οφείλεται στην αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ και όχι του CO.

Όσον αφορά την επίδραση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του Rh, τα αποτελέσματα που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα είναι συχνά αντικρουόμενα και φαίνεται να εξαρτώνται από τις πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιούνται (π.χ. θερμοκρασία και πίεση αντίδρασης, η συνύπαρξη ή μη των CO και CO₂ στο μείγμα της αντίδρασης, ο λόγος CO/CO₂ στη τροφοδοσία κ.λπ.) και τη φύση του φορέα που χρησιμοποιείται. Για παράδειγμα, σε προηγούμενη μελέτη των Panagiotopoulou et al. [18] βρέθηκε ότι, όταν

συνυπάρχουν στην τροφοδοσία CO και CO₂ ο ρυθμός και των δύο αντιδράσεων μεθανοποίησης μειώνεται ελαφρώς (κατά ένα παράγοντα 2-3) με αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων του Rh από 1.4 σε 5.1 nm, ενώ οι Karelavic et al. [22] δημοσίευσαν ότι η ενεργότητα των καταλυτών Rh/γ-Al₂O₃ για την υδρογόνωση του CO₂ σε μεθάνιο δεν εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων για ένα μεγάλο εύρος των 3.6-15.4 nm. Η ίδια ερευνητική ομάδα βρήκε ότι στην περίπτωση καταλυτών Rh/TiO₂ ο ρυθμός της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO₂ ανά επιφανειακό άτομο Rh αυξάνεται με αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων του Rh έως 7.0 nm, ενώ δεν μεταβάλλεται σημαντικά για μεγαλύτερα σωματίδια Rh [23]. Από την άλλη πλευρά, οι Ojeda et al. [24] έδειξαν ότι το TOF της υδρογόνωσης του CO σε καταλύτες Rh/Al₂O₃ αυξάνεται κατά τέσσερις φορές αυξάνοντας το μέγεθος των σωματιδίων του Rh από 5.0 σε 30.0 nm. Ωστόσο, αυτό είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή ανώτερων υδρογονανθράκων (C₂₊), εις βάρος του μεθανίου και των οξυγονούχων ενώσεων άνθρακα, ο σχηματισμός των οποίων είναι γνωστό ότι ευνοείται σε καλά διεσπαρμένους καταλύτες Rh λόγω ενίσχυσης των ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα. Το αντίθετο παρατηρήθηκε από τους Zhou et al. [25], οι οποίοι ανέφεραν ότι η υδρογόνωση του CO σε καταλύτες Rh/SiO₂ ελέγχεται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος των σωματιδίων του Rh, με την εκλεκτικότητα ως προς CH₄ να αυξάνεται με αύξηση των σωματιδίων του Rh από 2.7 και 5.0 nm. Ομοίως οι Arakawa et al. [26], βρήκαν ότι ο σχηματισμός CH₄ αυξάνεται μονότονα με μείωση της διασποράς του Rh στην επιφάνεια του SiO₂, σε συμφωνία με τους Hanaoka et al. [27], οι οποίοι δημοσίευσαν ότι η υδρογόνωση του CO ευνοείται σε μεγαλύτερα σωματίδια Rh (που μεταβάλλονται στην περιοχή των 1.4-5.5 nm) υποστηριγμένα σε SiO₂.

Τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.9B δείχνουν ότι η εκλεκτικότητα ως προς CH₄ αυξάνεται απότομα με αύξηση του d_{Rh} στο στενό εύρος των 1.4-2.0 nm, ενώ το αντίθετο συμβαίνει με περαιτέρω αύξηση του d_{Rh} μέχρι τα 5.1 nm. Επιπλέον, τα αποτελέσματα της κατανομής των προϊόντων έδειξαν ότι ο σχηματισμός του CO είναι μεγαλύτερος από αυτόν του CO₂ για τους καταλύτες με $d_{Rh} < 2$ nm, ενώ καταλύτες με μεγαλύτερα σωματίδια Rh οδηγούν στην παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων CO₂ από CO (Σχ. 4.6). Ωστόσο, τόσο το CO όσο και το CO₂ φαίνεται να καταναλώνονται στους καταλύτες Rh σε αντίθεση με τα αποτελέσματα που συζητήθηκαν παραπάνω για τους καταλύτες Ru, όπου η μεθανοποίηση του CO₂ φαίνεται να είναι η μόνη αντίδραση που οδηγεί στην παραγωγή CH₄. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι στους καταλύτες Rh/Al₂O₃ λαμβάνουν χώρα και οι δύο αντιδράσεις υδρογόνωσης. Λαμβάνοντας υπόψη τα αντιφατικά αποτελέσματα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία σχετικά με την επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων του Rh στην ενεργότητα για τις αντιδράσεις υδρογόνωσης των CO/CO₂, είναι πιθανό το μέγεθος των σωματιδίων του Rh να επιδρά διαφορετικά στην υδρογόνωση του CO σε σχέση με την υδρογόνωση του CO₂. Εφόσον η εκλεκτικότητα ως προς CH₄ αυξάνεται με αύξηση των σωματιδίων του Rh για καταλύτες με $d_{Rh} < 2$ nm όπου $S_{CO} > S_{CO_2}$, ενώ το αντίθετο παρατηρείται για καταλύτες με $d_{Rh} > 2$ nm όπου $S_{CO_2} > S_{CO}$, μπορεί να υποτεθεί ότι η μεθανοποίηση του CO ευνοείται και η μεθανοποίηση του CO₂ καταστέλλεται αυξάνοντας το μέγεθος των σωματιδίων του Rh. Αν πράγματι συμβαίνει αυτό, είναι πιθανό τα αποτελέσματα των Σχημάτων 4.5D και 4.9A να προκύπτουν από δύο αντίθετες τάσεις, οι οποίες έχουν τελικά σαν αποτέλεσμα η συχνότητα αναστροφής του προπανίου

να είναι σχεδόν ανεξάρτητη από το μέγεθος των σωματιδίων του Rh.

Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης προσδιορίστηκε από τις κλίσεις των ευθειών των Σχημάτων 4.5D-F και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 4.1. Παρατηρείται ότι η ενέργεια ενεργοποίησης μεταβάλλεται στο εύρος των 117- 203 kJ/mol για τους καταλύτες Ru/Al₂O₃, 115-154 kJ/mol για τους καταλύτες Ru/TiO₂ και 80-133 kJ/mol για τους καταλύτες Rh/Al₂O₃, χωρίς να παρουσιάζει κάποια τάση με το μέγεθος των μεταλλικών σωματιδίων.

4.6 Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της επίδρασης της φύσης, της φόρτισης και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του μετάλλου στην καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό είναι τα εξής:

- » Η καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση της διεσπαρμένης μεταλλικής φάσης.
- » Η συχνότητα αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου βρέθηκε να αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά Re < Pt < Ru < Ir < Rh, με τον καταλύτη Rh να είναι κατά μια τάξη μεγέθους πιο ενεργός από τον καταλύτη Re.
- » Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αλληλεπίδραση των καταλυτών με το μείγμα C₃H₈/H₂O σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 500 °C είναι οι αντιδράσεις αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό, WGS και μεθανοποίησης των CO/CO₂, ενώ οι υψηλότερες θερμοκρασίες ευνοούν την αντίδραση RWGS καθώς και τις αντιδράσεις αναμόρφωσης του μεθανίου και του προπανίου με ατμό.
- » Η καταλυτική συμπεριφορά βελτιώνεται σημαντικά με αύξηση της φόρτισης του καταλύτη σε μέταλλο για τους καταλύτες Rh/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃, και Ru/TiO₂, οδηγώντας σε σημαντική μετατόπιση των καμπυλών μετατροπής του προπανίου προς χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης.
- » Ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης για τους καταλύτες Rh/Al₂O₃, δεν εξαρτάται σημαντικά από το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του Rh, το οποίο κυμαίνεται στην περιοχή των 1.4 - 5.1 nm, παρουσιάζοντας μια μικρή αύξηση για ενδιάμεσα μεγέθη σωματιδίων (~2 nm). Αντίθετα, στην περίπτωση των καταλυτών Ru/Al₂O₃ και Ru/TiO₂, το TOF βρέθηκε να αυξάνεται αισθητά με αύξηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του Ru από 1.3 σε 13.6 nm και από 0.9 σε 4.2 nm, αντίστοιχα.

4.7 Βιβλιογραφία

- [1] N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, S. Charojrochkul, S. Assabumrungrat, Steam reforming of LPG over Ni and Rh supported on Gd-CeO₂ and Al₂O₃: Effect of support and feed

- composition, *Fuel*. 90 (2011) 136–141. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.053>.
- [2] G. Kolb, R. Zapf, V. Hessel, H. Löwe, Propane steam reforming in micro-channels-results from catalyst screening and optimisation, *Appl. Catal. A Gen.* 277 (2004) 155–166. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.007>.
 - [3] H.S. Gandhi, A.G. Piken, H.K. Stepien, M. Shelef, R.G. Delosh, M.E. Heyde, Evaluation of Three-Way Catalysts. Part II, SAE Tech. Pap. (1977). <https://doi.org/10.4271/770196>.
 - [4] B. Engler, E. Koberstein, D. Lindner, E. Lox, The Influence of Three-Way Catalyst Parameters on Secondary Emission, in: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1991: pp. 641–655. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63008-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63008-6).
 - [5] J. Barbier, D. Duprez, Reactivity of steam in exhaust gas catalysis I. Steam and oxygen/steam conversions of carbon monoxide and of propane over PtRh catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 3 (1993) 61–83. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(93\)80069-P](https://doi.org/10.1016/0926-3373(93)80069-P).
 - [6] T. Hou, B. Yu, S. Zhang, J. Zhang, D. Wang, T. Xu, L. Cui, W. Cai, Hydrogen production from propane steam reforming over Ir/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 168–169 (2015) 524–530. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.023>.
 - [7] G. Jones, J. Jakobsen, S. Shim, J. Kleis, M. Andersson, J. Rossmeisl, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, S. Helveg, B. Hinnemann, J.R. Rostrup-Nielsen, I. Chorkendorff, J. Sehested, J.K. Nørskov, First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts, *J. Catal.* 259 (2008) 147–160. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.08.003>.
 - [8] J.R. Rostrup-Nielsen, J.H.B. Hansen, CO₂-Reforming of Methane over Transition Metals, *J. Catal.* 144 (1993) 38–49. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1312>.
 - [9] E. Kikuchi, S. Tanaka, Y. Yamazaki, Y. Morita, Steam Reforming of Hydrocarbons on Noble Metal Catalysts (Part 1), *Bull. Japan Pet. Inst.* 16 (1974) 95–98. <https://doi.org/10.1627/jpi1959.16.95>.
 - [10] D. Qin, J. Lapszewicz, Study of mixed steam and CO₂ reforming of CH₄ to syngas on MgO-supported metals, *Catal. Today*. 21 (1994) 551–560. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)80179-7](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)80179-7).
 - [11] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, Effect of the nature of the support on the catalytic performance of noble metal catalysts for the water-gas shift reaction, *Catal. Today*. 112 (2006) 49–52. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.11.026>.
 - [12] W. Xu, R. Si, S.D. Senanayake, J. Llorca, H. Idriss, D. Stacchiola, J.C. Hanson, J.A. Rodriguez, In situ studies of CeO₂-supported Pt, Ru, and Pt-Ru alloy catalysts for the water-gas shift reaction: Active phases and reaction intermediates, *J. Catal.* 291 (2012) 117–126. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.04.013>.
 - [13] J. Barbier, D. Duprez, Steam effects in three-way catalysis, *Appl. Catal. B Environ.* 4 (1994) 105–140. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(94\)80046-4](https://doi.org/10.1016/0926-3373(94)80046-4).
 - [14] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Selective methanation of CO over supported Ru catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 88 (2009) 470–478. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.10.012>.
 - [15] P. Panagiotopoulou, Hydrogenation of CO₂ over supported noble metal catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 542 (2017) 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.05.026>.
 - [16] R. Zapf, R. Thiele, M. Wichert, M. O'Connell, A. Ziogas, G. Kolb, Application of rhodium nanoparticles for steam reforming of propane in microchannels, *Catal. Commun.* 41 (2013) 140–145. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.07.018>.
 - [17] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, Effect of morphological characteristics of TiO₂-supported noble metal catalysts on their activity for the water-gas shift reaction, *J. Catal.*

- 225 (2004) 327–336. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.04.030>.
- [18] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Chemical reaction engineering and catalysis issues in distributed power generation systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 523–530. <https://doi.org/10.1021/ie100132g>.
- [19] Z. Kowalczyk, K. Stołeczki, W. Raróg-Pilecka, E. Miśkiewicz, E. Wilczkowska, Z. Karpiński, Supported ruthenium catalysts for selective methanation of carbon oxides at very low CO_x/H₂ ratios, *Appl. Catal. A Gen.* 342 (2008) 35–39. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.12.040>.
- [20] X. Wang, Y. Hong, H. Shi, J. Szanyi, Kinetic modeling and transient DRIFTS–MS studies of CO₂ methanation over Ru/Al₂O₃ catalysts, *J. Catal.* 343 (2016) 185–195. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.02.001>.
- [21] J.H. Kwak, L. Kovarik, J. Szanyi, CO₂ reduction on supported Ru/Al₂O₃ catalysts: Cluster size dependence of product selectivity, *ACS Catal.* 3 (2013) 2449–2455. <https://doi.org/10.1021/cs400381f>.
- [22] A. Karelavic, P. Ruiz, CO₂ hydrogenation at low temperature over Rh/γ-Al₂O₃ catalysts: Effect of the metal particle size on catalytic performances and reaction mechanism, *Appl. Catal. B Environ.* 113–114 (2012) 237–249. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.11.043>.
- [23] A. Karelavic, P. Ruiz, Mechanistic study of low temperature CO₂ methanation over Rh/TiO₂ catalysts, *J. Catal.* 301 (2013) 141–153. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.02.009>.
- [24] M. Ojeda, S. Rojas, M. Boutonnet, F.J. Pérez-Alonso, F. Javier García-García, J.L.G. Fierro, Synthesis of Rh nano-particles by the microemulsion technology: particle size effect on the CO + H₂ reaction, *Appl. Catal. A Gen.* 274 (2004) 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.05.014>.
- [25] S. Zhou, H. Zhao, D. Ma, S. Miao, M. Cheng, X. Bao, The Effect of Rh Particle Size on the Catalytic Performance of Porous Silica supported Rhodium Catalysts for CO Hydrogenation, *Zeitschrift Für Phys. Chemie.* 219 (2005) 949–961. <https://doi.org/10.1524/zpch.219.7.949.67093>.
- [26] H. Arakawa, K. Takeuchi, T. Matsuzaki, Y. Sugi, Effect of metal dispersion on the activity and selectivity of Rh/SiO₂ catalyst for high pressure CO hydrogenation, *Chem. Lett.* 13 (1984) 1607–1610. <https://doi.org/10.1246/cl.1984.1607>.
- [27] T. Hanaoka, H. Arakawa, T. Matsuzaki, Y. Sugi, K. Kanno, Y. Abe, Ethylene hydroformylation and carbon monoxide hydrogenation over modified and unmodified silica supported rhodium catalysts, *Catal. Today.* 58 (2000) 271–280. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00261-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00261-3).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Επίδραση της φύσης του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά υποστηριγμένων καταλυτών Rh και Ni για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό

5.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο διερευνάται η επίδραση της φύσης του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά και τη σταθερότητα για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε καταλύτες Rh και Ni υποστηριγμένους σε εμπορικούς φορείς, όπως Al_2O_3 , TiO_2 , YSZ, ZrO_2 , SiO_2 και CeO_2 . Η φόρτιση σε μέταλλο για τους υποστηριγμένους καταλύτες Rh ήταν ίση με 0.5 wt.%, ενώ για τους καταλύτες Ni ήταν ίση με 5.0 wt.%. Η αλληλεπίδραση επιλεγμένων καταλυτών με το μείγμα της αντίδρασης διερευνήθηκε, επίσης, με την τεχνική της *in-situ* φασματοσκοπίας FTIR με σκοπό να προσδιοριστούν τα ενδιάμεσα παραγόμενα είδη και ο μηχανισμός της αντίδρασης.

5.2 Επίδραση της φύσης του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά υποστηριγμένων καταλυτών Rh

5.2.1 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός καταλυτών

Η ειδική επιφάνεια (SSA) των φορέων προσδιορίστηκε με τη μέθοδο BET και βρέθηκε να είναι ίση με $12 \text{ m}^2/\text{g}$ για το YSZ, $49 \text{ m}^2/\text{g}$ για το ZrO_2 , $144 \text{ m}^2/\text{g}$ για το SiO_2 , $43 \text{ m}^2/\text{g}$ για το TiO_2 , $75 \text{ m}^2/\text{g}$ για το Al_2O_3 και $3.3 \text{ m}^2/\text{g}$ για το CeO_2 . Παρόμοιες μετρήσεις διεξήχθησαν στους μεταλλικούς καταλύτες και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ειδική επιφάνεια των καταλυτών μειώνεται ελαφρώς μετά την προσθήκη του μετάλλου. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υποστηριγμένων μεταλλικών καταλυτών συνοψίζονται στον Πίνακα 5.1, όπου η διασπορά (D_{Rh}) και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών (d_{Rh}) του μετάλλου παρατίθενται για όλους τους καταλύτες που διερευνήθηκαν.

Πίνακας 5.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών 0.5%Rh/ M_xO_y και η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης τους για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό

Καταλύτης	Διασπορά μετάλλου D_{Rh} (%)	Μέγεθος κρυσταλλιτών μετάλλου d_{Rh} (nm)	Ενέργεια ενεργοποίησης (kJ/mol)
0.5%Rh/YSZ	99.0	1.0	72
0.5%Rh/ ZrO_2	99.0	1.0	103
0.5%Rh/ SiO_2	99.0	1.0	108
0.5%Rh/ TiO_2	92.1	1.2	69

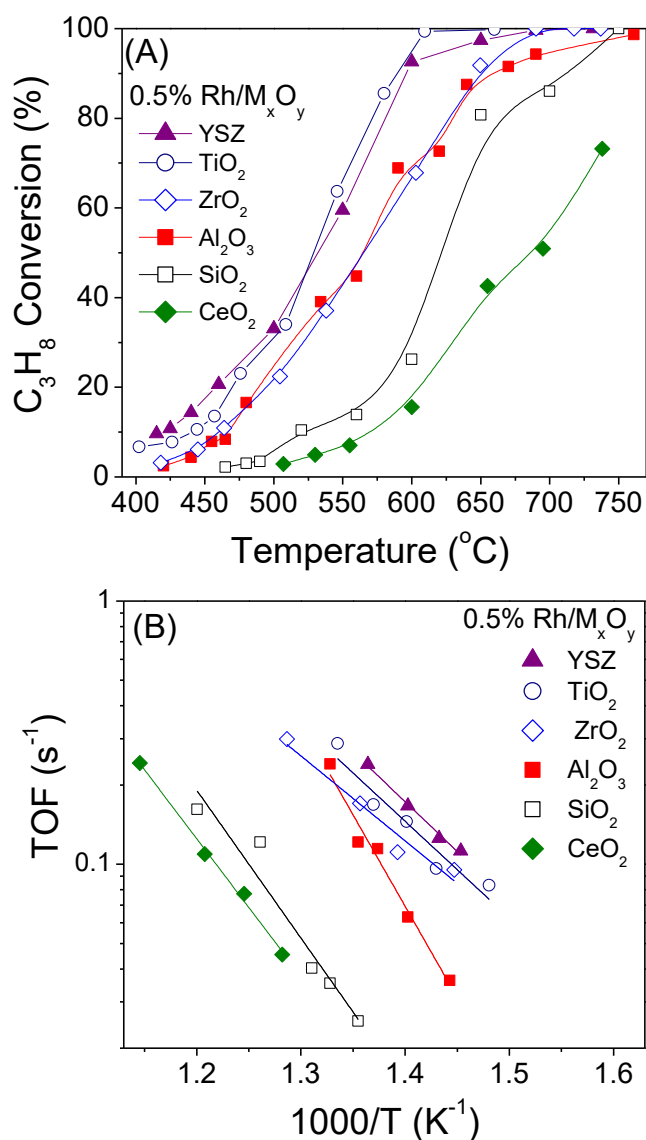
0.5%Rh/Al ₂ O ₃	79.3	1.4	133
0.5%Rh/CeO ₂	74.0	1.5	100

Παρατηρείται ότι η διασπορά του μετάλλου και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών ποικίλλουν σημαντικά από 74 έως 99% και από 1.0 έως 1.5 nm, αντίστοιχα, ανάλογα με τη φύση του εμπορικού οξειδίου που χρησιμοποιείται ως φορέας.

5.2.2 Αποτελέσματα πειραμάτων καταλυτικής συμπεριφοράς

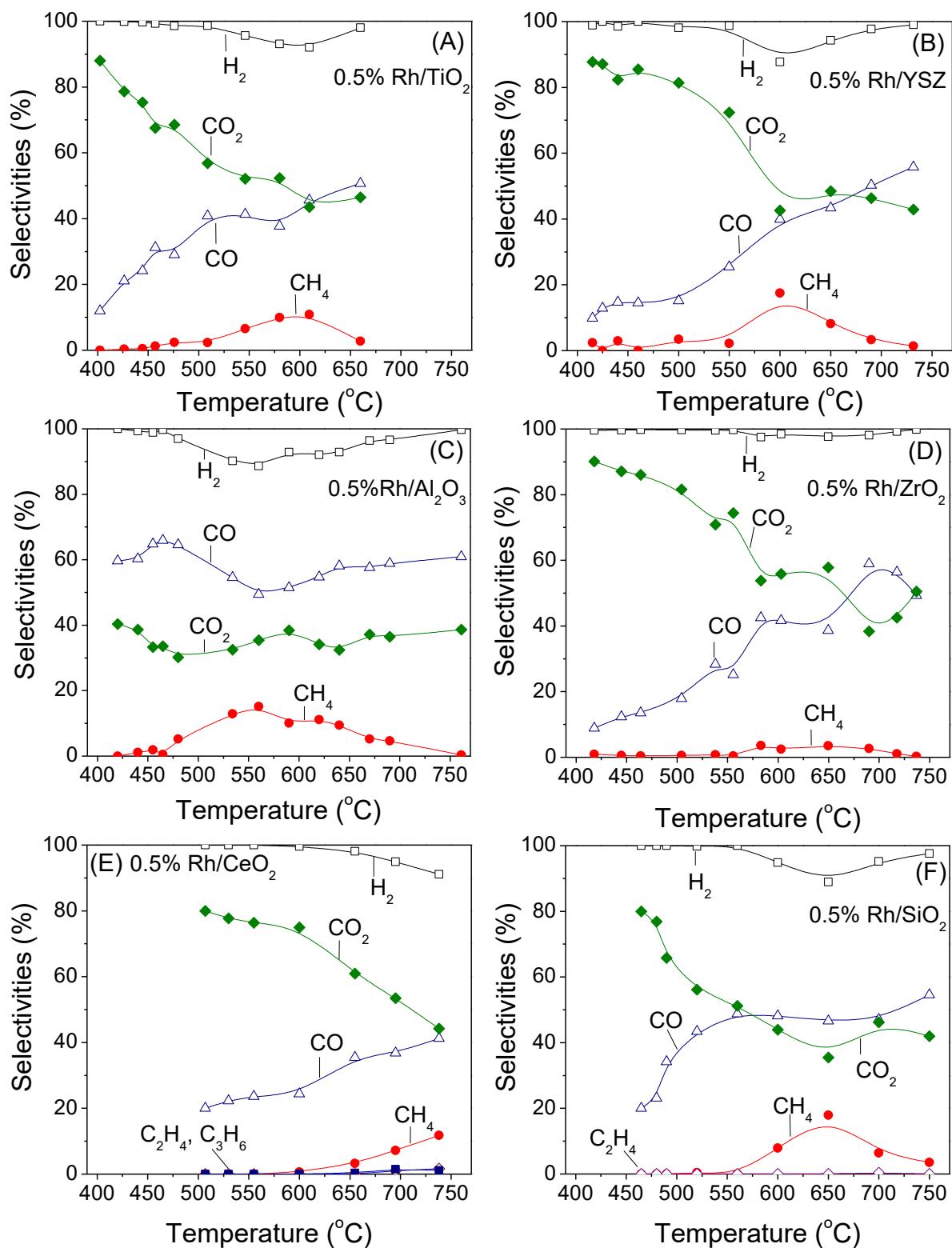
Η επίδραση της φύσης του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά διερευνήθηκε σε καταλύτες Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε εμπορικά οξείδια μετάλλων (Al₂O₃, CeO₂, TiO₂, SiO₂, YSZ, ZrO₂). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.1Α, όπου η μετατροπή του προπανίου απεικονίζεται σα συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης για κάθε καταλύτη που εξετάστηκε. Παρατηρείται ότι υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες οι καταλύτες Rh/TiO₂ και Rh/YSZ παρουσιάζουν τη βέλτιστη συμπεριφορά, εμφανίζοντας μετρήσιμες μετατροπές προπανίου σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 400 °C. Η μετατροπή του προπανίου αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και φτάνει στο 100% περίπου στους 610 °C για τον καταλύτη Rh/TiO₂ και στους 680 °C για τον Rh/YSZ. Οι καταλύτες Rh που είναι υποστηριγμένοι στους φορείς Al₂O₃ ή ZrO₂ ενεργοποιούνται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 430 °C και παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά κάτω από τους 650 °C. Ωστόσο, ο καταλύτης Rh/ZrO₂ είναι ικανός να μετατρέψει πλήρως το προπάνιο σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (~ 690 °C) σε σχέση με τον καταλύτη Rh/Al₂O₃ (~ 760 °C). Οι υποστηριγμένοι καταλύτες Rh σε CeO₂ και SiO₂ είναι λιγότερο ενεργοί με τις καμπύλες μετατροπής τους να είναι μετατοπισμένες προς σημαντικά υψηλότερες θερμοκρασίες.

Η εγγενής ενεργότητα των καταλυτών Rh/M_xO_y μετρήθηκε υπό διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.1Β. Ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την φύση του φορέα, με το Rh να είναι κατά μια τάξη μεγέθους πιο ενεργό στους 450 °C όταν υποστηρίζεται σε φορέα YSZ (0.2 s⁻¹) σε σχέση με το φορέα CeO₂ (0.015 s⁻¹). Η φύση του φορέα επηρεάζει επίσης σημαντικά την ενέργεια ενεργοποίησης (*E_a*) της αντίδρασης, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 69 kJ/mol για τον καταλύτη Rh/TiO₂ και 133 kJ/mol για τον καταλύτη Rh/Al₂O₃ (Πίνακας 5.1). Παρόμοια επίδραση του φορέα στην ενέργεια ενεργοποίησης έχει αναφερθεί από τους Alphonse et al. [1], οι οποίοι βρήκαν ότι η *E_a* για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό σε καταλύτες Rh υποστηριγμένους σε TiO₂, CeO₂-ZrO₂ και Al₂O₃ εξαρτάται από τη φύση του φορέα λαμβάνοντας τιμές ίσες με 63, 66 και 80 kJ/mol, αντίστοιχα.



Σχήμα 5.1: (A) Μετατροπή προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης και (B) Διάγραμμα Arrhenius των συχνοτήτων αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου για τους καταλύτες Rh (0.5wt.%) υποστηριγμένων σε εμπορικά οξείδια μετάλλων, M_xO_y. Πειραματικές συνθήκες: Μάζα καταλύτη: 150 mg; διάμετρος σωματιδίων: 0.15 < d_p < 0.25 mm; Σύσταση τροφοδοσίας: 4.5% C₃H₈, 0.15% Ar, 44% H₂O (σε He); Συνολική παροχή: 250 cm³ min⁻¹.

Στο Σχήμα 5.2A παρουσιάζεται η κατανομή των προϊόντων με τη θερμοκρασία για τον καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂. Τα κύρια προϊόντα που ανιχνεύτηκαν ήταν H₂, CO, CO₂ και CH₄. Αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης από τους 400 στους 580 °C έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της εκλεκτικότητας ως προς H₂ από 100 σε 93%, η οποία στη συνέχεια αυξάνεται ξανά σε 98% με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 660 °C. Η εκλεκτικότητα ως προς CO₂ στους 400 °C είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτήν του CO πιθανόν λόγω μετατροπής του παραγόμενου CO σε CO₂ μέσω της αντίδρασης WGS.



Σχήμα 5.2: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένων σε A) TiO₂, (B) YSZ, (C) Al₂O₃, (D) ZrO₂, (E) CeO₂ και (F) SiO₂. Πειραματικές συνθήκες: ίδιες με αυτές του Σχήματος 5.1.

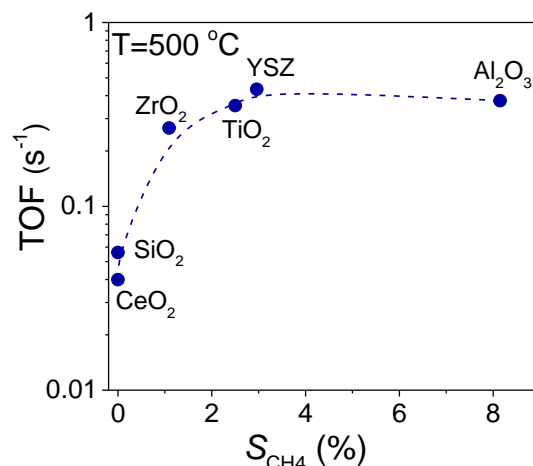
Ωστόσο, η εκλεκτικότητα ως προς CO₂ μειώνεται προοδευτικά από 88 σε 47% με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης από τους 400 στους 660 °C, ενώ το αντίθετο συμβαίνει για

την εκλεκτικότητα ως προς CO η οποία αυξάνεται από 12 σε 51%. Αυτό φανερώνει ότι λαμβάνει χώρα η αντίδραση RWGS, η οποία όπως συζητήθηκε στο Κεφάλαιο 4 ευνοείται θερμοδυναμικά πάνω από τους 400 °C. Η παραγωγή μεθανίου, μέσω των αντιδράσεων υδρογόνωσης του CO ή του CO₂, είναι χαμηλή σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε, παρουσιάζοντας μία μέγιστη τιμή ίση με 11% στους 610 °C. Όπως συζητήθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, η μείωση της εκλεκτικότητας ως προς CH₄ σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε συνδυασμό με την αντίστοιχη αύξηση των εκλεκτικότητων ως προς CO και H₂ οφείλεται στην αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό.

Ποιοτικά όμοια αποτελέσματα ελήφθησαν για όλους τους καταλύτες που εξετάστηκαν (Σχ. 5.2B-F), με εξαίρεση τον καταλύτη Rh/Al₂O₃ (Σχ. 5.2C), ο οποίος όπως συζητήθηκε και στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζει υψηλότερες εκλεκτικότητες ως προς CO σε σχέση με αυτές του CO₂ σε όλο το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος. Αυτό πιθανό να οφείλεται στη χαμηλή ενεργότητα αυτού του καταλύτη για την αντίδραση WGS σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [2,3]. Σύμφωνα με τους Panagiotopoulou et al. [4,5] η ενεργότητα για την αντίδραση WGS βελτιώνεται σημαντικά όταν καταλύτες ευγενών μετάλλων διασπείρονται σε «αναγωγίμα» σε σχέση με «μη αναγωγίμα» οξείδια μετάλλων. Αυτό συμφωνεί με τα αποτελέσματα του Σχήματος 5.2, όπου η παραγωγή CO₂ σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι υψηλότερη όταν το Rh διασπείρεται στους φορείς TiO₂, YSZ, ZrO₂ ή CeO₂ σε σχέση με τους φορείς Al₂O₃ ή SiO₂.

Όσον αφορά την επίδραση της φύσης του φορέα στην παραγωγή H₂, όλοι οι καταλύτες φαίνεται ότι είναι ικανοί να μετατρέπουν εκλεκτικά το C₃H₈ σε H₂, με την εκλεκτικότητά του να είναι πάντα μεγαλύτερη από 90%. Σε όλες τις περιπτώσεις, η παραγωγή μεθανίου είναι, γενικά, χαμηλή ($S_{CH_4} < 18\%$), περνώντας από μέγιστο για ενδιάμεσες θερμοκρασίες αντίδρασης (450-650 °C), ακολουθούμενη από την κατανάλωσή του μέσω της αναμόρφωσής του με ατμό. Η έναρξη της τελευταίας αντίδρασης φαίνεται να επηρεάζεται από τη φύση του φορέα που χρησιμοποιείται, λαμβάνοντας χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όταν το Rh διασπείρεται στο φορέα Al₂O₃. Η ευεργετική επίδραση του φορέα Al₂O₃ στην ενεργότητα καταλύτη Rh για την αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό έχει αναφερθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες [6–8]. Ας σημειωθεί ότι στην περίπτωση των λιγότερο ενεργών καταλυτών Rh/SiO₂ και Rh/CeO₂, ανιχνεύθηκαν ίχνη αιθυλενίου σαν αποτέλεσμα της αντίδρασης διάσπασης του προπανίου. Η αλληλεπίδραση του τελευταίου καταλύτη με το μείγμα C₃H₈/H₂O οδηγεί, επίσης, στο σχηματισμό ιχνών προπυλενίου εξ αιτίας της αντίδρασης της αφυδρογόνωσης του προπανίου.

Αξίζει να σημειωθεί πως ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης βρέθηκε να σχετίζεται με την τιμή της εκλεκτικότητας του μεθανίου. Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζεται ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης συναρτήσει της εκλεκτικότητας ως προς μεθάνιο στους 500 °C. Παρατηρείται ότι η εκλεκτικότητα ως προς μεθάνιο αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά CeO₂ ~ SiO₂ < ZrO₂ < TiO₂ < YSZ < Al₂O₃. Η σειρά αυτή ακολουθεί κατά κύριο λόγο τη σειρά της καταλυτικής ενεργότητας υποδεικνύοντας ότι υπάρχει μια συσχέτιση μεταξύ της παραγωγής μεθανίου και της ενεργότητας των καταλυτών.



Σχήμα 5.3: Συχνότητα αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου συναρτήσει της εκλεκτικότητας ως προς μεθάνιο στους 500 °C για τους καταλύτες 0.5%Rh/ M_xO_y .

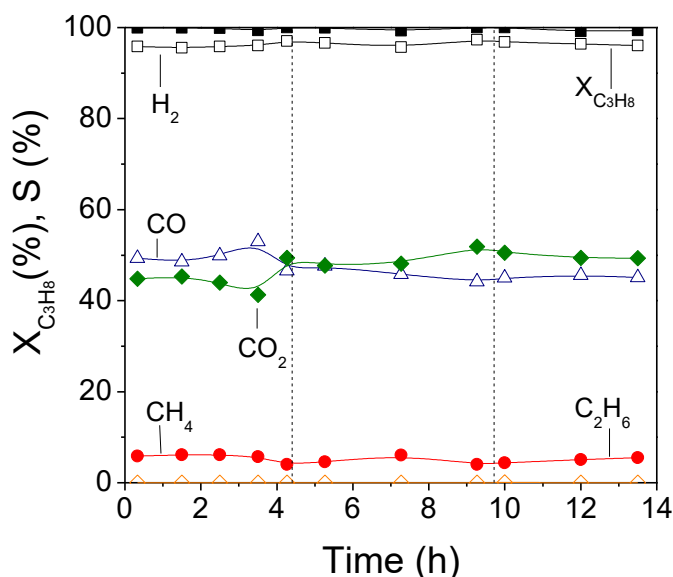
Τα αποτελέσματα των Σχημάτων 5.1 και 5.2 δείχνουν καθαρά ότι η καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό εξαρτώνται σημαντικά από τη φύση του φορέα, με τους καταλύτες Rh/YSZ και Rh/TiO₂ να παρουσιάζουν βέλτιστη συμπεριφορά. Αξίζει να σημειωθεί πως το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του Rh για αυτή τη σειρά καταλυτών κυμαίνεται σε πολύ μικρό εύρος της τάξης των 1.0-1.5 nm (Πίνακας 5.1) υποδεικνύοντας ότι οι παρατηρούμενες διαφορές στη καταλυτική ενεργότητα οφείλονται αποκλειστικά στην επίδραση της φύσης του φορέα. Επιπλέον, τα αποτελέσματα του προηγούμενου κεφαλαίου (Σχ. 4.5D) έδειξαν ότι ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης είναι πρακτικά ανεξάρτητος από το μέγεθος των σωματιδίων του Rh. Η ισχυρή επίδραση της φύσης του φορέα στην ενεργότητα για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό έχει αναφερθεί και από πλήθος ερευνητών. Για παράδειγμα, οι Alphonse et al. [1] βρήκαν ότι η μετατροπή του προπανίου ήταν τρεις φορές υψηλότερη όταν το Rh εναποτίθεται σε φορέα TiO₂ ή CeO₂-ZrO₂ σε σχέση με Al₂O₃. Αυτή η ισχυρή επίδραση αποδόθηκε στη μεγάλη ευκινησία του πλεγματού οξυγόνου που χαρακτηρίζει τους φορείς TiO₂ και CeO₂-ZrO₂, το οποίο είναι ικανό να οξειδώσει τα ενδιάμεσα είδη ανθρακικών ενώσεων. Από την άλλη πλευρά, το Al₂O₃ παρουσιάζει υψηλή οξύτητα και χαρακτηρίζεται από χαμηλή ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου (Oxygen Storage Capacity), γεγονός που δυσχεραίνει τη μεταφορά οξυγόνου από το φορέα οδηγώντας σε διαφορετικό αριθμό και τύπο επιφανειακών ειδών άνθρακα και κατά συνέπεια σε χαμηλότερη καταλυτική ενεργότητα. Σύμφωνα με τους ερευνητές, αυτό επιβεβαιώνεται και από το σημαντικά υψηλότερο λόγο CO/CO₂ που παρατηρήθηκε για τον υποστηριγμένο σε Al₂O₃ καταλύτη σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης (Σχ. 5.2). Οι Li et al. [9] ανέφεραν ότι η μετατροπή του προπανίου στους 500 °C αυξάνεται από 56 σε 100% ανάλογα με τη φύση του φορέα που χρησιμοποιείται ακολουθώντας τη σειρά Rh/CeO₂ < Rh/Al₂O₃ < Rh/20%CeO₂-Al₂O₃. Η υψηλότερη ενεργότητα του καταλύτη Rh/20%CeO₂-Al₂O₃ αποδόθηκε στη δημιουργία μεγάλης διεπιφάνειας μεταξύ του CeO₂ και του Al₂O₃, η οποία οδήγησε σε υψηλή διασπορά των σωματιδίων του Rh. Επιπρόσθετα, οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του Rh και του φορέα ενισχύουν την αναγωγιμότητα τόσο του CeO₂ όσο και του RhO_x.

επιτυγχάνοντας υψηλότερη ενεργότητα. Ομοίως, οι Yu et al. [10] δημοσίευσαν ότι οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα είναι μεγαλύτερες για καταλύτη Rh/TiO₂, ο οποίος καταλύει πολύ πιο αποδοτικά την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό σε σχέση με τον συμβατικό καταλύτη Rh/Al₂O₃ σε συμφωνία με τα αποτελέσματα αυτού του κεφαλαίου. Επίσης, οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα υποστηριγμένων καταλυτών Ir και Rh έχει βρεθεί ότι προφυλάσσουν τον καταλύτη από τη σύντηξη των σωματιδίων του μετάλλου, βελτιώνοντας έτσι την καταλυτική ενεργότητα και την ανθεκτικότητα στην εναπόθεση άνθρακα [11,12].

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης φανερώνουν ότι η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό λαμβάνει χώρα μέσω ενός δι-λειτουργικού μηχανισμού, με τη συμμετοχή τόσο του μετάλλου όσο και του φορέα. Έχει προταθεί ότι το μέταλλο παρέχει τα ενεργά κέντρα για την ενεργοποίηση του προπανίου, ενώ ο φορέας παρέχει τις ενεργές θέσεις για την ενεργοποίηση του H₂O σε ομάδες υδροξυλίου [13]. Εναλλακτικά, «αναγωγίμοι» φορείς (π.χ. YSZ, ZrO₂, CeO₂, TiO₂) μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό ατελειών οξυγόνου (κατά τη διάρκεια της *in situ* αναγωγής του καταλύτη), οι οποίες πιθανόν να ενισχύουν την ενεργοποίηση του ατμού και εν συνεχεία τη παραγωγή H₂ καθώς και την αλληλεπίδραση του προπανίου με τα ενεργοποιημένα είδη οξυγόνου παράγοντας CO [14–16]. Επιπλέον, οι αναγωγίμοι φορείς ευνοούν την αντίδραση WGS με αποτέλεσμα τη μετατροπή του CO σε CO₂. Αυτό πιθανό να ευθύνεται για την υψηλή ενεργότητα που παρουσίασαν οι καταλύτες Rh υποστηριγμένοι σε YSZ, TiO₂ ή ZrO₂ σε σχέση με τους Al₂O₃ ή SiO₂ (Σχήμα 5.1B). Ωστόσο, η αναγωγιμότητα του φορέα φαίνεται να μην είναι ο μόνος παράγοντας που καθορίζει την καταλυτική ενεργότητα, μιας και ο καταλύτης Rh/CeO₂, που είναι γνωστός για την υψηλή αναγωγιμότητα του, παρουσίασε τη χαμηλότερη ενεργότητα. Περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με το ρόλο του μετάλλου και του φορέα στο μηχανιστικό μονοπάτι της αντίδρασης συζητείται παρακάτω.

5.2.3 Μελέτη της σταθερότητας του καταλύτη Rh/TiO₂

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 5.1 ο καταλύτης Rh που υποστηρίζεται σε φορέα TiO₂ είναι μεταξύ των καταλυτών που εμφανίζουν βέλτιστη απόδοση. Για τον λόγο αυτό, η σταθερότητα του εξετάστηκε στους 650 °C χρησιμοποιώντας ταχύτητα χώρου ίση με 55900 h⁻¹. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.4, όπου η μετατροπή του προπανίου και οι εκλεκτικότητες ως προς H₂, CO, CO₂, CH₄ και C₂H₆ απεικονίζονται συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στη διακοπή του πειράματος κατά τη διάρκεια της νύχτας όπου ο καταλύτης παραμένει σε θερμοκρασία δωματίου υπό ροή He. Παρατηρείται ότι ο καταλύτης 0.5%Rh/TiO₂ παρουσιάζει εξαιρετική σταθερότητα για 14 h λειτουργίας, με τη μετατροπή του προπανίου να είναι ίση με 99% και την εκλεκτικότητα ως προς H₂ να είναι περίπου ίση με 96-97%. Τα οξείδια του άνθρακα παρουσιάζουν παρόμοιες εκλεκτικότητες οι οποίες μεταβάλλονται μεταξύ 46 και 49%. Η εκλεκτικότητα ως προς CH₄ είναι χαμηλότερη λαμβάνοντας τιμές ίσες με 5-6%, ενώ ίχνη αιθανίου ανιχνεύτηκαν επίσης κατά τη διάρκεια του πειράματος με την C₂H₆ να είναι χαμηλότερη από 1%.



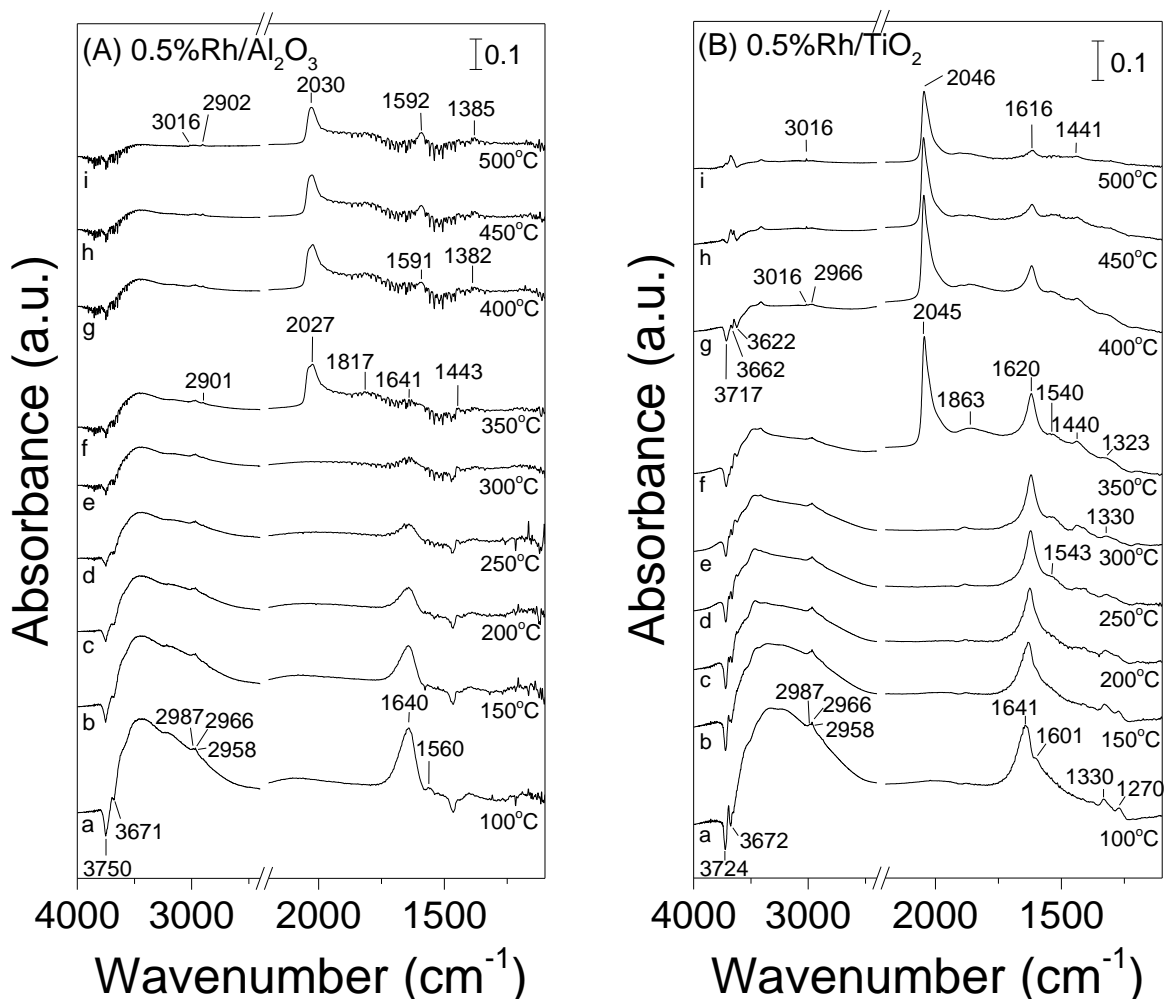
Σχήμα 5.4: Μετατροπή προπανίου και εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου στους 650 °C για τον καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂. Πειραματικές συνθήκες ίδιες με αυτές του Σχήματος 5.1. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν σε διακοπή του πειράματος κατά τη διάρκεια της νύχτας.

5.2.4 Αποτελέσματα πειραμάτων υπέρυθρης φασματοσκοπίας

Η αλληλεπίδραση επιλεγμένων καταλυτών με το μείγμα της αντίδρασης μελετήθηκε επίσης με *in-situ* πειράματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR). Τα πειράματα διεξήχθησαν στο θερμοκρασιακό εύρος 100-500 °C με σύσταση τροφοδοσίας αποτελούμενη από 0.5% C₃H₈ + 5% H₂O (σε He) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.5. Σύμφωνα με το Σχήμα 5.5A, το φάσμα στους 100 °C για τον προ-ανηγμένο καταλύτη Rh/Al₂O₃ χαρακτηρίζεται από δύο αρνητικές κορυφές στους 3750 και 3671 cm⁻¹, οι οποίες αποδίδονται σε δύο διαφορετικά είδη επιφανειακών ομάδων OH που υπάρχουν εξ αρχής στην επιφάνεια του Al₂O₃ ή/και δημιουργούνται μετά από την αλληλεπίδραση του ατμού με την επιφάνεια του καταλύτη [16,17]. Εκτός από τις κορυφές στην περιοχή ν(OH), ανιχνεύθηκαν και τρεις ασθενείς κορυφές στην περιοχή ν(C-H) οι οποίες μπορούν να αποδοθούν σε ασύμμετρες (2987 και 2966 cm⁻¹) και συμμετρικές (2958 cm⁻¹) δονήσεις του δεσμού C-H ομάδων μεθυλίου (CH_{3,ad}) [16–22]. Η κορυφή στα 2966 cm⁻¹ μπορεί επίσης να περιέχει συνεισφορά από το προπάνιο στην αέρια φάση [16,23]. Οι κορυφές αυτές είναι περισσότερο εμφανείς στο Σχήμα 5.6A (φάσμα a) όπου το φάσμα στους 100 °C παρουσιάζεται στην περιοχή των 3200-2700 cm⁻¹. Επιπλέον, στους 100 °C (Σχ. 5.5, φάσμα a) μπορούν επίσης να διακριθούν μια κορυφή στα 1640 cm⁻¹ και μία ασθενής κορυφή στα 1560 cm⁻¹, που οφείλονται σε ανθρακικά και καρβοξυλικά είδη, αντίστοιχα, ροφημένα στην επιφάνεια του Al₂O₃ [24,25]. Η κορυφή στα 1640 cm⁻¹ μπορεί, επίσης, να περιέχει συνεισφορά ροφημένου ατμού.

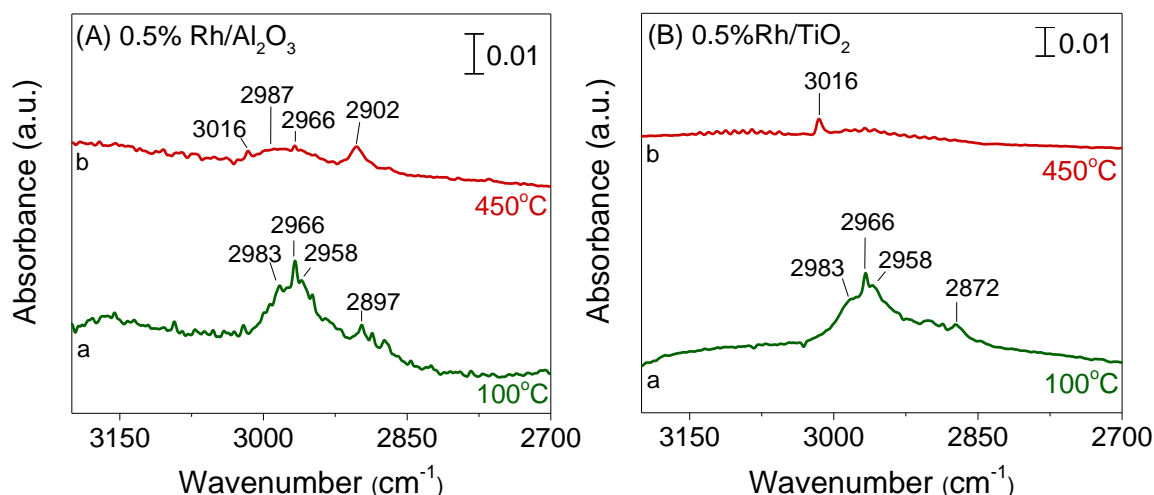
Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην προοδευτική μείωση της έντασης των τελευταίων κορυφών και τελικά στην εξαφάνισή τους πάνω από τους 350 °C (Σχ. 5.5A, φάσμα f). Η μείωση αυτή συνοδεύεται από την ανάπτυξη μιας αχνής κορυφής στα 2901 cm⁻¹, που οφείλεται σε φορμικά είδη που σχετίζονται με το φορέα Al₂O₃ [17,24–26], μια

κορυφή στα 1443 cm^{-1} που έχει προηγουμένως αποδοθεί σε ανθρακικά είδη [25,26], καθώς και σε δύο κορυφές στα 2027 και 1817 cm^{-1} , οι οποίες οφείλονται σε CO που ροφάται γραμμικά και γεφυρωτά σε ανηγμένες θέσεις Rh (Rh^0), αντίστοιχα [24,27,28].



Σχήμα 5.5: Φάσματα DRIFT που ελήφθησαν από καταλύτες Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε (A) Al_2O_3 και (B) TiO_2 μετά από την αλληλεπίδραση τους με $0.5\% \text{C}_3\text{H}_8 + 5\% \text{H}_2\text{O}$ (in He) στους 100°C για 15 min και επακόλουθη σταδιακή θέρμανση μέχρι τους 500°C .

Η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 400°C οδηγεί στην εμφάνιση δύο επιπλέον κορυφών στα 1591 και 1382 cm^{-1} , οι οποίες αποδίδονται σε φορμικά είδη που σχετίζονται με το φορέα Al_2O_3 [19–22,24–27,29,30]. Τέλος, η αύξηση της θερμοκρασίας στους 450°C έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας νέας κορυφής στα 3016 cm^{-1} που αποδίδεται σε CH_4 στην αέρια φάση [25,31]. Η ένταση των κορυφών που αποδίδεται σε είδη CH_x μειώνεται σταδιακά με αύξηση της θερμοκρασίας, ωστόσο, κάποιες από αυτές εξακολουθούν να υπάρχουν στα φάσματα που λαμβάνονται μέχρι τους 500°C (Σχήμα 5.6B, φάσμα b) υποδεικνύοντας ότι η πλήρης υδρογόνωση των ειδών CH_x σε CH_4 στην επιφάνεια του καταλύτη Rh/ Al_2O_3 απαιτεί θερμοκρασίες υψηλότερες από 500°C .



Σχήμα 5.6: Φάσματα DRIFT στην περιοχή $3200\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ για τους καταλύτες (A) $0.5\%\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ και (B) $0.5\%\text{Rh}/\text{TiO}_2$ μετά από την αλληλεπίδραση τους με $0.5\%\text{C}_3\text{H}_8 + 5\%\text{H}_2\text{O}$ (σε He) στους 100 και $450\text{ }^\circ\text{C}$ για 15 min .

Αντίστοιχο πείραμα πραγματοποιήθηκε, επίσης, για τον πιο ενεργό καταλύτη $0.5\%\text{Rh}/\text{TiO}_2$ και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.5B. Το φάσμα που ελήφθη στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ (φάσμα a) δείχνει ότι η αλληλεπίδραση του καταλύτη με το μείγμα της αντίδρασης οδηγεί στην εμφάνιση αρνητικών κορυφών σχετιζόμενες με την κατανάλωση των επιφανειακών ομάδων OH ($3724, 3672\text{ cm}^{-1}$) [32,33] καθώς και κορυφών οι οποίες αποδίδονται σε είδη CH_x ($2987, 2966, 2958$ και 2872 cm^{-1}) [16–22,34] και διττανθρακικά ($1641, 1601, 1270\text{ cm}^{-1}$) [35–37] και ανθρακικά (1330 cm^{-1}) [35,38] είδη σχετιζόμενα με το φορέα. Η αύξηση της θερμοκρασίας στους $250\text{ }^\circ\text{C}$ (φάσμα c) οδηγεί στην προοδευτική ανάπτυξη δύο κορυφών στα 1543 cm^{-1} λόγω ανθρακικών ειδών [33,38] και στα 1440 cm^{-1} λόγω διττανθρακικών ειδών [37,38] που σχετίζονται με το TiO_2 . Η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους $350\text{ }^\circ\text{C}$ (Σχ. 5.5B, φάσμα f) έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση δύο κορυφών στην περιοχή $\nu(\text{CO})$ εξαιτίας του γραμμικά (2045 cm^{-1}) και γεφυρωτά ροφημένου CO (1863 cm^{-1}) σε ανηγμένες θέσεις Rh [18,33]. Η ένταση των κορυφών που αποδίδονται σε (διτ-) ανθρακικά είδη μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους $350\text{ }^\circ\text{C}$. Στους $400\text{ }^\circ\text{C}$ εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή στα 3016 cm^{-1} που αποδίδεται σε μεθάνιο στην αέρια φάση [25,31]. Η αύξηση της σχετικής έντασης της κορυφής αυτής καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία πάνω από τους $400\text{ }^\circ\text{C}$ συνοδεύεται από την εξάλειψη των ειδών CH_x . Η παραγωγή του μεθανίου εις βάρος των ειδών CH_x φαίνεται καθαρά στο Σχήμα 5.6B όπου παρουσιάζονται τα φάσματα που ελήφθησαν στους 100 και $450\text{ }^\circ\text{C}$ στην περιοχή των κυματαριθμών $3200\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$.

Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες, η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό προχωρά μέσω διασπαστικής ρόφησης του C_3H_8 στην επιφάνεια του μετάλλου, οδηγώντας στο σχηματισμό ειδών C_3H_x , τα οποία στη συνέχεια υδρογονώνονται σε είδη CH_x και μετατρέπονται περαιτέρω σε H_2 , CO ή/και CO_2 μέσω της αλληλεπίδρασης τους με ομάδες υδροξυλίου ή το πλεγματικό οξυγόνο του φορέα [13,14,16,39]. Μέρος των ειδών CH_x μετατρέπεται σε CH_4 , το οποίο μπορεί επίσης να παραχθεί μέσω της υδρογόνωσης των ήδη σχηματιζόμενων CO ή CO_2 [13,40]. Ένα παρόμοιο μονοπάτι φαίνεται να

ακολουθείται και στην περίπτωση των καταλυτών Rh που υποστηρίζονται στα εμπορικά οξείδια Al_2O_3 και TiO_2 . Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό για τους καταλύτες που εξετάστηκαν φαίνεται να προχωρά μέσω της διασπαστικής ρόφησης του προπανίου στην επιφάνεια του Rh^0 οδηγώντας στο σχηματισμό ενδιάμεσων ειδών CH_x (2987 , 2966 και 2958 cm^{-1}) και πιθανόν σε οξείδια του άνθρακα λόγω της παρουσίας ροφημένου ατμού στην επιφάνεια του φορέα. Αυτό μπορεί να οδηγεί στον σχηματισμό (διττ-) ανθρακικών ειδών που ανιχνεύονται σε χαμηλές θερμοκρασίες στην επιφάνεια του φορέα. Μέρος των ειδών CH_x υδρογονώνονται πάνω από τους $400\text{ }^\circ\text{C}$ (στην περίπτωση του Rh/TiO_2) ή $450\text{ }^\circ\text{C}$ (στην περίπτωση του $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$) παράγοντας μεθάνιο στην αέρια φάση (3016 cm^{-1}) ενώ τα υπόλοιπα αντιδρούν με το ροφημένο H_2O παράγοντας φορμικά είδη τα οποία μετατρέπονται τελικά σε ροφημένα είδη CO στην επιφάνεια του Rh^0 . Τα φορμικά είδη μπορούν επίσης να αντιδράσουν με ομάδες υδροξυλίου παράγοντας H_2 και ανθρακικά είδη, τα οποία διασπώνται περαιτέρω σε CO_2 . Η απουσία φορμικών ειδών από τα φάσματα FTIR του καταλύτη Rh/TiO_2 μπορεί να οφείλεται είτε στο γεγονός ότι δεν συμμετέχουν στο μονοπάτι της αντίδρασης για αυτόν τον καταλύτη είτε στη γρήγορη μετατροπή τους με αποτέλεσμα να μην είναι ανιχνεύσιμα. Η τελευταία υπόθεση ωστόσο δεν μπορεί να είναι ο πιθανός λόγος, καθώς εάν ίσχυε κάτι τέτοιο τότε η εμφάνιση των ροφημένων ειδών CO στην επιφάνεια του Rh^0 θα έπρεπε να πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επομένως, ο σχηματισμός των ροφημένων ειδών CO για τον καταλύτη Rh/TiO_2 είναι πιο πιθανό να πραγματοποιείται μέσω ενός διαφορετικού μηχανισμού.

Αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι ο ρυθμός κατανάλωσης των ενδιάμεσων ειδών CH_x φαίνεται να είναι υψηλότερος για τον πιο ενεργό καταλύτη Rh/TiO_2 σε σχέση με αυτόν για τον λιγότερο ενεργό καταλύτη $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Σχ. 5.6). Η συμπεριφορά αυτή είναι πιθανό να οφείλεται στο γεγονός ότι τα είδη CH_x είναι πιο ασθενώς ροφημένα ή/και πιο δραστικά στην επιφάνεια του καταλύτη Rh/TiO_2 , οδηγώντας με αυτό τον τρόπο σε υψηλότερη ενεργότητα για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.

5.3 Επίδραση της φύσης του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά υποστηριγμένων καταλυτών Ni

5.3.1 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός καταλυτών

Τα αποτελέσματα από το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των καταλυτών $5.0\text{ wt.}\%\text{Ni}/\text{M}_x\text{O}_y$ παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2. Η ειδική επιφάνεια των καταλυτών, που υπολογίστηκε με τη μέθοδο BET, βρέθηκε να είναι ίση με $39\text{ m}^2/\text{g}$ για τον Ni/ZrO_2 , $11\text{ m}^2/\text{g}$ για τον Ni/YSZ , $66\text{ m}^2/\text{g}$ για τον $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $39\text{ m}^2/\text{g}$ για τον Ni/CeO_2 και $41\text{ m}^2/\text{g}$ για τον Ni/TiO_2 .

Πίνακας 5.2: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών 5%Ni/M_xO_y και οι φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης E_a τους για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.

Καταλύτης	Ειδική επιφάνεια SSA ^a (m ² /g)	Μέγεθος κρυσταλλιτών φορέα d _{MxOy} ^b (nm)	Διασπορά μετάλλου D _M ^c (%)	Μέγεθος κρυσταλλιτών μετάλλου d _M ^c (nm)	Ενέργεια ενεργοποίησης (kJ/mol)
5.0%Ni/CeO ₂	39	10.5	11.9	8.5	102
5.0%Ni/ZrO ₂	39	15.0	5.7	17.8	154
5.0%Ni/YSZ	11	20.9	4.7	21.4	140
5.0%Ni/Al ₂ O ₃	66	6.0	4.0	25.5	121
5.0%Ni/TiO ₂	41	21.8	2.8	36.1	127

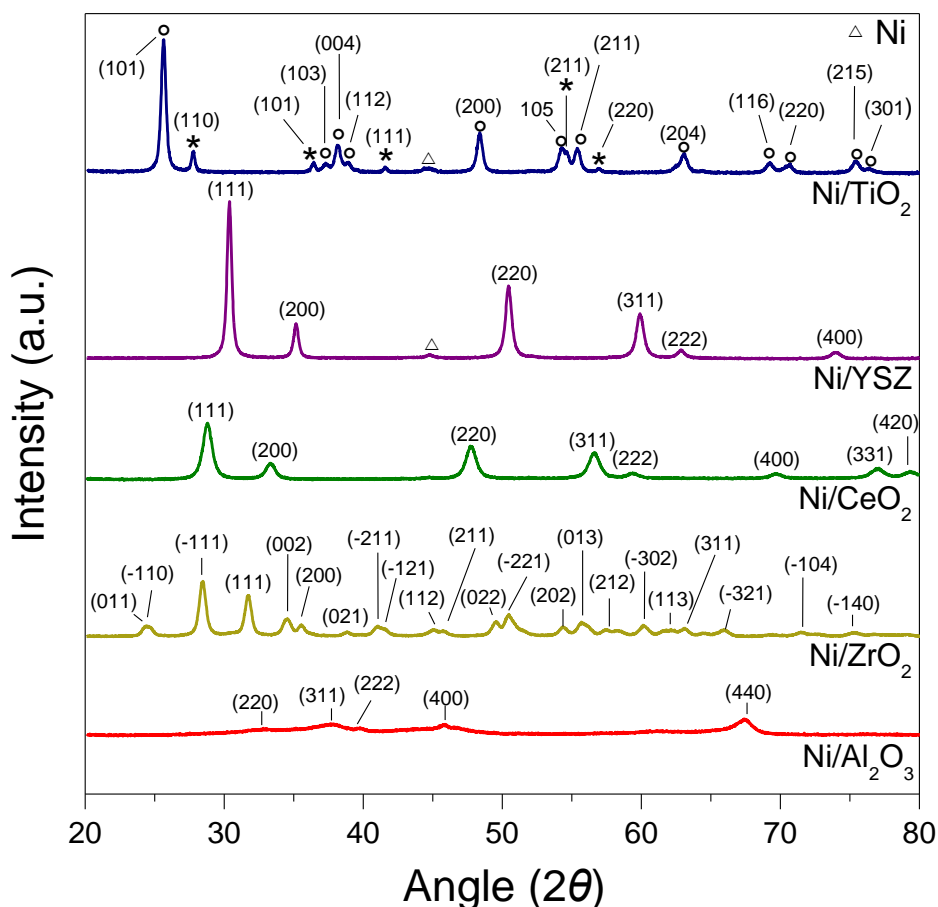
(a) Ειδική επιφάνεια όπως υπολογίστηκε με τη μέθοδο BET.

(b) Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών M_xO_y, υπολογισμένο από τα περιθλασιογράμματα XRD.

(c) Διασπορά και μέσο μέγεθος σωματιδίων Ni, όπως υπολογίστηκαν με τη μέθοδο εκλεκτικής χημειορόφησης με CO.

Τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X των καταλυτών Ni/M_xO_y φαίνονται στο Σχήμα 5.7. Οι κορυφές που εμφανίζονται στις γωνίες περίθλασης 32.7°, 37.7°, 39.9°, 45.8° και 67.5° στο δείγμα Ni/Al₂O₃ αποδίδονται στα κρυσταλλικά επίπεδα (220), (311), (222), (400) και (440) της κυβικής φάσης του Al₂O₃ (JCPDS Card No. 10-425), αντίστοιχα. Το φάσμα XRD για τον καταλύτη Ni/CeO₂ αποτελείται από κορυφές που βρίσκονται σε 2θ= 28.79°, 33.26°, 47.62°, 56.34°, 59.1°, 69.42°, 76.66°, 79.11° που αντιστοιχούν στα επίπεδα (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) και (420) της κυβικής φάσης του CeO₂ (JCPDS Card No. 2-1306), ενώ στην περίπτωση του καταλύτη Ni/ZrO₂ ανιχνεύθηκαν αρκετές κορυφές στο φάσμα XRD. Πιο συγκεκριμένα, οι κορυφές που εμφανίζονται στις γωνίες περίθλασης 24.2°, 24.5°, 28.5°, 31.7°, 34.5°, 35.5°, 38.9°, 41.0°, 41.5°, 45.1°, 45.8°, 49.5°, 50.5°, 54.4°, 55.7°, 57.5°, 60.2°, 62.1°, 63.2°, 66.0°, 71.6°, 75.3° στο δείγμα Ni/ZrO₂ αποδίδονται στα κρυσταλλικά επίπεδα (011), (-110), (-111), (111), (002), (200), (021), (-211), (-121), (112), (211), (022), (-221), (202), (013), (212), (-302), (113), (311), (-321), (-104), (-140) του μονοκλινικού ZrO₂ (JCPDS Card No. 13-307). Όταν το Ni διασπείρεται σε φορέα YSZ, το φάσμα XRD χαρακτηρίζεται από κορυφές στις 30.4°, 35.1°, 50.4°, 59.9°, 62.9° και 74.0° οι οποίες αποδίδονται στα κρυσταλλικά επίπεδα (111), (200), (220), (311), (222) και (400) του YSZ (JCPDS Card No.82-1246), αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα για τον καταλύτη Ni/TiO₂ έδειξαν ότι το δείγμα αποτελούνταν από TiO₂ στη φάση του anatase και του rutile, καθώς παρουσίασε κορυφές σε 2θ =25.6° (101), 37.2° (103), 38.2° (004), 38.9° (112), 48.4° (200), 54.3° (105), 55.4° (211), 63.1° (204), 69.3° (116), 70.7° (220), 75.4° (215) και 76.4° (301) που αποδόθηκαν στη φάση του anatase (JCPDS Card No. 21-1272) και κορυφές σε 2θ =27.6° (110), 36.3° (101), 41.6° (111), 44.3° (210), 54.6° (211), 56.9° (220) και 64.3° (310) που αποδόθηκαν στη φάση του rutile (JCPDS Card No.21-1276). Στην περίπτωση των καταλυτών Ni/TiO₂ και Ni/YSZ

εμφανίστηκε μια επιπλέον ασθενής κορυφή η οποία βρίσκεται στις 44.5° και αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο του Ni (111) (JCPDS Card No. 04-0850).

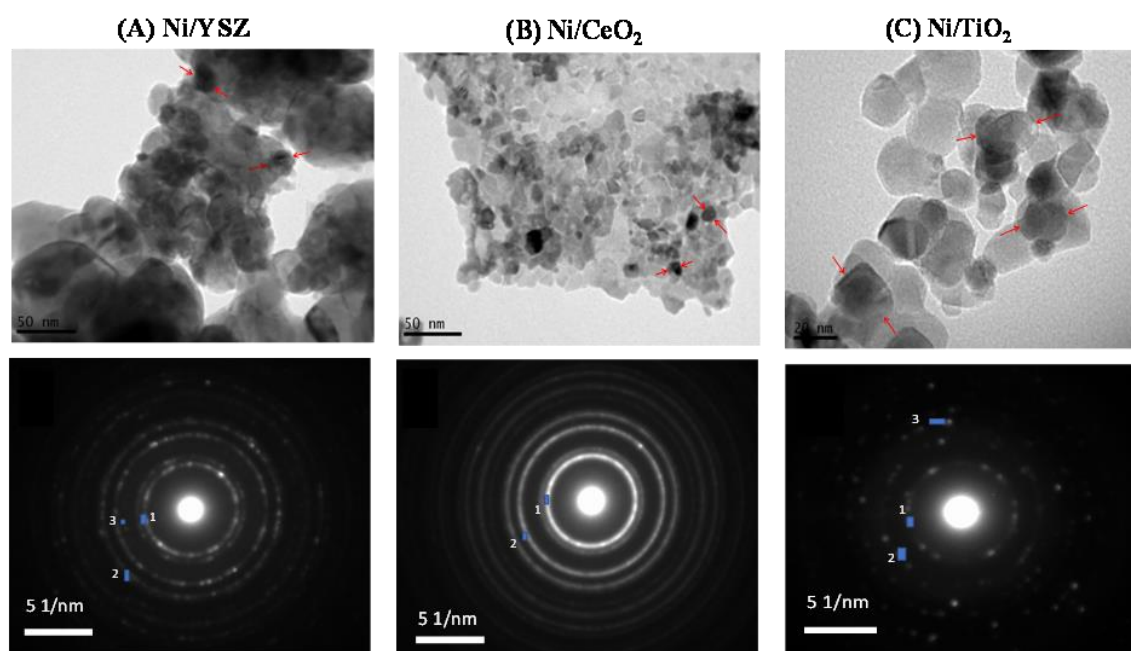


Σχήμα 5.7: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X των ανηγμένων καταλυτών 5 wt.% Ni υποστηριγμένων στα εμπορικά μεταλλικά οξείδια.

Το μέγεθος των κρυσταλλιτών των φορέων υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση Scherrer (Εξ. 3.6) και βρέθηκε ότι είναι 6.0 nm για τον Ni/Al₂O₃, 10.5 nm για τον Ni/CeO₂, 15.0 nm για τον Ni/ZrO₂, 20.9 nm για τον Ni/YSZ και 21.8 nm για τον Ni/TiO₂ (Πίνακας 5.2).

Τα αποτελέσματα της διασποράς του Ni (D_{Ni}) και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του Ni (d_{Ni}), τα οποία προσδιορίστηκαν μέσω των μετρήσεων της εκλεκτικής χημειορόφησης με CO, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2. Ο καταλύτης Ni/CeO₂ παρουσίασε την υψηλότερη διασπορά Ni, ίση με 11.9%, και το μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών, ίσο με 8.5 nm, ενώ ο καταλύτης Ni/TiO₂ παρουσίασε τη χαμηλότερη διασπορά Ni, ίση με 2.8%, και το μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλιτών, ίσο με 36.1 nm

Στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές εικόνες TEM και εικόνες περίθλασης ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής (SAED) που ελήφθησαν για τους καταλύτες Ni/YSZ, Ni/CeO₂ και Ni/TiO₂.



Σχήμα 5.8: Εικόνες TEM και εικόνες περίθλασης ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής (SAED) που ελήφθησαν για τους καταλύτες (A) 5%Ni/YSZ, (B) 5%Ni/CeO₂ και (C) 5%Ni/TiO₂. Τα σωματίδια Ni υποδεικνύονται με κόκκινα βέλη.

Σε όλες τις περιπτώσεις τα σωματίδια Ni εμφανίζονται ως αρκετά ομοιογενώς κατανομημένα σφαιρικά σωματίδια με μέσο μέγεθος 20 nm για τον Ni/YSZ, 10 nm για τον Ni/CeO₂ και 30 nm για τον Ni/TiO₂, σε συμφωνία με εκείνα που υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις της εκλεκτικής χημειορόφησης με CO (Πίνακας 5.2). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, με βάση τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.2, το μέσο μέγεθος σωματιδίων του Ni είναι παρόμοιο με το μέσο μέγεθος του αντίστοιχου οξειδίου μετάλλου που χρησιμοποιείται ως φορέας για όλους τους καταλύτες που μελετήθηκαν. Αυτό μπορεί να εμποδίσει τη διάκριση μεταξύ των σωματιδίων Ni και του φορέα M_xO_y στις εικόνες TEM. Έτσι, διεξήχθη ανάλυση SAED για τον υπολογισμό της απόστασης μεταξύ των παράλληλων επιπέδων των ατόμων (d-spacing) σε μια προσπάθεια να διακριθούν περαιτέρω τα σωματίδια Ni από αυτά του οξειδίου του μετάλλου (Σχήμα 5.8, Πίνακας 5.3). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, σε όλες τις περιπτώσεις, σωματίδια Ni υπάρχουν στις εικόνες TEM ως απόδειξη από την εμφάνιση του επιπέδου (111) του Ni ($d_{\text{spacing}} = 0.21$ nm, JCPDS No 1-1258). Η εμφάνιση των επιπέδων (101) ($d_{\text{spacing}} = 0.35$ nm, JCPDS No 1-562) και (103) ($d_{\text{spacing}} = 0.24$ nm, JCPDS No 1-562) του TiO₂, των επιπέδων (111) ($d_{\text{spacing}} = 0.30$ nm, JCPDS No 30-1468) και (200) ($d_{\text{spacing}} = 0.26$ nm, JCPDS No 30-1468) του YSZ, καθώς και των επιπέδων (111) ($d_{\text{spacing}} = 0.31$ nm, JCPDS No 1-800) και (200) ($d_{\text{spacing}} = 0.27$ nm, JCPDS No 1-800) του CeO₂ επιβεβαίωσαν επίσης την παρουσία των οξειδίων των μετάλλων.

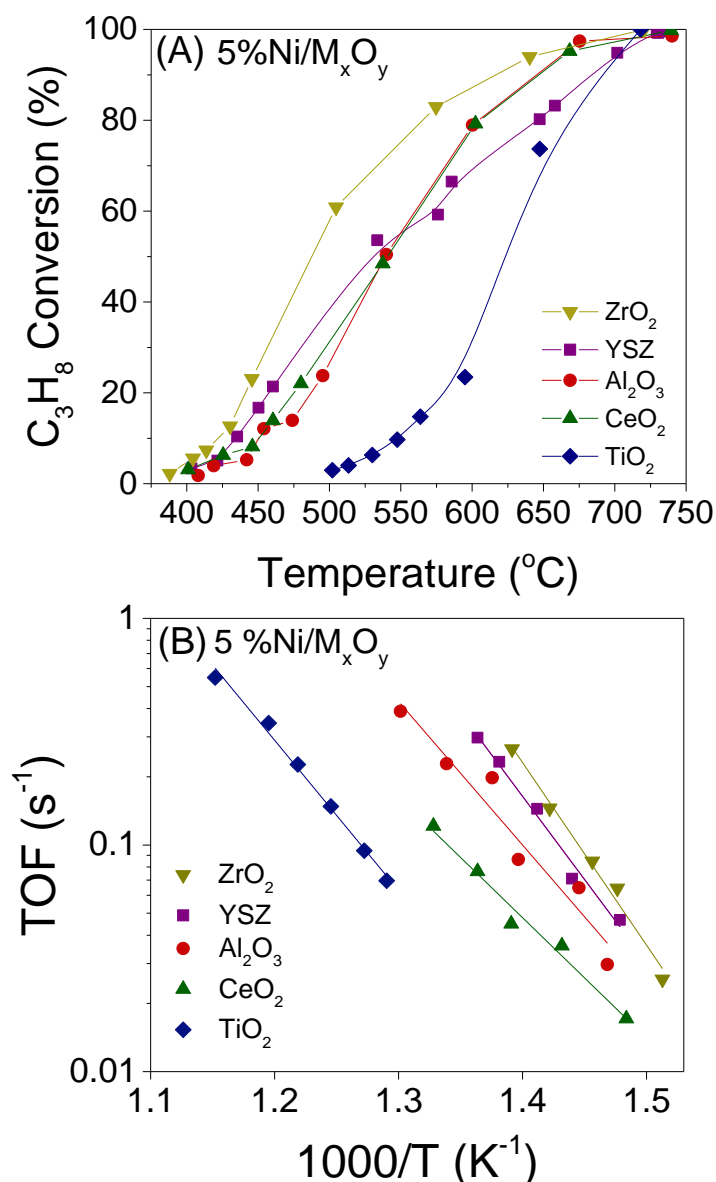
Πίνακας 5.3: Ανάλυση επιλεγμένης περιοχής διάθλασης ηλεκτρονίων (SAED) εικόνων TEM που ελήφθησαν για τους καταλύτες 5%Ni/YSZ, 5%Ni/CeO₂ και 5%Ni/TiO₂.

Catalyst	Spot	d-Spacing (Å)	Formula	Crystallographic plane (h k l)	JCPDS No
5%Ni/YSZ	1	3.0	Y _{0.15} Zr _{0.85} O _{1.93}	(111)	30-1468
	2	2.6	Y _{0.15} Zr _{0.85} O _{1.93}	(200)	30-1468
	3	2.1	Ni	(111)	1-1258
5%Ni/CeO ₂	1	3.1	CeO ₂	(111)	1-800
	2	2.7	CeO ₂	(200)	1-800
	3	2.1	Ni	(111)	1-1258
5%Ni/TiO ₂	1	3.5	TiO ₂	(101)	1-562
	2	2.4	TiO ₂	(103)	1-562
	3	2.1	Ni	(111)	1-1258

5.3.2 Αποτελέσματα πειραμάτων καταλυτικής συμπεριφοράς

Η επίδραση της φύσης του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό εξετάστηκε, επίσης, στους καταλύτες Ni (5 wt.%) υποστηριγμένων σε πέντε διαφορετικά εμπορικά οξειδία μετάλλων (ZrO₂, YSZ, TiO₂, Al₂O₃, CeO₂). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.9, όπου παρουσιάζεται η μετατροπή του προπανίου (C₃H₈) σε συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης για κάθε καταλύτη. Παρατηρείται ότι ανάμεσα στους καταλύτες που διερευνήθηκαν, ο καταλύτης Ni/ZrO₂ είναι ο πιο ενεργός εμφανίζοντας μετρήσιμες μετατροπές προπανίου σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τους 400 °C και επιτυγχάνοντας πλήρη μετατροπή στους 750 °C. Αν και ο καταλύτης Ni/YSZ ενεργοποιείται σε παρόμοιες θερμοκρασίες με τον Ni/ZrO₂, η καμπύλη μετατροπής του προπανίου μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι καταλύτες Ni/Al₂O₃ και Ni/CeO₂ είναι λιγότερο ενεργοί από τον Ni/YSZ κάτω από τους 550 °C αλλά παρουσιάζουν υψηλότερες μετατροπές προπανίου σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Ο καταλύτης Ni/TiO₂ καθίσταται ενεργός πάνω από τους 500 °C, με την καμπύλη C₃H₈ να μετατοπίζεται σε αξιοσημείωτα υψηλότερες θερμοκρασίες.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του ειδικού ρυθμού παρουσιάζονται στο διάγραμμα Arrhenius του Σχήματος 5.9B, όπου παρατηρείται ότι η συχνότητα αναστροφής, TOF, αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά Ni/TiO₂ < Ni/CeO₂ < Ni/Al₂O₃ < Ni/YSZ < Ni/ZrO₂, με την τιμή του TOF στους 450 °C να είναι περισσότερο από μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη όταν το Ni διασπείρεται στο φορέα ZrO₂ απ' ό,τι στο φορέα TiO₂ και περίπου 2.5 φορές μεγαλύτερη από αυτή του Ni/Al₂O₃.



Σχήμα 5.9: Α) Μετατροπή προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης και Β) Διάγραμμα Arrhenius των συχνοτήτων αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου για τους καταλύτες Ni (5.0 wt.%) υποστηριγμένους σε εμπορικά οξείδια M_xO_y. Πειραματικές συνθήκες: Μάζα καταλύτη: 150 mg; διάμετρος σωματιδίων: 0.15 < d_p < 0.25 mm; Σύσταση τροφοδοσίας: 4.5% C₃H₈, 0.15% Ar, 44% H₂O (σε He); Συνολική παροχή: 250 cm³ min⁻¹.

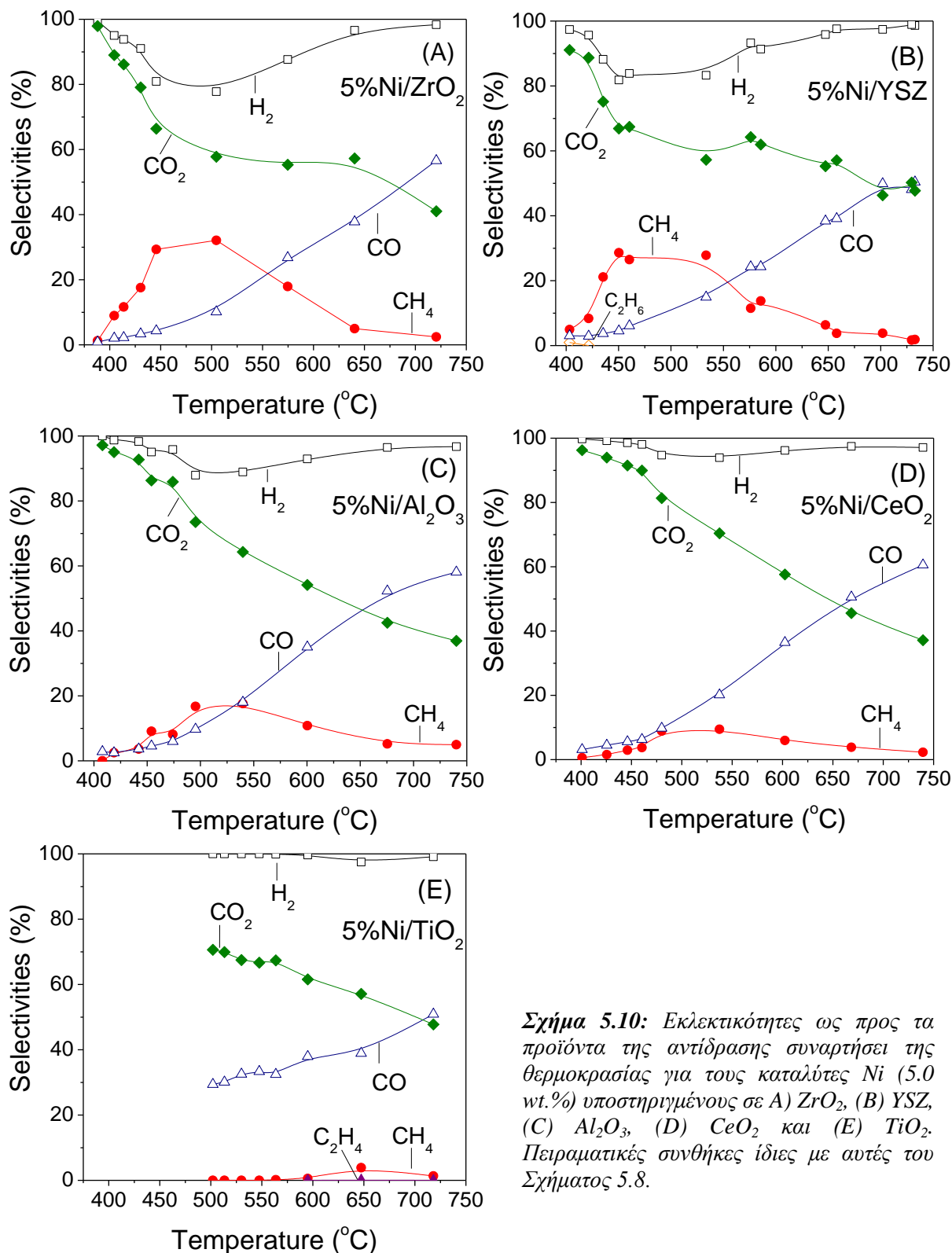
Θα πρέπει να αναφερθεί ότι, όπως συζητήθηκε παραπάνω, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του Ni ποικίλλει σημαντικά για τους καταλύτες που μελετήθηκαν από 8.5 nm για τον Ni/CeO₂ έως 36.1 nm για τον Ni/TiO₂. Εάν το μέγεθος των σωματιδίων του Ni ήταν παρόμοιο για αυτή τη σειρά καταλυτών, τότε η σειρά της καταλυτικής ενεργότητας πιθανόν να ήταν διαφορετική. Είναι ενδιαφέρον ότι δεν παρατηρήθηκε κάποια τάση μεταξύ του ειδικού ρυθμού της αντίδρασης και του μέσου μεγέθους των σωματιδίων του Ni ή του μεγέθους των κρυσταλλιτών του M_xO_y ή της ειδικής επιφάνειας του M_xO_y. Αυτό υποδεικνύει ότι είτε αυτές οι παράμετροι δεν επηρεάζουν την καταλυτική ενεργότητα είτε, πιθανότατα, καθεμία από αυτές επηρεάζει με διαφορετικό τρόπο τον ρυθμό της αντίδρασης με αποτέλεσμα την παρατηρούμενη κατάταξη των καταλυτών.

Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό για τους καταλύτες που εξετάστηκαν υπολογίστηκε από τις κλίσεις των προσαρμοσμένων ευθειών του Σχήματος 5.9B. τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η φύση του φορέα επηρεάζει σημαντικά την ενέργεια ενεργοποίησης η οποία παίρνει τιμές μεταξύ των 102 kJ/mol για τον Ni/CeO₂ και 154 kJ/mol για τον Ni/ZrO₂ χωρίς, ωστόσο, να παρουσιάζει κάποια τάση όσον αφορά την καταλυτική ενεργότητα (Πίνακας 5.2). Αυτό μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη ότι, όπως θα συζητηθεί και παρακάτω, πολλές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα παράλληλα κάτω από τις παρούσες πειραματικές συνθήκες, καθεμία από τις οποίες επηρεάζεται από τη φύση του φορέα με διαφορετικό τρόπο, με αποτέλεσμα την παρατηρούμενη τυχαία διακύμανση της E_a με την καταλυτική ενεργότητα. Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της Ενότητας 5.2.2, όπου βρέθηκε ότι η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό για καταλύτες Rh υποστηριγμένων σε διαφορετικά εμπορικά οξείδια μετάλλων δεν παρουσιάζει κάποια τάση με την κατάταξη της καταλυτικής ενεργότητας.

Στο Σχήμα 5.10 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Ni που μελετήθηκαν. Σε όλες τις περιπτώσεις τα κύρια προϊόντα που ανιχνεύθηκαν ήταν τα H₂, CO₂, CO και CH₄ με τις εκλεκτικότητες τους να μεταβάλλονται σημαντικά με τη θερμοκρασία αντίδρασης. Ειδικότερα, για τον καταλύτη Ni/ZrO₂ (Σχ. 5.10A), τόσο η εκλεκτικότητα ως προς H₂ (S_{H_2}) όσο και ως προς CO₂ (S_{CO_2}) μειώνονται από 99 σε 78% και από 98 σε 58%, αντίστοιχα, με αύξηση της θερμοκρασίας στην περιοχή των 390-505 °C, ακολουθούμενη από μια αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς CH₄ (S_{CH_4}) έως και 32.5%, υποδηλώνοντας την πραγματοποίηση της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO₂. Η κατανάλωση του CO₂ συνεχίζεται με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 505 °C, ενώ η εκλεκτικότητα ως προς H₂ αυξάνεται σταδιακά και φτάνει στο 99% στους 720 °C. Η κατανάλωση του CO₂ ακολουθείται από την παραγωγή CO υποδεικνύοντας ότι η αντίδραση RWGS ενισχύεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, η εκλεκτικότητα ως προς CH₄ μειώνεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 505 °C και πρακτικά μηδενίζεται στους 720 °C, υποδηλώνοντας ότι η αντίδραση της αναμόρφωσης του CH₄ με ατμό λαμβάνει χώρα συμβάλλοντας στην παρατηρούμενη αύξηση τόσο της S_{H_2} όσο και της S_{CO} . Ας σημειωθεί ότι η εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης που περιέχουν άνθρακα ορίστηκε ως η συγκέντρωση του κάθε προϊόντος που περιέχει άνθρακα στην έξοδο του αντιδραστήρα προς τη συγκέντρωση όλων των ανθρακούχων προϊόντων (Εξ. 3.18), ενώ η S_{H_2} ορίστηκε ως η συγκέντρωση του παραγόμενου H₂ προς τη συγκέντρωση όλων των προϊόντων που περιέχουν υδρογόνο (Εξ. 3.25). Συνεπώς, οι τιμές των S_{C_n} και S_{H_2} δεν μπορούν να συσχετιστούν μεταξύ τους με βάση τη στοιχειομετρία των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα υπό συνθήκες αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.

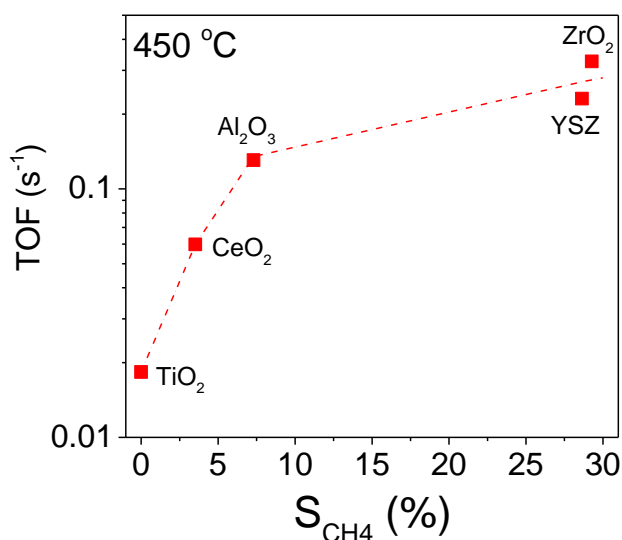
Ποιοτικά όμοια αποτελέσματα ελήφθησαν και για τους υπόλοιπους καταλύτες Ni, με τις βασικές διαφορές να σχετίζονται με τις τιμές των εκλεκτικοτήτων ως προς τα προϊόντα αντίδρασης, οι οποίες αντικατοπτρίζουν την έκταση της κάθε αντίδρασης που λαμβάνει χώρα σε σχέση με τη φύση του φορέα που χρησιμοποιείται. Συγκεκριμένα, η παρατηρούμενη μείωση των S_{H_2} και S_{CO_2} σε χαμηλές θερμοκρασίες και η ταυτόχρονη αύξηση της S_{CH_4} είναι υψηλότερη για τους πιο ενεργούς καταλύτες Ni/ZrO₂ (Σχ. 5.10A)

και Ni/YSZ (Σχ. 5.10B), ακολουθούμενη από αυτές των Ni/Al₂O₃ (Σχ. 5.10C) και Ni/CeO₂ (Σχ. 5.10D), ενώ μηδενίζεται για τον Ni/TiO₂ (Σχ. 5.10E). Κατά συνέπεια, η παραγωγή του μεθανίου αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά Ni/TiO₂ < Ni/CeO₂ < Ni/Al₂O₃ < Ni/YSZ < Ni/ZrO₂, η οποία συμφωνεί με αυτή της καταλυτικής ενεργότητας.



Σχήμα 5.10: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Ni (5.0 wt.%) υποστηριγμένους σε A) ZrO₂, B) YSZ, C) Al₂O₃, D) CeO₂ και E) TiO₂. Πειραματικές συνθήκες ίδιες με αυτές του Σχήματος 5.8.

Αυτό φαίνεται καθαρά στο Σχήμα 5.11, όπου το TOF απεικονίζεται σε συνάρτηση της εκλεκτικότητας ως προς CH_4 στους 450°C για τους καταλύτες Ni που εξετάστηκαν.



Σχήμα 5.11: Συχνότητα αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου συναρτήσει της εκλεκτικότητας ως προς μεθάνιο στους 450°C για τους καταλύτες $5\%\text{Ni}/\text{M}_x\text{O}_y$.

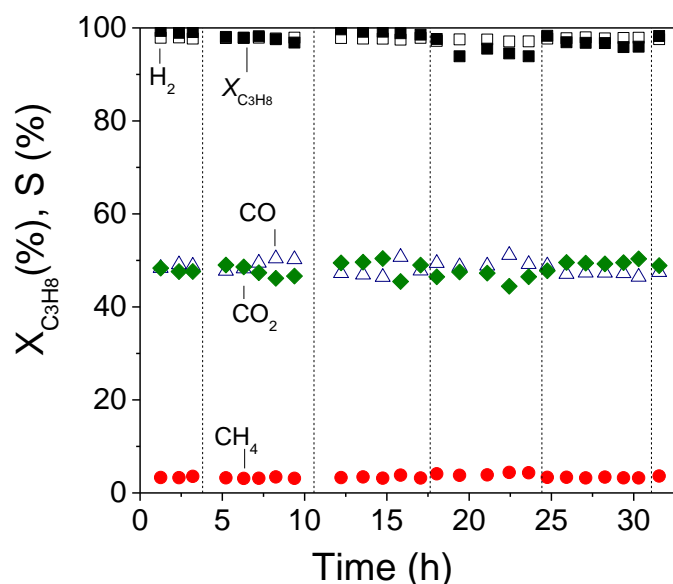
Παρατηρείται ότι ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται από 0.018 s^{-1} σε 0.33 s^{-1} ακολουθώντας τη κατάταξη της ενεργότητας των καταλυτών και συνοδεύεται από παράλληλη αύξηση της S_{CH_4} από 0 σε 29%. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι υπάρχει ξεκάθαρη συσχέτιση μεταξύ της καταλυτικής ενεργότητας και της παραγωγής μεθανίου. Πρέπει να σημειωθεί ότι εκτός από την υδρογόνωση του CO_2 , το CH_4 μπορεί να παραχθεί και μέσω της υδρογόνωσης του CO. Ωστόσο, η συμβολή της τελευταίας αντίδρασης δεν φαίνεται να είναι σημαντική για τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης λαμβάνοντας υπόψη τη χαμηλή S_{CO} κάτω από τους 500°C και τη σταδιακή αύξηση της με τη θερμοκρασία. Επιπλέον, ο σχηματισμός μεθανίου μπορεί επίσης να λάβει χώρα μέσω της υδρογόνωσης των ειδών CH_x που σχηματίζονται μέσω της διασπαστικής ρόφησης του προπανίου στην επιφάνεια του Ni και την επακόλουθη υδρογόνωση του σχηματιζόμενου είδους C_3H_x [13,39]. Όπως θα συζητηθεί παρακάτω, τα σχηματιζόμενα είδη CH_x μπορεί να είναι τα ενδιάμεσα είδη-κλειδιά της αντίδρασης, καθώς έχει προταθεί ότι αλληλεπιδρούν με τα είδη υδροξυλίου ή το πλεγματικό οξυγόνο του φορέα παράγοντας CO ή CO_2 και H_2 [13,14,39].

Η επίδραση της φύσης του φορέα στην ενεργότητα των καταλυτών Ni για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό έχει διερευνηθεί επίσης από τους Harshini et al. [41], οι οποίοι ανέφεραν ότι ο καταλύτης Ni/LaAlO₃ ήταν πιο ενεργός από τον Ni/Al₂O₃, ενώ ο Ni/CeO₂ παρουσίασε ενδιάμεση συμπεριφορά. Η βέλτιστη ενεργότητα του πρώτου καταλύτη αποδόθηκε στα μικρά νανοσωματίδια Ni που διασπείρονται στην επιφάνεια του LaAlO₃. Αν και η επίδραση της φύσης του φορέα στην ενεργότητα για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου ατμό δεν έχει μελετηθεί ευρέως σε καταλύτες Ni, ορισμένες ιδιότητες των μεταλλικών οξειδίων μπορεί να εξηγήσουν τα αποτελέσματα του Σχήματος

5.9. Για παράδειγμα, η χρήση του YSZ ως φορέα, ο οποίος εμφάνισε υψηλή ενεργότητα στα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, έχει βρεθεί ότι καταστέλλει την εναπόθεση άνθρακα σε καταλύτες Rh-Ni παρέχοντας πλεγματικό οξυγόνο, το οποίο διευκολύνει την απομάκρυνση του άνθρακα και ενισχύει τη διάσπαση του δεσμού C-C υπό συνθήκες αντίδρασης [14]. Η παρεμπόδιση του σχηματισμού άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια, που λαμβάνει χώρα είτε μέσω της διάσπασης των υδρογονανθράκων είτε μέσω της διάσπασης του CO, από το πλεγματικό οξυγόνο του φορέα έχει επίσης αναφερθεί σε καταλύτες Ni υποστηριγμένους σε CeO₂-Al₂O₃ [42]. Επιπλέον, η προσθήκη οξειδίου του μαγγανίου σε καταλύτες Ni/Al₂O₃ βρέθηκε να δρα ως δότης οξυγόνου που μεταφέρεται στα σωματίδια του Ni οδηγώντας σε ταχεία διάσπαση και οξείδωση του C₃H₈ και του CH₄ ή του C₂H₄ που μπορεί να παραχθούν υπό συνθήκες αντίδρασης, με αποτέλεσμα τη περαιτέρω παραγωγή H₂ και τη βελτίωση της διάρκειας ζωής του καταλύτη [43]. Με βάση τα παραπάνω, ο καταλύτης Ni/TiO₂ θα έπρεπε να είναι εξίσου ενεργός για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό, λαμβάνοντας υπόψη ότι το TiO₂ χαρακτηρίζεται από υψηλή ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου [1,44]. Ωστόσο ο καταλύτης αυτός ήταν ο λιγότερο ενεργός. Αυτό θα μπορούσε να σχετίζεται με το γεγονός ότι ο καταλύτης παρουσιάζει τη χαμηλότερη διασπορά Ni και τα μεγαλύτερα σωματίδια Ni, τα οποία έχουν θεωρηθεί υπεύθυνα για την καταστολή τόσο της αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό [41,45] όσο και των ενδιάμεσων αντιδράσεων υδρογόνωσης (CO₂ ή CH_x) σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της μελέτης των Hatzisymeon et al. [46]. Αξίζει να σημειωθεί ότι η σειρά ενεργότητας για τους καταλύτες Ni διαφέρει από αυτήν που συζητήθηκε παραπάνω για τους καταλύτες Rh (Σχήμα 5.1), για τους οποίους βρέθηκε ότι ο καταλύτης Rh/TiO₂ είναι ο πιο ενεργός με το TOF να είναι κατά μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερο σε σύγκριση με αυτό που μετρήθηκε για τον καταλύτη Rh/CeO₂. Αυτό φανερώνει ότι η φύση της μεταλλικής φάσης μπορεί να επηρεάσει τις αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα οδηγώντας σε μεταβολές της καταλυτικής ενεργότητας για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό ή/και σε πιθανές μεταβολές στη φύση των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του καταλύτη.

5.3.3 Μελέτη της σταθερότητας του καταλύτη Ni/ZrO₂

Η σταθερότητα του καταλύτη Ni/ZrO₂, ο οποίος παρουσίασε την υψηλότερη ενεργότητα, διερευνήθηκε στους 650 °C χρησιμοποιώντας τις ίδιες πειραματικές συνθήκες με εκείνες που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα καταλυτικής συμπεριφοράς. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.12, όπου η μετατροπή του προπανίου και οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης απεικονίζονται συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης. Όπως φαίνεται, ο καταλύτης παρουσιάζει εξαιρετική σταθερότητα για περισσότερες από 30 h αντίδρασης, με τη μετατροπή του προπανίου και την εκλεκτικότητα ως προς H₂ να κυμαίνονται στο εύρος 95-99% και 97-98%, αντίστοιχα. Η εκλεκτικότητα ως προς CH₄ παρέμεινε χαμηλή (3-4%), ενώ οι εκλεκτικότητες ως προς CO και CO₂ παρουσίασαν παρόμοιες τιμές οι οποίες κυμαίνονταν μεταξύ 46 και 50%.

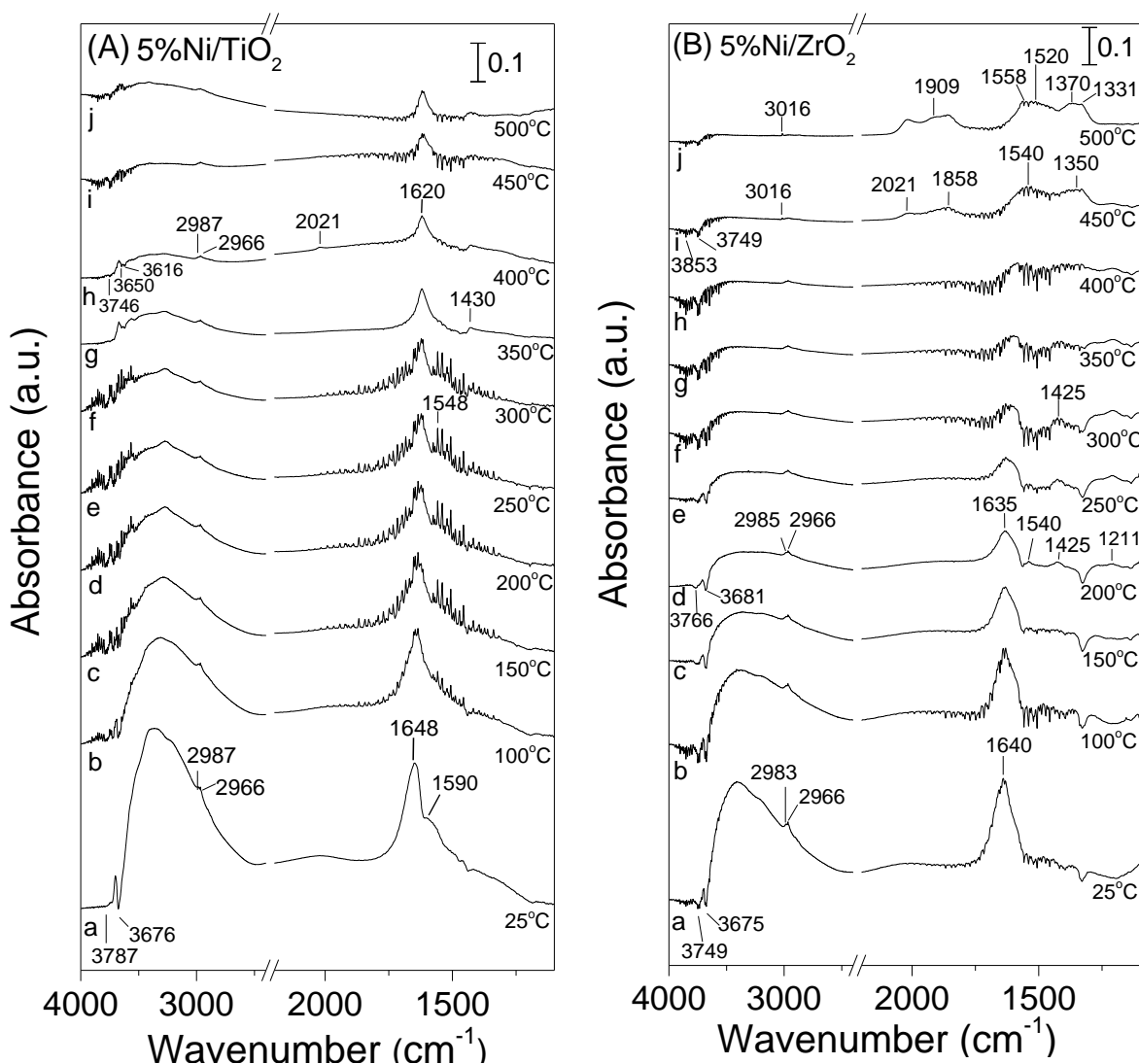


Σχήμα 5.12: Μετατροπή προπανίου και εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου στους 650 °C για τον καταλύτη 5.0%Ni/ZrO₂. Πειραματικές συνθήκες ίδιες με αυτές του Σχήματος 5.8. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν σε διακοπή του πειράματος κατά τη διάρκεια της νύχτας.

5.3.4 Αποτελέσματα πειραμάτων υπέρυθρης φασματοσκοπίας

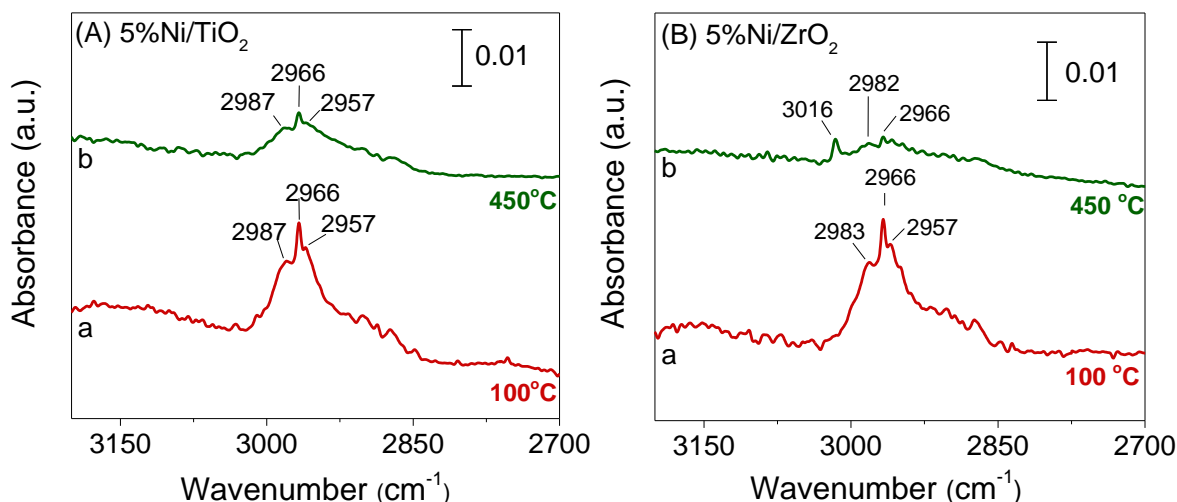
Η αλληλεπίδραση επιλεγμένων καταλυτών με το μείγμα της αντίδρασης μελετήθηκε επίσης με in-situ πειράματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR). Τα πειράματα διεξήχθησαν στο θερμοκρασιακό εύρος 100-500 °C με σύσταση τροφοδοσίας αποτελούμενη από 0.5% C₃H₈ + 5% H₂O (σε He) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.13. Παρατηρείται ότι το φάσμα στους 100 °C για τον προ-ανηγμένο καταλύτη Ni/TiO₂ (Σχ. 5.13A, φάσμα α) χαρακτηρίζεται από δύο αρνητικές κορυφές στα 3787 και 3676 cm⁻¹, οι οποίες μπορούν να αποδοθούν σε δύο διαφορετικούς τύπους ελεύθερων υδροξυλομάδων οι οποίες είτε υπάρχουν εξ αρχής στην επιφάνεια του TiO₂ είτε δημιουργούνται μέσω της ρόφησης του H₂O. Δύο ασθενείς κορυφές ανιχνεύθηκαν επίσης στην περιοχή των δονήσεων τάσης των ν(C-H), στα 2987 και 2966 cm⁻¹ (φάσμα α), οι οποίες αποδίδονται σε είδη μεθυλίου (CH_{3,ad}) και μεθυλενίου (CH_{2,ad}), αντίστοιχα [16,26,31,36,47]. Η κορυφή στα 2966 cm⁻¹ μπορεί επίσης να περιέχει συνεισφορά από το προπάνιο στην αέρια φάση [16,23]. Οι κορυφές αυτές είναι πιο ξεκάθαρες στο Σχήμα 5.14A (φάσμα α) όπου παρουσιάζεται το φάσμα στους 100 °C στην περιοχή των 3200-2400 cm⁻¹. Επίσης, στο ίδιο φάσμα (Σχ. 5.13A, φάσμα α) μπορούν να διακριθούν μια κορυφή στα 1642 cm⁻¹ ακολουθούμενη από έναν ώμο στα 1560 cm⁻¹, οι οποίες έχουν αποδοθεί σε ανθρακικά είδη που σχετίζονται με το φορέα TiO₂ [32,33,48–51].

Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα τον προοδευτικό διαχωρισμό των δύο τελευταίων κορυφών οι οποίες μετατοπίζονται σε χαμηλότερους κυματάρθμους. Μια νέα κορυφή στα 1430 cm⁻¹ διακρίνεται στο φάσμα των 350 °C (φάσμα f) η οποία επίσης οφείλεται σε ανθρακικά είδη. Η κορυφή αυτή μπορεί να ήταν παρούσα και στα φάσματα των χαμηλότερων θερμοκρασιών αλλά δεν ήταν εύκολο να διακριθεί λόγω της χαμηλής αναλογίας σήματος προς θόρυβο στην περιοχή κάτω από τα 1700 cm⁻¹.



Σχήμα 5.13: Φάσματα DRIFT για τους καταλύτες Ni (5.0 wt.%) υποστηριγμένους σε (A) TiO_2 και (B) ZrO_2 μετά από την αλληλεπίδραση τους με 0.5% C_3H_8 + 5% H_2O (in He) στους 100 °C για 15 min και επακόλουθη σταδιακή θέρμανση μέχρι τους 500 °C.

Οι εντάσεις των κορυφών που αποδίδονται στα ανθρακικά είδη μειώνονται προοδευτικά πάνω από τους 200 °C. Η μείωση αυτή συνοδεύεται με την εμφάνιση μιας ασθενούς κορυφής στα 2021 cm^{-1} , η οποία είναι χαρακτηριστική του γραμμικά ροφημένου CO σε ανηγμένες θέσεις Ni^0 [48,52–55], υποδεικνύοντας ότι τα ανθρακικά είδη διασπώνται παράγοντας CO και πιθανόν CO_2 στην αέρια φάση. Οι ασθενείς κορυφές στην περιοχή των $\nu(\text{C-H})$ υπάρχουν στα φάσματα που λαμβάνονται έως τους 500 °C (Σχήμα 5.13A, φάσμα i) υποδεικνύοντας ότι τα είδη CH_x είναι θερμικά σταθερά και παραμένουν ροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη.



Σχήμα 5.14: Φάσματα DRIFT στην περιοχή $3200\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ για τους καταλύτες (A) $5\%\text{Ni}/\text{TiO}_2$ και (B) $5\%\text{Ni}/\text{ZrO}_2$ μετά από την αλληλεπίδραση τους με $0.5\%\text{ C}_3\text{H}_8 + 5\%\text{ H}_2\text{O}$ (σε He) στους 100 και $450\text{ }^\circ\text{C}$ για 15 min .

Αντίστοιχο πείραμα διεξήχθη και για τον πιο ενεργό καταλύτη Ni/ZrO_2 και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.13B. Παρατηρείται ότι η αλληλεπίδραση του καταλύτη με το μείγμα της αναμόρφωσης στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ (φάσμα a) έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση κορυφών οι οποίες αποδίδονται σε διττανθρακικά είδη (1640 cm^{-1}) [56–58], είδη CH_x (2983 , 2966 και 2957 cm^{-1}) [16,47,56] καθώς και από αρνητικές κορυφές (3749 και 3675 cm^{-1}) σχετιζόμενες με την κατανάλωση των επιφανειακών ειδών OH [16,47,57]. Η κορυφή στα 2966 cm^{-1} , όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, μπορεί επίσης να περιέχει συνεισφορά από το προπάνιο στην αέρια φάση [16,23]. Η αύξηση της θερμοκρασίας στους $200\text{ }^\circ\text{C}$ (φάσμα c) οδηγεί στη προοδευτική ανάπτυξη δύο κορυφών στα 1540 και 1425 cm^{-1} οι οποίες αποδίδονται σε διττανθρακικά είδη [56–58]. Η ένταση των προηγούμενων κορυφών αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από $300\text{ }^\circ\text{C}$ και ελαττώνεται με περαιτέρω θέρμανση στους $350\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$. Αυτό παρατηρείται επίσης και για την κορυφή στα 1640 cm^{-1} , υποδεικνύοντας ότι τα διττανθρακικά είδη διασπώνται πάνω από τους $450\text{ }^\circ\text{C}$. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες των $400\text{ }^\circ\text{C}$ (φάσματα h-i) δύο νέες κορυφές φαίνεται να αναπτύσσονται στα 1540 και 1350 cm^{-1} . Η ευρύτητα αυτών των κορυφών δείχνει ότι στις κορυφές αυτές μπορεί να περιέχονται περισσότερα από ένα είδη με τις αντίστοιχες κορυφές τους να αλληλεπικαλύπτονται. Αυτό μπορεί να φανεί στο φάσμα που ελήφθη στους $500\text{ }^\circ\text{C}$ (φάσμα i) όπου μπορούν να διακριθούν τέσσερις κορυφές στα 1558 , 1520 , 1370 και 1331 cm^{-1} . Οι κορυφές στα 1520 και 1331 cm^{-1} έχουν αποδοθεί προηγουμένως σε διδοντικά (bidentate) ανθρακικά είδη [58,59], ενώ αυτές στα 1558 και 1370 cm^{-1} σε διδοντικά (bidentate) φορμικά είδη [60] ροφημένα στο φορέα ZrO_2 . Η εμφάνιση των τελευταίων κορυφών συνοδεύεται από την ανάπτυξη τριών κορυφών στην περιοχή $\nu(\text{CO})$ που αποδίδονται σε γραμμικά (2021 cm^{-1}) και γεφυρωτά (1909 και 1858 cm^{-1}) ροφημένο CO σε ανηγμένες θέσεις Ni [52,55,61–63]. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι ο σχετικός πληθυσμός των ειδών CH_x μειώνεται σημαντικά σε θερμοκρασίες πάνω από τους $400\text{ }^\circ\text{C}$ όπου ξεκινά η παραγωγή μεθανίου στην αέρια φάση, όπως αποδεικνύεται από την εμφάνιση της κορυφής στα 3016 cm^{-1} (φάσματα h- i). Η παραγωγή του μεθανίου εις βάρος

των ειδών CH_x φαίνεται καθαρά στο Σχήμα 5.14B όπου παρουσιάζονται τα φάσματα που ελήφθησαν στους 100 και 450 °C στην περιοχή των κυματαριθμών 3200-2700 cm^{-1} .

Με βάση τα παραπάνω, μπορεί να προταθεί ότι η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό σε καταλύτη Ni/ZrO_2 προχωρά μέσω διασπαστικής ρόφησης του προπανίου στην επιφάνεια του Ni^0 οδηγώντας στο σχηματισμό ειδών C_3H_x , τα οποία διασπώνται περαιτέρω σε είδη CH_x και πιθανόν σε οξείδια του άνθρακα λόγω της παρουσίας ροφημένου H_2O στην επιφάνεια του φορέα. Αυτό μπορεί να οδηγεί στον σχηματισμό διττανθρακικών ειδών (1640, 1540 και 1425 cm^{-1}) που ανιχνεύονται σε χαμηλές θερμοκρασίες στην επιφάνεια του φορέα [26]. Μέρος των ειδών CH_x υδρογονώνονται πάνω από τους 400 °C παράγοντας μεθάνιο στην αέρια φάση (3016 cm^{-1}) ενώ τα υπόλοιπα αντιδρούν με το ροφημένο H_2O παράγοντας φορμικά είδη (1558 και 1370 cm^{-1}) τα οποία μετατρέπονται τελικά σε ροφημένα είδη CO (2021, 1909 και 1858 cm^{-1}) στην επιφάνεια του Ni . Τα φορμικά είδη μπορούν επίσης να αντιδράσουν με ομάδες υδροξυλίων παράγοντας H_2 και ανθρακικά είδη (1520 και 1331 cm^{-1}), τα οποία διασπώνται περαιτέρω σε CO_2 [26]. Θα πρέπει να σημειωθεί, ωστόσο, ότι, υπό ορισμένες συνθήκες, τα είδη CH_x μπορεί επίσης να αφυδρογονωθούν παράγοντας C και H_2 . Ο επιφανειακός άνθρακας είτε συσσωρεύεται στην καταλυτική επιφάνεια με αποτέλεσμα την απενεργοποίηση του καταλύτη (κάτι που δεν συμβαίνει εδώ) είτε αλληλεπιδρά με τις ομάδες υδροξυλίου ή το πλεγματικό οξυγόνο του φορέα παράγοντας CO ή CO_2 [14,16,40–42].

Η ικανότητα των ειδών CH_x να μετατρέπονται σε μεθάνιο ή/και φορμικά είδη στην επιφάνεια του καταλύτη Ni/ZrO_2 υποδεικνύει ότι τα είδη CH_x είναι πιο ασθενώς ροφημένα ή/και πιο ενεργά στην επιφάνεια αυτού του καταλύτη, οδηγώντας έτσι σε υψηλότερη ενεργότητα για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Αυτό συμφωνεί με τα αποτελέσματα του Σχήματος 5.11, όπου βρέθηκε ότι η καταλυτική ενεργότητα αυξάνεται προοδευτικά με την αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς μεθάνιο. Εάν όπως συζητήθηκε παραπάνω, το ροφημένο CO προέρχεται από τα φορμικά είδη, η υψηλότερη δραστηριότητα των ειδών CH_x για τον καταλύτη Ni/ZrO_2 επιβεβαιώνεται επίσης έμμεσα από τον σημαντικά υψηλότερο πληθυσμό καρβονυλικών ειδών που παρατηρήθηκαν για αυτόν τον καταλύτη. Από την άλλη πλευρά, στην επιφάνεια του λιγότερο ενεργού καταλύτη Ni/TiO_2 , αν και ανιχνεύθηκαν είδη CH_x , δεν ανιχνεύτηκε μεθάνιο ή φορμικά είδη, υποδεικνύοντας ότι τα είδη CH_x αν και σχηματίζονται στην καταλυτική επιφάνεια δεν μπορούν να μετατραπούν περαιτέρω στα επιθυμητά προϊόντα στην επιφάνεια αυτού του καταλύτη υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες. Η αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς μεθάνιο παράλληλα με την αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας (Σχ. 5.11) δείχνει ότι η δραστηριότητα των ειδών CH_x σχετίζεται άμεσα με τη μετατροπή του προπανίου στα επιθυμητά προϊόντα. Αν και πρέπει να διεξαχθούν λεπτομερείς μηχανιστικές μελέτες για την περαιτέρω διερεύνηση του μονοπατιού της αντίδρασης, μπορεί να προταθεί ότι τα είδη CH_x αποτελούν ενδιάμεσα είδη-κλειδιά για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.

5.4 Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της επίδρασης της φύσης του φορέα στην συμπεριφορά καταλυτών Rh (0.5 wt.%) και Ni (5.0 wt.%) για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό είναι τα εξής:

- » Η καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό βρέθηκε ότι εξαρτάται σημαντικά από τη φύση φορέα.
- » Η συχνότητα αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου για τους υποστηριγμένους καταλύτες Rh (0.5 wt.%) σε εμπορικά οξείδια μετάλλων βρέθηκε ότι αυξάνεται ακολουθώντας της σειρά $\text{Rh/CeO}_2 < \text{Rh/SiO}_2 < \text{Rh/Al}_2\text{O}_3 < \text{Rh/ZrO}_2 < \text{Rh/TiO}_2 < \text{Ni/YSZ}$, με τον καταλύτη Rh/YSZ να είναι κατά μία τάξη μεγέθους πιο ενεργός σε σχέση με τον καταλύτη Rh/CeO₂.
- » Αντίθετα, ο ειδικός ρυθμός (TOF) της αντίδρασης για τους καταλύτες 5.0 wt.%Ni/M_xO_y βρέθηκε ότι αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά $\text{Ni/TiO}_2 < \text{Ni/CeO}_2 < \text{Ni/Al}_2\text{O}_3 < \text{Ni/YSZ} < \text{Ni/ZrO}_2$, με τον καταλύτη Ni να είναι κατά μία τάξη μεγέθους πιο ενεργός όταν διασπείρεται σε φορέα ZrO₂ σε σχέση με τη περίπτωση που διασπείρεται σε φορέα TiO₂.
- » Η ενδιάμεση παραγωγή CH₄ επηρεάζεται σημαντικά από τον τύπο του μεταλλικού οξειδίου που χρησιμοποιείται ως φορέας ακολουθώντας την ίδια τάση με εκείνη της καταλυτικής ενεργότητας.
- » Ο καταλύτης 0.5 wt.%Rh/TiO₂ εκτός από ενεργός και εκλεκτικός βρέθηκε να παρουσιάζει εξαιρετική σταθερότητα για 14 h λειτουργίας στους 650 °C, με τη μετατροπή του προπανίου να είναι ίση με 99% και την εκλεκτικότητα ως προς H₂ να είναι ~ 96-97%.
- » Ο καταλύτης 5.0 wt.%Ni/ZrO₂ βρέθηκε να είναι εξαιρετικά σταθερός για περισσότερες από 30 h αντίδρασης στους 650 °C, με τη μετατροπή του προπανίου και την εκλεκτικότητα ως προς H₂ να κυμαίνονται στο εύρος 95- 99% και 97- 98%, αντίστοιχα.
- » Οι μελέτες DRIFTS έδειξαν ότι όσο πιο ενεργός είναι ο καταλύτης τόσο πιο ικανός είναι να μετατρέψει τα ενδιάμεσα παραγόμενα είδη CH_x σε CH₄ ή/και φορμικά είδη τα οποία διασπώνται σε οξείδια του άνθρακα και H₂. Αντίθετα, τα είδη CH_x βρέθηκαν να είναι λιγότερο δραστικά στους λιγότερο ενεργούς καταλύτες οδηγώντας σε χαμηλότερο ρυθμό αντίδρασης.

5.5 Βιβλιογραφία

- [1] P. Alphonse, F. Ansart, Catalytic coatings on steel for low-temperature propane prereforming to solid oxide fuel cell (SOFC) application, J. Colloid Interface Sci. 336 (2009) 658–666. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.079>.
- [2] J. Barbier, D. Duprez, Steam effects in three-way catalysis, Appl. Catal. B Environ. 4 (1994) 105–140. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(94\)80046-4](https://doi.org/10.1016/0926-3373(94)80046-4).

- [3] D.C. Grenoble, M.M. Estadt, D.F. Ollis, The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction. 1. The kinetics over supported metal catalysts, *J. Catal.* 67 (1981) 90–102. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90263-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90263-3).
- [4] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, Effect of the nature of the support on the catalytic performance of noble metal catalysts for the water-gas shift reaction, *Catal. Today*. 112 (2006) 49–52. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.11.026>.
- [5] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, A comparative study of the water-gas shift activity of Pt catalysts supported on single (MO_x) and composite (MO_x/Al₂O₃, MO_x/TiO₂) metal oxide carriers, *Catal. Today*. 127 (2007) 319–329. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.05.010>.
- [6] S. Kurungot, T. Yamaguchi, Stability improvement of Rh/ γ -Al₂O₃ catalyst layer by ceria doping for steam reforming in an integrated catalytic membrane reactor system, *Catal. Letters*. 92 (2004) 181–187. <https://doi.org/10.1023/b:catl.0000014343.67377.98>.
- [7] S.D. Angeli, G. Monteleone, A. Giaconia, A.A. Lemonidou, State-of-the-art catalysts for CH₄ steam reforming at low temperature, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 1979–1997. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.001>.
- [8] P. Summa, B. Samojeden, M. Motak, Dry and steam reforming of methane. Comparison and analysis of recently investigated catalytic materials. A short review, *Polish J. Chem. Technol.* 21 (2019) 31–37. <https://doi.org/10.2478/pjct-2019-0017>.
- [9] Y. Li, X. Wang, C. Song, Spectroscopic characterization and catalytic activity of Rh supported on CeO₂-modified Al₂O₃ for low-temperature steam reforming of propane, *Catal. Today*. 263 (2016) 22–34. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.063>.
- [10] L. Yu, K. Sato, T. Toriyama, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Nagaoka, Influence of the Crystal Structure of Titanium Oxide on the Catalytic Activity of Rh/TiO₂ in Steam Reforming of Propane at Low Temperature, *Chem. - A Eur. J.* 24 (2018) 8742–8746. <https://doi.org/10.1002/chem.201800936>.
- [11] T. Hou, B. Yu, S. Zhang, J. Zhang, D. Wang, T. Xu, L. Cui, W. Cai, Hydrogen production from propane steam reforming over Ir/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 168–169 (2015) 524–530. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.023>.
- [12] D.D. Beck, T.W. Capehart, C. Wong, D.N. Belton, XAFS Characterization of Rh/Al₂O₃ After Treatment in High-Temperature Oxidizing Environments, *J. Catal.* 144 (1993) 311–324. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1332>.
- [13] G. Kolb, R. Zapf, V. Hessel, H. Löwe, Propane steam reforming in micro-channels-results from catalyst screening and optimisation, *Appl. Catal. A Gen.* 277 (2004) 155–166. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.007>.
- [14] Y. Im, J.H. Lee, B.S. Kwak, J.Y. Do, M. Kang, Effective hydrogen production from propane steam reforming using M/NiO/YSZ catalysts (M = Ru, Rh, Pd, and Ag), *Catal. Today*. 303 (2018) 168–176. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.056>.
- [15] L. Yu, K. Sato, K. Nagaoka, Rh/Ce_{0.25}Zr_{0.75}O₂ Catalyst for Steam Reforming of Propane at Low Temperature, *ChemCatChem*. 11 (2019) 1472–1479. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801824>.
- [16] Z. Malaibari, E. Croiset, A. Amin, W. Epling, Effect of interactions between Ni and Mo on catalytic properties of a bimetallic Ni-Mo/Al₂O₃ propane reforming catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 490 (2015) 80–92. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.002>.
- [17] S. Eckle, Y. Denkwitz, R.J. Behm, Activity, selectivity, and adsorbed reaction intermediates/reaction side products in the selective methanation of CO in reformat gases on supported Ru catalysts, *J. Catal.* 269 (2010) 255–268. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.10.025>.

- [18] Z.L. Zhang, A. Kladi, X.E. Verykios, Surface Species Formed During CO and CO₂ Hydrogenation over Rh/TiO₂ (W6+) Catalysts Investigated by FTIR and Mass-Spectroscopy, *J. Catal.* 156 (1995) 37–50. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1229>.
- [19] F. Solymosi, P. Tolmásov, K. Kedves, CO₂ reforming of propane over supported Rh, *J. Catal.* 216 (2003) 377–385. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00071-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00071-4).
- [20] F. Solymosi, R. Németh, L. Óvári, L. Egri, Reactions of propane on supported Mo₂C catalysts, *J. Catal.* 195 (2000) 316–325. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3000>.
- [21] J.J. Benítez, I. Carrizosa, J.A. Odriozola, In situ diffuse reflectance infrared (DRIFTS) identification of active sites in the CO + H₂ reaction over lanthanide-modified Rh/Al₂O₃ catalysts, *Appl. Surf. Sci.* 84 (1995) 391–399. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)00568-0](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)00568-0).
- [22] P.K. Sharma, N. Saxena, P.K. Roy, A. Bhatt, Hydrogen generation by ethanol steam reforming over Rh/Al₂O₃ and Rh/CeZrO₂ catalysts: A comparative study, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 6123–6133. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.137>.
- [23] H. Luo, X.D. Wu, D. Weng, S. Liu, R. Ran, A novel insight into enhanced propane combustion performance on PtUSY catalyst, *Rare Met.* 36 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1007/s12598-016-0760-1>.
- [24] G.G. Olympiou, C.M. Kalamaras, C.D. Zeinalipour-Yazdi, A.M. Efstathiou, Mechanistic aspects of the water-gas shift reaction on alumina-supported noble metal catalysts: In situ DRIFTS and SSITKA-mass spectrometry studies, *Catal. Today*. 127 (2007) 304–318. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.05.002>.
- [25] D. Heyl, U. Rodemerck, U. Bentrup, Mechanistic Study of Low-Temperature CO₂ Hydrogenation over Modified Rh/Al₂O₃ Catalysts, *ACS Catal.* 6 (2016) 6275–6284. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01295>.
- [26] S. Natesakhawat, O. Oktar, U.S. Ozkan, Effect of lanthanide promotion on catalytic performance of sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in steam reforming of propane, *J. Mol. Catal. A Chem.* 241 (2005) 133–146. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.07.017>.
- [27] X. Verykios, Mechanistic aspects of the reaction of CO₂ reforming of methane over Rh/Al₂O₃ catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 255 (2003) 101–111. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00648-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00648-3).
- [28] A.M. Efstathiou, A. Kladi, V.A. Tsipouriari, X.E. Verykios, Reforming of Methane with Carbon Dioxide to Synthesis Gas over Supported Rhodium Catalysts: II. A Steady-State Tracing Analysis: Mechanistic Aspects of the Carbon and Oxygen Reaction Pathways to Form CO, *J. Catal.* 158 (1996) 64–75. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0006>.
- [29] A.M. Efstathiou, T. Chafik, D. Bianchi, C.O. Bennett, A Transient Kinetic Study of the Co/H₂ Reaction on Rh/Al₂O₃ Using FTIR and Mass Spectroscopy, *J. Catal.* 148 (1994) 224–239. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1204>.
- [30] Z.L. Zhang, V.A. Tsipouriari, A.M. Efstathiou, X.E. Verykios, Reforming of Methane with Carbon Dioxide to Synthesis Gas over Supported Rhodium Catalysts, *J. Catal.* 158 (1996) 51–63. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0005>.
- [31] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Mechanistic aspects of the selective methanation of CO over Ru/TiO₂ catalyst, *Catal. Today*. 181 (2012) 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.05.030>.
- [32] P. Panagiotopoulou, A. Christodoulakis, D.I. Kondarides, S. Boghosian, Particle size effects on the reducibility of titanium dioxide and its relation to the water-gas shift activity of Pt/TiO₂ catalysts, *J. Catal.* 240 (2006) 114–125. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.03.012>.
- [33] A. Karelovic, P. Ruiz, Mechanistic study of low temperature CO₂ methanation over Rh/TiO₂ catalysts, *J. Catal.* 301 (2013) 141–153. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.02.009>.

- [34] A. Karelovic, P. Ruiz, Mechanistic study of low temperature CO₂ methanation over Rh/TiO₂ catalysts, *J. Catal.* 301 (2013) 141–153. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.02.009>.
- [35] W.L. Vrijburg, E. Moiola, W. Chen, M. Zhang, B.J.P. Terlingen, B. Zijlstra, I.A.W. Filot, A. Züttel, E.A. Pidko, E.J.M. Hensen, Efficient Base-Metal NiMn/TiO₂ Catalyst for CO₂ Methanation, *ACS Catal.* 9 (2019) 7823–7839. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01968>.
- [36] P. Panagiotopoulou, Methanation of CO₂ over alkali-promoted Ru/TiO₂ catalysts: II. Effect of alkali additives on the reaction pathway, *Appl. Catal. B Environ.* 236 (2018) 162–170. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.028>.
- [37] R. Zhou, N. Rui, Z. Fan, C. Liu, Effect of the structure of Ni/TiO₂ catalyst on CO₂ methanation, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 22017–22025. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.093>.
- [38] K. Wang, M. Cao, J. Lu, Y. Lu, C.H. Lau, Y. Zheng, X. Fan, Operando DRIFTS-MS investigation on plasmon-thermal coupling mechanism of CO₂ hydrogenation on Au/TiO₂: The enhanced generation of oxygen vacancies, *Appl. Catal. B Environ.* 296 (2021) 120341. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120341>.
- [39] V. Modafferi, G. Panzera, V. Baglio, F. Frusteri, P.L. Antonucci, Propane reforming on Ni-Ru/GDC catalyst: H₂ production for IT-SOFCs under SR and ATR conditions, *Appl. Catal. A Gen.* 334 (2008) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.10.006>.
- [40] E.C. Faria, R.C. Rabelo-Neto, R.C. Colman, R.A.R. Ferreira, C.E. Hori, F.B. Noronha, Steam Reforming of LPG over Ni/Al₂O₃ and Ni/CexZr1-xO₂/Al₂O₃ Catalysts, *Catal. Letters.* 146 (2016) 2229–2241. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1833-3>.
- [41] D. Harshini, C.W. Yoon, J. Han, S.P. Yoon, S.W. Nam, T.-H. Lim, Catalytic Steam Reforming of Propane over Ni/LaAlO₃ Catalysts: Influence of Preparation Methods and OSC on Activity and Stability, *Catal. Letters.* 142 (2012) 205–212. <https://doi.org/10.1007/s10562-011-0746-4>.
- [42] N. Laosiripojana, W. Sangtongkitcharoen, S. Assabumrungrat, Catalytic steam reforming of ethane and propane over CeO₂-doped Ni/Al₂O₃ at SOFC temperature: Improvement of resistance toward carbon formation by the redox property of doping CeO₂, *Fuel.* 85 (2006) 323–332. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.06.013>.
- [43] J.Y. Do, N.K. Park, T.J. Lee, S.T. Lee, M. Kang, Effective hydrogen productions from propane steam reforming over spinel-structured metal-manganese oxide redox couple catalysts, *Int. J. Energy Res.* 42 (2018) 429–446. <https://doi.org/10.1002/er.3812>.
- [44] Z. Helali, A. Jedidi, O.A. Syzgantseva, M. Calatayud, C. Minot, Scaling reducibility of metal oxides, *Theor. Chem. Acc.* 136 (2017) 100. <https://doi.org/10.1007/s00214-017-2130-y>.
- [45] A.R. Aghamiri, S.M. Alavi, A. Bazyari, A. Azizzadeh Fard, Effects of simultaneous calcination and reduction on performance of promoted Ni/SiO₂ catalyst in steam reforming of propane, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 9307–9315. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.128>.
- [46] M. Hatzisymeon, A. Petala, P. Panagiotopoulou, Carbon Dioxide Hydrogenation over Supported Ni and Ru Catalysts, *Catal. Letters.* 151 (2021) 888–900. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03355-0>.
- [47] B. Wang, X. Wu, R. Ran, Z. Si, D. Weng, IR characterization of propane oxidation on Pt/CeO₂-ZrO₂: The reaction mechanism and the role of Pt, *J. Mol. Catal. A Chem.* 356 (2012) 100–105. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.12.030>.
- [48] A. Kokka, T. Ramantani, A. Petala, P. Panagiotopoulou, Effect of the nature of the support, operating and pretreatment conditions on the catalytic performance of supported Ni catalysts for the selective methanation of CO, *Catal. Today.* 355 (2020) 832–843.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.015>.

- [49] L.F. Liao, C.F. Lien, D.L. Shieh, M.T. Chen, J.L. Lin, FTIR study of adsorption and photoassisted oxygen isotopic exchange of carbon monoxide, carbon dioxide, carbonate, and formate on TiO₂, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 11240–11245. <https://doi.org/10.1021/jp0211988>.
- [50] M. Marwood, R. Doepper, A. Renken, In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions The catalytic hydrogenation of CO₂, *Appl. Catal. A Gen.* 151 (1997) 223–246. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00267-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00267-0).
- [51] L. Mino, G. Spoto, A.M. Ferrari, CO₂ capture by TiO₂ anatase surfaces: A combined DFT and FTIR study, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 25016–25026. <https://doi.org/10.1021/jp507443k>.
- [52] P.A.U. Aldana, F. Ocampo, K. Kobl, B. Louis, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, P. Bazin, S. Thomas, A.C. Roger, Catalytic CO₂ valorization into CH₄ on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy, *Catal. Today.* 215 (2013) 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.02.019>.
- [53] A. Westermann, B. Azambre, M.C. Bacariza, I. Graça, M.F. Ribeiro, J.M. Lopes, C. Henriques, Insight into CO₂ methanation mechanism over NiUSY zeolites: An operando IR study, *Appl. Catal. B Environ.* 174–175 (2015) 120–125. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.026>.
- [54] Z. Mohamed, V.D.B.C. Dasireddy, S. Singh, H.B. Friedrich, The preferential oxidation of CO in hydrogen rich streams over platinum doped nickel oxide catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 180 (2016) 687–697. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.012>.
- [55] M. V. Konishcheva, D.I. Potemkin, S.D. Badmaev, P. V. Snytnikov, E.A. Paukshtis, V.A. Sobyenin, V.N. Parmon, On the Mechanism of CO and CO₂ Methanation Over Ni/CeO₂ Catalysts, *Top. Catal.* 59 (2016) 1424–1430. <https://doi.org/10.1007/s11244-016-0650-7>.
- [56] E.-M. Köck, M. Kogler, T. Bielez, B. Klötzer, S. Penner, In Situ FT-IR Spectroscopic Study of CO₂ and CO Adsorption on Y₂O₃, ZrO₂, and Ytria-Stabilized ZrO₂, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 17666–17673. <https://doi.org/10.1021/jp405625x>.
- [57] B. Bachiller-Baeza, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, Interaction of Carbon Dioxide with the Surface of Zirconia Polymorphs, *Langmuir.* 14 (1998) 3556–3564. <https://doi.org/10.1021/la970856q>.
- [58] Z. Zhang, L. Zhang, M.J. Hülsey, N. Yan, Zirconia phase effect in Pd/ZrO₂ catalyzed CO₂ hydrogenation into formate, *Mol. Catal.* 475 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110461>.
- [59] K. Föttinger, W. Emhofer, D. Lennon, G. Rupprechter, Adsorption and Reaction of CO on (Pd–)Al₂O₃ and (Pd–)ZrO₂: Vibrational Spectroscopy of Carbonate Formation, *Top. Catal.* 60 (2017) 1722–1734. <https://doi.org/10.1007/s11244-017-0852-7>.
- [60] K. Pokrovski, K.T. Jung, A.T. Bell, Investigation of CO and CO₂ adsorption on tetragonal and monoclinic zirconia, *Langmuir.* 17 (2001) 4297–4303. <https://doi.org/10.1021/la001723z>.
- [61] J.A. Anderson, L. Daza, J.L.G. Fierro, M.T. Rodrigo, Influence of preparation method on the characteristics of nickel/sepiolite catalysts, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (1993) 3651. <https://doi.org/10.1039/ft9938903651>.
- [62] R.F. Wu, Y. Zhang, Y.Z. Wang, C.G. Gao, Y.X. Zhao, Effect of ZrO₂ promoter on the catalytic activity for CO methanation and its adsorption performance of the Ni/SiO₂ catalyst, *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem. Technol.* 37 (2009) 578–582. [https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(10\)60009-6](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(10)60009-6).
- [63] G. Zhou, H. Liu, K. Cui, A. Jia, G. Hu, Z. Jiao, Y. Liu, X. Zhang, Role of surface Ni and Ce

species of Ni/CeO₂ catalyst in CO₂ methanation, *Appl. Surf. Sci.* 383 (2016) 248–252.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.180>.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Επίδραση της χρήσης μικτών οξειδίων $M_xO_y-Al_2O_3$ (M: Ti, Y, Zr, La, Ce, Nd, Gd) ως φορείς στη συμπεριφορά καταλυτών Rh για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό

6.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό διερευνάται η ενεργότητα και εκλεκτικότητα καταλυτών Rh χαμηλής φόρτισης (0.5 wt%) υποστηριγμένων σε σύνθετους φορείς 10 wt.% $M_xO_y-Al_2O_3$ (M_xO_y : CeO_2 , TiO_2 , Nd_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , ZrO_2 , Gd_2O_3) και συγκρίνονται με τα αποτελέσματα του καταλύτη Rh/ Al_2O_3 για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Σε επιλεγμένους καταλύτες μελετάται η επίδραση της περιεκτικότητας (0- 20wt.%) του M_xO_y στην καταλυτική συμπεριφορά του Rh. Επίσης, διερευνάται και συζητείται η συσχέτιση της καταλυτικής ενεργότητας με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των καταλυτών. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (H_2 -TPR) καθώς και πειράματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας (*in-situ* DRIFTS) που επιτρέπουν τον προσδιορισμό των ενεργών κέντρων, των ενδιάμεσων επιφανειακών ειδών και το μονοπάτι της αντίδρασης σε σχέση με τη φύση και τη φόρτιση του M_xO_y .

6.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός καταλυτών

Τα αποτελέσματα του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού των καταλυτών 0.5%Rh/x% $M_xO_y-Al_2O_3$ παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1. Βρέθηκε ότι η εναπόθεση 10 wt.% M_xO_y στο Al_2O_3 έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ειδικής επιφάνειας (SSA), σε σύγκριση με αυτή του καταλύτη 0.5%Rh/ Al_2O_3 , η οποία κυμαίνεται μεταξύ 43 m²/g για τον 0.5%Rh/10% $Y_2O_3-Al_2O_3$ και 70 m²/g για τον 0.5%Rh/ Al_2O_3 . Ομοίως, η αύξηση της περιεκτικότητας του La_2O_3 ή του Gd_2O_3 από 0 έως 20 wt.% στην επιφάνεια του Al_2O_3 συνοδεύεται από μείωση της SSA από 70 σε 40 m²/g και από 70 σε 38 m²/g, αντίστοιχα. Είναι πιθανόν ότι οι κρυσταλλίτες των διεσπαρμένων M_xO_y φράζουν τους πόρους του Al_2O_3 οδηγώντας στην μείωση της ειδικής επιφάνειας. Αντίθετα, η ειδική επιφάνεια του 0.5%Rh/10% $TiO_2-Al_2O_3$ δεν διαφέρει σημαντικά από αυτή του καταλύτη 0.5%Rh/ Al_2O_3 , πιθανόν εξαιτίας της διαφορετικής μεθόδου παρασκευής του φορέα 10% $TiO_2-Al_2O_3$.

Οι μετρήσεις εκλεκτικής χημειορόφησης με H_2 , έδειξαν ότι η διασπορά του Rh κυμαίνεται σημαντικά από 31% για τον καταλύτη 0.5%Rh/10% $TiO_2-Al_2O_3$ έως 99% για τον 0.5%Rh/20% $Gd_2O_3-Al_2O_3$, με τρόπο που εξαρτάται από τη φύση και την περιεκτικότητα του M_xO_y στο Al_2O_3 . Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του Rh μεταβάλλεται μεταξύ 1.2 και 2.2 nm, με εξαίρεση τον καταλύτη 0.5%Rh/10% $TiO_2-Al_2O_3$, ο οποίος παρασκευάστηκε ακολουθώντας διαφορετική μέθοδο και για τον οποίο βρέθηκε ότι d_{Rh} = 3.5 nm (Πίνακας 6.1).

Πίνακας 6.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών 0.5%Rh/x%M_xO_y-Al₂O₃.

x%M _x O _y	Ειδική επιφάνεια SSA ^a (m ² /g)	Μέγεθος κρυσταλλιτών M _x O _y ^b d _{MxOy} (nm)	Διασπορά μετάλλου D _{Rh} ^(c) (%)	Μέγεθος κρυσταλλιτών μετάλλου d _{Rh} ^(c) (nm)
None (Al ₂ O ₃)	70	6.7	92.8	1.2
10% Gd ₂ O ₃	48	n.d.	75.0	1.5
10% TiO ₂	70	10.2	31.0	3.5
10% La ₂ O ₃	54	31.5	49.6	2.2
10% CeO ₂	59	9.1	74.1	1.5
10% Nd ₂ O ₃	54	n.d.	90.8	1.2
10% Y ₂ O ₃	43	n.d.	76.9	1.4
10% ZrO ₂	61	17.0	51.0	2.1
5% La ₂ O ₃	63	n.d.	82.6	1.3
20% La ₂ O ₃	40	n.d.	45.0	2.4
5% Gd ₂ O ₃	61	n.d.	87.9	1.2
20% Gd ₂ O ₃	38	n.d.	99.0	1.1

^(a) Ειδική επιφάνεια όπως υπολογίσθηκε με τη μέθοδο BET.

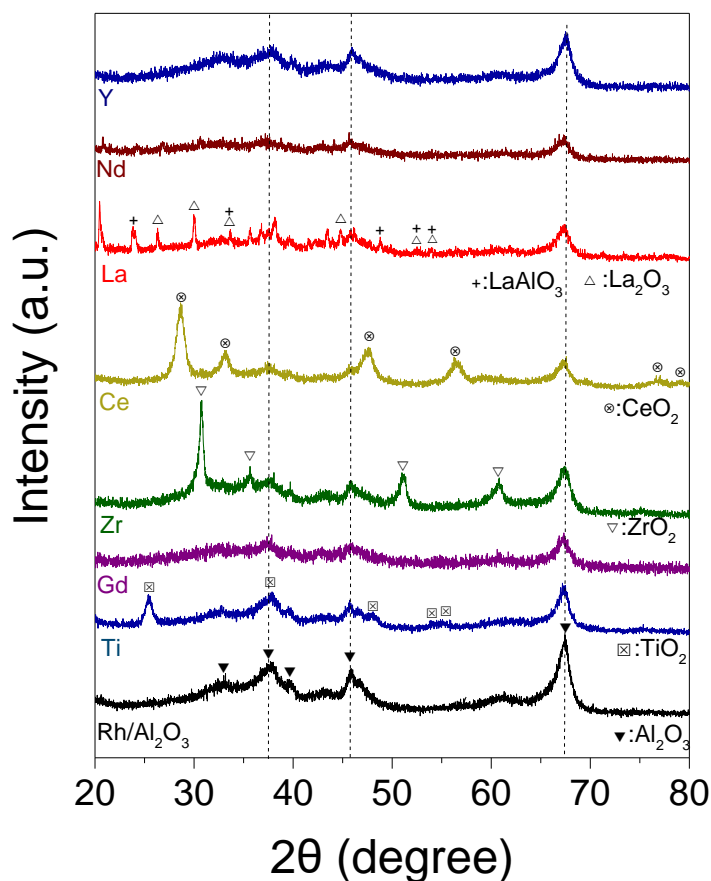
^(b) Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών M_xO_y, υπολογισμένο από τα περιθλασιογράμματα XRD.

^(c) Διασπορά και μέσο μέγεθος σωματιδίων Rh, όπως υπολογίσθηκαν με τη μέθοδο εκλεκτικής χημειορόφησης με H₂.

n.d.: not detected

Τα περιθλασιογράμματα XRD που ελήφθησαν από τους φρέσκους ανηγμένους καταλύτες 0.5%Rh/Al₂O₃ και 0.5%Rh/10%M_xO_y-Al₂O₃ παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1. Παρατηρείται ότι σε όλες τις περιπτώσεις, τα περιθλασιογράμματα αποτελούνται από τις χαρακτηριστικές κορυφές της κυβικής φάσης του γ-Al₂O₃ (JCPDS Card No.10-425), ενώ, σε ορισμένες περιπτώσεις, ανιχνεύονται πρόσθετες ασθενείς κορυφές που αποδίδονται στο αντίστοιχο M_xO_y (TiO₂ (JCPDS Card No.4-477), ZrO₂ (JCPDS Card No.27-997), CeO₂ (JCPDS Card No.1-800), La₂O₃ (JCPDS Card No.5-602)). Το μέγεθος κρυσταλλιτών του M_xO_y (d_{MxOy}) για αυτά τα δείγματα υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση Scherrer (Εξ. 3.6). Για τα ενισχυμένα δείγματα με CeO₂, TiO₂, ZrO₂ και La₂O₃, το d_{MxOy} βρέθηκε ίσο με 9.1, 10.2, 17.0 και 31.5 nm αντίστοιχα. Στην περίπτωση του καταλύτη 0.5%Rh/10%La₂O₃-Al₂O₃ ανιχνεύθηκαν επίσης κορυφές που αποδόθηκαν στη φάση του LaAlO₃ (JCPDS Card No. 31-22). Η παρουσία πρόσθετων κρυσταλλογραφικών κορυφών στις γωνίες 20.4°, 20.7°, 35.6°, 37.0° και 43.5° του περιθλασιογράμματος του δείγματος 0.5%Rh/10%La₂O₃-Al₂O₃ αντιστοιχεί στα επίπεδα (011), (200), (031), (231) και (233) της ορθορομβικής δομής του Al₂O₃ (JCPDS Card No. 16-435). Η απουσία κορυφών που

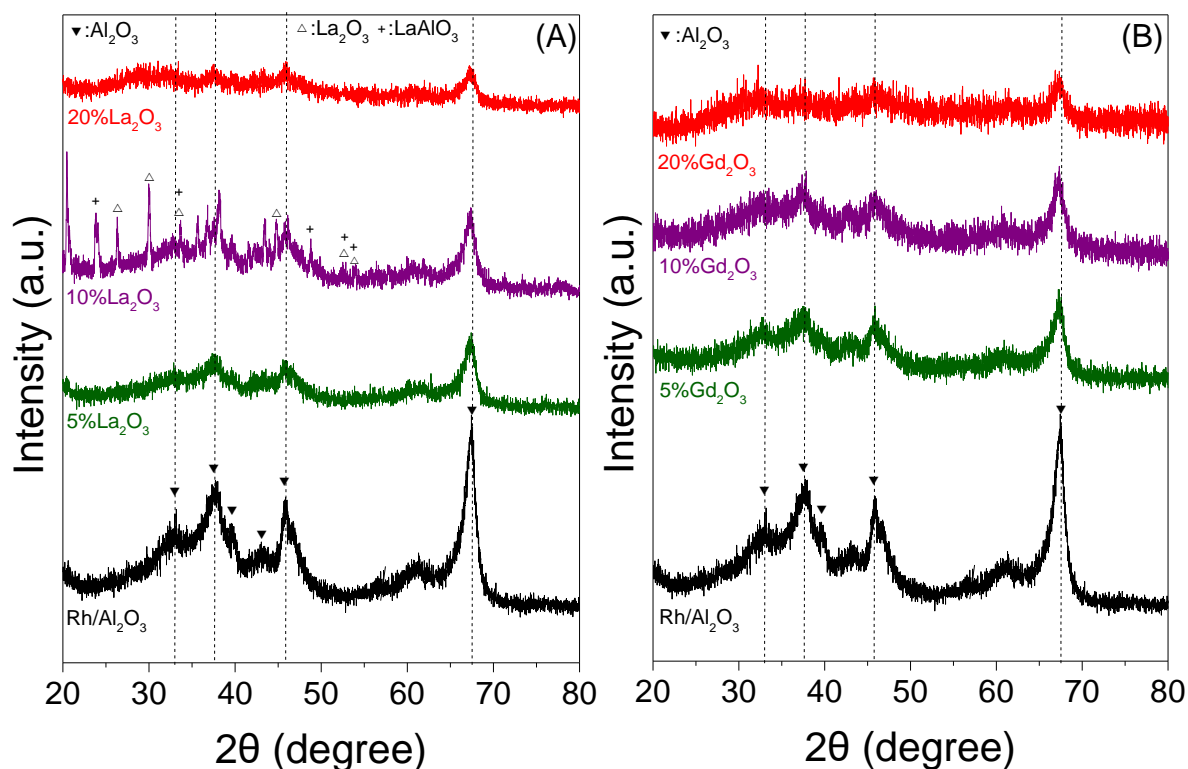
σχετίζονται με την παρουσία M_xO_y για τα υπόλοιπα δείγματα που μελετήθηκαν μπορεί να σχετίζεται με τη χαμηλή περιεκτικότητα, την υψηλή διασπορά ή/και τη χαμηλή κρυσταλλικότητα των ειδών M_xO_y σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες [1–3].



Σχήμα 6.1: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X των ανηγμένων καταλυτών 0.5%Rh/Al₂O₃ και 0.5%Rh/10%M_xO_y/Al₂O₃ (M_xO_y: CeO₂, TiO₂, Nd₂O₃, Y₂O₃, La₂O₃, ZrO₂, Gd₂O₃).

Φάσματα περίθλασης ακτίνων X ελήφθησαν επίσης για τους καταλύτες 0.5%Rh/x%La₂O₃-Al₂O₃ και 0.5%Rh/x%Gd₂O₃-Al₂O₃ (όπου x: 0-20 wt.%). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.2 όπου φαίνεται ότι, με εξαίρεση το 0.5%Rh/10%La₂O₃-Al₂O₃ που συζητήθηκε προηγουμένως, τα φάσματα XRD των καταλυτών χαρακτηρίζονται μόνο από κορυφές που αποδίδονται στο Al₂O₃.

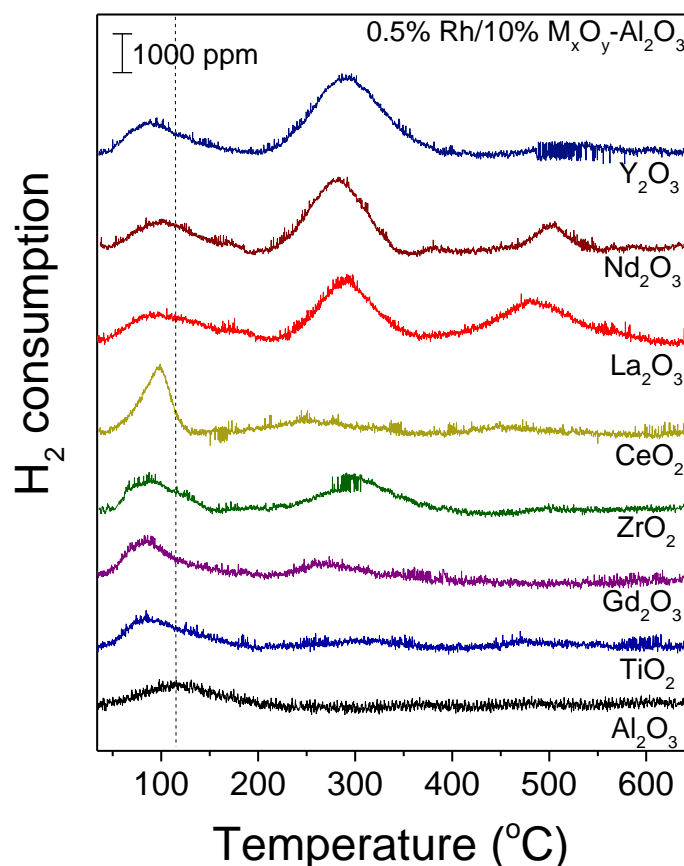
Αξίζει να σημειωθεί ότι σε όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν δεν ανιχνεύτηκαν κορυφές που αποδίδονται στο Rh, πιθανότατα λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε Rh και του μικρού μεγέθους των σωματιδίων του Rh το οποίο είναι σε συμφωνία με τις μετρήσεις της εκλεκτικής χημειορόφησης με H₂ (Πίνακας 6.1).



Σχήμα 6.2: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X των ανηγμένων καταλυτών (A) 0.5%Rh/x%La₂O₃-Al₂O₃ και (B) 0.5%Rh/x%Gd₂O₃-Al₂O₃.

6.3 Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με H₂ (H₂-TPR)

Τα αποτελέσματα από τα πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με H₂ για τους προ-οξειδωμένους καταλύτες 0.5%Rh/x%/M_xO_y-Al₂O₃ παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.3. Παρατηρείται ότι στην περίπτωση του καταλύτη 0.5%Rh/Al₂O₃ παρουσιάζεται μόνο μια κορυφή κατανάλωσης υδρογόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες (low-temperature, LT) η οποία παρουσιάζει μέγιστο στους ~115 °C. Η κορυφή αυτή μπορεί να αποδοθεί στην αναγωγή ειδών οξειδίου του ροδίου τα οποία σχηματίζονται κατά την οξείδωση των καταλυτών πριν το πείραμα H₂-TPR [3–6]. Σε αντίθεση με τον καταλύτη 0.5%Rh/Al₂O₃, τα προφίλ H₂-TPR που ελήφθησαν για τα δείγματα 0.5%Rh/10%M_xO_y/Al₂O₃ χαρακτηρίζονται από δύο κορυφές κατανάλωσης υδρογόνου. Μια κορυφή LT, με το μέγιστο της να κυμαίνεται μεταξύ 87 και 115 °C, και μια πλατιά ενδιάμεσης θερμοκρασίας (medium-temperature, MT) κορυφή που εμφανίζεται στην θερμοκρασιακή περιοχή των 250- 370 °C. Η κορυφή MT μπορεί να αποδοθεί στην αναγωγή των M_xO_y σωματιδίων τα οποία αλληλεπιδρούν ισχυρά με το ρόδιο. Αυτό είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των Osorio-Vargas et al. [3], οι οποίοι ανέφεραν ότι η εμφάνιση κορυφής σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες στο H₂-TPR προφίλ του καταλύτη Rh/La₂O₃-Al₂O₃ υποδεικνύει την ισχυρή αλληλεπίδραση των οξειδίων του ροδίου με το La₂O₃, τα οποία βρίσκονται σε στενή επαφή στην επιφάνεια του καταλύτη. Παρόμοιες κορυφές σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες έχουν επίσης εμφανιστεί στα H₂-TPR προφίλ καταλυτών Rh υποστηριγμένων σε φορείς CeO₂-Al₂O₃ και La₂Zr₂O₇, υποδηλώνοντας ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ του CeO₂ ή του La₂Zr₂O₇ με τα σωματίδια του Rh [4,5,7].



Σχήμα 6.3: H_2 -TPR προφίλ για τους προ-οξειδωμένους καταλύτες $0.5\%Rh/Al_2O_3$ και $0.5\%Rh/10\%M_xO_y/Al_2O_3$ (M_xO_y : CeO_2 , TiO_2 , Nd_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , ZrO_2 , Gd_2O_3).

Για τα δείγματα που περιέχουν La_2O_3 , Nd_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 και TiO_2 εμφανίστηκε μία επιπλέον κορυφή υψηλής θερμοκρασίας (high-temperature, HT) πάνω από τους $450\text{ }^\circ\text{C}$ (Σχ. 6.3) η οποία μπορεί να αποδοθεί είτε στην αναγωγή των M_xO_y σωματιδίων που βρίσκονται στην επιφάνεια του Al_2O_3 είτε στην αναγωγή των M_xO_y σωματιδίων που αλληλεπιδρούν ισχυρά με το Al_2O_3 . Η τελευταία εξήγηση συμφωνεί με τα αποτελέσματα XRD για τον καταλύτη $0.5\%Rh/x\%La_2O_3-Al_2O_3$ όπου ανιχνεύθηκαν είδη $LaAlO_3$ (Σχ. 6.1). Μια παρόμοια εξήγηση δόθηκε από τους Li et al. [4] για κορυφές που ανιχνεύθηκαν σε πειράματα H_2 -TPR πάνω από τους $440\text{ }^\circ\text{C}$ καταλυτών $Rh/20\%CeO_2-Al_2O_3$.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η ένταση της LT κορυφής αυξάνεται με την προσθήκη του M_xO_y στην επιφάνεια του Al_2O_3 και συνοδεύεται από μία μετατόπιση προς χαμηλότερες θερμοκρασίες (κατά $\sim 31\text{ }^\circ\text{C}$) ακολουθώντας τη σειρά $Al_2O_3 < Nd_2O_3 < CeO_2 < ZrO_2 < La_2O_3 < Y_2O_3 < Gd_2O_3 < TiO_2$. Αυτό υποδεικνύει ότι η αναγωγή του οξειδίου του ροδίου διευκολύνεται σε καταλύτες Rh που υποστηρίζονται σε σύνθετους φορείς. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες, η αναγωγιμότητα των ειδών RhO_x εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος των σωματιδίων του Rh, τη φύση του φορέα καθώς και την έκταση των αλληλεπιδράσεων μέταλλο-φορέα [3,8]. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το μέγεθος των σωματιδίων του Rh είναι γενικά χαμηλό και δεν ποικίλλει σημαντικά για τους καταλύτες που μελετήθηκαν (Πίνακας 6.1), είναι λογικό να υποτεθεί ότι η μετατόπιση προς χαμηλότερες θερμοκρασίες του μέγιστου σημείου όπου εμφανίζεται η LT κορυφή με

την προσθήκη του M_xO_y στην επιφάνεια του Al_2O_3 σχετίζεται με την ενίσχυση της αλληλεπίδρασης μεταξύ του Rh και του M_xO_y με τρόπο που εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του M_xO_y . Αντίστοιχα αποτελέσματα δημοσιεύτηκαν από τους Li et al. [4,5] για τον καταλύτη Rh/20%CeO₂-Al₂O₃, οι οποίοι βρήκαν ότι η αναγωγή του Rh₂O₃ πραγματοποιείται ευκολότερα με την προσθήκη του CeO₂. Οι ερευνητές ανέφεραν ότι τα είδη RhO_x αλληλεπιδρούν ισχυρά με την επιφάνεια του CeO₂ η αναγωγή του οποίου ενισχύεται εξ αιτίας της μετακίνησης (spillover) του υδρογόνου από την επιφάνεια του μετάλλου στο CeO₂. Διαφορετικά αποτελέσματα έχουν δημοσιευθεί για καταλύτη Rh/10%Nd₂O₃-Al₂O₃, όπου παρατηρήθηκε μια μετατόπιση της κορυφής LT προς υψηλότερες θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια του H₂-TPR πειράματος, υποδηλώνοντας ότι η αναγωγή του οξειδίου του ροδίου παρεμποδίζεται από την παρουσία του Nd₂O₃ [6]. Αυτό αποδόθηκε σε μια ισχυρότερη αλληλεπίδραση μεταξύ Rh και Nd₂O₃ και στον σχηματισμό δεσμού Rh-O-Nd στην επιφάνεια του καταλύτη, ο οποίος έδρασε ανασταλτικά στην αναγωγή του Rh³⁺ σε Rh⁰. Αυτό μπορεί να υποδεικνύει ότι υπάρχει μια βέλτιστη τιμή της έκτασης των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα που μεγιστοποιούν την αναγωγιμότητα των ειδών RhO_x, η οποία δεν είναι απαραίτητα η υψηλότερη δυνατή. Η ένταση της MT κορυφής είναι σημαντικά υψηλότερη για τα δείγματα που περιέχουν La₂O₃, Nd₂O₃ και Y₂O₃, το οποίο υποδεικνύει ότι διευκολύνεται η αναγωγή αυτών των ειδών, η οποία μπορεί να οφείλεται στην καλύτερη διασπορά τους στην επιφάνεια του Al₂O₃ [5,9].

Η καταναλισκόμενη ποσότητα υδρογόνου που σχετίζεται με την αναγωγή των ειδών RhO_x και του φορέα x%M_xO_y-Al₂O₃ υπολογίστηκε ολοκληρώνοντας την περιοχή κάτω από τις αντίστοιχες κορυφές στα προφίλ H₂-TPR συναρτήσει του χρόνου και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 6.2.

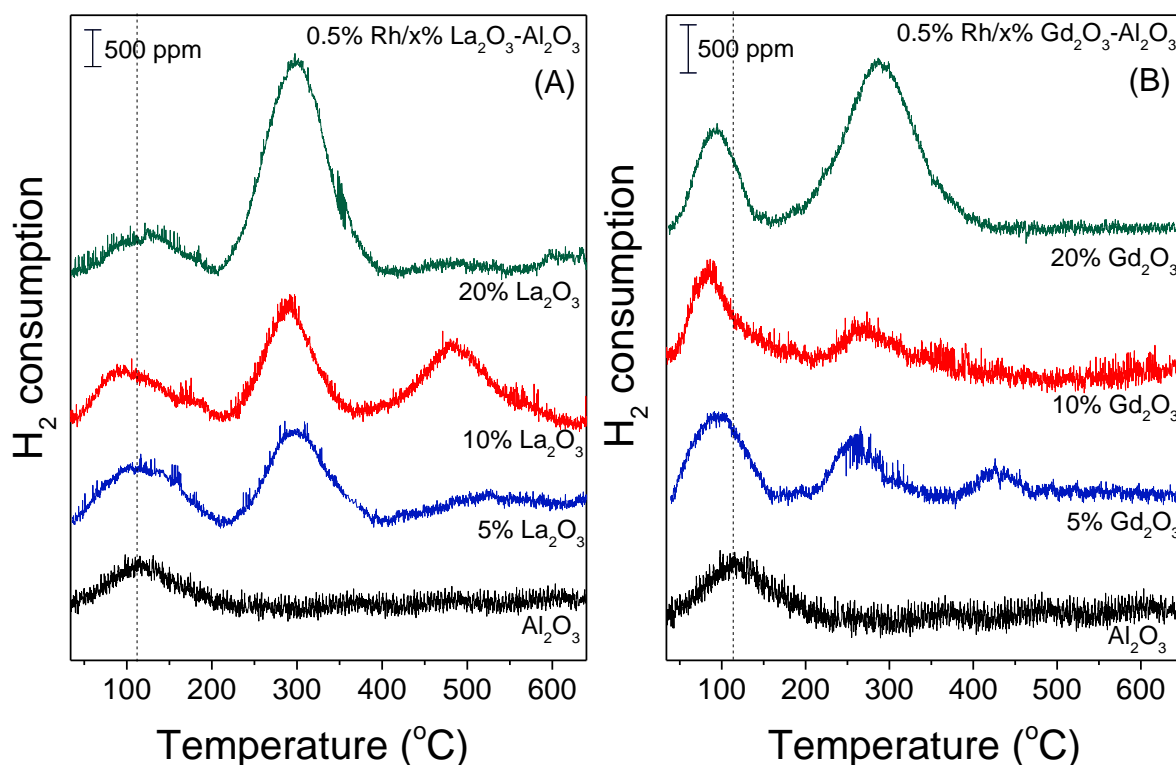
Πίνακας 6.2: Θερμοκρασία εμφάνισης της κορυφής LT και κατανάλωση υδρογόνου σχετιζόμενη με την αναγωγή των ειδών RhO_x και του φορέα x%M_xO_y-Al₂O₃ όπως υπολογίσθηκαν από τα πειράματα H₂-TPR του Σχήματος 6.3.

x%M _x O _y	T _{max} of the LT peak (°C)	LT peak (μmol H ₂ /g)	MT peak (μmol H ₂ /g)	HT peak (μmol H ₂ /g)
None (Al ₂ O ₃)	116	33.5	-	-
10% Gd ₂ O ₃	87	48.7	30.0	-
10% TiO ₂	85	53.3	20.0	22.9
10% La ₂ O ₃	91	51.4	87.8	83.5
10% CeO ₂	99	48.6	25.1	17.6
10% Nd ₂ O ₃	97	45.3	104.6	22.1
10% Y ₂ O ₃	88.5	45.5	137.2	12.2
10% ZrO ₂	91	38.0	63.1	-

5% La ₂ O ₃	110	56.2	78.8	18.4
20% La ₂ O ₃	116	41.6	205.8	16.5
5% Gd ₂ O ₃	98	45.8	28.4	9.7
20% Gd ₂ O ₃	95	44.2	132.9	-

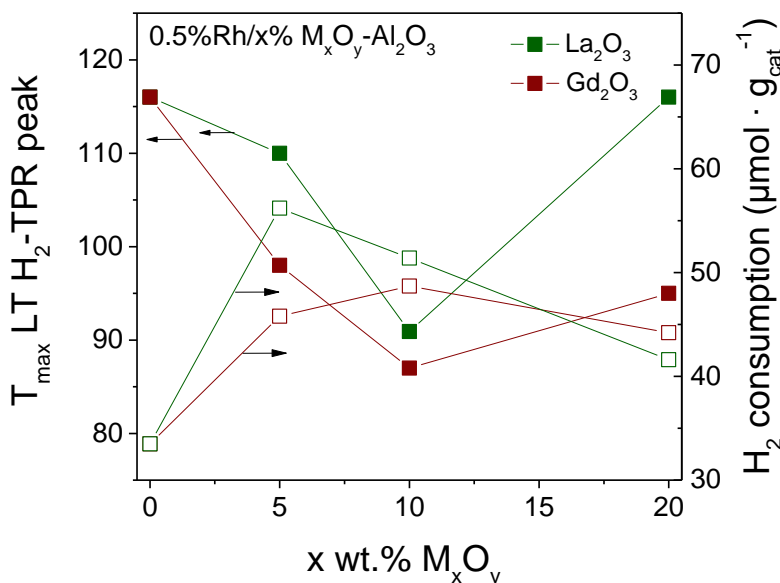
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η κατανάλωση του H₂ λόγω της αναγωγής του RhO_x (LT κορυφή) ποικίλλει σημαντικά από 33.5 μmol g⁻¹ για τον καταλύτη 0.5%Rh/Al₂O₃ έως 53.3 μmol g⁻¹ για τον καταλύτη 0.5%Rh/10%TiO₂-Al₂O₃. Το ίδιο ισχύει και για την ποσότητα H₂ που καταναλώνεται λόγω της αναγωγής των ειδών M_xO_y που βρίσκονται σε στενή επαφή με την επιφάνεια του ροδίου (κορυφή MT), η οποία παρατηρήθηκε μόνο για τους καταλύτες Rh που εναποτέθηκαν στα σύνθετα οξείδια μετάλλων. Συγκεκριμένα, η κατανάλωση του H₂ εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του M_xO_y και κυμαίνεται μεταξύ 20 μmol g⁻¹ (για τον 0.5%Rh/10%TiO₂-Al₂O₃) και 137.2 (για τον 0.5%Rh/10%Y₂O₃-Al₂O₃) μmol g⁻¹. Το ποσό του καταναλισκόμενου H₂ που εκτιμήθηκε με βάση την κορυφή HT βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ 12.2 μmol g⁻¹ και 83.5 μmol g⁻¹ για τα δείγματα που περιέχουν Y₂O₃ και La₂O₃, αντίστοιχα.

Παρόμοια πειράματα H₂-TPR πραγματοποιήθηκαν για τους καταλύτες Rh υποστηριγμένους σε φορείς La₂O₃-Al₂O₃ και Gd₂O₃-Al₂O₃ μεταβλητής περιεκτικότητας σε La₂O₃ και Gd₂O₃ (0- 20 wt.%) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.4.



Σχήμα 6.4: H₂-TPR προφίλ των προ-οξειδωμένων καταλυτών 0.5% Rh υποστηριγμένων σε (A) x%La₂O₃-Al₂O₃ και (B) x%Gd₂O₃-Al₂O₃.

Παρατηρείται ότι η κορυφή LT και για τις δύο σειρές καταλυτών μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση της φόρτισης σε La_2O_3 ή Gd_2O_3 από 0 σε 10 wt.%, ενώ το μέγιστο αυτής της κορυφής για το δείγμα που περιέχει 20 wt.% εμφανίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αυτό μπορεί να φανεί καθαρά στο Σχήμα 6.5, όπου η T_{\max} της κορυφής LT απεικονίζεται σα συνάρτηση της περιεκτικότητας σε M_xO_y , φανερώνοντας ότι υπάρχει μια βέλτιστη περιεκτικότητα σε M_xO_y που διευκολύνει την αναγωγή των ειδών RhO_x .



Σχήμα 6.5: Επίδραση της περιεκτικότητας του La_2O_3 και του Gd_2O_3 στη θερμοκρασία αναγωγής (T_{\max}) και στην ποσότητα του καταναλισκόμενου H_2 όπως προέκυψε από την κορυφή χαμηλής θερμοκρασίας (LT) που παρατηρήθηκε στα πειράματα H_2 -TPR για τους καταλύτες $\text{Rh}/x\%\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ και $\text{Rh}/x\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

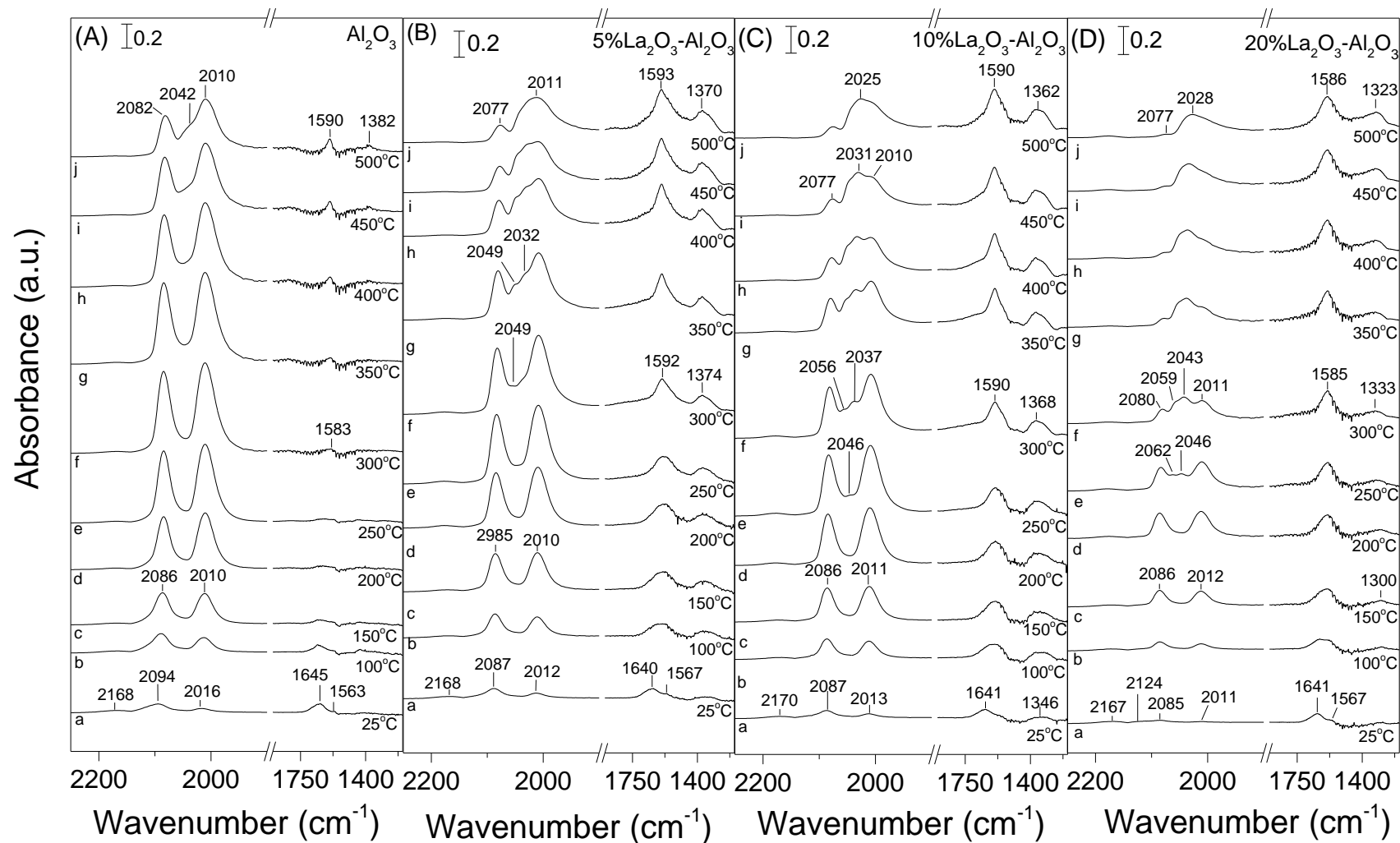
Παρόμοια αποτελέσματα δημοσιεύτηκαν από τους Li et al. [5] για καταλύτες $\text{Rh}/x\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, οι οποίοι διαπίστωσαν ότι η κορυφή LT μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες για περιεκτικότητες CeO_2 πάνω από 20 wt.%, ενώ το αντίθετο παρατηρήθηκε για χαμηλότερες περιεκτικότητες σε CeO_2 . Σύμφωνα με τους συγγραφείς, η διασπορά του CeO_2 στην επιφάνεια του Al_2O_3 είναι υψηλότερη για φορτίσεις σε CeO_2 κάτω από 20 wt.%, με αποτέλεσμα τη δημιουργία $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ διεπιφάνειας, η οποία γίνεται μεγαλύτερη με αύξηση της φόρτισης από 0 σε 20 wt.% σε CeO_2 διευκολύνοντας έτσι τη διασπορά του Rh και προάγοντας τις αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα. Τα φαινόμενα αυτά φαίνεται να καταστέλλονται για φορτίσεις σε CeO_2 μεγαλύτερες από 20 wt.% λόγω της κάλυψης της επιφάνειας του Al_2O_3 από συσσωματώματα CeO_2 . Η ενίσχυση των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα που προκαλούνται από την προσθήκη CeO_2 έχει βρεθεί επίσης να επηρεάζει την αναγωγιμότητα των ειδών PtO_x σε καταλύτες $\text{Pt}/x\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x = 0.5\text{-}12$ wt.%). Αυτό αποδείχθηκε από τη θέση και την ένταση της αντίστοιχης κορυφής H_2 -TPR, η οποία εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την περιεκτικότητα σε CeO_2 και μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες αυξάνοντας τη από 0 σε 3 wt.% [10]. Ωστόσο για 6 και 12 wt.% CeO_2 επέρχεται κορεσμός της

επιφάνειας του Al_2O_3 με αποτέλεσμα την αισθητή μείωση της έντασης της κορυφής που αντιστοιχεί στην αναγωγή των ειδών PtO_x . Αυτό μπορεί να ισχύει για τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης που παρέχουν ενδείξεις ότι πάνω από μια ορισμένη περιεκτικότητα σε M_xO_y η αναγωγιμότητα των ειδών RhO_x μειώνεται.

Η ένταση της κορυφής MT αυξάνεται προοδευτικά με την αύξηση της περιεκτικότητας του M_xO_y , υποδεικνύοντας ότι η αναγωγιμότητα των σωματιδίων του La_2O_3 ή Gd_2O_3 που αλληλεπιδρούν έντονα με το Rh ενισχύεται. Αυτό αντικατοπτρίζεται επίσης από την ποσότητα H_2 που καταναλώνεται μεταξύ 200 και 400 °C, η οποία βρέθηκε να αυξάνεται από 78.8 σε 205.8 $\mu\text{mol g}^{-1}$ και από 28.4 σε 132.9 $\mu\text{mol g}^{-1}$ με αύξηση της περιεκτικότητας σε La_2O_3 και Gd_2O_3 από 5 σε 20 wt.%, αντίστοιχα (Πίνακας 6.2). Η θέση της κορυφής MT δεν παρουσιάζει σημαντική διακύμανση, πιθανότατα λόγω της προαναφερθείσας σημαντικής αύξησης της έντασής της. Όσον αφορά την κορυφή HT, φαίνεται να είναι υψηλότερη στους καταλύτες που περιέχουν 10 wt.% La_2O_3 και 5 wt.% Gd_2O_3 , υποδεικνύοντας ότι η αναγωγή των κρυσταλλιτών του M_xO_y που έρχονται σε επαφή με την επιφάνεια του Al_2O_3 ευνοείται σε αυτά τα δείγματα. Λαμβάνοντας υπόψη τη συνολική κατανάλωση H_2 , παρατηρείται μια γενική τάση στα αποτελέσματα του Σχήματος 6.4 που δείχνει ξεκάθαρα ότι η αναγωγιμότητα των καταλυτών $\text{Rh}/x\%\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ αυξάνεται με την αύξηση της φόρτισης του M_xO_y από 0 σε 20 wt.%, που όπως συζητήθηκε παραπάνω σχετίζεται κυρίως με την αναγωγή των ειδών M_xO_y που βρίσκονται σε στενή επαφή με το Rh.

6.4 Μελέτη της αλληλεπίδρασης των καταλυτών $\text{Rh}/x\%\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ με CO με την τεχνική *in-situ* DRIFTS

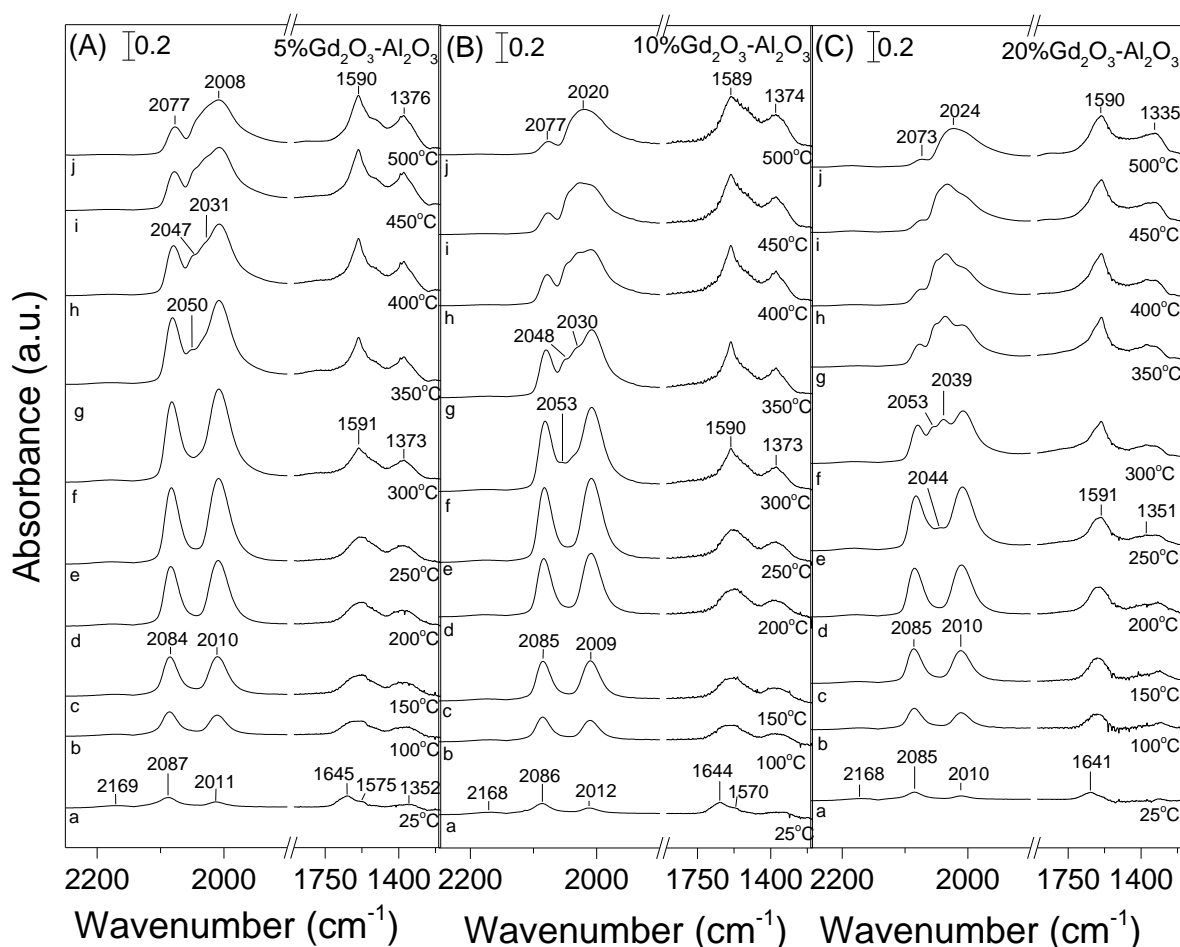
Στο Σχήμα 6.6A παρουσιάζονται τα φάσματα DRIFT για τον προ-οξειδωμένο καταλύτη $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ έπειτα από την αλληλεπίδραση του με 1%CO (σε He) στους 25 °C για 15 min και τη σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας στους 500 °C υπό την παρουσία του ίδιου μείγματος τροφοδοσίας. Όπως φαίνεται και από το φάσμα στους 25 °C (φάσμα a), παρατηρούνται τρεις κορυφές στην περιοχή $\nu(\text{CO})$. Η κορυφή στα 2168 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στο ροφημένο CO σε οξειδωμένες θέσεις Rh, $\text{Rh}^{3+}\text{-CO}$ [11], ενώ αυτές που ανιχνεύτηκαν στα 2094 και 2016 cm^{-1} αποδίδονται σε συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις δικαρβονυλικών (gem-dicarbonyl) ειδών, $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$, σε απομονωμένες θέσεις Rh^+ [12–16]. Η ανάπτυξη των τελευταίων κορυφών είναι χαρακτηριστική όταν το CO ροφάται σε οξειδωμένες θέσεις Rh, οι οποίες δημιουργούνται κατά το στάδιο της προκατεργασίας του καταλύτη με O_2 (οξείδωση) [12]. Μέρος των θέσεων $\text{Rh}^{\delta+}$ μπορεί να σχηματίζονται επίσης μέσω της αλληλεπίδρασης των μεταλλικών σωματιδίων, Rh^0 , με τις επιφανειακές ομάδες υδροξυλίων του φορέα Al_2O_3 [12,15,17]. Οι κορυφές που εντοπίζονται στα 1645 και 1563 cm^{-1} οφείλονται σε ανθρακικά και καρβοξυλικά είδη, αντίστοιχα, που έχουν ροφηθεί στην επιφάνεια του Al_2O_3 [12,18]. Οι τελευταίες κορυφές εξαφανίζονται από τα φάσματα που λαμβάνονται πάνω από τους 150 °C, ενώ αυτή στα 2168 cm^{-1} δεν μπορεί να διακριθεί ήδη από τους 100 °C (φάσμα b).



Σχήμα 6.6: Φάσματα DRIFT για τους προ-οξειδωμένους καταλύτες $Rh/x\%La_2O_3-Al_2O_3$ μετά από την έκθεσή τους σε 1%CO (in He) στους 25 °C για 15 min και σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 500 °C υπό της ίδια τροφοδοσία.

Η σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την προοδευτική αύξηση των εντάσεων των κορυφών των δικαρβονυλικών (gem-dicarbonyl) ειδών, οι οποίες παρουσιάζουν μέγιστο περίπου στους 350 °C (φάσμα g) και στη συνέχεια μειώνονται με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 500 °C. Αυτή η μείωση συνοδεύεται από την ανάπτυξη δύο κορυφών που βρίσκονται στα 1590 και 1382 cm^{-1} που αποδίδονται σε φορμικά είδη που ροφώνται στην επιφάνεια του φορέα και παράγονται μέσω αλληλεπίδρασης του CO με τις ομάδες OH του Al_2O_3 [12,18–23]. Πάνω από τους 450 °C εμφανίζεται επίσης ένας ώμος στα 2042 cm^{-1} , ο οποίος σε προηγούμενες μελέτες έχει αποδοθεί σε γραμμικά ροφημένα είδη CO στην επιφάνεια του Rh^0 [12–15,22,24–27]. Τα αποτελέσματα του Σχήματος 6.6A παρέχουν ενδείξεις ότι το CO είναι ικανό να αναγάγει μερικώς τα είδη RhO_x υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες, το οποίο συμφωνεί με τα αποτελέσματα των Heyl et al. [12] για καταλύτη $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Οι συγγραφείς αυτοί ανέφεραν ότι τα δικαρβονυλικά (gem-dicarbonyls) είδη μετατρέπονται σταδιακά σε γραμμικά ροφημένα είδη CO αυξάνοντας την θερμοκρασία από τους 250 στους 300 °C υπό ροή CO.

Παρόμοια πειράματα διεξήχθησαν και για τα δείγματα που περιείχαν 5 wt.% (Σχ. 6.6B), 10 wt.% (Σχ. 6.6C) και 20 wt.% (Σχ. 6.6D) La_2O_3 καθώς και 5 wt.% (Σχ. 6.7A), 10 wt.% (Σχ. 6.7B) και 20 wt.% (Σχ. 6.7C) Gd_2O_3 .



Σχήμα 6.7: Φάσματα DRIFT για τους προ-οξειδωμένους καταλύτες $\text{Rh}/x\%\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ μετά από την έκθεσή τους σε 1%CO (in He) στους 25 °C για 15 min και σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 500 °C υπό της ίδια τροφοδοσία.

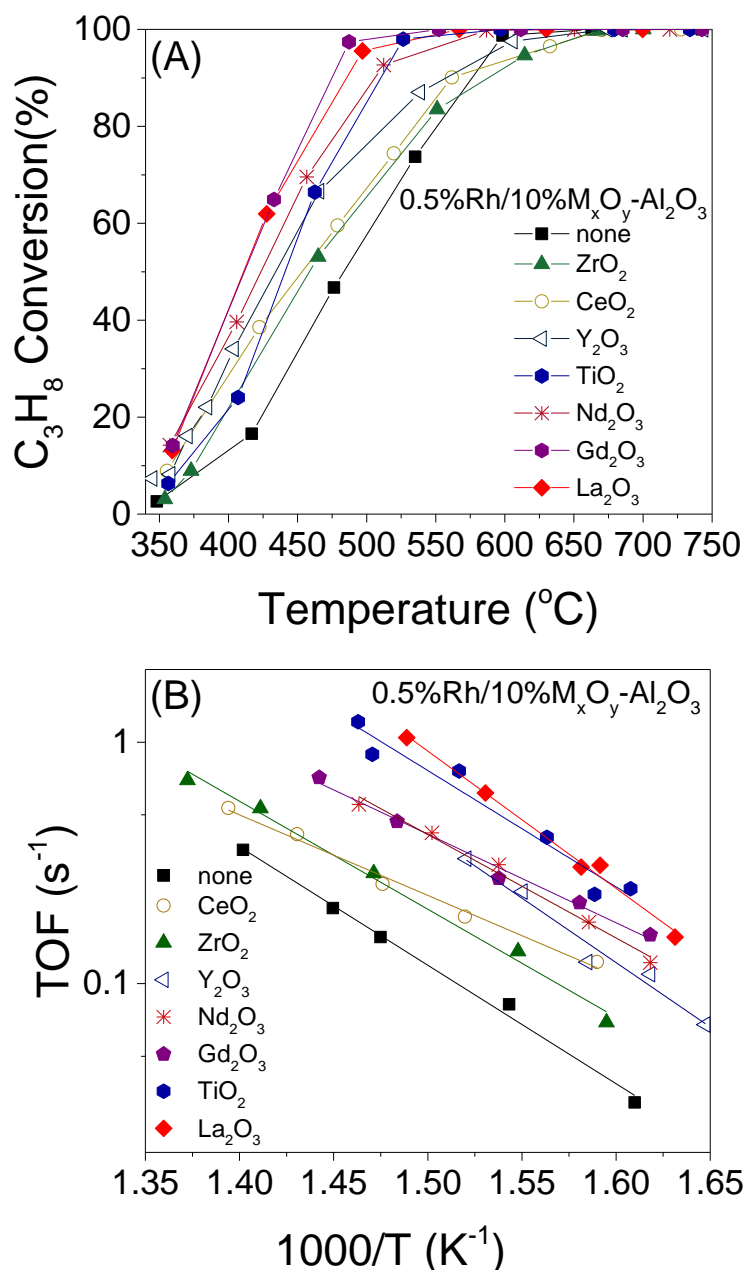
Αν και ανιχνεύτηκαν τα ίδια επιφανειακά είδη στην επιφάνεια όλων των καταλυτών με αυτά που συζητήθηκαν παραπάνω για τον καταλύτη Rh/Al₂O₃, παρατηρήθηκαν οι ακόλουθες αξιοσημείωτες διαφορές: (α) η σχετική ένταση των κορυφών που αποδίδονται στα είδη Rh⁺(CO)₂ αρχίζει να μειώνεται σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση της περιεκτικότητας σε La₂O₃ ή Gd₂O₃. Αυτό ισχύει επίσης για τη θερμοκρασία εμφάνισης του ώμου που βρίσκεται περίπου στα 2030-2059 cm⁻¹, ο οποίος μπορεί να διακριθεί εμφανώς ήδη από τους 250 °C για τα δείγματα που περιέχουν 20 wt.% La₂O₃ ή Gd₂O₃ και, σε όλες τις περιπτώσεις, φαίνεται ότι αποτελείται από δύο αλληλεπικαλυπτόμενες κορυφές (περίπου στα 2050-2059 cm⁻¹ και 2030-2043 cm⁻¹), (β) η σχετική ένταση των κορυφών αυτών αυξάνεται σημαντικά με αύξηση της θερμοκρασίας εις βάρος των κορυφών που αποδίδονται στα δυκαρβονυλικά (gem-dicarbonyls) είδη, υποδεικνύοντας ότι η αναγωγή των ειδών RhO_x ενισχύεται όταν το La₂O₃ ή το Gd₂O₃ διασπείρεται στην επιφάνεια του Al₂O₃, (γ) η παραγωγή φορμικών ειδών ξεκινά σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες, ενώ οι εντάσεις των αντίστοιχων κορυφών (~1591 και 1373 cm⁻¹) αυξάνονται προοδευτικά με αύξηση της φόρτισης του M_xO_y από 0 σε 20 wt.%. Αυτό σημαίνει ότι η αλληλεπίδραση του CO που ροφάται στην επιφάνεια του Rh με τα επιφανειακά είδη OH του φορέα παράγοντας φορμικά είδη ευνοείται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε La₂O₃ ή Gd₂O₃, υποδηλώνοντας την περαιτέρω ενίσχυση των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα.

Όσον αφορά τις δύο αλληλεπικαλυπτόμενες κορυφές που ανιχνεύθηκαν στα 2050-2059 cm⁻¹ και 2030-2043 cm⁻¹, παρατηρείται ότι σε όλες τις περιπτώσεις η κορυφή της χαμηλής συχνότητας (low frequency, LF) χαρακτηρίζεται από υψηλότερη ένταση σε σύγκριση με την κορυφή της υψηλής συχνότητας (high frequency, HF) και απουσιάζει από τα φάσματα που ελήφθησαν για τον καταλύτη Rh/Al₂O₃. Η χαμηλή συχνότητα εμφάνισης αυτής της κορυφής μπορεί να σχετίζεται με είδη που έχουν προσροφηθεί στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα και ίσως να συσχετίζεται με την κορυφή MT που εμφανίστηκε σε παρόμοιες θερμοκρασίες στα αποτελέσματα H₂-TPR του Σχήματος 6.3, η οποία αποδόθηκε στην αναγωγή των σωματιδίων του M_xO_y που αλληλεπιδρούν ισχυρά με το Rh. Όπως συζητήθηκε παραπάνω, η κατανάλωση του H₂ που εκτιμήθηκε με βάση την κορυφή MT στα πειράματα H₂-TPR αυξάνεται σημαντικά με αύξηση της φόρτισης σε La₂O₃ ή Gd₂O₃ υποδεικνύοντας ότι η αναγωγή των σωματιδίων του La₂O₃ ή Gd₂O₃ που βρίσκονται σε στενή επαφή με το Rh ενισχύεται. Συνεπώς, μπορεί να προταθεί ότι η κορυφή υψηλής συχνότητας (HF) που ανιχνεύεται στα φάσματα FTIR των Σχημάτων 6.6 και 6.7 οφείλεται σε CO γραμμικά ροφημένο στα σωματίδια του Rh⁰, ενώ η κορυφή χαμηλής συχνότητας (LF) οφείλεται σε γραμμικά είδη CO που ροφώνται σε περιμετρικές θέσεις των σωματιδίων του Rh, που βρίσκονται σε στενή επαφή με το φορέα. Τα αποτελέσματα από τα πειράματα H₂-TPR και FTIR αποδεικνύουν ξεκάθαρα ότι η αναγωγιμότητα των σωματιδίων του Rh που αλληλεπιδρούν έντονα με το φορέα ενισχύεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του M_xO_y.

6.5 Καταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών 0.5%Rh/10%M_xO_y-Al₂O₃

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων καταλυτικής συμπεριφοράς των καταλυτών 0.5%Rh/10%M_xO_y-Al₂O₃ συνοψίζονται στο Σχήμα 6.8Α. Όπως φαίνεται, η προσθήκη

M_xO_y στο φορέα Al_2O_3 έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής του προπανίου ($X_{C_3H_8}$) προς χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης, σε σύγκριση με αυτή που ελήφθη για το μη ενισχυμένο δείγμα $0.5\%Rh/Al_2O_3$. Αυτή η μετατόπιση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του οξειδίου του μετάλλου που προστίθεται στο φορέα Al_2O_3 και βρέθηκε να είναι υψηλότερη (κατά $T_{50} \sim 74^\circ C$, T_{50} είναι η θερμοκρασία που αντιστοιχεί σε $X_{C_3H_8}=50\%$) για τα δείγματα που περιέχουν La_2O_3 ή Gd_2O_3 , τα οποία παρουσιάζουν $X_{C_3H_8} > 95\%$ σε θερμοκρασίες ίσες με $\sim 475^\circ C$.



Σχήμα 6.8: (A) Μετατροπή προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης και (B) Διάγραμμα Arrhenius των συχνοτήτων αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου για τους καταλύτες Rh ($0.5wt. \%$) υποστηριγμένων σε Al_2O_3 και $10\%M_xO_y/Al_2O_3$. Πειραματικές συνθήκες: Μάζα καταλύτη: 150 mg; διάμετρος σωματιδίων: $0.15 < d_p < 0.25$ mm; Σύσταση τροφοδοσίας: $4.5\% C_3H_8$, $0.15\% Ar$, $44\% H_2O$ (σε He); Συνολική παροχή: $250\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$.

Οι καταλύτες ροδίου που υποστηρίζονται σε Nd_2O_3 -, Y_2O_3 - και $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ενεργοποιούνται σε ελαφρώς υψηλότερες θερμοκρασίες ακολουθούμενοι από τους καταλύτες που υποστηρίζονται σε CeO_2 - και $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Η μετατροπή του προπανίου για τους τελευταίους αυτούς καταλύτες είναι υψηλότερη από αυτή του $0.5\%\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ σε όλο σχεδόν το εύρος θερμοκρασιών, εκτός από τις θερμοκρασίες όπου επιτυγχάνονται μετατροπές $> 95\%$ όπου προσεγγίζουν τη συμπεριφορά του καταλύτη $0.5\%\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ας σημειωθεί ότι το ισοζύγιο του άνθρακα ήταν ικανοποιητικό για όλους τους καταλύτες που μελετήθηκαν, με απόκλιση μικρότερη από 1-2 %.

Οι μετρήσεις του εγγενούς ρυθμού της αντίδρασης πραγματοποιήθηκαν σε ξεχωριστά πειράματα υπό διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης ($X_{\text{C}_3\text{H}_8} < 10\text{-}15\%$) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα Arrhenius του Σχήματος 6.8B. Παρατηρείται ότι η συχνότητα αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου για τους καταλύτες $0.5\%\text{Rh}/10\%\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ αυξάνεται περισσότερο από μία τάξη μεγέθους ακολουθώντας τη σειρά $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{none}) < \text{ZrO}_2 \sim \text{CeO}_2 < \text{Y}_2\text{O}_3 < \text{Nd}_2\text{O}_3 \sim \text{Gd}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2 \sim \text{La}_2\text{O}_3$ (Πίνακας 6.3).

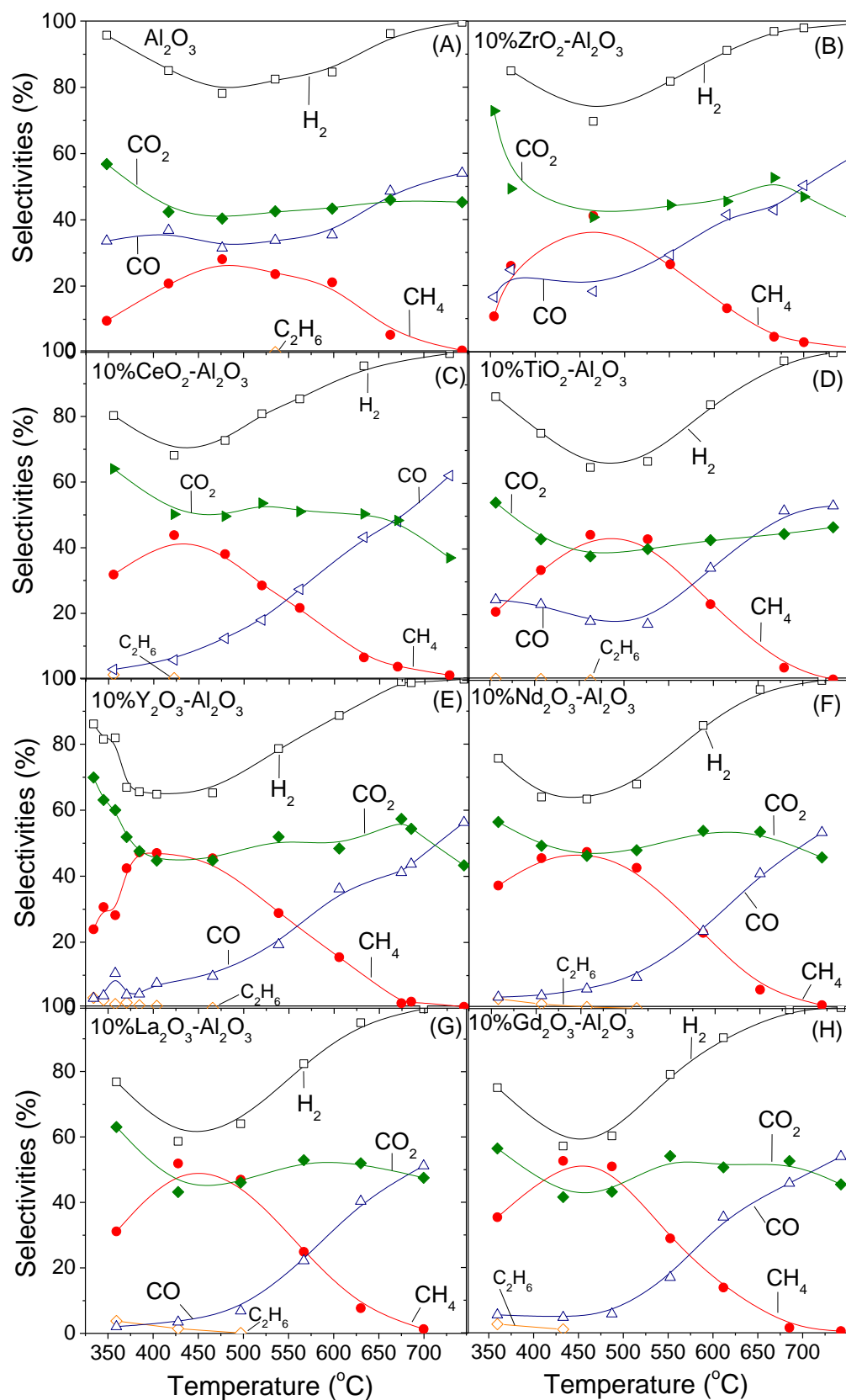
Πίνακας 6.3: Συχνότητα αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου στους $400\text{ }^\circ\text{C}$ και φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό με χρήση καταλυτών Rh ($0.5\text{wt.}\%$) υποστηριγμένων σε Al_2O_3 και $10\%\text{M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$. Τα δεδομένα προέρχονται από τα Σχήματα 6.8B, 6.12B και 6.13B.

$x\%\text{M}_x\text{O}_y$	TOF (s^{-1}) στους $400\text{ }^\circ\text{C}$	Ενέργεια ενεργοποίησης, E_a (kJ/mol)
None (Al_2O_3)	0.14	94
10% Gd_2O_3	0.48	70
10% TiO_2	0.91	92
10% La_2O_3	1.1	109
10% CeO_2	0.26	64
10% Nd_2O_3	0.47	82
10% Y_2O_3	0.51	102
10% ZrO_2	0.25	86
5% La_2O_3	0.28	88
20% La_2O_3	0.28	79
5% Gd_2O_3	0.37	92
20% Gd_2O_3	0.28	85

Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) της αντίδρασης για όλους τους καταλύτες που μελετήθηκαν υπολογίστηκε από τις κλίσεις των εγγενών ρυθμών αντίδρασης και τα αποτελέσματα (Πίνακας 6.3) έδειξαν ότι ποικίλλει σημαντικά από 64 kJ/mol για τον 0.5%Rh/10%CeO₂-Al₂O₃ έως 109 kJ/mol για 0.5%Rh/10%La₂O₃-Al₂O₃. Η E_a για τον σκέτο καταλύτη 0.5%Rh/Al₂O₃ βρέθηκε ίση με 94 kJ/mol. Αυτό μπορεί να σημαίνει ότι το βήμα που καθορίζει τον ρυθμό της αντίδρασης επηρεάζεται από τον τύπο του μεταλλικού οξειδίου που προστίθεται στο φορέα Al₂O₃. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι δεν παρατηρήθηκε κάποια μονότονη τάση μεταξύ της E_a και της καταλυτικής ενεργότητας, η οποία, όπως θα συζητηθεί παρακάτω, μπορεί να οφείλεται στην παράλληλη πραγματοποίηση πολλών αντιδράσεων, καθεμία από τις οποίες επηρεάζεται σε διαφορετικό βαθμό από τη φύση του φορέα επηρεάζοντας τις τιμές της εκτιμώμενης φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης. Για την περίπτωση του καταλύτη που έχει τροποποιηθεί με CeO₂, παρόμοιες τιμές για τη φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης αναφέρθηκαν από τους Li et al. [4], οι οποίοι ανέφεραν ότι η E_a μειώνεται από 67.6 σε 50.4 kJ/mol με την προσθήκη CeO₂ στον καταλύτη Rh/Al₂O₃.

Σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν τα κύρια προϊόντα που εντοπίστηκαν ήταν H₂, CO, CO₂, CH₄ και ίχνη C₂H₆. Το μεθάνιο μπορεί να προέρχεται από τις αντιδράσεις μεθανοποίησης των CO και CO₂ ή/και όπως θα συζητηθεί παρακάτω, από την υδρογόνωση των ειδών CH_x που σχηματίζονται μέσω της διασπαστικής ρόφησης του προπανίου. Τα οξείδια του άνθρακα και το υδρογόνο παράγονται μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό, ενώ ο σχηματισμός του αιθανίου πραγματοποιείται μέσω της διάσπασης του προπανίου η οποία ακολουθείται από την υδρογόνωση του ενδιάμεσου παραγόμενου αιθυλενίου [28]. Το διοξείδιο του άνθρακα που εμφανίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες μπορεί επίσης να παραχθεί λόγω της αλληλεπίδρασης του παραγόμενου CO με τον ατμό, που υπάρχει αρχικά στην τροφοδοσία, μέσω της αντίδρασης WGS.

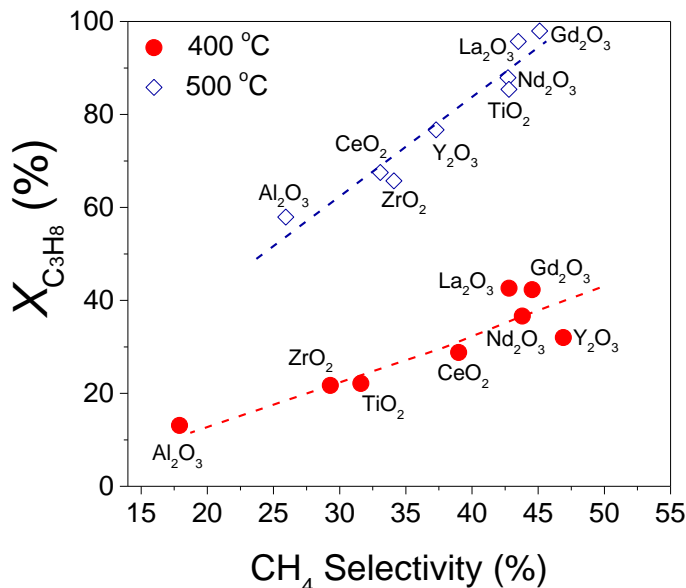
Το δίκτυο της αντίδρασης μπορεί να αποσαφηνιστεί παρατηρώντας το Σχήμα 6.9, στο οποίο παρουσιάζεται η κατανομή των προϊόντων αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για όλους τους καταλύτες. Στην περίπτωση του καταλύτη 0.5%Rh/Al₂O₃ (Σχ. 6.9A), η εκλεκτικότητα ως προς H₂ (S_{H_2}) μειώνεται από 96 σε 78% με αύξηση της θερμοκρασίας από 350 σε 475 °C ακολουθούμενη από προοδευτική αύξηση της συγκέντρωσης του μεθανίου στο αέριο ρεύμα, με την εκλεκτικότητα ως προς CH₄ (S_{CH_4}) να φτάνει στο ~28% στους 475 °C. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, αυτό αποδίδεται στην αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ που ευνοείται κάτω από τους 500 °C, όπως αποδεικνύεται από τη μείωση της εκλεκτικότητας ως προς CO₂ (S_{CO_2}) από 57 σε 40%. Η εκλεκτικότητα ως προς H₂ αυξάνεται με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας που φτάνει το 100% στους 745 °C, σε αντίθεση με την S_{CH_4} που μειώνεται προοδευτικά με τη θερμοκρασία και τελικά ελαχιστοποιείται, λόγω της ενίσχυσης της αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό πάνω από τους 500 °C. Αυτό αποδεικνύεται επίσης από την αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς CO (S_{CO}) από 32 σε 55%. Αξίζει να σημειωθεί ότι η S_{CO_2} παραμένει σχεδόν σταθερή στο θερμοκρασιακό εύρος 475-745 °C.



Σχήμα 6.9: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για καταλύτες Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε A) Al_2O_3 , (B) $10\%\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, (C) $10\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, (D) $10\%\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, (E) $10\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, (F) $10\%\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, (G) $10\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ και (H) $10\%\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Πειραματικές συνθήκες ίδιες με αυτές του Σχήματος 6.8.

Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να οφείλεται σε δύο αντίθετες τάσεις, όπου το CO_2 εμφανίζεται και ως αντιδρών (αντίδραση RWGS) και ως προϊόν (αντιδράσεις αναμόρφωσης με ατμό του CH_4 και C_3H_8) στο δίκτυο της αντίδρασης.

Αν και οι καταλύτες Rh που υποστηρίζονται σε $10\%\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ παρουσιάζουν τα ίδια προϊόντα αντίδρασης με αυτά του καταλύτη $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$, η διακύμανση των εκλεκτικοτήτων ως προς τα προϊόντα με τη θερμοκρασία μεταβάλλεται (Σχ. 6.9B-H) με τις κύριες διαφορές να εστιάζονται στα ακόλουθα σημεία: (α) Η παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα είναι σημαντικά χαμηλότερη κάτω από 500°C όταν χρησιμοποιούνται τα σύνθετα οξείδια μετάλλων ως φορείς, πιθανότατα λόγω της ενίσχυσης της αντίδρασης WGS σε συμφωνία με την μελέτη των Panagiotopoulou et al. [2], (β) η μέγιστη S_{CH_4} που εμφανίζεται σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες ($400\text{-}500^\circ\text{C}$) είναι σημαντικά υψηλότερη για τους καταλύτες $0.5\%\text{Rh/}10\%\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του M_xO_y . Αυτό ισχύει επίσης και για την ελάχιστη S_{H_2} που παρατηρείται στο ίδιο εύρος θερμοκρασιών υποδηλώνοντας ότι η παρουσία του M_xO_y στην επιφάνεια του Al_2O_3 ευνοεί την αντίδραση υδρογόνωσης του CO_2 προς το CH_4 . Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός, ότι η S_{CH_4} ακολουθεί την ίδια σειρά με εκείνη της καταλυτικής ενεργότητας, με τους καταλύτες Rh που υποστηρίζονται σε $10\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ και $10\%\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ να εμφανίζουν τις υψηλότερες τιμές S_{CH_4} . Αυτό φαίνεται καθαρά στο Σχήμα 6.10, όπου η μετατροπή προπανίου στους 400 και 500°C απεικονίζεται σα συνάρτηση της εκλεκτικότητας ως προς μεθάνιο.



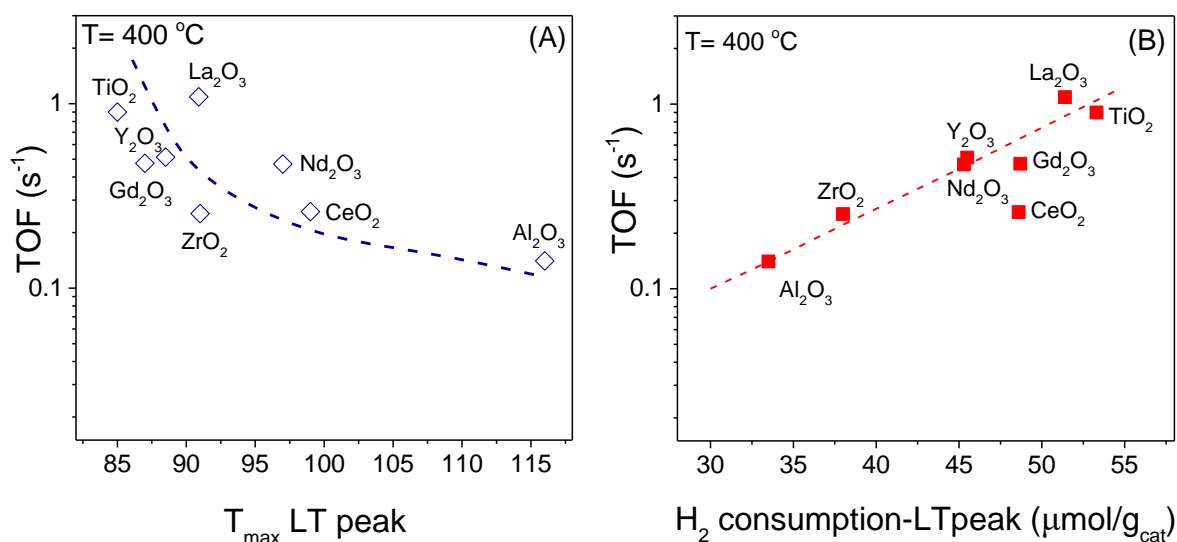
Σχήμα 6.10: Μετατροπή προπανίου συναρτήσει της εκλεκτικότητας ως προς μεθάνιο στους 400 και 500°C .

Στο Σχήμα 6.10, παρατηρείται μια σχεδόν γραμμική τάση, και για τις δύο θερμοκρασίες που παρουσιάζονται, μεταξύ της εκλεκτικότητας ως προς μεθάνιο και της κατάταξης των καταλυτών σε σχέση με την ενεργότητα τους για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό, υποδεικνύοντας ότι το μεθάνιο αποτελεί βασικό ενδιάμεσο είδος-

κλειδί της αντίδρασης για ολόκληρη τη διεργασία. Παρόμοια τάση παρατηρήθηκε συγκρίνοντας τα TOF με την S_{CH_4} . Ωστόσο, για ορισμένους καταλύτες, οι μετρήσεις του ρυθμού αντίδρασης πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας διαφορετική αναλογία W/F έτσι ώστε να επιτευχθούν τιμές $X_{C_3H_8} < 10-15\%$. Επομένως, οι αντίστοιχες τιμές των S_{CH_4} σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες υπό διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης μπορεί να μην ελήφθησαν χρησιμοποιώντας το ίδιο W/F για όλους τους καταλύτες που μελετήθηκαν. Για τον λόγο αυτό το TOF προτιμήθηκε να μην παρουσιαστεί συναρτήσει του S_{CH_4} ώστε να αποφευχθεί οποιαδήποτε αβεβαιότητα. Η βελτίωση της καταλυτικής ενεργότητας για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό με τη διασπορά του Rh σε σύνθετα οξειδία μετάλλων, έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές με τις περισσότερες μελέτες να περιορίζονται σε καταλύτες Rh/CeO₂-Al₂O₃. Οι Li et al. [5] απέδωσαν την υψηλότερη ενεργότητα του καταλύτη Rh/20% CeO₂-Al₂O₃ σε σχέση με αυτή του Rh/Al₂O₃ (α) στη δημιουργία μεγάλης διεπιφάνειας του CeO₂-Al₂O₃, λόγω του μικρού μεγέθους των κρυσταλλιτών του CeO₂, οδηγώντας στη βελτίωση της διασποράς του Rh και (β) στις ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα που προκαλούνται από την προσθήκη του CeO₂, που διευκολύνουν την αναγωγή τόσο του CeO₂ όσο και του οξειδίου του ροδίου. Η ίδια ομάδα ανέφερε επίσης ότι η ρόφηση του ατμού και του προπανίου ενισχύεται παρουσία CeO₂ στην επιφάνεια του Al₂O₃ οδηγώντας σε αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης [4]. Επιπλέον, οι Mailliet et al. [29] ανέφεραν ότι ένα φυσικό μείγμα Rh/Al₂O₃ και CeO₂ είναι πιο ενεργό από τον καταλύτη Rh/Al₂O₃ για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό εξαιτίας της μετακίνησης ομάδων OH από το οξείδιο του δημητρίου στο ρόδιο όπου αλληλεπιδρούν με είδη CH_x που σχηματίζονται κατά την ενεργοποίηση του προπανίου παράγοντας H₂ και CO. Η προσθήκη οξειδίου του δημητρίου στον καταλύτη Pd/Al₂O₃ βρέθηκε επίσης να ενισχύει την αντίδραση WGS και έτσι, να παρουσιάζει αυξημένη ενεργότητα και αναλογία H₂/CO για την αυτόθερμη αναμόρφωση του προπανίου [30].

Όσον αφορά τα οξειδία μετάλλων εκτός του CeO₂, δεν έχουν αναφερθεί μέχρι στιγμής μελέτες, σχετικά με την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό σε καταλύτες Rh/M_xO_y-Al₂O₃. Ωστόσο, έχουν δημοσιευθεί αρκετά άρθρα σχετικά με καταλύτες Ni που υποστηρίζονται σε Al₂O₃ και έχουν ενισχυθεί με λανθανίδες ή μέταλλα μετάπτωσης, συμπεριλαμβανομένων των La, Ce, Yb, Cu, Fe, Cr και Co. Οι περισσότερες μελέτες συμφωνούν ότι ο ρόλος του προωθητή είναι να αυξάνει (α) την αναγωγιμότητα και τη διασπορά του Ni βελτιώνοντας την καταλυτική ενεργότητα και (β) τη σταθερότητα του καταλύτη παρέχοντας είδη οξυγόνου ικανά να διευκολύνουν την οξείδωση του άνθρακα που εναποτίθεται στην επιφάνεια του καταλύτη [23,31–38]. Για παράδειγμα, οι Harshini et al. [38] ανέφεραν ότι η εναπόθεση του Ni στο LaAlO₃ οδηγεί σε εξαιρετική σταθερότητα λόγω της υψηλής ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου του φορέα που επιτρέπει τη μεταφορά οξυγόνου και την απομάκρυνση του άνθρακα από την καταλυτική επιφάνεια. Εκτός από τους μικρούς κρυσταλλίτες Ni που οδηγούν σε αυξημένη ενεργότητα και σταθερότητα, το La βρέθηκε ότι δρα ως δότης ηλεκτρονίων για το μεταλλικό Ni, αναστέλλοντας την οξείδωσή του [31]. Έχει αναφερθεί επίσης ότι η προσθήκη La, Ce ή Yb στον καταλύτη Ni/Al₂O₃ ενίσχυσε την αντίστασή του ενάντια στη σύντηξη των σωματιδίων του Ni προλαμβάνοντας την απενεργοποίηση του καταλύτη [33].

Με βάση τα παραπάνω, η βελτίωση της καταλυτικής ενεργότητας που παρατηρείται παρουσία M_xO_y στην επιφάνεια του Al_2O_3 για τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης μπορεί να αποδοθεί στην ενίσχυση των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα, η οποία μπορεί να σχετίζεται με την αυξημένη αναγωγιμότητα του οξειδίου του ροδίου και του M_xO_y . Αυτό υποστηρίζεται επίσης από τα αποτελέσματα των πειραμάτων H_2 -TPR, όπου, όπως συζητήθηκε παραπάνω, παρατηρήθηκε μετατόπιση της κορυφής LT προς χαμηλότερες θερμοκρασίες κατά τη διασπορά του M_xO_y στην επιφάνεια του Al_2O_3 συνοδευόμενη από αύξηση της αντίστοιχης ποσότητας H_2 που καταναλώθηκε. Αυτές οι διακυμάνσεις μπορούν να συσχετιστούν με την καταλυτική ενεργότητα όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.11, όπου το TOF στους $400\text{ }^\circ\text{C}$ έχει σχεδιαστεί συναρτήσει της θερμοκρασίας κατανάλωσης H_2 σε χαμηλές θερμοκρασίες (κορυφής LT), T_{max} , (Σχ. 6.11A) και της αντίστοιχης ποσότητας (Σχ. 6.11B) του H_2 που καταναλώθηκε όπως υπολογίστηκε από τα πειράματα H_2 -TPR για τους καταλύτες $0.5\%Rh/10\%M_xO_y-Al_2O_3$. Παρατηρείται μια γενική τάση αύξησης του ειδικού ρυθμού της αντίδρασης με μείωση της θερμοκρασίας αναγωγής και αύξηση της κατανάλωσης του H_2 (ή αύξηση της αναγωγιμότητας) του Rh_2O_3 . Οι αυξημένες οξειδοαναγωγικές ιδιότητες του προστιθέμενου οξειδίου μετάλλου που παρατηρούνται σε ορισμένες περιπτώσεις στο Σχήμα 6.3 μπορεί επίσης (α) να ευνοούν την παροχή οξυγόνου στα σωματίδια Rh διευκολύνοντας την οξείδωση του άνθρακα και κατά συνέπεια, εμποδίζοντας την απενεργοποίηση του καταλύτη ή/και (β) να ενισχύουν την ενεργοποίηση του προπανίου στην επιφάνεια του καταλύτη και την έναρξη της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.



Σχήμα 6.11: Ειδικός ρυθμός αντίδρασης (TOF) στους $400\text{ }^\circ\text{C}$ συναρτήσει (A) της θερμοκρασίας (T_{max}) και (B) της ποσότητας του καταναλισκόμενου H_2 της χαμηλής θερμοκρασίας (LT) κορυφής που παρατηρήθηκε στα H_2 -TPR προφίλ των καταλυτών $0.5\%Rh/10\%M_xO_y-Al_2O_3$.

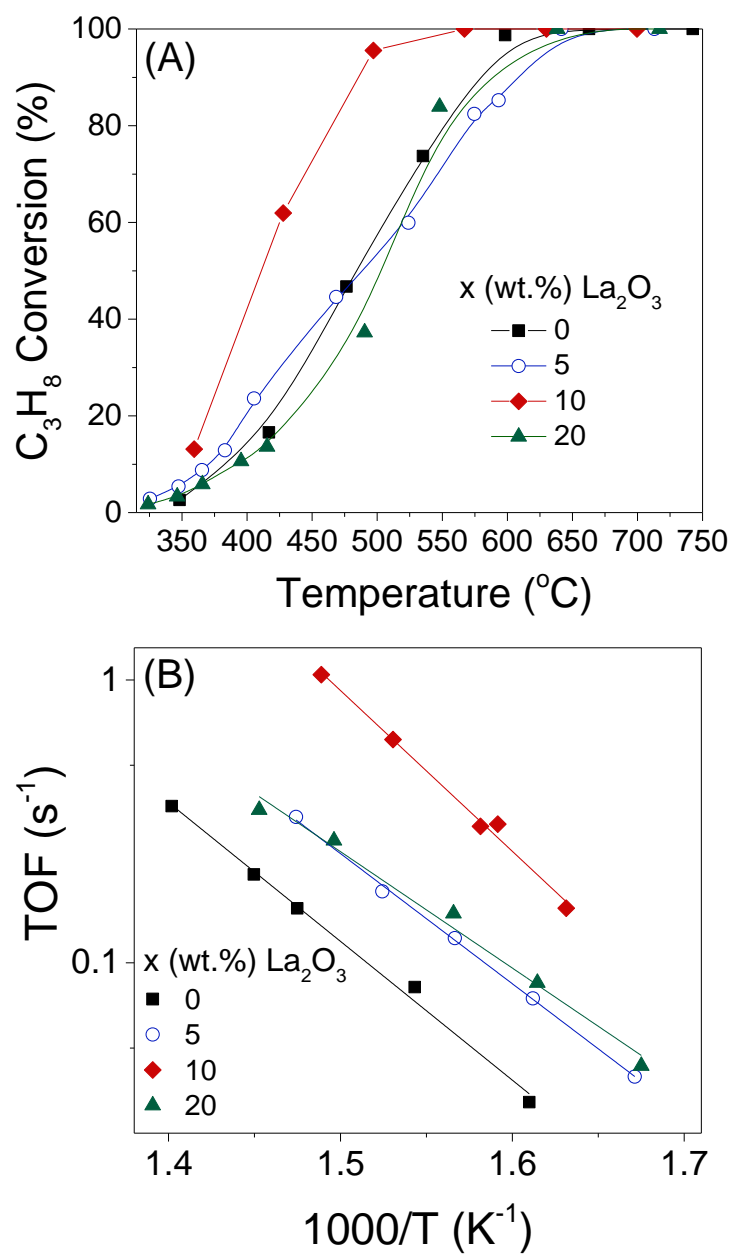
Σύμφωνα με το μοντέλο του διλειειτουργικού μηχανισμού με τη συμμετοχή του φορέα (bifunctional support-mediated promotion) για τη ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου σε φορείς με υψηλή ευμεταβλητότητα και ικανότητα αποθήκευσης ιόντων οξυγόνου που έχει

προταθεί από τους Yentekakis et al. [39,40], όταν το Rh υποστηρίζεται σε αναγωγίμους φορείς, μπορεί να συμβεί μια αντίστροφη μεταφορά- (back spillover) ιόντων οξυγόνου παρέχοντας μια ενεργή διπλοστοιβάδα (*effective double layer*) [$O^{\delta-}$, δ^+] στα σωματίδια Rh, η οποία βρέθηκε ότι είναι υπεύθυνη για τις μεταβολές του έργου εξόδου και τις ροφητικές ιδιότητες του Rh, καθώς και για τη σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων του Rh ενάντια στη συσσωμάτωση τους υπό συνθήκες λειτουργίας υψηλών θερμοκρασιών [41].

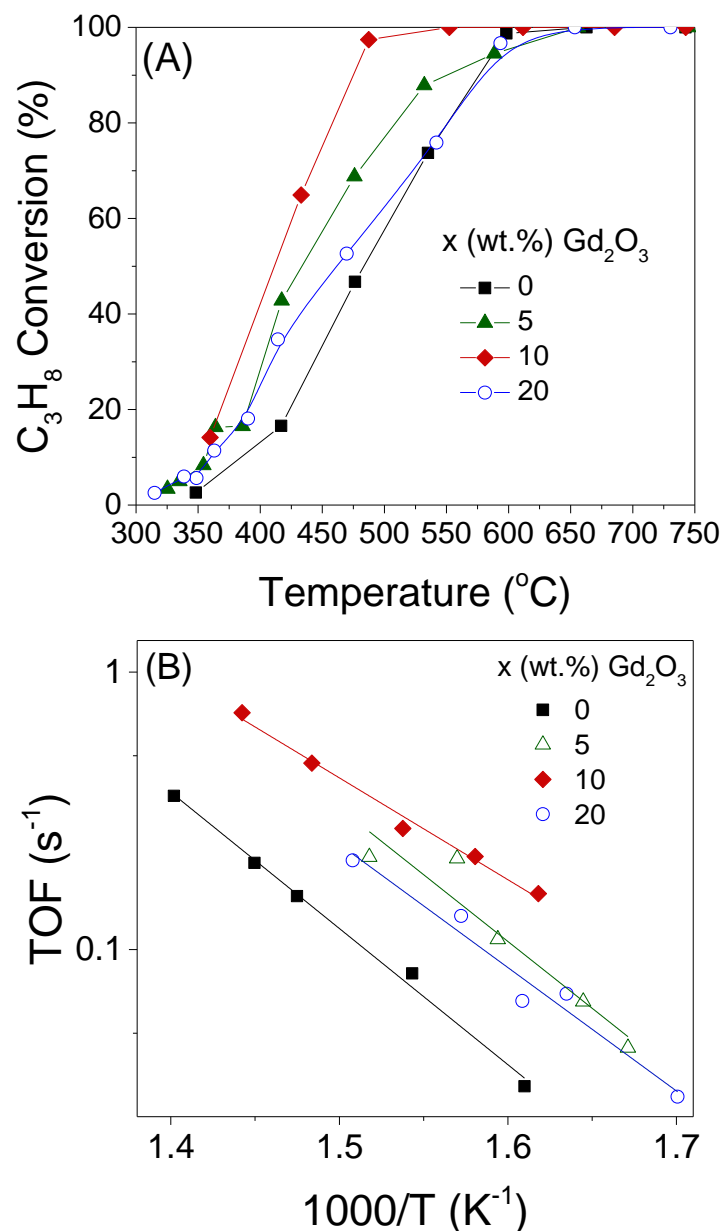
Συγκεκριμένα, προκαλείται μια αύξηση του έργου εξόδου των κρυσταλλιτών του Rh από το στρώμα $O^{\delta-}$ που οδηγεί σε ασθενέστερους δεσμούς χημειορόφησης προσροφητών που είναι δέκτες ηλεκτρονίων (ηλεκτρόφιλων) και ισχυρότερους δεσμούς χημειορόφησης προσροφητών που είναι δότες ηλεκτρονίων (ηλεκτροφοβικών). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εξασθένιση του δεσμού Rh–O, λαμβάνοντας υπόψη ότι τα άτομα οξυγόνου είναι δέκτες ηλεκτρονίων [42], ευνοώντας την αναγωγή των ειδών RhO_x [40,43], που μπορεί να υπάρχουν στην επιφάνεια του καταλύτη ακόμη και υπό αναγωγικές συνθήκες αντίδρασης (π.χ. λόγω οξείδωσης των σωματιδίων Rh από ομάδες OH του φορέα), σε μεταλλικό Rh^0 . Από την άλλη πλευρά, οι δεσμοί ρόφησης των C_xH_y , όπως του C_3H_8 και των ανθρακούχων ειδών προερχόμενων από αυτό, ενισχύονται λόγω του ηλεκτροφοβικού χαρακτήρα τους, προάγοντας έτσι την ρόφηση/ενεργοποίηση του προπανίου οδηγώντας σε υψηλότερο ρυθμό αντίδρασης για την αναμόρφωση του προπανίου με ατμό. Ωστόσο, η υπερβολική αναγωγιμότητα του φορέα μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την υπερβολική προώθηση της επιφάνειας του καταλύτη, δηλαδή την υπερβολική ενίσχυση της ρόφησης του C_3H_8 και των ανθρακούχων ενδιάμεσων που προέρχονται από το C_3H_8 , με αποτέλεσμα την αυτό-δηλητηρίαση της επιφάνειας του καταλύτη και κατ' επέκταση τη μείωση της καταλυτικής ενεργότητας [40]. Αυτό μπορεί να ισχύει για τα δείγματα που περιέχουν Nd_2O_3 και Y_2O_3 , τα οποία αν και χαρακτηρίζονται από υψηλή αναγωγιμότητα των φορέων (Σχ. 6.3, Πίνακας 6.2), παρουσιάζουν ενδιάμεση καταλυτική ενεργότητα (Πίνακας 6.3).

6.6 Επίδραση της περιεκτικότητας του M_xO_y στην καταλυτική συμπεριφορά

Η επίδραση της φόρτισης σε M_xO_y στην καταλυτική συμπεριφορά εξετάστηκε σε καταλύτες Rh υποστηριγμένους σε $La_2O_3-Al_2O_3$ και $Gd_2O_3-Al_2O_3$ και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.12 και 6.13 αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι η καμπύλη μετατροπής του προπανίου μετατοπίζεται προοδευτικά προς χαμηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση της φόρτισης σε La_2O_3 (Σχ. 6.12A) ή Gd_2O_3 (Σχ. 6.12A) από 0 σε 10 wt.%. Αντίθετα αποτελέσματα παρουσιάζονται για τους καταλύτες που περιέχουν M_xO_y σε περιεκτικότητα ίση με 20 wt.%. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρείται και για τον ειδικό ρυθμό της αντίδρασης (TOF) ο οποίος φαίνεται να παρουσιάζει μέγιστο για 10 wt.% M_xO_y (Σχ. 6.12B και 6.13B).



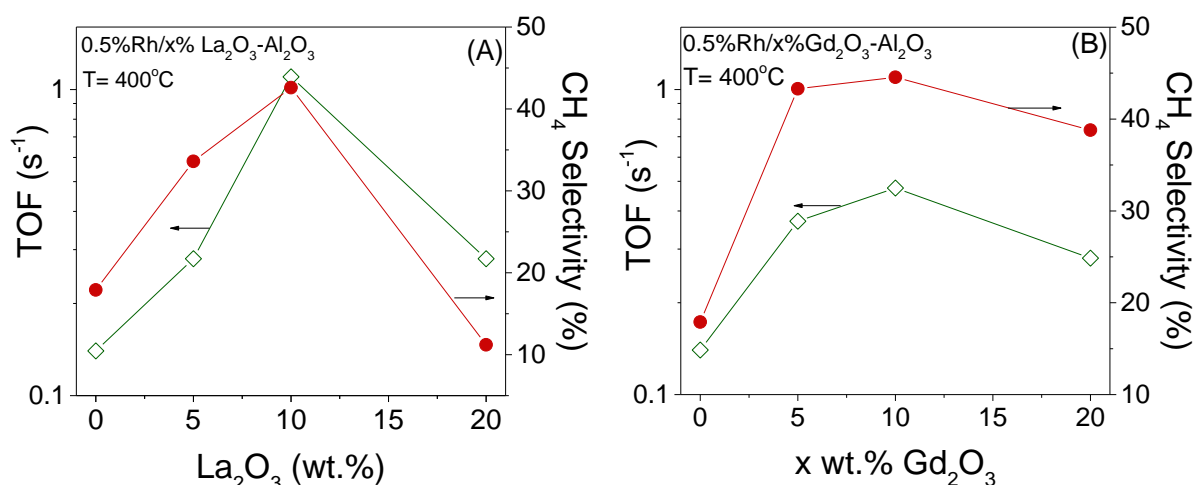
Σχήμα 6.12: Επίδραση της περιεκτικότητας σε La_2O_3 (A) στην καταλυτική συμπεριφορά και (B) στο TOF για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Πειραματικές συνθήκες ίδιες με αυτές του Σχήματος 6.8.



Σχήμα 6.13: Επίδραση της περιεκτικότητας σε Gd_2O_3 (A) στην καταλυτική συμπεριφορά και (B) στο TOF για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Πειραματικές συνθήκες ίδιες με αυτές του Σχήματος 6.8.

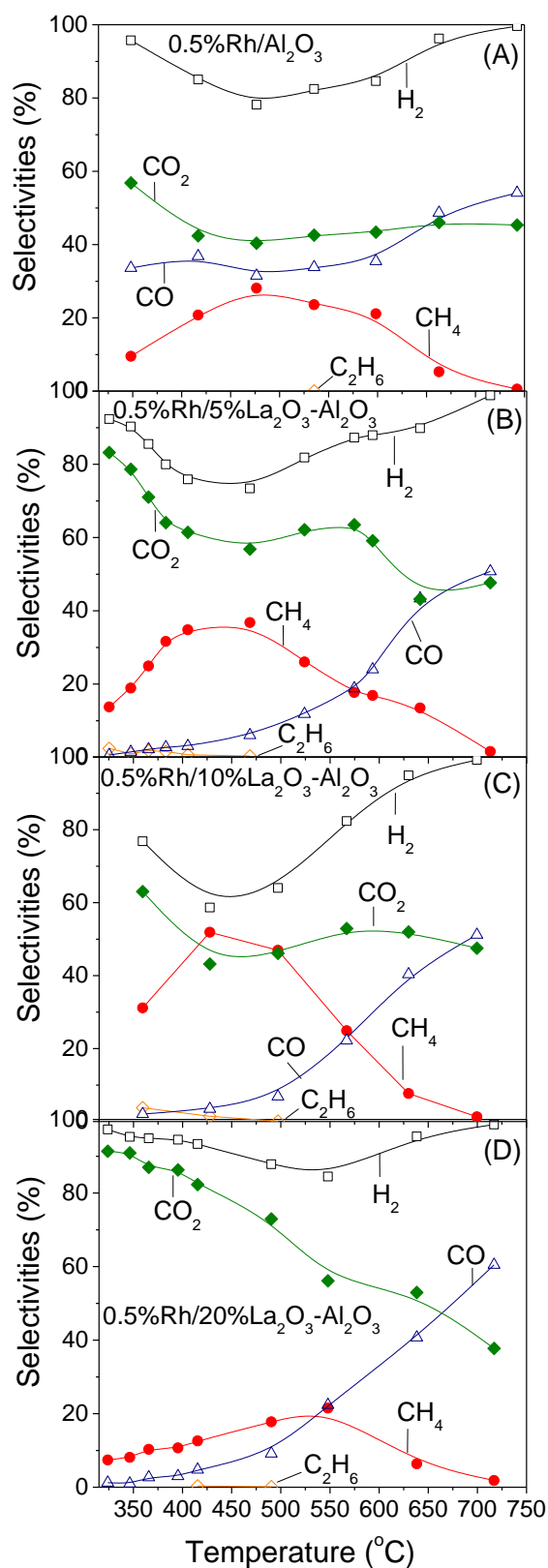
Αυτό φαίνεται καθαρά στο Σχήμα 6.14 όπου το TOF στους 400 $^{\circ}C$ παρουσιάζεται συναρτήσει της φόρτισης σε M_xO_y . Παρατηρείται ότι, και για τις δύο σειρές καταλυτών που μελετήθηκαν, η αύξηση της περιεκτικότητας σε M_xO_y από 0 σε 10 wt.% οδηγεί σε αύξηση του ειδικού ρυθμού της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό κατά ένα παράγοντα 8 για τα δείγματα που περιέχουν La_2O_3 και 3.5 για τα δείγματα που περιέχουν Gd_2O_3 , ενώ η περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας του M_xO_y σε 20 wt.% δεν είναι σε θέση να βελτιώσει περαιτέρω την καταλυτική ενεργότητα. Θα πρέπει να σημειωθεί, ωστόσο, ότι η ενεργότητα των καταλυτών Rh που είναι υποστηριγμένοι σε

σύνθετα οξείδια είναι σε όλες τις περιπτώσεις υψηλότερη από αυτή που λαμβάνεται για τον καταλύτη Rh/Al₂O₃.

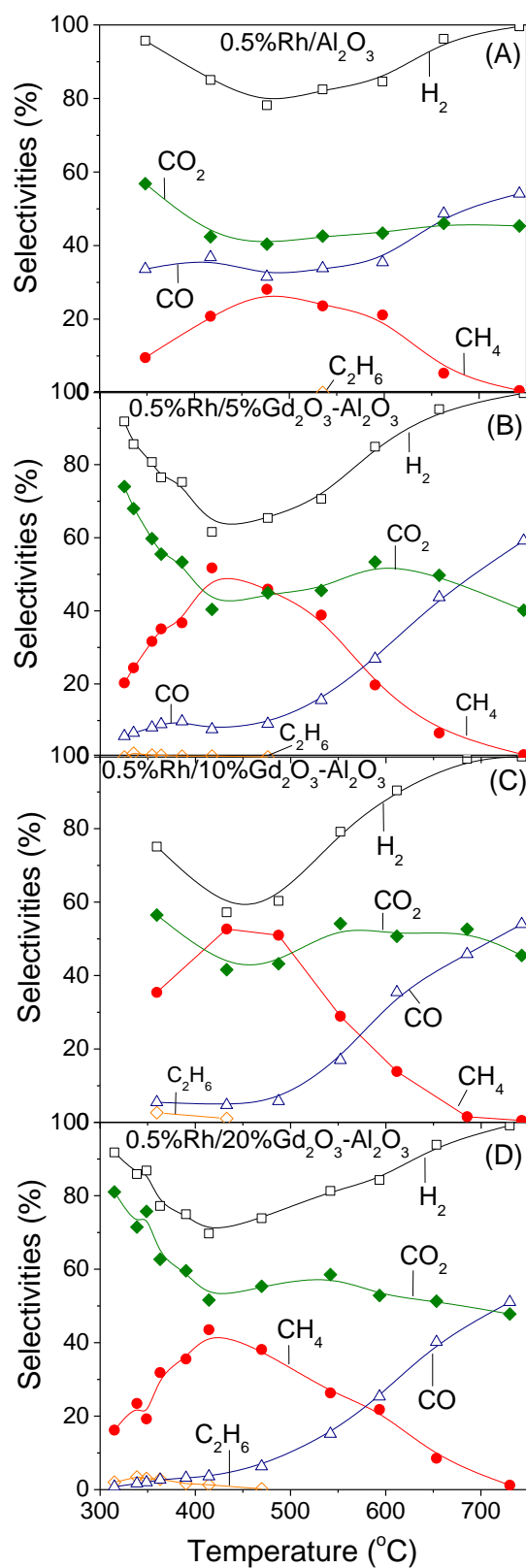


Σχήμα 6.14: Επίδραση της περιεκτικότητας του (A) La₂O₃ και (B) Gd₂O₃ στο TOF και στην εκλεκτικότητα ως προς CH₄ στους 400 °C.

Οι μεταβολές των εκλεκτικότητων ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης με τη θερμοκρασία για τους καταλύτες 0.5%Rh/x%La₂O₃-Al₂O₃ και 0.5%Rh/x%Gd₂O₃-Al₂O₃ παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.15 και 6.16, αντίστοιχα. Η κύρια διαφορά που παρατηρείται σε σχέση με τη φόρτιση σε M_xO_y σχετίζεται με την S_{CH₄} η οποία σταδιακά αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης σε La₂O₃ ή σε Gd₂O₃ από 0 σε 10 wt.%, αλλά μειώνεται με περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας του M_xO_y σε 20%. Πιο συγκεκριμένα, η S_{CH₄} στους 400 °C αυξάνεται από 18% για τον καταλύτη Rh/Al₂O₃ σε 43% για τον καταλύτη Rh/10%La₂O₃-Al₂O₃ και 45% για τον καταλύτη Rh/10%Gd₂O₃-Al₂O₃, ενώ πέφτει στο 11 και στο 39% για τα δείγματα που περιέχουν 20 wt.% La₂O₃ και 20 wt.% Gd₂O₃, αντίστοιχα (Σχ. 6.14). Αυτό δείχνει ότι υπάρχει μία βέλτιστη τιμή για τη συγκέντρωση του M_xO_y, ίση με 10 wt.%, που μεγιστοποιεί την παραγωγή του μεθανίου. Έτσι, μπορεί να προταθεί ότι η αντίδραση προέλευσης του παραγόμενου μεθανίου ενισχύεται για φορτίσεις M_xO_y μικρότερες από 10 wt.% και παρεμποδίζεται για φόρτιση 20 wt.%. Αυτό υποστηρίζεται επίσης από τις διακυμάνσεις των εκλεκτικότητων ως προς H₂ και CO₂ (Σχ. 6.15 και 6.16), η κατανάλωση των οποίων ευνοείται με αύξηση της περιεκτικότητας σε La₂O₃ ή Gd₂O₃ από 0 σε 10 wt.% επιβεβαιώνοντας την ενίσχυση της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO₂. Δεδομένου ότι το CH₄ μπορεί επίσης να παραχθεί μέσω της υδρογόνωσης των ειδών CH_x που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη κατά την ενεργοποίηση του C₃H₈, η προαναφερθείσα αύξηση της S_{CH₄} μπορεί να υποδηλώνει υψηλότερο πληθυσμό ή/και δραστηριότητα των ειδών CH_x που προέρχονται από την ενίσχυση της ενεργοποίησης του προπανίου με αύξηση της περιεκτικότητας σε M_xO_y από 0 έως 10 wt.%. Εκτός από τη μεγιστοποίηση της τιμής της S_{CH₄}, η θερμοκρασία της εμφάνισής της μειώνεται σημαντικά (κατά ~50 °C) με αύξηση της περιεκτικότητας του M_xO_y στην επιφάνεια του Al₂O₃ από 0 σε 10 wt.% και αυξάνεται ή παραμένει σταθερή για 20 wt.% M_xO_y (Σχ. 6.15 και 6.16).



Σχήμα 6.15: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Rh υποστηριγμένους σε x%La₂O₃-Al₂O₃ διαφορετικής περιεκτικότητας σε La₂O₃ (0-20 wt.%). Πειραματικές συνθήκες ίδιες με αυτές του Σχήματος 6.8.



Σχήμα 6.16: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Rh υποστηριγμένους σε x%Gd₂O₃-Al₂O₃ διαφορετικής περιεκτικότητας σε Gd₂O₃ (0-20 wt.%). Πειραματικές συνθήκες ίδιες με αυτές του Σχήματος 6.8.

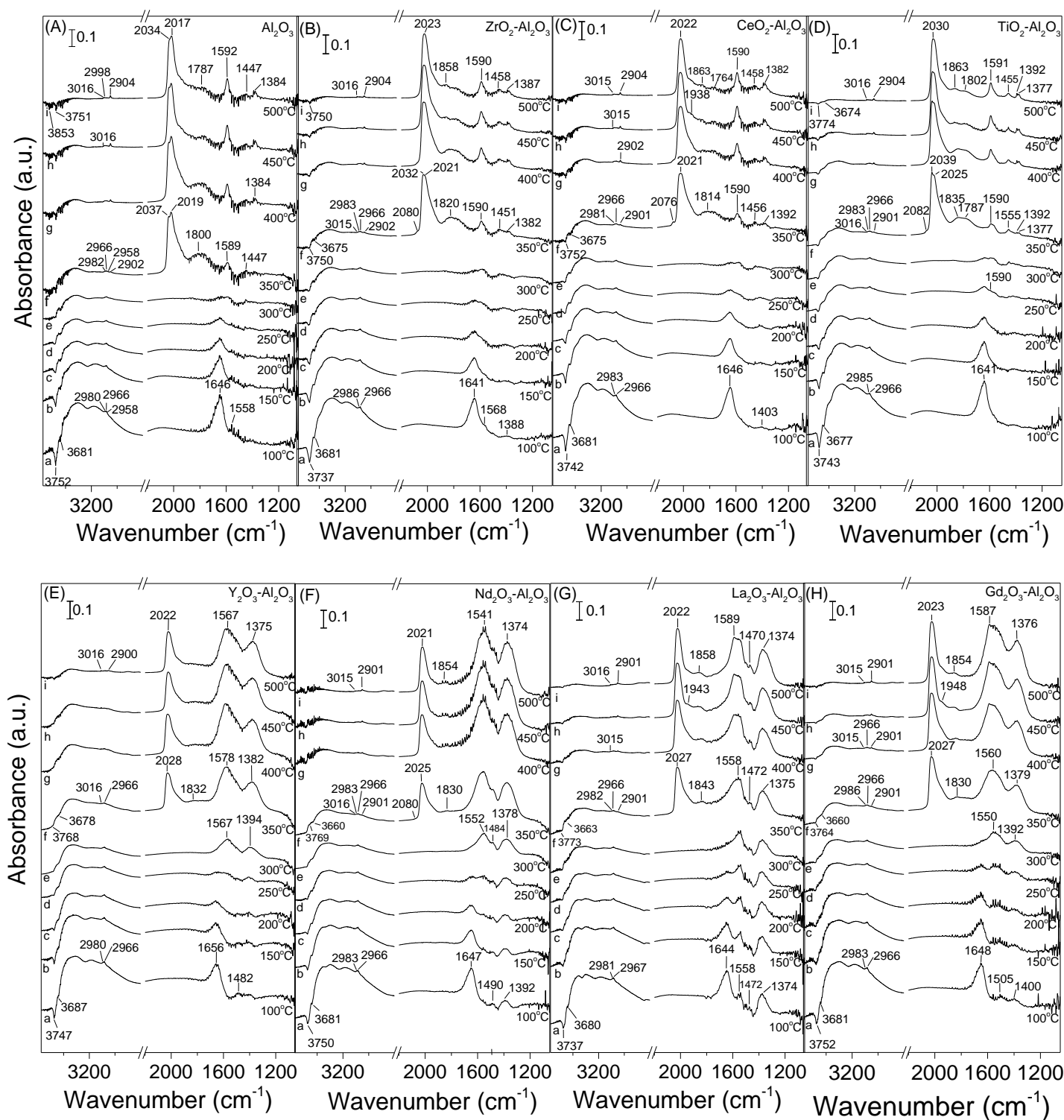
Όπως συζητήθηκε παραπάνω, η μείωση της S_{CH_4} σε υψηλότερες θερμοκρασίες οφείλεται στην διεξαγωγή της αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό, παρέχοντας ενδείξεις ότι αυτή η αντίδραση ευνοείται για τα δείγματα που περιέχουν έως και 10 wt.% La_2O_3 ή Gd_2O_3 . Τα αποτελέσματα των Σχημάτων 6.12-6.14 συμφωνούν με αυτά που δημοσιεύτηκαν από τους Li et al. [5] οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση της φόρτισης σε CeO_2 (0-100 wt.%) στην καταλυτική ενεργότητα για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό σε καταλύτες $Rh/x\%CeO_2-Al_2O_3$. Οι συγγραφείς διαπίστωσαν ότι υπάρχει βέλτιστη περιεκτικότητα σε CeO_2 ίση με 20 wt.% που παρουσιάζει την υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα, η οποία αποδόθηκε στην υψηλότερη διασπορά του CeO_2 που οδηγεί σε αύξηση της διεπιφάνειας $CeO_2-Al_2O_3$ στην οποία τα σωματίδια του Rh είναι καλά διεσπαρμένα. Η υψηλότερη αναγωγιμότητα τόσο των ειδών RhO_x όσο και του CeO_2 που προκαλείται από τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα συνέβαλε επίσης στη βέλτιστη ενεργότητα του καταλύτη $Rh/20\%CeO_2-Al_2O_3$. Παρόλο που, στα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, το μέγεθος σωματιδίων του Rh δεν παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις με την αύξηση της περιεκτικότητας σε La_2O_3 ή Gd_2O_3 λαμβάνοντας τιμές στο εύρος των 1.2-2.4 nm και 1.2-1.5 nm, αντίστοιχα, η αναγωγιμότητα των ειδών M_xO_y που αλληλεπιδρούν ισχυρά με τα σωματίδια του Rh βρέθηκε να αυξάνεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε M_xO_y από 0 σε 20 wt.% υποδηλώνοντας την ενίσχυση των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψη ότι η καταλυτική ενεργότητα περνάει από μέγιστο για μια ενδιάμεση περιεκτικότητα σε M_xO_y ίση με 10 wt.%, μπορεί να υποθεθεί ότι η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό πιθανόν να μην ευνοείται όταν οι αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα γίνονται πολύ ισχυρές. Επιπλέον, τα αποτελέσματα των Σχημάτων 6.4-6.5 έδειξαν ότι η αναγωγιμότητα των ειδών RhO_x γίνεται βέλτιστη για τα δείγματα που περιέχουν 10 wt.% La_2O_3 ή Gd_2O_3 , υποδεικνύοντας ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της καταλυτικής ενεργότητας και της αναγωγιμότητας των ειδών RhO_x .

Με βάση το μοντέλο που προτάθηκε παραπάνω από τους Yentekakis et al. [39,40], είναι πιθανό η αύξηση της περιεκτικότητας σε La_2O_3 ή Gd_2O_3 από 0 έως 10 wt.% να οδηγεί σε αύξηση του έργου εξόδου του Rh που προκαλείται από την ενεργή διπλοστοιβάδα $O^{\delta-}$, η οποία σχηματίζεται από το back spillover του οξυγόνου από τον αναγωγίμο φορέα στο μέταλλο, με αποτέλεσμα την εξασθένιση του δεσμού $Rh-O$ και κατ' επέκταση τη βελτίωση της αναγωγιμότητας των ειδών RhO_x σε αντίθεση με τους δεσμούς ρόφησης του C_3H_8 και των ενδιάμεσων ειδών C_xH_y οι οποίοι ισχυροποιούνται οδηγώντας σε ισχυρότερη ρόφηση και διευκόλυνση της ενεργοποίησής τους, και κατά συνέπεια σε βελτίωση της καταλυτικής ενεργότητας. Ωστόσο, η ιδιαίτερα αυξημένη αναγωγιμότητα του φορέα που παρατηρήθηκε με περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας του La_2O_3 ή Gd_2O_3 σε 20 wt.% (Σχ. 6.4, Πίνακας 6.2) ενδεχομένως να προκαλεί εκτεταμένη προώθηση της καταλυτικής επιφάνειας η οποία οδηγεί σε ιδιαιτέρως ισχυρή ρόφηση του C_3H_8 και των ενδιάμεσων ανθρακούχων δραστικών ειδών με αποτέλεσμα τελικά την αυτό-δηλητηρίαση της καταλυτικής επιφάνειας και τη μείωση του ρυθμού της αντίδρασης. Επιπλέον, μια πρόσφατη έρευνα για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό σε καταλύτες $NiO-MgO-SiO_2$ ενισχυμένους με La_2O_3 έδειξε ότι η μείωση της καταλυτικής ενεργότητας πέρα από μια συγκεκριμένη τιμή της φόρτισης σε La οφείλεται στη μείωση του αριθμού

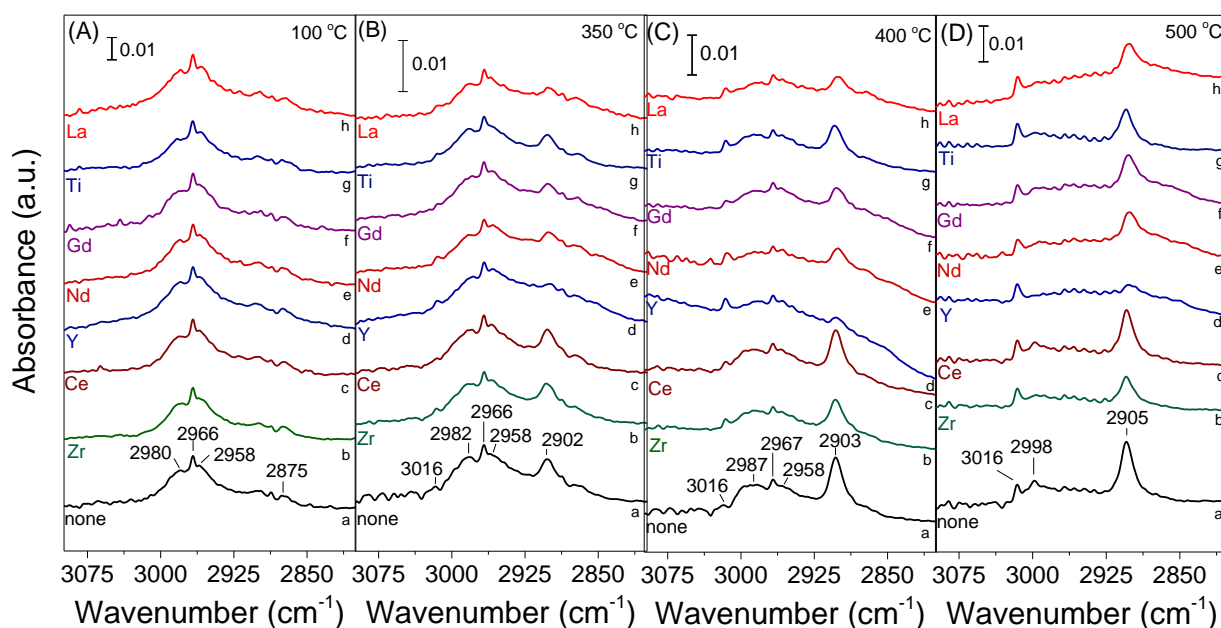
των όξινων θέσεων, που προκαλείται από την παρουσία υψηλής συγκέντρωσης La, με αποτέλεσμα τη καταστολή της μετατροπής των ροφημένων ειδών CH_x [1]. Αυτό μπορεί να ισχύει και για τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, καθώς, όπως θα συζητηθεί παρακάτω, τα είδη CH_x φαίνεται να είναι βασικά ενδιάμεσα είδη-κλειδιά για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό, με την υδρογόνωση τους προς CH_4 να συσχετίζεται ισχυρά με τη μετατροπή του προπανίου (Σχ. 6.14).

6.7 Μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό με την τεχνική *in-situ* DRIFTS

Η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό για καταλύτες Rh υποστηριγμένους σε Al_2O_3 και σύνθετους φορείς $\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ διερευνήθηκε επίσης χρησιμοποιώντας τη τεχνική της *in-situ* FTIR φασματοσκοπίας. Σε αυτά τα πειράματα τα φάσματα DRIFT ελήφθησαν σε επιλεγμένες θερμοκρασίες μετά από αλληλεπίδραση του καταλύτη με το ρεύμα τροφοδοσίας που αποτελείται από 0.5% C_3H_8 + 5% H_2O (σε He) στους 100 °C για 15 min και επακόλουθη σταδιακή θέρμανση στους 500 °C. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.17. Στην περίπτωση του καταλύτη Rh/ Al_2O_3 (Σχ. 6.17A) το φάσμα που καταγράφηκε στους 100 °C (φάσμα α) αποτελείται από δύο αρνητικές κορυφές στην περιοχή $\nu(\text{OH})$ (3752 και 3681 cm^{-1}), τρεις ασθενείς κορυφές στην περιοχή $\nu(\text{C-H})$ (2980, 2966 και 2958 cm^{-1}) καθώς και δύο κορυφές στις περιοχές C-H και C-O (< 1700 cm^{-1}). Οι κορυφές που εντοπίστηκαν στα 3752 και 3681 cm^{-1} αποδίδονται σε δύο διαφορετικά είδη επιφανειακών ομάδων υδροξυλίου, OH, οι οποίες είτε υπάρχουν αρχικά στην επιφάνεια του Al_2O_3 ή/και δημιουργούνται έπειτα από την αλληλεπίδραση του ατμού με την επιφάνεια του καταλύτη [44–46]. Οι ασθενείς κορυφές στην περιοχή των 3000–2920 cm^{-1} μπορούν να αποδοθούν σε ασύμμετρες (2980 και 2966 cm^{-1}) και συμμετρικές (2958 cm^{-1}) δονήσεις τάσεως των ειδών μεθυλίου ($\text{CH}_{3,\text{ad}}$) [19,21,24,46–52]. Οι κορυφές αυτές είναι πιο ξεκάθαρες στο Σχήμα 6.18A (φάσμα α) όπου το φάσμα στους 100 °C για όλους τους καταλύτες που μελετήθηκαν παρουσιάζεται στην περιοχή των 3100–2800 cm^{-1} . Η κορυφή στα 2966 cm^{-1} μπορεί επίσης να περιέχει συνεισφορά από το προπάνιο στην αέρια φάση [44,53]. Μια ασθενής κορυφή στα 2875 cm^{-1} που ανιχνεύτηκε για όλους τους καταλύτες που μελετήθηκαν έχει προηγουμένως αποδοθεί σε συμμετρικές δονήσεις C-H των ειδών μεθυλενίου ($\text{CH}_{2,\text{ad}}$) [19,21,47]. Όσον αφορά την περιοχή κυματαριθμών μικρότερων από 1700 cm^{-1} , μπορούν να διακριθούν δύο κορυφές στα 1646 και 1558 cm^{-1} που οφείλονται σε ανθρακικά και καρβοξυλικά είδη, αντίστοιχα, ροφημένα στην επιφάνεια του Al_2O_3 [12,18,24]. Ας σημειωθεί ότι η κορυφή στα 1646 cm^{-1} πιθανό να περιέχει συνεισφορά από ροφημένο ατμό.



Σχήμα 6.17: Φάσματα DRIFT για καταλύτες Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε (A) Al₂O₃, (B) 10%ZrO₂-Al₂O₃, (C) 10%CeO₂-Al₂O₃, (D) 10%TiO₂-Al₂O₃, (E) 10%Y₂O₃-Al₂O₃, (F) 10%Nd₂O₃-Al₂O₃, (G) 10%La₂O₃-Al₂O₃ και (H) 10%Gd₂O₃-Al₂O₃ μετά από την αλληλεπίδρασή τους με 0.5% C₃H₈ + 5% H₂O (in He) στους 100 °C για 15 min και επακόλουθη σταδιακή θέρμανση μέχρι τους 500 °C.



Σχήμα 6.18: Φάσματα DRIFT στην περιοχή $3200\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ για καταλύτες Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε Al_2O_3 και $10\%\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ μετά από την αλληλεπίδραση τους με $0.5\%\text{C}_3\text{H}_8 + 5\%\text{H}_2\text{O}$ (σε He) στους (A) $100\text{ }^\circ\text{C}$, (B) $350\text{ }^\circ\text{C}$, (C) $400\text{ }^\circ\text{C}$ και (D) $500\text{ }^\circ\text{C}$ για 15 min.

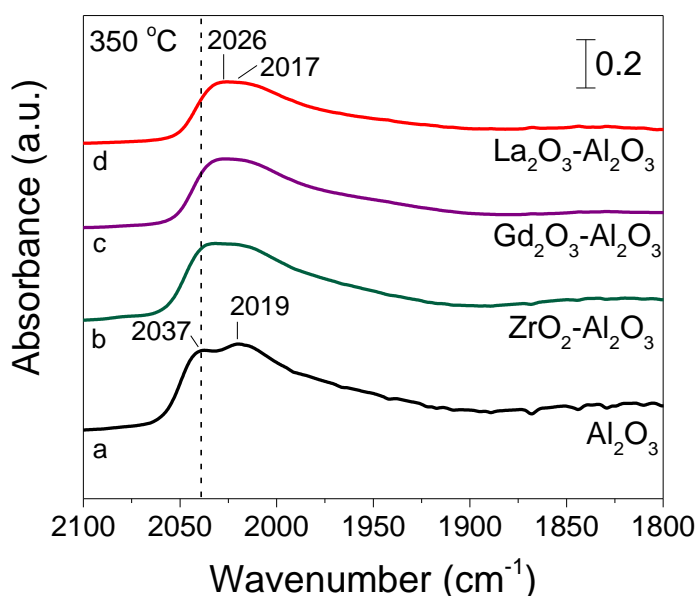
Η ένταση των τελευταίων κορυφών μειώνεται προοδευτικά με αύξηση της θερμοκρασίας και εξαφανίζεται πάνω από τους $350\text{ }^\circ\text{C}$ (Σχ. 6.17A, φάσμα g) συνοδευόμενη από την ανάπτυξη τριών νέων κορυφών στα 2902 (φαίνεται καθαρά στο Σχ. 6.18B, φάσμα a), 1589 και 1384 cm^{-1} , που οφείλονται σε φορμικά είδη ροφημένα στον φορέα Al_2O_3 [12,18,20–23], μιας κορυφής στα 1447 cm^{-1} που έχει προηγουμένως αποδοθεί σε ανθρακικά είδη [18,21–23], καθώς και δύο αλληλεπικαλυπτόμενων κορυφών στα 2037 και 2019 cm^{-1} , οι οποίες οφείλονται σε CO γραμμικά ροφημένο σε ανηγμένες θέσεις Rh (Rh^0) και μιας κορυφής χαμηλότερης έντασης στα 1800 cm^{-1} που είναι χαρακτηριστική του γεφυρωτά ροφημένου CO [12–15,22,24–27]. Με βάση τα αποτελέσματα προηγούμενων μελετών, τα γραμμικά ροφημένα καρβονυλικά είδη αναμενόταν να εμφανιστούν σε ελαφρώς υψηλότερους κυματαριθμούς ($\sim 2050\text{--}2060\text{ cm}^{-1}$). Η εμφάνισή τους σε χαμηλότερους κυματαριθμούς μπορεί να οφείλεται στην παρουσία του παραγόμενου υδρογόνου που ροφάται στις ίδιες θέσεις Rh με το CO [12]. Είναι επίσης πιθανό η κορυφή που εμφανίζεται σε χαμηλότερους κυματαριθμούς (2019 cm^{-1}) να οφείλεται στον σχηματισμό καρβονυλυδριδίου του Rh (Rh carbonyl hydride) σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες [16,25]. Μια νέα ασθενής κορυφή που βρίσκεται στα 3016 cm^{-1} ανιχνεύθηκε στους $350\text{ }^\circ\text{C}$ λόγω της παρουσίας μεθανίου στην αέρια φάση [12,54]. Η σχετική ένταση των κορυφών που αποδίδονται τόσο στα καρβονυλικά όσο και στα φορμικά είδη αυξάνεται προοδευτικά με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους $500\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ το αντίθετο παρατηρείται για τις κορυφές που αποδίδονται στα είδη CH_x (Σχ. 6.17A). Είναι λοιπόν πιθανό η παραγωγή του μεθανίου και των φορμικών ειδών να λαμβάνει χώρα μέσω κατανάλωσης των ειδών CH_x όπως φαίνεται στα φάσματα (φάσματα a) που παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.18A-D.

Παρόμοια πειράματα πραγματοποιήθηκαν για όλους τους καταλύτες Rh/ $10\%\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν είναι ποιοτικά όμοια με αυτά που συζητήθηκαν

παραπάνω για τον καταλύτη Rh/Al₂O₃ σε σχέση με τη φύση των ροφημένων επιφανειακών ειδών που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη. Ωστόσο, παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές ως προς τη διακύμανση των σχετικών εντάσεων των αντίστοιχων κορυφών με τη θερμοκρασία. Ειδικότερα, ο σχετικός πληθυσμός των φορμικών ειδών είναι σημαντικά υψηλότερος όταν το Rh υποστηρίζεται σε σύνθετα οξειδία μετάλλων με τρόπο που εξαρτάται έντονα από τη φύση του M_xO_y και φαίνεται να συμφωνεί εν μέρει με τη σειρά ενεργότητας που φαίνεται στο Σχήμα 6.8. Πιο συγκεκριμένα, η σχετική ένταση των κορυφών που αποδίδονται σε φορμικά είδη (1550-1590 cm⁻¹ και 1375-1390 cm⁻¹) είναι σημαντικά υψηλότερη για τα τους πιο ενεργούς καταλύτες Rh/Y₂O₃-Al₂O₃, Rh/Nd₂O₃-Al₂O₃, Rh/La₂O₃-Al₂O₃ και Rh/Gd₂O₃-Al₂O₃ (Σχ. 6.17E-H). Κάτι αντίστοιχο παρατηρείται και για την κορυφή που αποδίδεται σε μεθάνιο στην αέρια φάση (3016 cm⁻¹) καθώς και για την κατανάλωση των ειδών CH_x (κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή των 3000- 2920 cm⁻¹) που φαίνεται να λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες για τους καταλύτες Rh/10%M_xO_y-Al₂O₃ (Σχ. 6.18). Αυτό υποδεικνύει ότι η υδρογόνωση των ειδών CH_x προς CH₄ ενισχύεται χρησιμοποιώντας σύνθετα οξειδία μετάλλων ως φορείς σε εξαιρετική συμφωνία με τα αποτελέσματα του Σχήματος 6.10. Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η μετατροπή των φορμικών ειδών σε CO είναι ευρέως γνωστό ότι λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα [55–57]. Ως εκ τούτου, είναι πιθανόν ο σχηματισμός των φορμικών ειδών να ευνοείται έναντι των καταλυτών Rh που αλληλεπιδρούν έντονα με τους σύνθετους φορείς μεταλλικών οξειδίων, τα οποία, σύμφωνα με τα αποτελέσματα H₂-TPR, χαρακτηρίζονται από υψηλότερη αναγωγιμότητα (La₂O₃-Al₂O₃, Nd₂O₃-Al₂O₃, Y₂O₃-Al₂O₃). Μια επιπλέον κορυφή ανιχνεύθηκε στην περιοχή ν(CO) στα ~1940-1950 cm⁻¹ για τα δείγματα που περιέχουν CeO₂, La₂O₃ και Gd₂O₃, η οποία έχει προηγουμένως αποδοθεί σε Rh₂-(CO)₃ [26,58].

Αξίζει να σημειωθεί ότι για όλους τους εξεταζόμενους καταλύτες δεν ανιχνεύθηκαν κορυφές που αποδίδονται σε καρβονυλικά είδη ροφημένα σε οξειδωμένες θέσεις ροδίου υποδεικνύοντας ότι μόνο μεταλλικά σωματίδια ροδίου υπάρχουν υπό συνθήκες αντίδρασης τουλάχιστον σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 350 °C όπου είναι ανιχνεύσιμες οι κορυφές ειδών καρβονυλίου. Επίσης, είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί πως για ορισμένους καταλύτες οι δύο αλληλεπικαλυπτόμενες κορυφές που συζητήθηκαν προηγουμένως δεν μπορούν να διακριθούν πλήρως και εμφανίζονται ως μια ευρεία κορυφή στα ~2025-2028 cm⁻¹. Ο λόγος είναι ότι η κορυφή στα 2037 cm⁻¹ μετατοπίζεται προς χαμηλότερους κυματαριθμούς για τους καταλύτες Rh/10%M_xO_y-Al₂O₃. Η μετατόπιση αυτή μπορεί να φανεί καθαρά στο Σχήμα 6.19, όπου τα φάσματα επιλεγμένων καταλυτών (που παρουσιάζουν χαμηλή, ενδιάμεση και υψηλή ενεργότητα) παρουσιάζονται στη στενή περιοχή των 2100-1800 cm⁻¹. Παρατηρείται μια προοδευτική μετατόπιση προς χαμηλότερους κυματαριθμούς της κορυφής στα 2037 cm⁻¹ κατά ~10 cm⁻¹, η οποία είναι σύμφωνη με την σειρά κατάταξης των καταλυτών ως προς την ενεργότητα τους για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Η μείωση της συχνότητας τάσης ν(CO) είναι επίσης σύμφωνη με την παραπάνω θεωρούμενη αύξηση του έργου εξόδου των κρυσταλλιτών του Rh που προκαλείται από την προσθήκη των εξαιρετικά αναγωγίμων M_xO_y (μέσω της δημιουργίας της ενεργής διπλοστοιβάδας [O^{δ-}, δ⁺]) σε συνδυασμό με το συνήθως θεωρούμενο ηλεκτροφοβικό χαρακτήρα (δότης ηλεκτρονίων)

του CO ως προσροφητή σε επιφάνειες καταλυτών ευγενών μετάλλων [40,42,59]. Ως αποτέλεσμα, ο δεσμός Rh–CO ενισχύεται και ο δεσμός C–O εξασθενεί όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα DRIFTS του Σχήματος 6.19. Αντίστοιχες αλληλεπιδράσεις Rh–CO έχουν πρόσφατα βρεθεί να εξηγούν καλά τη συμπεριφορά νανοσωματιδίων Rh κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO₂ όταν δημιουργούνται παρόμοιες επιδράσεις που προκαλούνται από το φορέα [40]. Συνολικά, τα αποτελέσματα των πειραμάτων DRIFTS δείχνουν ότι τα σωματίδια του ροδίου στη μεταλλική τους κατάσταση (Rh⁰) είναι οι ενεργές θέσεις για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.

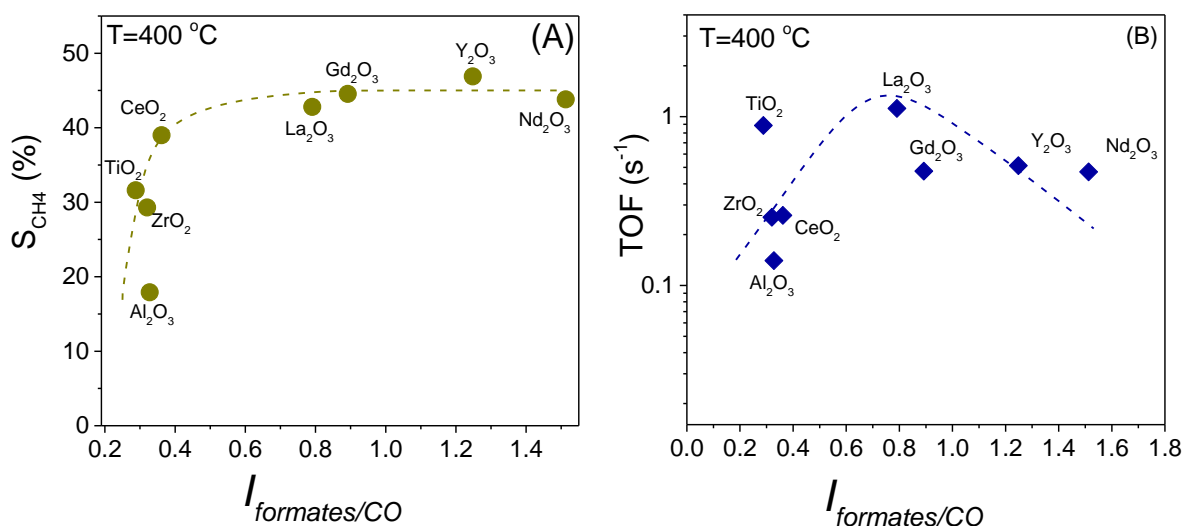


Σχήμα 6.19: Φάσματα DRIFT για καταλύτες Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε Al₂O₃, 10%ZrO₂-Al₂O₃, 10%Gd₂O₃-Al₂O₃ και 10%La₂O₃-Al₂O₃ μετά από την αλληλεπίδρασή τους με 0.5% C₃H₈ + 5% H₂O (in He) στους 350 °C για 15 min.

Όπως συζητήθηκε στο Κεφάλαιο 5 βρέθηκε ότι η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό σε υποστηριγμένους καταλύτες Rh και Ni προχωρά μέσω της διασπαστικής ρόφησης του προπανίου στη μεταλλική επιφάνεια που οδηγεί στο σχηματισμό ειδών C₃H_x [60]. Αυτά τα είδη στη συνέχεια διασπώνται σε είδη CH_x και πιθανόν σε οξείδια του άνθρακα μέσω της αλληλεπίδρασης των C₃H_x με τον ατμό που ροφάται στην επιφάνεια του φορέα, οδηγώντας στο σχηματισμό ανθρακικών ειδών. Μέρος των ειδών CH_x υδρογονώνονται πάνω από τους 400 °C παράγοντας μεθάνιο στην αέρια φάση, ενώ τα υπόλοιπα αλληλεπιδρούν με το ροφημένο ατμό παράγοντας φορμικά είδη και, τελικά, είδη CO ροφημένα στη μεταλλική επιφάνεια. Τα φορμικά είδη μπορούν επίσης να αλληλεπιδράσουν με ομάδες υδροξυλίου παράγοντας H₂ και ανθρακικά είδη, τα οποία στη συνέχεια διασπώνται σε CO₂. Τα αποτελέσματα του Κεφαλαίου 5 έδειξαν ότι όσο υψηλότερη ήταν η δραστηριότητα των ειδών CH_x προς παραγωγή CH₄ ή/και φορμικών ειδών, τόσο μεγαλύτερη ήταν και η ενεργότητα των υποστηριγμένων καταλυτών Rh και Ni για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Με βάση τα αποτελέσματα των Σχημάτων 6.17 και 6.18, ένα παρόμοιο μονοπάτι φαίνεται να λαμβάνει χώρα και για

τους καταλύτες του παρόντος κεφαλαίου, καθώς τα φορμικά είδη, τα ροφημένα είδη CO και το μεθάνιο στην αέρια φάση παράγονται πάνω από τους 350 °C εις βάρος των ειδών CH_x.

Με βάση τα αποτελέσματα της καταλυτικής συμπεριφοράς (Σχ. 6.8-10) και τις μελέτες DRIFTS (Σχ. 6.17), η καταλυτική ενεργότητα φαίνεται να σχετίζεται με τον σχηματισμό του ενδιάμεσου παραγόμενου μεθανίου και των ενδιάμεσων παραγόμενων φορμικών ειδών. Συγκεκριμένα, οι πιο ενεργοί καταλύτες παρουσιάζουν υψηλότερη S_{CH₄} και μεγαλύτερο πληθυσμό ενδιάμεσων φορμικών ειδών στην επιφάνειά τους. Υπάρχει επίσης μια συσχέτιση μεταξύ των προαναφερθέντων ειδών, η οποία απεικονίζεται στο Σχήμα 6.20Α, όπου η S_{CH₄} παρουσιάζεται συναρτήσει της σχετικής έντασης της κορυφής στα 1550-1590 cm⁻¹ που αποδίδεται σε φορμικά είδη (κανονικοποιημένη σε σχέση με το γραμμικά ροφημένο CO, I_{formates/CO}).

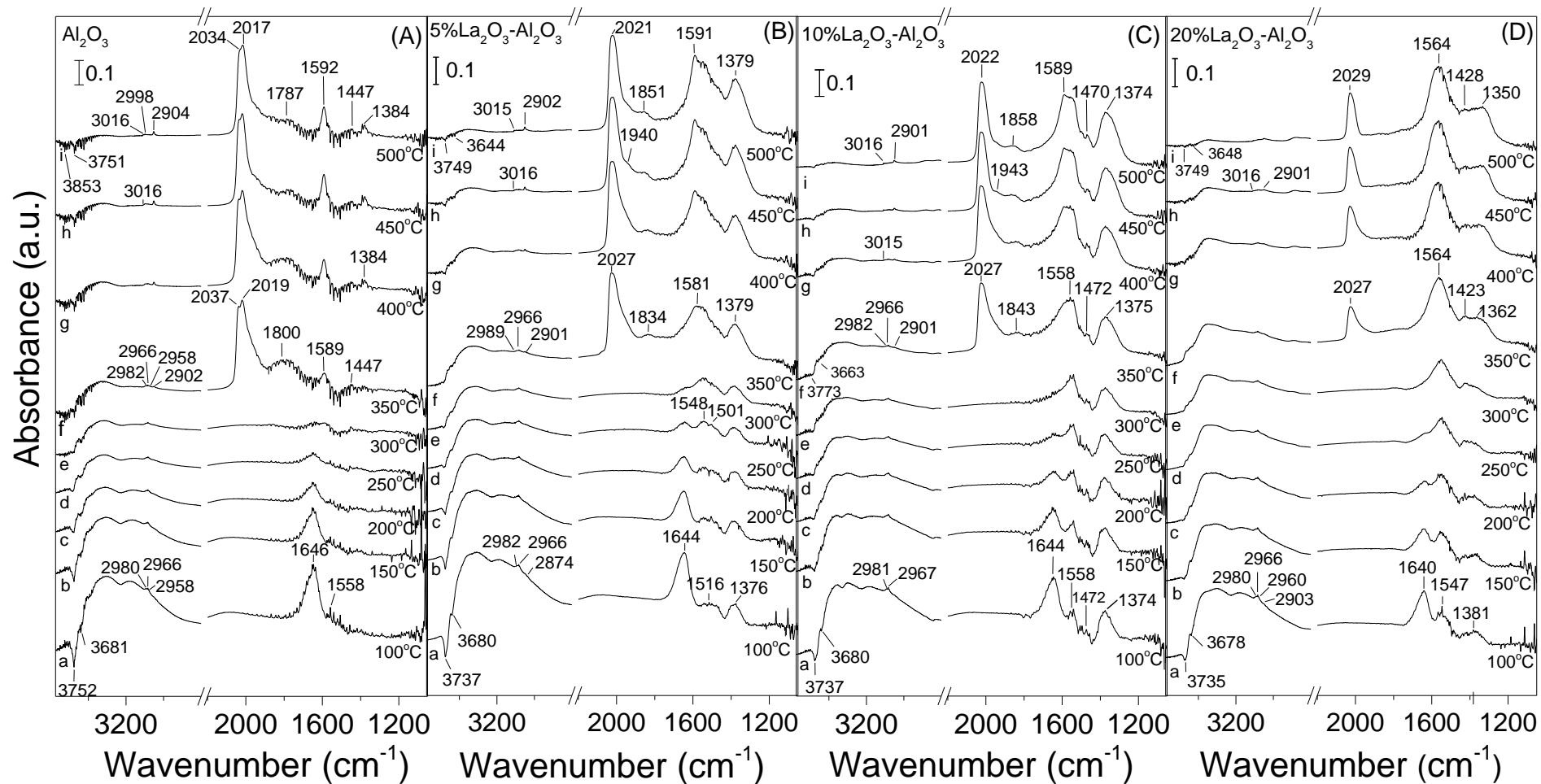


Σχήμα 6.20: (Α) Εκλεκτικότητα ως προς μεθάνιο και (Β) TOF της μετατροπής του προπανίου συναρτήσει της σχετικής έντασης της κορυφής που σχετίζεται με τα φορμικά είδη (1550- 1590 cm⁻¹) για τους καταλύτες Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένων σε Al₂O₃ και 10%M_xO_y-Al₂O₃.

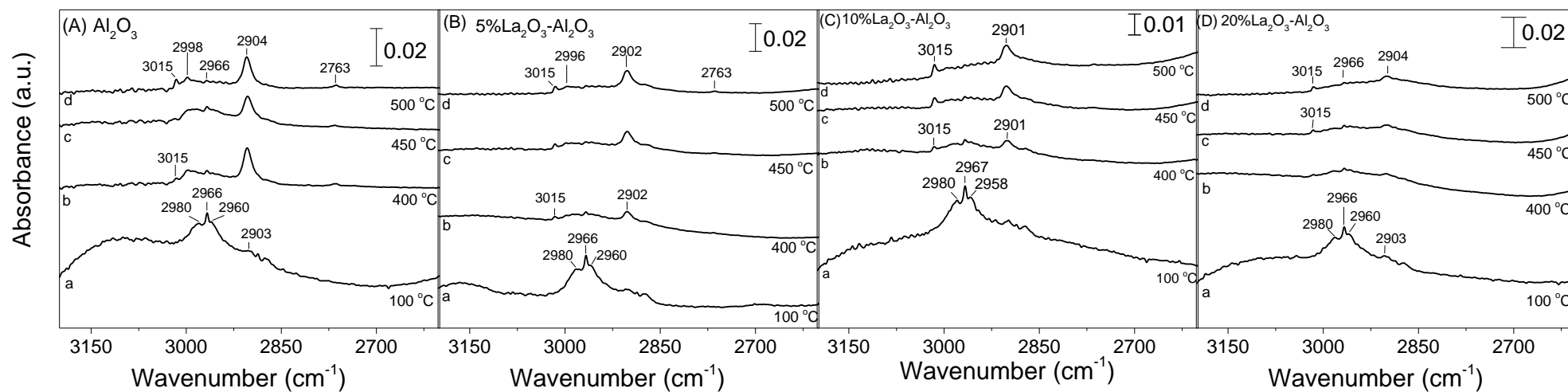
Όπως φαίνεται, η S_{CH₄} αυξάνεται με αύξηση του σχετικού πληθυσμού των φορμικών ειδών στην επιφάνεια του καταλύτη παρέχοντας ενδείξεις ότι η δραστηριότητα των ειδών CH_x προς το CH₄ είναι ισοδύναμη με την δραστηριότητα τους προς τα φορμικά είδη. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι, για τα δείγματα που περιέχουν La₂O₃, Gd₂O₃, Nd₂O₃ και Y₂O₃ η αύξηση της S_{CH₄} είναι μικρή σε σύγκριση με την αύξηση της σχετικής έντασης των φορμικών ειδών (I_{formates/CO}). Αυτό υποδεικνύει ότι, για αυτά τα δείγματα, η αντίδραση CH_x+H₂O → HCOO⁻ κυριαρχεί της αντίδρασης CH_x+H₂ → CH₄. Εάν όπως συζητήθηκε παραπάνω, τα φορμικά είδη διασπώνται περαιτέρω σε CO ή CO₂ και H₂, θα αναμενόταν η καταλυτική ενεργότητα να βελτιώνεται για τα δείγματα που ευνοούν την παραγωγή των φορμικών ειδών. Ωστόσο, το TOF των καταλυτών Rh/10%Nd₂O₃-Al₂O₃ και Rh/10%Y₂O₃-Al₂O₃, που παρουσίασαν τον υψηλότερο πληθυσμό σε φορμικά είδη, είναι χαμηλότερο σε σύγκριση με εκείνο του πιο ενεργού καταλύτη Rh/10%La₂O₃-Al₂O₃, που παρουσιάζει ενδιάμεσο σχηματισμό φορμικών ειδών (Σχ. 6.20B). Αυτό μπορεί να

σχετίζεται με την ισχυρή αναγωγιμότητα των καταλυτών Rh/10%Nd₂O₃-Al₂O₃ και Rh/10%Y₂O₃-Al₂O₃, η οποία, όπως συζητήθηκε παραπάνω, οδηγεί σε σημαντικά ισχυρή ρόφηση του C₃H₈ καθώς και των θραυσμάτων του ή/και των ενώσεων που προέρχονται από αυτό, συμπεριλαμβανομένων των σχηματισθέντων φορμικών ειδών. Έτσι, μπορεί να προταθεί ότι, πάνω από έναν ορισμένο ρυθμό παραγωγής φορμικών ειδών, τα φορμικά είδη συσσωρεύονται στην επιφάνεια του καταλύτη και δεν μπορούν να μετατραπούν περαιτέρω σε CO ή CO₂ και H₂. Αυτό υποστηρίζεται από το γεγονός ότι ο σχετικός πληθυσμός των φορμικών ειδών είναι υψηλότερος από αυτόν των ροφημένων ειδών CO που ανιχνεύονται στα φάσματα DRIFT του Σχήματος 6.17 για τα δείγματα που περιέχουν Y₂O₃- και Nd₂O₃- και επίσης από τις αντίστοιχες τιμές του $I_{\text{formates/CO}}$ (Σχ. 6.20) που είναι υψηλότερος από 1.

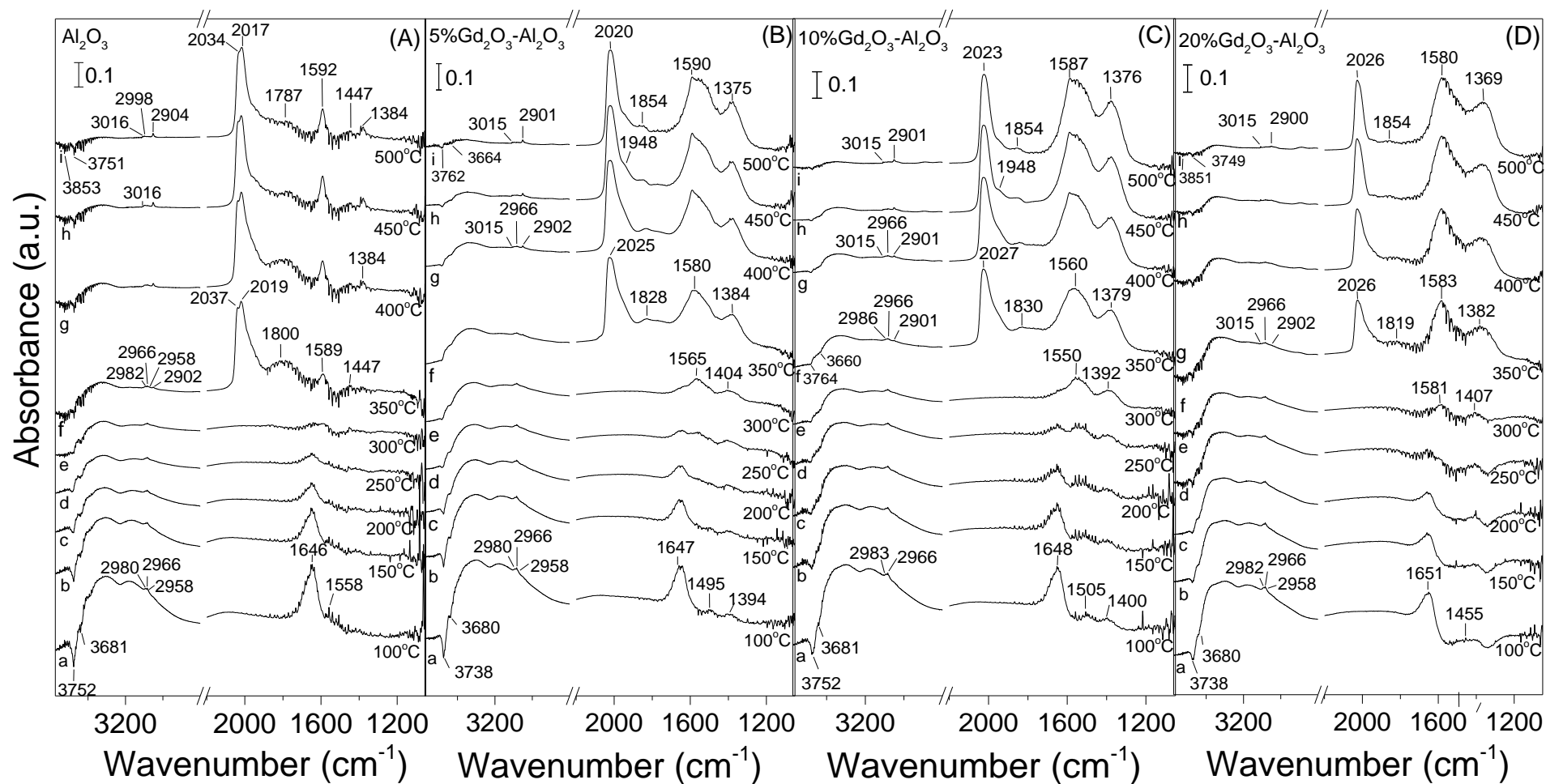
Παρόμοιες τάσεις παρατηρήθηκαν μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του La₂O₃ ή του Gd₂O₃ από 0 σε 20 wt.%. Ειδικότερα, ο σχετικός πληθυσμός των φορμικών ειδών σε σχέση με τα είδη καρβονυλίου αυξάνεται προοδευτικά με αύξηση της περιεκτικότητας σε La₂O₃ (Σχ. 6.21) ή Gd₂O₃ (Σχ. 6.23), ενώ η κατανάλωση ειδών CH_x διευκολύνεται (Σχ. 6.22 και 6.24).



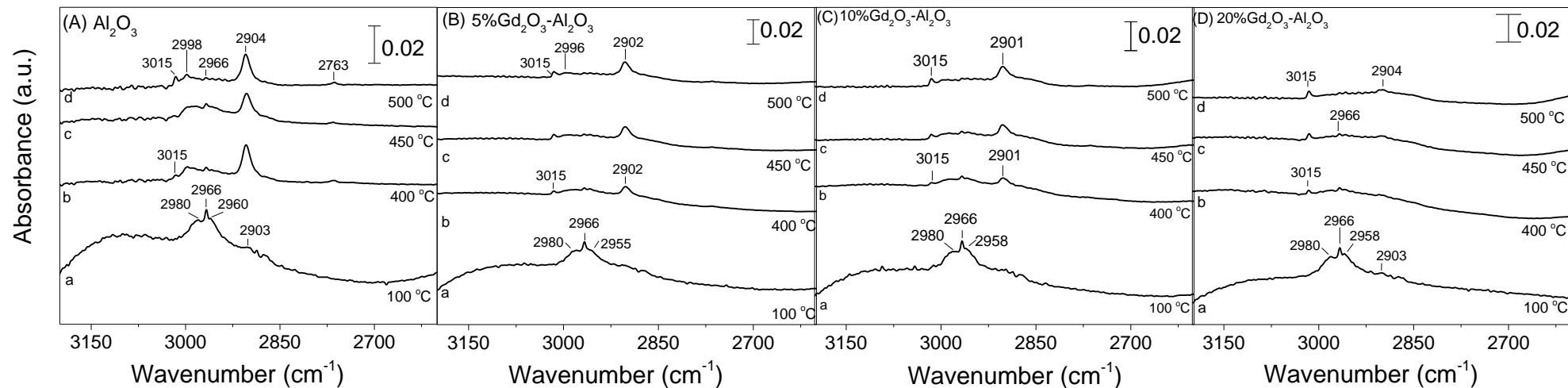
Σχήμα 6.21: Φάσματα DRIFT για καταλύτες Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε (A) Al_2O_3 , (B) 5% La_2O_3 - Al_2O_3 , (C) 10% La_2O_3 - Al_2O_3 and (D) 20% La_2O_3 - Al_2O_3 μετά από την αλληλεπίδραση τους με 0.5% C_3H_8 + 5% H_2O (in He) στους 100 °C για 15 min και επακόλουθη σταδιακή θέρμανση μέχρι τους 500 °C.



Σχήμα 6.22: Φάσματα DRIFT στην περιοχή $3200\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ για καταλύτες Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε (A) Al_2O_3 , (B) 5% $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$, (C) 10% $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ και (D) 20% $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ μετά από την αλληλεπίδραση τους με 0.5% C_3H_8 + 5% H_2O (σε He) στους 100 °C, 400 °C, 450 °C και 500 °C για 15 min.

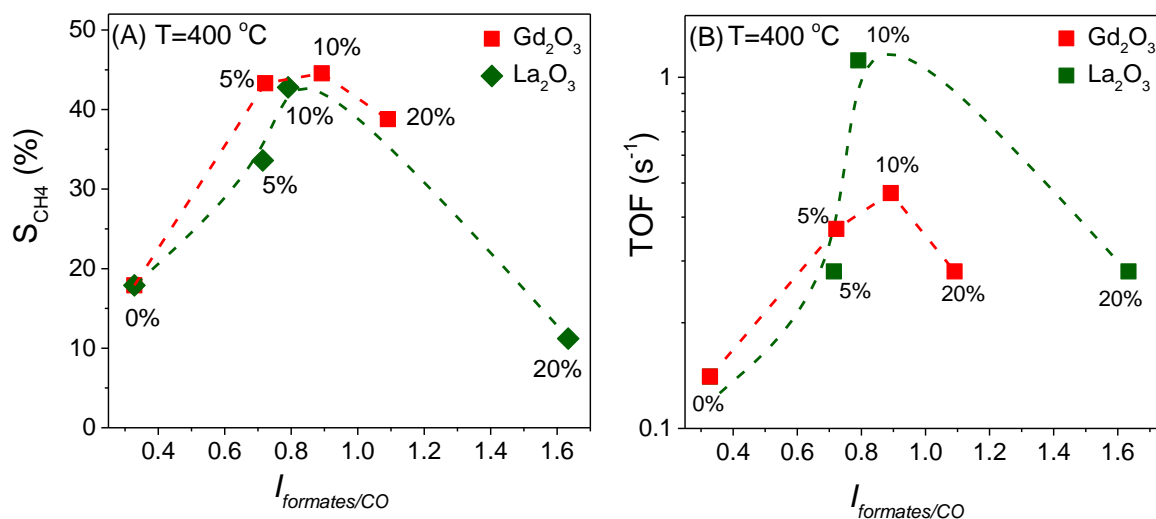


Σχήμα 6.23: Φάσματα DRIFT για καταλύτες Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε (A) Al₂O₃, (B) 5%Gd₂O₃-Al₂O₃, (C) 10%Gd₂O₃-Al₂O₃ and (D) 20%Gd₂O₃-Al₂O₃ μετά από την αλληλεπίδραση τους με 0.5% C₃H₈ + 5% H₂O (in He) στους 100 °C για 15 min και επακόλουθη σταδιακή θέρμανση μέχρι τους 500 °C.



Σχήμα 6.24: Φάσματα DRIFT στην περιοχή $3200\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ για καταλύτες Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε (A) Al_2O_3 , (B) 5% $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, (C) 10% $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ και (D) 20% $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ μετά από την αλληλεπίδραση τους με 0.5% C_3H_8 + 5% H_2O (σε He) στους 100 °C, 400 °C, 450 °C και 500 °C για 15 min..

Τα αποτελέσματα του Σχήματος 6.25 δείχνουν ξεκάθαρα ότι τόσο η εκλεκτικότητα ως προς μεθάνιο όσο και το TOF παρουσιάζουν μια εξάρτηση τύπου ηφαιστείου από τον σχετικό πληθυσμό των φορμικών ειδών που ανιχνεύονται στην επιφάνεια του καταλύτη σε σχέση με την περιεκτικότητα του La_2O_3 ή Gd_2O_3 . Αυτό σημαίνει ότι η δραστηριότητα των ειδών CH_x προς παραγωγή είτε CH_4 είτε φορμικών ειδών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φόρτιση σε M_xO_y και καθίσταται βέλτιστη για περιεκτικότητα ίση με 10 wt.% (Σχ. 6.25A).



Σχήμα 6.25: Επίδραση της περιεκτικότητας του La_2O_3 ή του Gd_2O_3 στην (A) εκλεκτικότητα ως προς μεθάνιο και στο (B) TOF της μετατροπής του προπανίου συναρτήσει της σχετικής έντασης της κορυφής που αποδίδεται σε φορμικά είδη ($1550\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$).

Η μείωση της S_{CH_4} για τα δείγματα που περιέχουν 20 wt.% M_xO_y , η οποία οδηγεί σε υψηλότερη παραγωγή φορμικών ειδών, υποστηρίζει περεταίρω αυτό που προτάθηκε παραπάνω, δηλαδή ότι η υδρογόνωση των ειδών CH_x σε CH_4 παρεμποδίζεται σε σύγκριση με την αλληλεπίδρασή τους με είδη OH προς παραγωγή φορμικών ειδών για τα δείγματα που παρουσιάζουν εκτεταμένη αναγωγιμότητα (όπως τα δείγματα με 20% La_2O_3 ή 20% Gd_2O_3) (Σχ. 6.4), η οποία μπορεί να ευνοήσει την υπερβολική ισχυροποίηση της ρόφησης/συσσώρευση των φορμικών στην επιφάνεια του καταλύτη και κατά συνέπεια την αδυναμία μετατροπής τους σε οξείδια του άνθρακα και H_2 . Έτσι, το TOF μειώνεται σημαντικά με αύξηση (α) της συγκέντρωσης του M_xO_y από 10 σε 20 wt.% (Σχ. 6.14) και (β) της αντίστοιχης σχετικής έντασης των κορυφών που αποδίδονται σε φορμικά είδη ($1550\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$) (Σχ. 6.25B). Επιπλέον, οι Heyl et al. [12] ανέφεραν ότι τα σωματίδια Rh^0 μπορεί να οξειδωθούν από τις επιφανειακές ομάδες OH του φορέα Al_2O_3 με αποτέλεσμα τη δημιουργία θέσεων $\text{Rh}^{\delta+}$. Εάν συμβαίνει αυτό υπό συνθήκες αντίδρασης για τους καταλύτες που μελετήθηκαν στο παρόν κεφάλαιο, μπορεί να προταθεί ότι οι φορείς $\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ που χαρακτηρίζονται από υψηλότερη ευμεταβλητότητα ιόντων οξυγόνου αποτρέπουν την οξείδωση των μεταλλικών θέσεων Rh^0 , με τρόπο που έχει περιγραφεί και αποδειχθεί σε *in-situ* XPS μελέτες στην εργασία των Ismagilov et al. [8], που βρέθηκε ότι είναι οι ενεργές θέσεις με αποτέλεσμα την υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα. Η μείωση

της καταλυτικής ενεργότητας που παρατηρείται για τα δείγματα που παρουσιάζουν υπερβολική αναγωγιμότητα μπορεί να οφείλεται στην ισχυρή προσρόφηση των φορμικών ειδών στην επιφάνεια του καταλύτη που συζητήθηκε παραπάνω, η οποία παρεμποδίζει την μετατροπή τους στα επιθυμητά προϊόντα.

6.8 Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της επίδραση της χρήσης μικτών οξειδίων $M_xO_y-Al_2O_3$ (M: Ti, Y, Zr, La, Ce, Nd, Gd) ως φορείς στην συμπεριφορά καταλυτών Rh για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό είναι τα εξής:

- » Η συχνότητα αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου βρέθηκε ότι σε όλες τις περιπτώσεις είναι υψηλότερη για καταλύτες Rh (0.5 wt%) υποστηριγμένους σε σύνθετα οξειδία μετάλλων ($M_xO_y-Al_2O_3$) σε σχέση με τον καταλύτη Rh/ Al_2O_3 και ποικίλλει κατά τρόπο που εξαρτάται από τη φύση και τη φόρτιση του M_xO_y .
- » Το TOF βρέθηκε να αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά Al_2O_3 (none) < $ZrO_2 \sim CeO_2$ < Y_2O_3 < $Nd_2O_3 \sim Gd_2O_3$ < $TiO_2 \sim La_2O_3$, με τον καταλύτη 0.5%Rh/10% $La_2O_3-Al_2O_3$ να είναι κατά μια τάξη μεγέθους πιο ενεργός από τον 0.5%Rh/ Al_2O_3 .
- » Ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης για τους καταλύτες 0.5%Rh/x% $La_2O_3-Al_2O_3$ και 0.5%Rh/x% $Gd_2O_3-Al_2O_3$ (όπου x= 0-20 wt.%) βρέθηκε να παρουσιάζει μέγιστο για περιεκτικότητα σε La_2O_3 ή Gd_2O_3 ίση με 10 wt.%.
- » Εκτός από το επιθυμητά παραγόμενο H_2 , η εκλεκτικότητα του οποίου βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ 60-100% στο θερμοκρασιακό εύρος 300-800 °C, άλλα προϊόντα που ανιχνεύτηκαν ήταν CO_2 , CO, CH_4 και ίχνη C_2H_6 .
- » Σε ορισμένες περιπτώσεις, η παραγωγή του μεθανίου βρέθηκε να υπερβαίνει αυτή των άλλων προϊόντων ιδιαίτερα σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες (περίπου στους 400 °C). Η παραγωγή του μεθανίου βρέθηκε να σχετίζεται άμεσα με την σειρά της καταλυτικής ενεργότητας των καταλυτών που μελετήθηκαν, υποδεικνύοντας ότι το μεθάνιο είναι ένα βασικό ενδιάμεσο είδος-κλειδί της αντίδρασης που παράγεται είτε από την υδρογόνωση των CO/ CO_2 ή/και των ειδών CH_x που σχηματίζονται κατά τη διασπαστική ρόφηση του C_3H_8 .
- » Η βελτίωση της καταλυτικής ενεργότητας που παρατηρείται παρουσία M_xO_y στην επιφάνεια του Al_2O_3 μπορεί να αποδοθεί στην ενίσχυση των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα, η οποία μπορεί να σχετίζεται με την αυξημένη αναγωγιμότητα του οξειδίου του ροδίου και του M_xO_y που παρατηρήθηκε στα πειράματα H_2 -TPR σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες.
- » Τα *in-situ* DRIFTS πειράματα έδειξαν ότι η αντίδραση της αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό προχωρά μέσω του ενδιάμεσου σχηματισμού ειδών CH_x τα οποία είτε υδρογονώνονται σε CH_4 είτε αντιδρούν με ομάδες OH παράγοντας φορμικά είδη τα οποία διασπώνται περαιτέρω σε H_2 και οξείδια του άνθρακα.

- » Ο σχετικός πληθυσμός των φορμικών ειδών φαίνεται να σχετίζεται με τον εγγενή ρυθμό της αντίδρασης ο οποίος περνά από ένα μέγιστο για ενδιάμεση παραγωγή φορμικών ειδών.

6.9 Βιβλιογραφία

- [1] F. Barzegari, M. Rezaei, M. Kazemeini, F. Farhadi, A. Keshavarz, The Influence of Lanthanide on NiO-MgO-SiO₂ Catalysts for Syngas Production via Propane Steam Reforming, *Mol. Catal.* 499 (2021) 111281. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111281>.
- [2] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, A comparative study of the water-gas shift activity of Pt catalysts supported on single (MO_x) and composite (MO_x/Al₂O₃, MO_x/TiO₂) metal oxide carriers, *Catal. Today.* 127 (2007) 319–329. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.05.010>.
- [3] P. Osorio-Vargas, C.H. Campos, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, P. Reyes, Rh/Al₂O₃–La₂O₃ catalysts promoted with CeO₂ for ethanol steam reforming reaction, *J. Mol. Catal. A Chem.* 407 (2015) 169–181. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.06.031>.
- [4] Y. Li, X. Wang, C. Xie, C. Song, Influence of ceria and nickel addition to alumina-supported Rh catalyst for propane steam reforming at low temperatures, *Appl. Catal. A Gen.* 357 (2009) 213–222. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.01.025>.
- [5] Y. Li, X. Wang, C. Song, Spectroscopic characterization and catalytic activity of Rh supported on CeO₂-modified Al₂O₃ for low-temperature steam reforming of propane, *Catal. Today.* 263 (2016) 22–34. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.063>.
- [6] M. Caballero, G. Del Angel, A. Bonilla-Sánchez, I. Rangel-Vázquez, A. Arrieta, A. Vázquez-Zavala, L. Huerta, M. Salgado, High selectivity to hydrogen on the methane decomposition over Rh/γ-Al₂O₃–Nd₂O₃ catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 23247–23259. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.001>.
- [7] D. Pakhare, H. Wu, S. Narendra, V. Abdelsayed, D. Haynes, D. Shekhawat, D. Berry, J. Spivey, Characterization and activity study of the Rh-substituted pyrochlores for CO₂ (dry) reforming of CH₄, *Appl. Petrochemical Res.* 3 (2013) 117–129. <https://doi.org/10.1007/s13203-013-0042-x>.
- [8] I.Z. Ismagilov, E.V. Matus, V.V. Kuznetsov, N. Mota, R.M. Navarro, M.A. Kerzhentsev, Z.R. Ismagilov, J.L.G. Fierro, Nanoscale control during synthesis of Me/La₂O₃, Me/CexGd_{1-x}O_y and Me/CexZr_{1-x}O_y (Me=Ni, Pt, Pd, Rh) catalysts for autothermal reforming of methane, *Catal. Today.* 210 (2013) 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.12.007>.
- [9] P. Panagiotopoulou, A. Christodoulakis, D.I. Kondarides, S. Boghosian, Particle size effects on the reducibility of titanium dioxide and its relation to the water-gas shift activity of Pt/TiO₂ catalysts, *J. Catal.* 240 (2006) 114–125. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.03.012>.
- [10] S. Damyanova, J.M.C. Bueno, Effect of CeO₂ loading on the surface and catalytic behaviors of CeO₂-Al₂O₃-supported Pt catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 253 (2003) 135–150. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00500-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00500-3).
- [11] D.I. Kondarides, T. Chafik, X.E. Verykios, Catalytic Reduction of NO by CO over Rhodium Catalysts: 2. Effect of Oxygen on the Nature, Population, and Reactivity of Surface Species Formed under Reaction Conditions, *J. Catal.* 191 (2000) 147–164. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2785>.
- [12] D. Heyl, U. Rodemerck, U. Bentrup, Mechanistic Study of Low-Temperature CO₂ Hydrogenation over Modified Rh/Al₂O₃ Catalysts, *ACS Catal.* 6 (2016) 6275–6284. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01295>.

- [13] R. Büchel, A. Baiker, S.E. Pratsinis, Effect of Ba and K addition and controlled spatial deposition of Rh in Rh/Al₂O₃ catalysts for CO₂ hydrogenation, *Appl. Catal. A Gen.* 477 (2014) 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.03.010>.
- [14] S. Trautmann, M. Baerns, Infrared Spectroscopic Studies of CO Adsorption on Rhodium Supported by SiO₂, Al₂O₃, and TiO₂, *J. Catal.* 150 (1994) 335–344. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1352>.
- [15] T. Mailliet, J. Barbier, P. Gelin, H. Praliaud, D. Duprez, Effects of Pretreatments on the Surface Composition of Alumina-Supported Pd–Rh Catalysts, *J. Catal.* 202 (2001) 367–378. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3268>.
- [16] É. Novák, K. Fodor, T. Szailer, A. Oszkó, A. Erdöhelyi, CO₂ hydrogenation on Rh/TiO₂ previously reduced at different temperatures, *Top. Catal.* 20 (2002) 107–117. <https://doi.org/10.1023/A:1016359601399>.
- [17] P. Gélín, J.-F. Dutel, Y. Ben Taârit, Direct isotopic evidence for a dissociative CO adsorption over rhodium particles, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1990) 1746–1747. <https://doi.org/10.1039/C39900001746>.
- [18] G.G. Olympiou, C.M. Kalamaras, C.D. Zeinalipour-Yazdi, A.M. Efstathiou, Mechanistic aspects of the water-gas shift reaction on alumina-supported noble metal catalysts: In situ DRIFTS and SSITKA-mass spectrometry studies, *Catal. Today.* 127 (2007) 304–318. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.05.002>.
- [19] F. Solymosi, P. Tolmacsov, K. Kedves, CO₂ reforming of propane over supported Rh, *J. Catal.* 216 (2003) 377–385. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00071-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00071-4).
- [20] J.J. Benítez, I. Carrizosa, J.A. Odriozola, In situ diffuse reflectance infrared (DRIFTS) identification of active sites in the CO + H₂ reaction over lanthanide-modified Rh/Al₂O₃ catalysts, *Appl. Surf. Sci.* 84 (1995) 391–399. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)00568-0](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)00568-0).
- [21] P.K. Sharma, N. Saxena, P.K. Roy, A. Bhatt, Hydrogen generation by ethanol steam reforming over Rh/Al₂O₃ and Rh/CeZrO₂ catalysts: A comparative study, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 6123–6133. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.137>.
- [22] X. Verykios, Mechanistic aspects of the reaction of CO₂ reforming of methane over Rh/Al₂O₃ catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 255 (2003) 101–111. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00648-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00648-3).
- [23] S. Natesakhawat, O. Oktar, U.S. Ozkan, Effect of lanthanide promotion on catalytic performance of sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in steam reforming of propane, *J. Mol. Catal. A Chem.* 241 (2005) 133–146. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.07.017>.
- [24] Z.L. Zhang, A. Kladi, X.E. Verykios, Surface Species Formed During CO and CO₂ Hydrogenation over Rh/TiO₂ (W6+) Catalysts Investigated by FTIR and Mass-Spectroscopy, *J. Catal.* 156 (1995) 37–50. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1229>.
- [25] Z.L. Zhang, A. Kladi, X.E. Verykios, Effects of Carrier Doping on Kinetic Parameters of CO₂ Hydrogenation on Supported Rhodium Catalysts, *J. Catal.* 148 (1994) 737–747. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1260>.
- [26] I.A. Fisher, A.T. Bell, A Comparative Study of CO and CO₂ Hydrogenation over Rh/SiO₂, *J. Catal.* 162 (1996) 54–65. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0259>.
- [27] L. Wang, W. Fang, L. Wang, F. Xiao, NbOPO₄ Supported Rh Nanoparticles with Strong Metal–Support Interactions for Selective CO₂ Hydrogenation, *ChemSusChem.* 13 (2020) cssc.202001784. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001784>.
- [28] A. Kokka, T. Ramantani, P. Panagiotopoulou, Effect of operating conditions on the performance of Rh/TiO₂ catalyst for the reaction of LPG steam reforming, *Catalysts.* 11 (2021) 1–21. <https://doi.org/10.3390/catal11030374>.

- [29] T. Mailliet, Y. Madier, R. Taha, J. Barbier, D. Duprez, Spillover of oxygen species in the steam reforming of propane on ceria-containing catalysts, in: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997: pp. 267–275. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(97\)80846-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(97)80846-4).
- [30] W.L. Faria, L.C. Dieguez, M. Schmal, Autothermal reforming of propane for hydrogen production over Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 85 (2008) 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.06.031>.
- [31] M. Tan, Y. Yang, X. Wang, H. Huang, X. Zou, X. Lu, Enhanced Coke Resistance and Antioxidation Stability of γ -Alumina-Supported Nickel-Based Catalysts via Decoration with Lanthanum for Propane Pre-Reforming, *ChemistrySelect.* 5 (2020) 2482–2488. <https://doi.org/10.1002/slct.201904701>.
- [32] K.S. Park, M.H. Jeong, J.W. Bae, Synergy Effects of Cobalt Oxides on Ni/Co-Embedded Al₂O₃ for Hydrogen-Rich Syngas Production by Steam Reforming of Propane, *Catalysts.* 10 (2020) 461. <https://doi.org/10.3390/catal10040461>.
- [33] S. Natesakhawat, R.B. Watson, X. Wang, U.S. Ozkan, Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol–gel Ni/Al₂O₃ catalysts in propane steam reforming, *J. Catal.* 234 (2005) 496–508. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.07.014>.
- [34] R. Arvaneh, A.A. Fard, A. Bazyari, S.M. Alavi, F.J. Abnavi, Effects of Ce, La, Cu, and Fe promoters on Ni/MgAl₂O₄ catalysts in steam reforming of propane, *Korean J. Chem. Eng.* 36 (2019) 1033–1041. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0295-x>.
- [35] S.I. Uskov, D.I. Potemkin, N. Kamboj, P. V. Snytnikov, V.P. Pakharukova, L. V. Enikeeva, I.M. Gubaydullin, I. Hussainova, Fibrous alumina-based Ni-MO_x (M = Mg, Cr, Ce) catalysts for propane pre-reforming, *Mater. Lett.* 257 (2019) 126741. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126741>.
- [36] A. Azizzadeh Fard, A. Bazyari, S.M. Alavi, A.R. Aghamiri, The effects of cobalt and cerium promoters on hydrogen production performance of alumina-supported nickel catalysts in propane steam reforming, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 95 (2020) 3241–3251. <https://doi.org/10.1002/jctb.6503>.
- [37] W.R. Kim, H.G. Ahn, J.S. Shin, Y.C. Kim, D.J. Moon, N.C. Park, Effect of ceria on hydrogen production by auto-thermal reforming of propane over supported nickel catalysts, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 13 (2013) 649–652. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.6955>.
- [38] D. Harshini, C.W. Yoon, J. Han, S.P. Yoon, S.W. Nam, T.-H. Lim, Catalytic Steam Reforming of Propane over Ni/LaAlO₃ Catalysts: Influence of Preparation Methods and OSC on Activity and Stability, *Catal. Letters.* 142 (2012) 205–212. <https://doi.org/10.1007/s10562-011-0746-4>.
- [39] I. V. Yentekakis, G. Goula, M. Hatzisymeon, I. Betsi-Argyropoulou, G. Botzolaki, K. Kousi, D.I. Kondarides, M.J. Taylor, C.M.A. Parlett, A. Osatiashtiani, G. Kyriakou, J.P. Holgado, R.M. Lambert, Effect of support oxygen storage capacity on the catalytic performance of Rh nanoparticles for CO₂ reforming of methane, *Appl. Catal. B Environ.* 243 (2019) 490–501. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.048>.
- [40] G. Botzolaki, G. Goula, A. Rontogianni, E. Nikolaraki, N. Chalmes, P. Zygouri, M. Karakassides, D. Gournis, N. Charisiou, M. Goula, S. Papadopoulos, I. Yentekakis, CO₂ Methanation on Supported Rh Nanoparticles: The combined Effect of Support Oxygen Storage Capacity and Rh Particle Size, *Catalysts.* 10 (2020) 944. <https://doi.org/10.3390/catal10080944>.
- [41] G. Goula, G. Botzolaki, A. Osatiashtiani, C.M.A. Parlett, G. Kyriakou, R.M. Lambert, I. V. Yentekakis, Oxidative thermal sintering and redispersion of Rh nanoparticles on supports with high oxygen ion lability, *Catalysts.* 9 (2019) 11–15. <https://doi.org/10.3390/catal9060541>.
- [42] C.G. Vayenas, S. Brosda, Electron Donation–Backdonation and the Rules of Catalytic

- Promotion, *Top. Catal.* 57 (2014) 1287–1301. <https://doi.org/10.1007/s11244-014-0294-4>.
- [43] C. Pliangos, I. V. Yentekakis, V.G. Papadakis, C.G. Vayenas, X.E. Verykios, Support-induced promotional effects on the activity of automotive exhaust catalysts: 1. The case of oxidation of light hydrocarbons (C₂H₄), *Appl. Catal. B Environ.* 14 (1997) 161–173. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(97\)00020-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(97)00020-9).
- [44] Z. Malaibari, E. Croiset, A. Amin, W. Epling, Effect of interactions between Ni and Mo on catalytic properties of a bimetallic Ni-Mo/Al₂O₃ propane reforming catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 490 (2015) 80–92. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.002>.
- [45] B. Wang, X. Wu, R. Ran, Z. Si, D. Weng, IR characterization of propane oxidation on Pt/CeO₂–ZrO₂: The reaction mechanism and the role of Pt, *J. Mol. Catal. A Chem.* 356 (2012) 100–105. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.12.030>.
- [46] S. Eckle, Y. Denkwitz, R.J. Behm, Activity, selectivity, and adsorbed reaction intermediates/reaction side products in the selective methanation of CO in reformat gases on supported Ru catalysts, *J. Catal.* 269 (2010) 255–268. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.10.025>.
- [47] F. Solymosi, R. Németh, L. Óvári, L. Egri, Reactions of propane on supported Mo₂C catalysts, *J. Catal.* 195 (2000) 316–325. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3000>.
- [48] M.G. Wisnosky, D.F. Eggers, L.R. Fredrickson, J.C. Decius, A metastable solid phase of ethane, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 3513–3516. <https://doi.org/10.1063/1.446204>.
- [49] H.E. Newell, M.R.S. McCoustra, M.A. Chesters, C. De La Cruz, The thermal chemistry of adsorbed ethyl on the Pt(111) surface: infrared evidence for an ethylidene intermediate in the ethyl to ethylidyne conversion, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94 (1998) 3695–3698. <https://doi.org/10.1039/a806786d>.
- [50] M.A. Chesters, C. De La Cruz, P. Gardner, E.M. McCash, P. Pudney, G. Shahid, N. Sheppard, Infrared spectroscopic comparison of the chemisorbed species from ethene, propene, but-1-ene and cis- and trans-but-2-ene on Pt(111) and on a platinum/silica catalyst, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 2757. <https://doi.org/10.1039/ft9908602757>.
- [51] A.A. Efremov, A.A. Davydov, Infrared spectra of π -complexes of propylene and ethylene on TiO₂, *React. Kinet. Catal. Lett.* 15 (1980) 327–331. <https://doi.org/10.1007/BF02098710>.
- [52] M.I. Zaki, M.A. Hasan, L. Pasupulety, In Situ FTIR Spectroscopic Study of 2-Propanol Adsorptive and Catalytic Interactions on Metal-Modified Aluminas, *Langmuir*. 17 (2001) 4025–4034. <https://doi.org/10.1021/la001810r>.
- [53] H. Luo, X.D. Wu, D. Weng, S. Liu, R. Ran, A novel insight into enhanced propane combustion performance on PtUSY catalyst, *Rare Met.* 36 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1007/s12598-016-0760-1>.
- [54] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Mechanistic aspects of the selective methanation of CO over Ru/TiO₂ catalyst, *Catal. Today*. 181 (2012) 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.05.030>.
- [55] P. Panagiotopoulou, Hydrogenation of CO₂ over supported noble metal catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 542 (2017) 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.05.026>.
- [56] X. Wang, H. Shi, J.H. Kwak, J. Szanyi, Mechanism of CO₂ Hydrogenation on Pd/Al₂O₃ Catalysts: Kinetics and Transient DRIFTS-MS Studies, *ACS Catal.* 5 (2015) 6337–6349. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01464>.
- [57] X. Wang, Y. Hong, H. Shi, J. Szanyi, Kinetic modeling and transient DRIFTS-MS studies of CO₂ methanation over Ru/Al₂O₃ catalysts, *J. Catal.* 343 (2016) 185–195. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.02.001>.

- [58] A. Erdőhelyi, Hydrogenation of Carbon Dioxide on Supported Rh Catalysts, *Catalysts*. 10 (2020) 155. <https://doi.org/10.3390/catal10020155>.
- [59] L. Lizarraga, S. Souentie, L. Mazri, A. Billard, P. Vernoux, Investigation of the CO oxidation rate oscillations using electrochemical promotion of catalysis over sputtered-Pt films interfaced with YSZ, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 1310–1313. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.07.007>.
- [60] A. Kokka, A. Petala, P. Panagiotopoulou, Support Effects on the Activity of Ni Catalysts for the Propane Steam Reforming Reaction, *Nanomaterials*. 11 (2021) 1948. <https://doi.org/10.3390/nano11081948>.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Επίδραση της προώθησης του φορέα TiO_2 με αλκάλια στη συμπεριφορά καταλυτών Ru για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό

7.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο μελετάται η επίδραση της ενίσχυσης του φορέα TiO_2 με μικρή ποσότητα αλκαλίων στην καταλυτική συμπεριφορά υποστηριγμένων καταλυτών Ru για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Συγκεκριμένα, εξετάζεται η επίδραση της φύσης (Li, Na, K, Cs) και της φόρτισης (0.0- 0.4 wt.%) του αλκαλίου στην καταλυτική συμπεριφορά καταλυτών 0.5 wt.%Ru/X- TiO_2 . Οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν με τις τεχνικές BET, XRD, εκλεκτικής χημειορόφησης με H_2 , H_2 -TPR και υπέρυθρης φασματοσκοπίας (DRIFTS) με σκοπό να προσδιοριστούν οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Επίσης, μελετήθηκε η αλληλεπίδραση των καταλυτών με το μείγμα της αντίδρασης με την τεχνική της *in-situ* υπέρυθρης φασματοσκοπίας με σκοπό να προσδιοριστεί ο μηχανισμός της αντίδρασης.

7.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός καταλυτών

Τα αποτελέσματα του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού των καταλυτών 0.5wt.%Ru/x wt.%X- TiO_2 παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.1. Βρέθηκε ότι η προσθήκη μικρής περιεκτικότητας αλκαλίων στο TiO_2 δεν επηρεάζει σημαντικά την ειδική επιφάνεια (SSA) των περισσότερων καταλυτών, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 30 m^2/g για τον 0.5%Ru/0.2%K- TiO_2 και 28 m^2/g για τους ενισχυμένους με Na και Cs καταλύτες.

Πίνακας 7.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών 0.5%Ru/x%X- TiO_2 .

Καταλύτης	SSA ^(a) (m^2/g)	Περιεκτικότητα σε anatase ^(b) (%)	d_{TiO_2} ^(b) (nm)	D_{Ru} ^(c) (%)	d_{Ru} ^(c) (nm)
0.5%Ru/ TiO_2	29	48	23	46.0	2.1
0.5%Ru/0.2%Cs- TiO_2	28	31	24	50.2	1.9
0.5%Ru/0.2%K- TiO_2	30	64	24	53.5	1.8
0.5%Ru/0.2%Na- TiO_2	28	55	26	42.0	2.3
0.5%Ru/0.1%Li- TiO_2	17	21	28	49.9	1.9
0.5%Ru/0.2%Li- TiO_2	16	9	29	34.2	2.8
0.5%Ru/0.4%Li- TiO_2	15	43	34	56.0	1.7

^(a) Ειδική επιφάνεια όπως υπολογίσθηκε με τη μέθοδο BET.

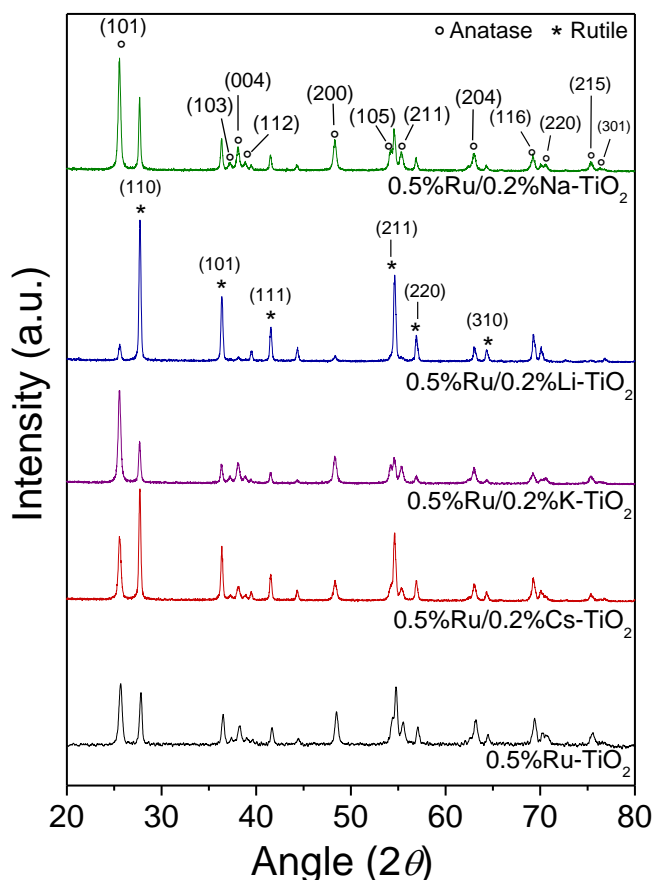
^(b) Περιεκτικότητα σε anatase και μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών TiO_2 , όπως υπολογίσθηκαν από τα περιθλασιογράμματα XRD.

^(c) Διασπορά και μέσο μέγεθος σωματιδίων Ru, όπως υπολογίσθηκαν με τη μέθοδο εκλεκτικής χημειορόφησης με H_2 .

Αντίθετα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν για τον καταλύτη 0.5%Ru/0.2%Li-TiO₂, όπου η ειδική επιφάνεια βρέθηκε να είναι σημαντικά χαμηλότερη και ίση με 16 m²/g. Η ειδική επιφάνεια των ενισχυμένων καταλυτών με διάφορες περιεκτικότητες Li δεν βρέθηκε να επηρεάζεται σημαντικά από την περιεκτικότητα του Li, παρουσιάζοντας τιμές στο εύρος των 15-17 m²/g.

Τα αποτελέσματα από τα πειράματα της εκλεκτικής χημειορόφησης, έδειξαν ότι η διασπορά του Ru κυμαίνεται από 34.2% έως 56%, με τρόπο που εξαρτάται από τη φύση και την περιεκτικότητα του αλκαλίου στο TiO₂. Οι αντίστοιχες τιμές του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του Ru ποικίλλουν επίσης σε σχέση με τη φύση και τη φόρτιση του αλκαλίου και κυμαίνονται μεταξύ 1.7 και 2.8 nm (Πίνακας 7.1).

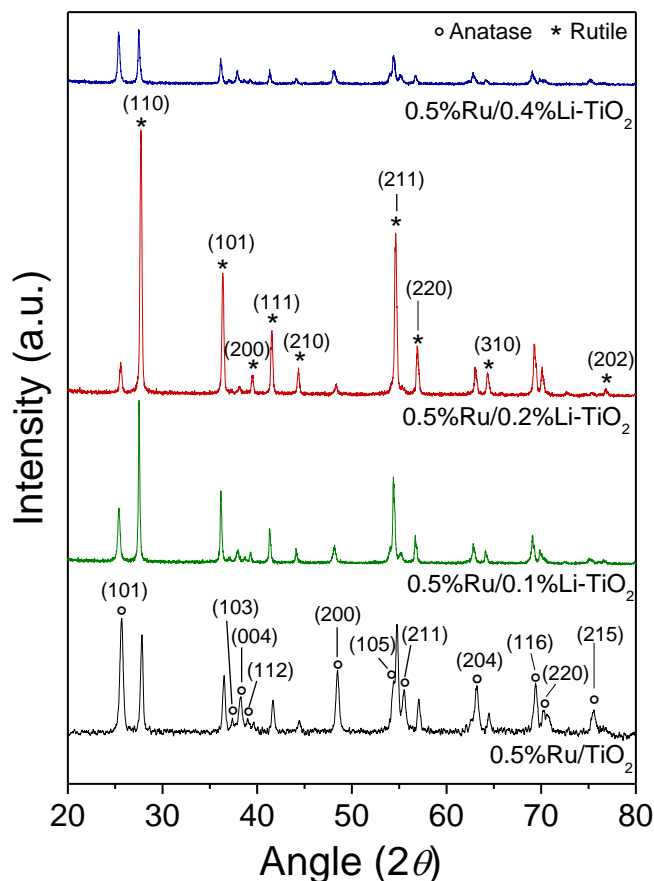
Τα περιθλασιογράμματα XRD από τους φρέσκους προ-ανηγμένους καταλύτες 0.5%Ru/TiO₂ και 0.5%Ru/X-TiO₂ παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.1. Παρατηρείται ότι σε όλες τις περιπτώσεις, τα περιθλασιογράμματα αποτελούνται από TiO₂ στη φάση του anatase και του rutile, καθώς παρουσιάζουν κορυφές σε 2θ= 25.6° (101), 37.2° (103), 38.2° (004), 38.9° (112), 48.4° (200), 54.3° (105), 55.4° (211), 63.1° (204), 69.3° (116), 70.7° (220), 75.4° (215) και 76.4° (301) που αποδίδονται στη φάση του anatase (JCPDS Card No. 21-1272) και κορυφές σε 2θ= 27.6° (110), 36.3° (101), 41.6° (111), 54.6° (211), 56.9° (220) και 64.3° (310) που αποδίδονται στη φάση του rutile (JCPDS Card No.21-1276).



Σχήμα 7.1: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X των προ-ανηγμένων καταλυτών 0.5%Ru/TiO₂ και 0.5%Ru/X-TiO₂ (X: Cs, K, Li, Na).

Η περιεκτικότητα σε anatase βρέθηκε να επηρεάζεται έντονα από την παρουσία και τη φύση του αλκαλίου λαμβάνοντας τιμές μεταξύ 9% για το ενισχυμένο δείγμα με Li και 64% για το ενισχυμένο δείγμα με K (Πίνακας 7.1). Αντίστοιχα αποτελέσματα παρουσίασαν η Grzmil και οι συνεργάτες της [1,2], οι οποίοι ανέφεραν ότι η προσθήκη του Li στο TiO_2 αυξάνει την περιεκτικότητα του rutile ενώ η προσθήκη του K έχει τα αντίθετα αποτελέσματα. Το μέγεθος κρυσταλλιτών του TiO_2 (d_{TiO_2}) των καταλυτών που εξετάστηκαν υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση Scherrer (Εξ. 3.6). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.1 όπου παρατηρείται ότι το d_{TiO_2} δεν επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία των προωθητών και ποικίλλει στο εύρος των 23-29 nm για όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν.

Περιθλασιογράμματα ακτίνων X ελήφθησαν επίσης και για τους καταλύτες $0.5\%\text{Ru}/x\%\text{Li-TiO}_2$ (όπου x: 0-0.4 wt.%). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.2 όπου φαίνεται ότι και σε αυτή την περίπτωση τα φάσματα XRD των καταλυτών αποτελούνται από TiO_2 στη φάση του anatase και του rutile.



Σχήμα 7.2: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X των προ-ανηγμένων καταλυτών $0.5\%\text{Ru}/x\%\text{Li-TiO}_2$.

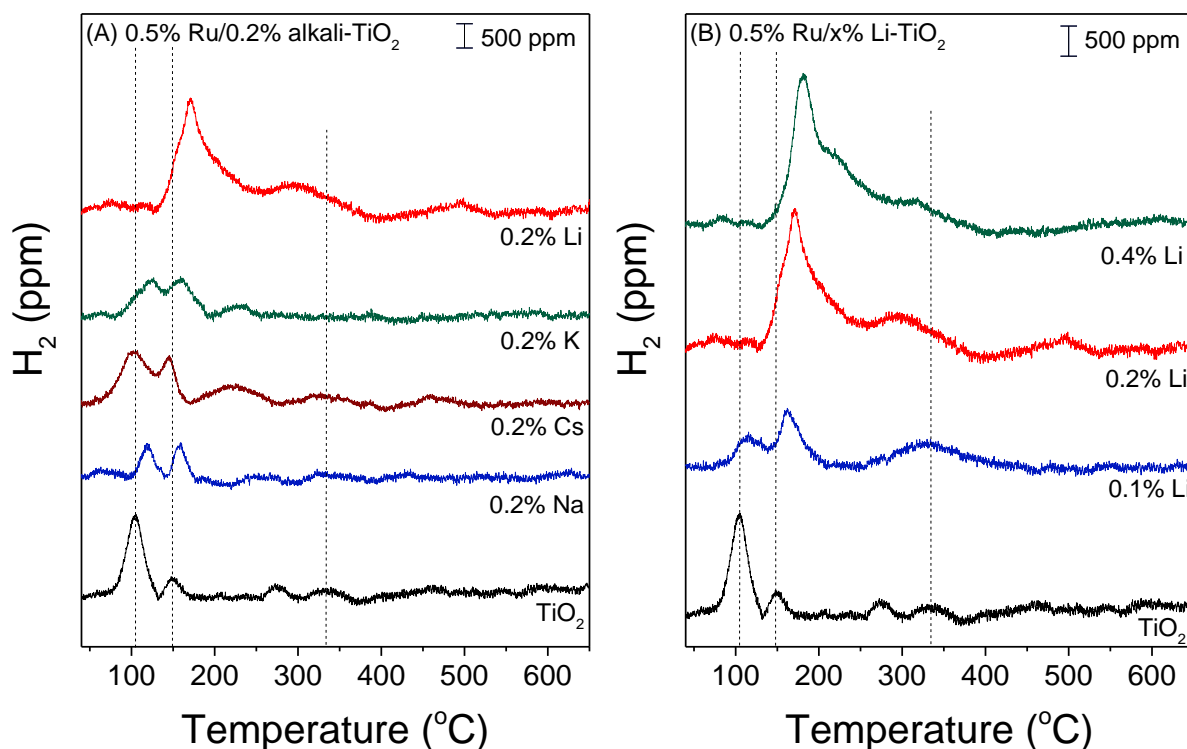
Η περιεκτικότητα σε anatase βρέθηκε να επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την περιεκτικότητα του Li (Πίνακας 7.1). Πιο συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα σε anatase βρέθηκε να μειώνεται από 48 σε 9% αυξάνοντας την περιεκτικότητα του Li από 0.0 σε 0.2 w.% αντίστοιχα, ενώ περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας του Li σε 0.4 wt.% οδήγησε σε περιεκτικότητα σε anatase ίση με 43%. Το μέγεθος κρυσταλλιτών του TiO_2 (d_{TiO_2}) των

καταλυτών 0.5%Ru/x%Li-TiO₂ υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση Scherrer (Εξ. 3.6). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.1, όπου παρατηρείται ότι το d_{TiO_2} αυξάνεται σταδιακά από 23 σε 34 nm με αύξηση της φόρτισης του Li από 0 σε 0.4 wt.%. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρήθηκε και από τους Grzmil et al. [1], οι οποίοι ανέφεραν ότι η περιεκτικότητα του Li επηρεάζει τη μετατροπή του anatase σε rutile, παρουσιάζοντας μέγιστο σε περιεκτικότητα ίση με 0.1%Li₂O. Ανέφεραν, επίσης, ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του Li είχε ως συνέπεια την αύξηση του μέσου μεγέθους των σωματιδίων του TiO₂ σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης (Πίνακας 7.1) [1].

Αξίζει να σημειωθεί ότι σε όλα τα δείγματα δεν ανιχνεύτηκαν κορυφές που αποδίδονται στο Ru, πιθανότατα λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε Ru και του μικρού μεγέθους των σωματιδίων του Ru σε συμφωνία με τις μετρήσεις της εκλεκτικής χημειορόφησης με H₂ (Πίνακας 7.1).

7.3 Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με H₂ (H₂-TPR)

Τα αποτελέσματα από τα πειράματα της θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με H₂ για τους προ-οξειδωμένους καταλύτες 0.5%Ru/x%X-TiO₂ παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.3.



Σχήμα 7.3: Κατανάλωση H₂ κατά τη διάρκεια πειραμάτων H₂-TPR σε προ-οξειδωμένους καταλύτες (A) 0.5%Ru/TiO₂ και 0.5%Ru/0.2%X-TiO₂ (X: Na, Cs, K, Li) και (B) 0.5%Ru/x%Li-TiO₂ (x= 0.0-0.4%).

Παρατηρείται ότι το προφίλ του προ-οξειδωμένου καταλύτη 0.5%Ru/TiO₂ (Σχ.7.3A) χαρακτηρίζεται από δύο κορυφές κατανάλωσης υδρογόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες (low-temperature, LT) με τη μέγιστη τιμή τους να βρίσκεται στους ~105 °C και στους

~150 °C, αντίστοιχα. Η πρώτη κορυφή μπορεί να αποδοθεί στην αναγωγή καλά διεσπαρμένων σωματιδίων RuO_x σε Ru⁰, ενώ η δεύτερη στην αναγωγή ειδών RuO_x που βρίσκονται σε ισχυρή αλληλεπίδραση με το φορέα TiO₂ [3–6]. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες (~335 °C) εμφανίζεται μια επιπλέον κορυφή η οποία αποδίδεται στη μερική αναγωγή του TiO₂ [6–9].

Αντίστοιχες κορυφές παρατηρούνται και στα προφίλ των προ-οξειδωμένων καταλυτών που ενισχύθηκαν με αλκάλια με την ένταση και το μέγιστο εμφάνισης των κορυφών αυτών να διαφέρει ανάλογα με τη φύση του αλκαλίου που χρησιμοποιείται (Σχ.7.3Α). Η βασική διαφορά που παρατηρείται είναι στην ένταση της κορυφής που αποδίδεται στην αναγωγή ειδών RuO_x που βρίσκονται σε ισχυρή αλληλεπίδραση με το φορέα η οποία φαίνεται να είναι υψηλότερη παρουσία αλκαλίων. Η ένταση της κορυφής αυτής βρέθηκε επίσης να αυξάνεται σημαντικά με αύξηση της περιεκτικότητας του Li (Σχ.7.3Β). Η παρατηρούμενη μετατόπιση της κορυφής αυτής προς υψηλότερες θερμοκρασίες για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες πιθανό να οφείλεται στη σημαντική αύξηση της έντασης της (Πίνακας 7.2). Τα αποτελέσματα του Σχήματος 7.3 υποδεικνύουν ότι η αναγωγιμότητα των ειδών RuO_x που βρίσκονται σε ισχυρή αλληλεπίδραση με το φορέα διευκολύνεται με την προσθήκη του αλκαλίου ή/και αυξάνοντας τη περιεκτικότητα σε αλκάλιο. Η αύξηση της έντασης της κορυφής που αποδίδεται στην αναγωγή του μετάλλου που αλληλεπιδρά έντονα με το φορέα έπειτα από την προσθήκη αλκαλίου ή/και αυξάνοντας τη περιεκτικότητα σε αλκάλιο έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενες εργασίες για καταλύτες Ni/xK/CeO₂ (x = 0-2 wt.%) και Ni/xNa-TiO₂ (x = 0-5 wt.%) [10,11].

Στον Πίνακα 7.2 παρουσιάζεται η συνολική ποσότητα του καταναλισκόμενου H₂ για κάθε καταλύτη, η οποία υπολογίστηκε ολοκληρώνοντας την περιοχή κάτω από τις αντίστοιχες καμπύλες κατανάλωσης H₂ συναρτήσει του χρόνου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η προσθήκη του αλκαλίου οδηγεί σε αύξηση της κατανάλωσης του υδρογόνου για τους περισσότερους καταλύτες ακολουθώντας τη σειρά Ru/0.2%Na-TiO₂ < Ru/TiO₂ < Ru/0.2%K-TiO₂ < Ru/0.2%Cs-TiO₂ < Ru/0.2%Li-TiO₂. Η αύξηση της περιεκτικότητας του Li από 0 σε 0.4 wt.% βρέθηκε επίσης να οδηγεί σε αύξηση της συνολικής ποσότητας H₂ που καταναλώνεται από τους καταλύτες Ru/x%Li-TiO₂ κατά τη διάρκεια των πειραμάτων H₂-TPR.

Πίνακας 7.2: Θερμοκρασία εμφάνισης κορυφών κατανάλωσης H₂ που σχετίζονται με την αναγωγή των ειδών RuO_x και του φορέα και συνολική κατανάλωση H₂. Τα δεδομένα προέρχονται από τα πειράματα H₂-TPR του Σχ. 7.3.

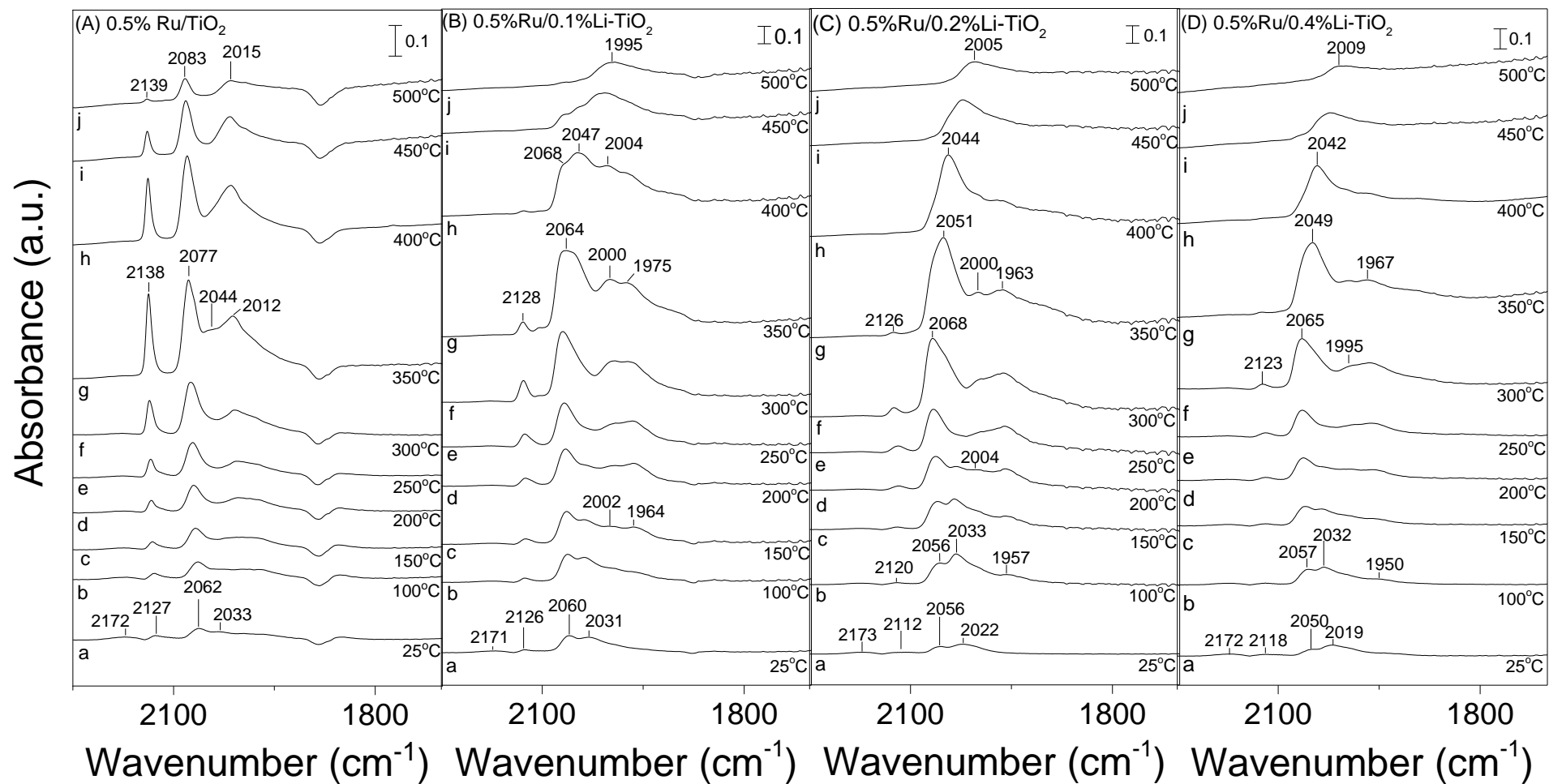
Catalyst	T _{max} of the LT peak 1 (°C)	T _{max} of the LT peak 2 (°C)	T _{max} of the MT peak (°C)	Συνολική κατανάλωση H ₂ (μmol/g _{cat})
0.5%Ru/TiO ₂ (none)	105	149	335	47.0
0.5%Ru/0.2%Na-TiO ₂	119	158	323	39.4
0.5%Ru/0.2%Cs-TiO ₂	104	146	322	73.5

0.5%Ru/0.2%K-TiO ₂	126	160	-	48.7
0.5%Ru/0.1%Li-TiO ₂	115	162	326	69.4
0.5%Ru/0.2%Li-TiO ₂	74	172	294	159.3
0.5%Ru/0.4%Li-TiO ₂	84	182	223	163.9

7.4 Μελέτη της αλληλεπίδρασης των καταλυτών Ru/x%Li-TiO₂ με CO με την τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (*in-situ* DRIFTS)

Με σκοπό να μελετηθεί περαιτέρω η επίδραση της περιεκτικότητας σε Li στην αναγωγιμότητα των καταλυτών Ru/x%Li-TiO₂ πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.4. Στο Σχήμα 7.4Α παρουσιάζονται τα φάσματα DRIFT για τον προ-οξειδωμένο καταλύτη Ru/TiO₂ έπειτα από αλληλεπίδρασή του με 1%CO (σε He) στους 25 °C για 15 min και σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας στους 500 °C υπό την παρουσία του ίδιου μείγματος τροφοδοσίας. Το φάσμα στους 25 °C (φάσμα α), χαρακτηρίζεται από αρκετές κορυφές στην περιοχή ν(CO) (2200-1800 cm⁻¹) που αποδίδονται σε καρβονυλικά είδη. Οι κορυφές στα 2172 και 2127 cm⁻¹ μπορούν να αποδοθούν σε CO στην αέρια φάση [12,13]. Ωστόσο, η κορυφή στα 2172 cm⁻¹ είναι πιθανό να περιέχει συνεισφορά από CO που ροφάται σε ασθενείς όζινες κατά Lewis θέσεις του φορέα, [Ti⁴⁺-CO] [12]. Επιπλέον, η κορυφή στα 2127 cm⁻¹ μαζί με την κορυφή στα 2062 cm⁻¹ μπορούν να αποδοθούν σε δυο διαφορετικά πολυκαρβονυλικά είδη ροφημένα σε μερικώς οξειδωμένες θέσεις Ru, [Ruⁿ⁺(CO)_x, n= 2 ή 3, x= 2 ή 3], και μπορούν να διακριθούν καλύτερα στα φάσματα που ελήφθησαν σε υψηλότερες θερμοκρασίες [12,14–18]. Η κορυφή στα 2033 cm⁻¹ μπορεί να αποδοθεί σε CO γραμμικά ροφημένο σε ανηγμένες θέσεις Ru, [Ru_x-CO], και αλληλεπικαλύπτεται με την κορυφή στα 2062 cm⁻¹ σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τους 100 °C [12,14–16,18].

Αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την προοδευτική αύξηση των σχετικών εντάσεων των κορυφών που αποδίδονται σε πολυκαρβονυλικά είδη ροφημένα σε μερικώς οξειδωμένες θέσεις Ru (2127 και 2062 cm⁻¹), οι οποίες παρουσιάζουν μέγιστο στους 350 °C και στη συνέχεια μειώνονται με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 500 °C. Επιπλέον, σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τους 150 °C αναπτύσσεται σταδιακά μια νέα κορυφή περίπου στα 2000 cm⁻¹ η οποία μπορεί να αποδοθεί σε μονοκαρβονυλικά είδη ροφημένα σε μερικώς οξειδωμένες θέσεις Ru, [Ruⁿ⁺(CO)] [12–14]. Η τελευταία αυτή κορυφή πιθανό να αλληλεπικαλύπτεται με εκείνη που οφείλεται σε CO γραμμικά ροφημένο σε ανηγμένες θέσεις Ru (2044 cm⁻¹, φάσμα g) η οποία ωστόσο δεν φαίνεται να αυξάνεται σημαντικά με αύξηση της θερμοκρασίας υποδεικνύοντας ότι η αλληλεπίδραση του προ-οξειδωμένου καταλύτη Ru/TiO₂ με μείγμα 1%CO/He δεν είναι ικανή να αναγάγει πλήρως τα σωματίδια του Ru σε θερμοκρασίες μικρότερες των 500 °C.

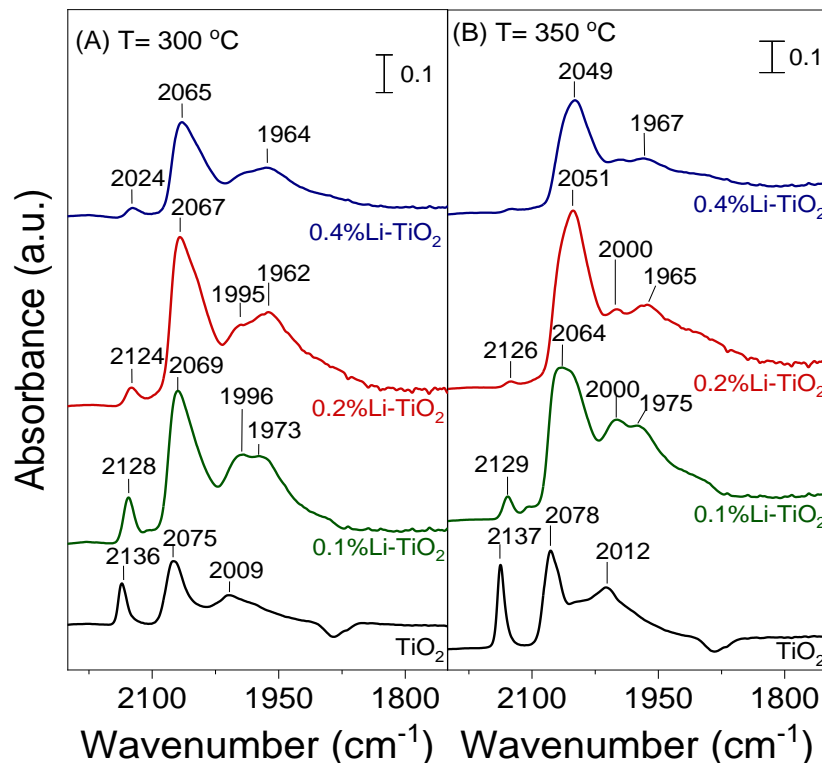


Σχήμα 7.4: Φάσματα DRIFT που ελήφθησαν από τους προ-οξειδωμένους καταλύτες Ru/x%Li-TiO₂ μετά από την έκθεσή τους σε 1%CO (in He) στους 25 °C για 15 min και σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 500 °C υπό της ίδια τροφοδοσία.

Στο Σχήμα 7.4B παρουσιάζονται τα φάσματα DRIFT που ελήφθησαν από τον προ-οξειδωμένο καταλύτη Ru/0.1%Li-TiO₂ έπειτα από αλληλεπίδρασή του με 1%CO/He στο θερμοκρασιακό εύρος 25-500 °C. Το φάσμα στους 25 °C (φάσμα a), χαρακτηρίζεται από όμοιες κορυφές (2171, 2126, 2060 και 2031 cm⁻¹) με εκείνες που αναφέρθηκαν για το μη ενισχυμένο δείγμα. Ωστόσο, η σχετική ένταση της κορυφής που αποδίδεται σε γραμμικά ροφημένο CO σε ανηγμένες θέσεις Ru (2031 cm⁻¹) είναι υψηλότερη από αυτή που παρατηρήθηκε στο μη ενισχυμένο δείγμα στους 25 °C. Η σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας στους 350 °C έχει ως αποτέλεσμα στην προοδευτική αύξηση της έντασης των κορυφών που αποδίδονται σε πολυκαρβονιλικά (2126 και 2060 cm⁻¹ και μονοκαρβονυλικά είδη (2002 cm⁻²) ροφημένα σε μερικώς οξειδωμένες θέσεις Ru. Η ένταση της κορυφής που αποδόθηκε σε είδη Ru_x-CO αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία ενώ για θερμοκρασίες 300-350 °C αλληλεπικαλύπτεται με την κορυφή στα 2060 cm⁻¹. Επίσης, σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 150 °C εμφανίζεται μια νέα κορυφή στα 1964 cm⁻¹ η οποία σε προηγούμενες μελέτες έχει αποδοθεί σε CO ροφημένο στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα, [(TiO₂)Ru-CO] [12,17,18]. Η κορυφή αυτή αυξάνεται σε ένταση καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία στους 350 °C. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 350 °C η ένταση των κορυφών στα 2068, 2004 και 1975 cm⁻¹ μειώνεται σταδιακά μέχρι τους 500 °C, ενώ η κορυφή στα 2128 cm⁻¹ δεν μπορεί να διακριθεί ήδη από τους 450 °C. Η μείωση της σχετικής έντασης της κορυφής στα 2068 cm⁻¹ (φάσμα h) καθιστά ξεκάθαρα διακριτή την κορυφή που οφείλεται σε γραμμικά ροφημένο CO σε ανηγμένες θέσεις Ru (2047 cm⁻¹), το οποίο φαίνεται να είναι το κυρίαρχο είδος πάνω από τους 350 °C.

Αντίστοιχα πειράματα πραγματοποιήθηκαν και για τους καταλύτες Ru/0.2%Li-TiO₂ (Σχ. 7.4C) και Ru/0.4%Li-TiO₂ (Σχ. 7.4D). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα ανιχνεύθηκαν τα ίδια ροφημένα είδη με αυτά που συζητήθηκαν προηγουμένως για καταλύτη Ru/0.1%Li-TiO₂ (Σχ. 7.4B). Οι βασικές διαφορές που παρατηρήθηκαν αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε Li από 0.0 σε 0.4 wt.% είναι οι εξής: (α) Ο σχετικός πληθυσμός των ειδών Ru_x-CO είναι μεγαλύτερος καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε Li στο φορέα TiO₂ με την αντίστοιχη κορυφή (2033-2022 cm⁻¹) να αυξάνεται σημαντικά σε ένταση με αύξηση της θερμοκρασίας. (β) Η σχετική ένταση της κορυφής στα 2117-2140 cm⁻¹ αρχίζει να μειώνεται σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση της περιεκτικότητας του Li και εξαφανίζεται ήδη από τους 450, 400 και 350 °C για το ενισχυμένο δείγμα με 0.1, 0.2 και 0.4 wt.% Li, αντίστοιχα. Το ίδιο παρατηρήθηκε και για τη σχετική ένταση της κορυφής στα 2050-2068 cm⁻¹ η οποία αρχίζει να μειώνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση της περιεκτικότητας του Li και εξαφανίζεται στους 500, 350 και 350 °C για το ενισχυμένο δείγμα με 0.1, 0.2 και 0.4 wt.% Li, αντίστοιχα. Αυτό φανερώνει ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε Li αυξάνει τον πληθυσμό του γραμμικά ροφημένου CO σε ανηγμένες θέσεις Ru εις βάρος των ροφημένων ειδών CO σε μερικώς οξειδωμένες θέσεις Ru υποδεικνύοντας ότι βελτιώνεται η αναγωγιμότητα του Ru, με την αναγωγή του να πραγματοποιείται σε T>400°C για το μη ενισχυμένο δείγμα, σε T>350°C για το 0.1 wt.%Li και σε T>300°C για τα 0.2 και 0.4 wt% Li. (γ) Στους ενισχυμένους με Li καταλύτες εμφανίζεται μια κορυφή στα 1958-1975 cm⁻¹ στους 100-150 °C η οποία αυξάνεται σε ένταση καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία στους 350 °C και η περιεκτικότητα σε Li, υποδεικνύοντας ότι τα είδη CO που ροφώνται στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα

ενισχύονται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε Li. Αυτό φαίνεται καλύτερα στο Σχ. 7.5 και συμφωνεί με τα πειράματα H₂-TPR (Σχ. 7.3B) στα οποία βρέθηκε ότι η αναγωγή των ειδών RuO_x που βρίσκονται σε ισχυρή αλληλεπίδραση με το φορέα βελτιώνεται σημαντικά αυξάνοντας της περιεκτικότητα σε Li.

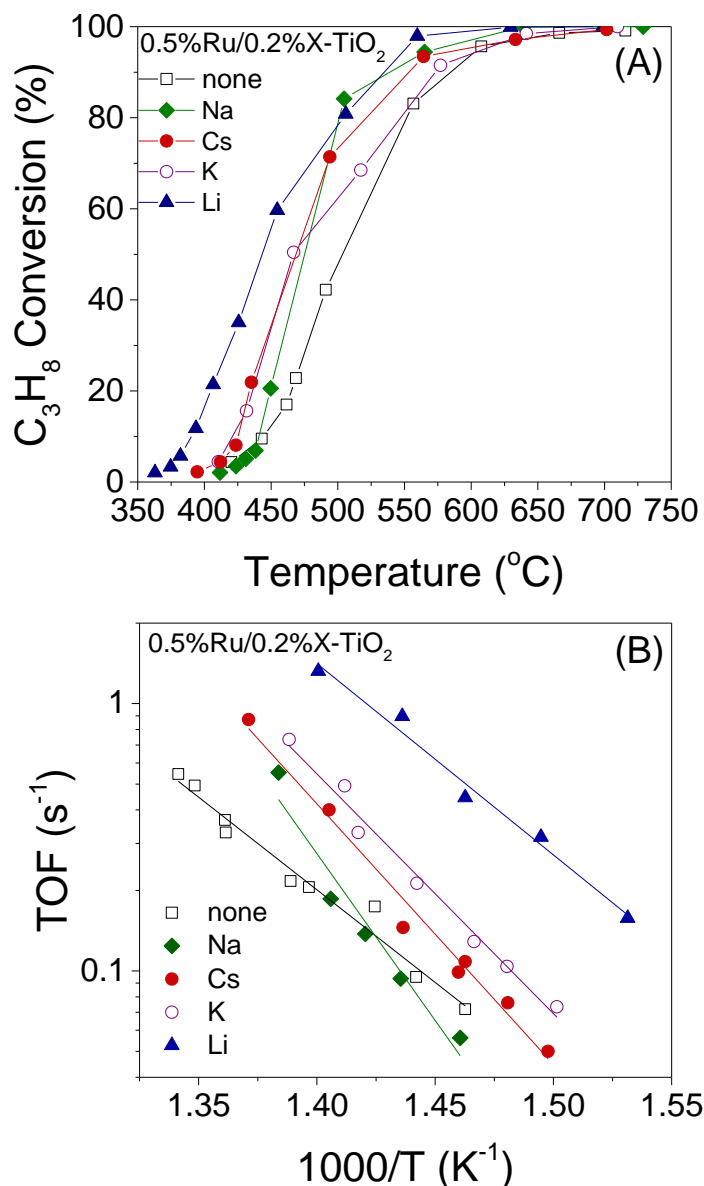


Σχήμα 7.5: Φάσματα DRIFT στην περιοχή 2200-1750 cm⁻¹ που ελήφθησαν από τους προ-οξειδωμένους καταλύτες Ru (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε TiO₂ και x%Li-TiO₂ μετά από την αλληλεπίδραση τους με 1% CO (σε He) στους (A) 300 °C και (B) 350 °C για 15 min.

7.5 Καταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών 0.5%Ru/0.2%X-TiO₂

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων καταλυτικής συμπεριφοράς για τους καταλύτες 0.5%Ru/0.2%X-TiO₂ (όπου X: Na, Cs, K, Li) συνοψίζονται στο Σχήμα 7.6A. Ο καταλύτης 0.5%Ru/TiO₂ παρουσιάζει μετρήσιμες μετατροπές προπανίου σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τους 445 °C και επιτυγχάνει πλήρη μετατροπή πάνω από τους 715 °C. Η προσθήκη των αλκαλίων στο φορέα TiO₂ έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής του προπανίου προς χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης, σε σύγκριση με αυτή που ελήφθη για το μη ενισχυμένο δείγμα 0.5%Ru/TiO₂. Αυτή η μετατόπιση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του αλκαλίου που προστίθεται στο φορέα TiO₂ και βρέθηκε να είναι υψηλότερη (κατά T₅₀ ~61 °C, όπου T₅₀ η θερμοκρασία που αντιστοιχεί σε X_{C₃H₈}=50%) για το δείγμα που περιέχει Li. Παρατηρείται ότι ο πιο ενεργός καταλύτης, 0.5%Ru/0.2%Li-TiO₂, παρουσιάζει μετρήσιμες μετατροπές προπανίου σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τους 390 °C και επιτυγχάνει πλήρη μετατροπή προπανίου ήδη από τους 630 °C. Οι ενισχυμένοι καταλύτες με K και Cs ενεργοποιούνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (~425 °C) από τον καταλύτη 0.5%Ru/0.2%Li-TiO₂.

παρουσιάζοντας πλήρεις μετατροπές πάνω από τους 700 °C. Ο καταλύτης 0.5%Ru/0.2%Na-TiO₂ αν και ενεργοποιείται σε παρόμοιες θερμοκρασίες με το μη ενισχυμένο δείγμα 0.5%Ru/TiO₂, παρουσιάζει υψηλότερες μετατροπές από τα ενισχυμένα δείγματα με Cs και K σε υψηλότερες θερμοκρασίες και πλήρη μετατροπή προπανίου πάνω από τους 640 °C.



Σχήμα 7.6: (A) Μετατροπή προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης και (B) Διάγραμμα Arrhenius των συχνοτήτων αναστροφής (TOFs) της μετατροπής του προπανίου για τους καταλύτες Ru (0.5 wt.%) υποστηριγμένων σε TiO₂ και 0.2%X-TiO₂. Πειραματικές συνθήκες: Μάζα καταλύτη: 150 mg; διάμετρος σωματιδίων: 0.15 < d_p < 0.25 mm; Σύσταση τροφοδοσίας: 4.5% C₃H₈, 0.15% Ar, 44% H₂O (σε He); Συνολική παροχή: 250 cm³ min⁻¹.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του ειδικού ρυθμού παρουσιάζονται στο διάγραμμα Arrhenius του Σχήματος 7.6B, όπου παρατηρείται ότι η συχνότητα αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου για τους καταλύτες 0.5%Ru/0.2%X-TiO₂ αυξάνεται

ακολουθώντας τη σειρά $\text{TiO}_2(\text{none}) < \text{Na-TiO}_2 < \text{Cs-TiO}_2 < \text{K-TiO}_2 < \text{Li-TiO}_2$, με την τιμή του TOF στους 450 °C να είναι κατά μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη όταν το Ru διασπείρεται στο φορέα Li-TiO_2 απ' ότι στο μη ενισχυμένο δείγμα TiO_2 (Πίνακας 7.3).

Πίνακας 7.3: Συχνότητα αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου στους 450 °C και φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό για καταλύτες Ru (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε TiO_2 και X-TiO_2 . Τα δεδομένα προέρχονται από τα Σχήματα 7.6B και 7.8B.

$\text{x}\%\text{X-TiO}_2$	TOF στους 450 °C (s^{-1})	Ενέργεια ενεργοποίησης E_a (kJ/mol)
None (TiO_2)	0.26	134.0
0.2%Na- TiO_2	0.45	238.9
0.2%Cs- TiO_2	0.62	186.6
0.2%K- TiO_2	0.77	171.6
0.2%Li- TiO_2	1.87	137.0
0.1%Li- TiO_2	0.71	171.9
0.4%Li- TiO_2	0.62	196.6

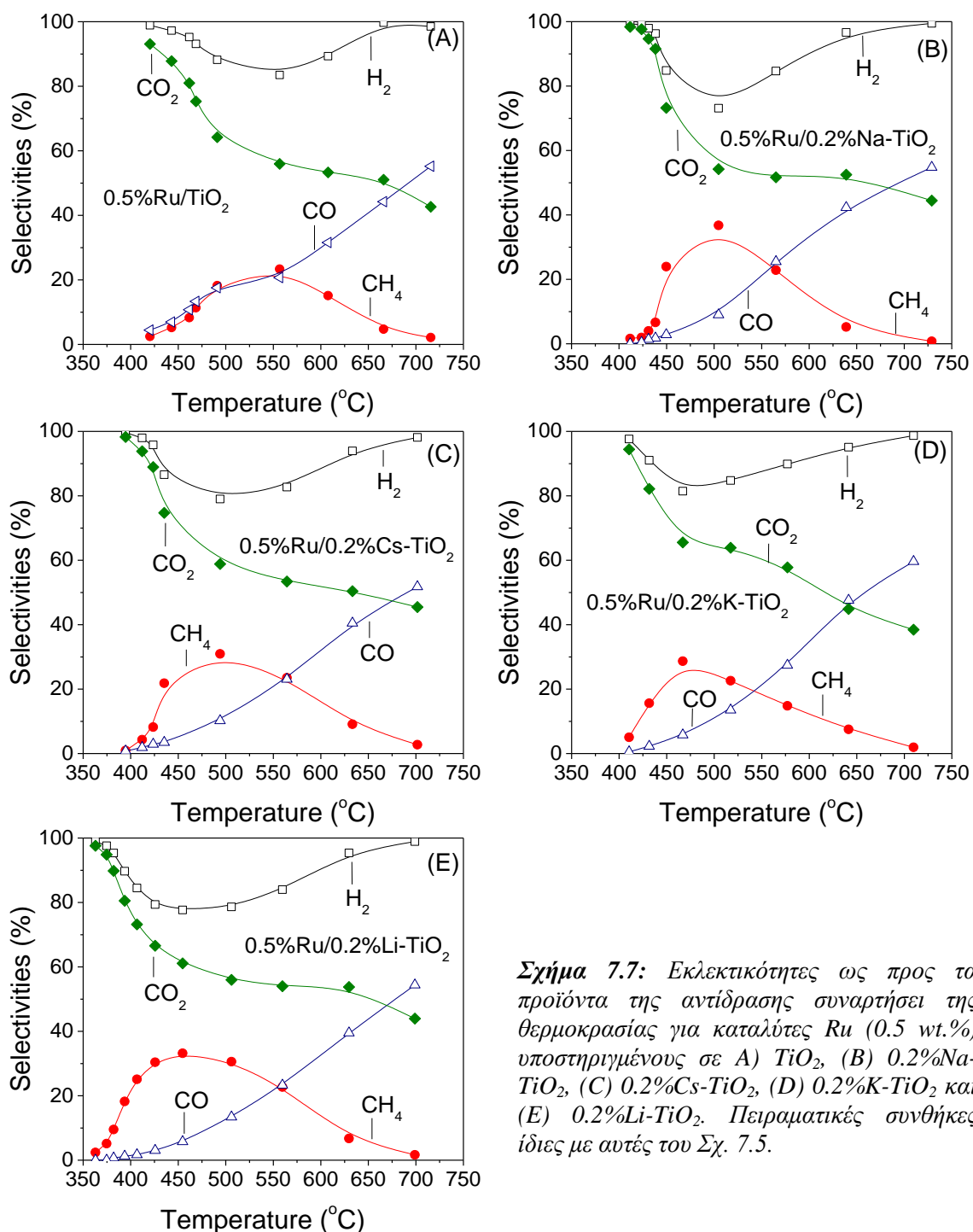
Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 4, ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό για καταλύτες Ru/ TiO_2 αυξάνεται αυξάνοντας το μέγεθος των κρυσταλλιτών του Ru από 0.9 σε 4.2 nm. Στο παρόν κεφάλαιο το μέγεθος των κρυσταλλιτών του Ru για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες 0.5%Ru/0.2%X- TiO_2 βρέθηκε να κυμαίνεται στο στενό εύρος των 1.8-2.8 nm και να μη παρουσιάζει κάποια τάση με την παρατηρούμενη σειρά της καταλυτικής ενεργότητας. Αντίστοιχα, δεν παρατηρήθηκε κάποια τάση μεταξύ του ειδικού ρυθμού της αντίδρασης και της ειδικής επιφάνειας του καταλύτη ή του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του TiO_2 ή της περιεκτικότητας σε anatase του TiO_2 . Η συμπεριφορά αυτή υποδεικνύει ότι είτε αυτές οι παράμετροι δεν επηρεάζουν την καταλυτική ενεργότητα είτε, πιθανότατα, καθεμία από αυτές επηρεάζει με διαφορετικό τρόπο τον ρυθμό της αντίδρασης με αποτέλεσμα την παρατηρούμενη σειρά της καταλυτικής ενεργότητας.

Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) της αντίδρασης για όλους τους καταλύτες που μελετήθηκαν υπολογίστηκε από τις κλίσεις των ευθειών του Σχήματος 7.6B. Τα αποτελέσματα, τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.3, έδειξαν ότι η E_a κυμαίνεται από 171.6 kJ/mol για τον 0.5%Ru/0.2%K- TiO_2 έως 238.9 kJ/mol για τον 0.5%Ru/0.2%Na- TiO_2 , ενώ για το μη ενισχυμένο δείγμα 0.5%Ru/ TiO_2 βρέθηκε να είναι ίση με 134 kJ/mol. Τα αποτελέσματα φανερώνουν ότι το βήμα που καθορίζει τον ρυθμό της αντίδρασης είναι πιθανό να επηρεάζεται από τη φύση του αλκαλίου που χρησιμοποιείται ως ενισχυτής στο

φορέα TiO_2 . Παρόλα αυτά αξίζει να σημειωθεί ότι δεν παρατηρήθηκε κάποια μονότονη τάση μεταξύ της E_a και της καταλυτικής ενεργότητας, η οποία, όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα κεφάλαια, μπορεί να οφείλεται στην ταυτόχρονη διεξαγωγή πολλών αντιδράσεων, καθεμία από τις οποίες επηρεάζεται σε διαφορετικό βαθμό από τη φύση του αλκαλίου επηρεάζοντας τις τιμές της εκτιμώμενης φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης.

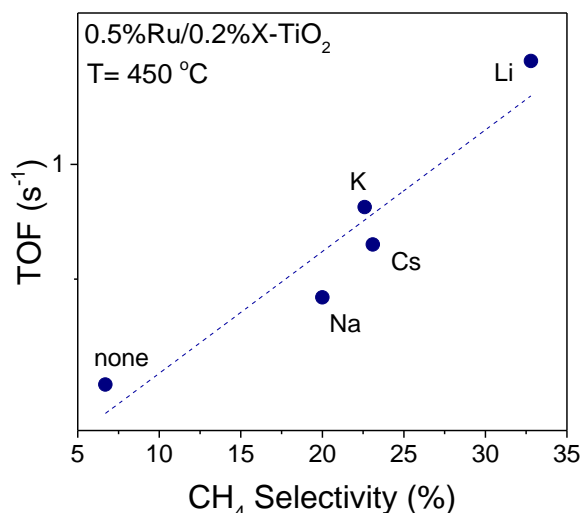
Στο Σχήμα 7.7 παρουσιάζεται η κατανομή των προϊόντων με τη θερμοκρασία για τους καταλύτες $0.5\%\text{Ru}/0.2\%\text{X-TiO}_2$. Τα κύρια προϊόντα που ανιχνεύθηκαν για όλους τους καταλύτες ήταν τα H_2 , CO , CO_2 και CH_4 . Πιο συγκεκριμένα, για τον μη ενισχυμένο με αλκάλια καταλύτη $0.5\%\text{Ru}/\text{TiO}_2$ (Σχ. 7.7A), η εκλεκτικότητα ως προς H_2 (S_{H_2}) καθώς και η εκλεκτικότητα ως προς CO_2 (S_{CO_2}) μειώνονται από 98.9 σε 83.5% και από 93.1 σε 56%, αντίστοιχα, με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης από τους 420 στους 557 °C, ενώ η εκλεκτικότητα ως προς CH_4 (S_{CH_4}) αυξάνεται από 2.5 σε 23.3% υποδηλώνοντας ότι λαμβάνει χώρα η αντίδραση μεθανοποίησης του CO_2 . Η μείωση της S_{CO_2} συνεχίζεται με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ η S_{CO} αυξάνεται υποδεικνύοντας ότι η αντίδραση RWGS ενισχύεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 560 °C, η S_{CH_4} μειώνεται προοδευτικά με τη θερμοκρασία λόγω της ενίσχυσης της αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό συμβάλλοντας στην παρατηρούμενη αύξηση των S_{H_2} και S_{CO} .

Ποιοτικά όμοια αποτελέσματα ελήφθησαν και για τους καταλύτες Ru που διασπείρονται σε ενισχυμένους με αλκάλια φορείς TiO_2 (Σχ. 7.7B-E), με τις βασικές διαφορές να σχετίζονται με τις τιμές των εκλεκτικοτήτων ως προς τα προϊόντα αντίδρασης, οι οποίες αντικατοπτρίζουν την έκταση της κάθε αντίδρασης που λαμβάνει χώρα σε σχέση με τη φύση του αλκαλίου που χρησιμοποιείται. Συγκεκριμένα, η παραγωγή του μονοξειδίου του άνθρακα είναι σημαντικά χαμηλότερη κάτω από τους 550 °C όταν χρησιμοποιείται ως φορέας TiO_2 ενισχυμένο με αλκάλια. Επίσης, η μέγιστη τιμή της S_{CH_4} που εμφανίζεται σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες (425-525 °C) είναι σημαντικά υψηλότερη για τους καταλύτες $0.5\%\text{Ru}/0.2\%\text{X-TiO}_2$ και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του αλκαλίου που προστίθεται στο TiO_2 . Αυτό ισχύει επίσης και για την ελάχιστη τιμή της S_{H_2} που παρατηρείται στο ίδιο εύρος θερμοκρασιών υποδηλώνοντας ότι η προσθήκη του αλκαλίου στην επιφάνεια του TiO_2 ευνοεί τη μεθανοποίηση του CO_2 σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες [19,20]. Η αυξημένη παραγωγή μεθανίου στους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες, εκτός από την μεθανοποίηση του CO_2 , είναι πιθανό να προέρχεται και από τη μεθανοποίηση του CO , η οποία πιθανόν ευθύνεται για τις χαμηλότερες τιμές S_{CO} που παρατηρήθηκαν σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης με την προσθήκη των αλκαλίων [21]. Ας σημειωθεί ότι η παραγωγή του CH_4 είναι πιθανό, όπως αναφέρθηκε και στα Κεφάλαια 5 και 6 αλλά και όπως θα συζητηθεί και στην επόμενη Ενότητα 7.7, να συμβαίνει μέσω της υδρογόνωσης των ενδιάμεσων παραγόμενων ειδών CH_x , τα οποία σχηματίζονται κατά της διασπαστική ρόφηση του προπανίου στην επιφάνεια του Ru υπό συνθήκες αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.



Σχήμα 7.7: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για καταλύτες Ru (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε A) TiO₂, B) 0.2%Na-TiO₂, C) 0.2%Cs-TiO₂, D) 0.2%K-TiO₂ και E) 0.2%Li-TiO₂. Πειραματικές συνθήκες ίδιες με αυτές του Σχ. 7.5.

Στο Σχήμα 7.8 παρουσιάζεται ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης συναρτήσει της εκλεκτικότητας ως προς CH_4 στους 450 $^{\circ}C$ για τον μη ενισχυμένο καταλύτη Ru/TiO₂ καθώς και για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες Ru/0.2%X-TiO₂. Παρατηρείται ότι η εκλεκτικότητα ως προς μεθάνιο αυξάνεται παράλληλα με τον ειδικό ρυθμό της αντίδρασης, με τον πιο ενεργό καταλύτη Ru/0.2%Li-TiO₂ να παρουσιάζει υψηλότερη παραγωγή CH_4 . Η συμπεριφορά αυτή υποδεικνύει ότι το ενδιάμεσο παραγόμενο CH_4 αποτελεί βασικό ενδιάμεσο είδος για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.



Σχήμα 7.8: Συχνότητα αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου συναρτήσει της εκλεκτικότητας ως προς μεθάνιο στους 450 °C για καταλύτες 0.5%Ru/0.2%X-TiO₂.

Γενικότερα η προσθήκη μικρών ποσοτήτων αλκαλίων ως προωθητές σε υποστηριγμένους καταλύτες μετάλλων έχει βρεθεί να επηρεάζει σημαντικά την ενεργότητα, την εκλεκτικότητα ή/και τη σταθερότητα του καταλύτη για πολλές και διαφορετικές καταλυτικές αντιδράσεις [19,22–27]. Η ικανότητα τους αυτή έχει βρεθεί να σχετίζεται με τις γεωμετρικές και ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις που προκαλούνται από την παρουσία τους στις χημειορροφητικές ιδιότητες των μεταλλικών επιφανειών ως προς τα αντιδρώντα μόρια [25]. Για παράδειγμα, ο Frusteri με τους συνεργάτες του [23,24] ανέφεραν ότι αν και η προσθήκη αλκαλίων (K, Na και Li) στον καταλύτη Ni/MgO είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του Ni, η παρουσία τους κατέστειλε την σύντηξη των κρυσταλλιτών του Ni υπό συνθήκες αντίδρασης σε σχέση με το μη ενισχυμένο δείγμα ενισχύοντας έτσι την καταλυτική συμπεριφορά και τη σταθερότητα για τις αντιδράσεις αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό και της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, αντίστοιχα. Όσον αφορά τις ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις, τα αλκάλια λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων και έτσι όταν προστίθενται στην επιφάνεια ενός καταλύτη ενισχύουν τη χημειορόφηση των ηλεκτρόφιλων ειδών, όπως το μονοξείδιο του άνθρακα ή/και καταστέλλουν τη χημειορόφηση των ηλεκτρόφοβων ειδών, όπως το υδρογόνο [28]. Επίσης, η προσθήκη των αλκαλίων πραγματοποιείται συχνά για να μειώσει τις όξινες θέσεις και να δημιουργήσει βασικές θέσεις στην επιφάνεια των καταλυτών [22,29]. Στις αντιδράσεις αναμόρφωσης με ατμό η προσθήκη των αλκαλίων πραγματοποιείται συχνά για την καταστολή της εναπόθεσης άνθρακα στην επιφάνεια των καταλυτών η οποία έχει βρεθεί να οφείλεται εν μέρει στην εξουδετέρωση των όξινων θέσεων από τα αλκάλια [22].

Η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό σε υποστηριγμένους καταλύτες μετάλλων ενισχυμένους με αλκάλια δεν έχει μελετηθεί ιδιαίτερα στο παρελθόν και περιορίζεται στην προσθήκη του K σε υποστηριγμένους καταλύτες Ni ενώ τα αποτελέσματα φαίνεται να είναι αντικρουόμενα όσον αφορά την επίδραση του στην καταλυτική ενεργότητα [26,27]. Πιο συγκεκριμένα, οι Aghamiri et al. [26] ανέφεραν ότι η προσθήκη 2 wt.% K στον καταλύτη 10%Ni/SiO₂ είχε αρνητικά αποτελέσματα τόσο στη

μετατροπή του προπανίου όσο και στην απόδοση ως προς H_2 . Η μείωση της ενεργότητας και εκλεκτικότητας του καταλύτη αποδόθηκε στην κάλυψη των ενεργών θέσεων του Ni από τον προωθητή. Αντίθετα, στη μελέτη των Motiee et al. [27], η προσθήκη 2 wt.% K βρέθηκε να ενισχύει την ενεργότητα, την απόδοση ως προς υδρογόνο και τη σταθερότητα του καταλύτη 10%Ni/Al₂O₃ για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Οι συγγραφείς ανέφεραν ότι η παρουσία του K ενισχύει τις αντιδράσεις WGS και αεριοποίησης του άνθρακα βελτιώνοντας έτσι την καταλυτική συμπεριφορά. Η παρουσία του K έχει βρεθεί, επίσης, να καταστέλλει τις αντιδράσεις διάσπασης του προπανίου, να ενισχύει την ρόφηση του ατμού και την αεριοποίηση του άνθρακα σε καταλύτες Ni/Al₂O₃ [30].

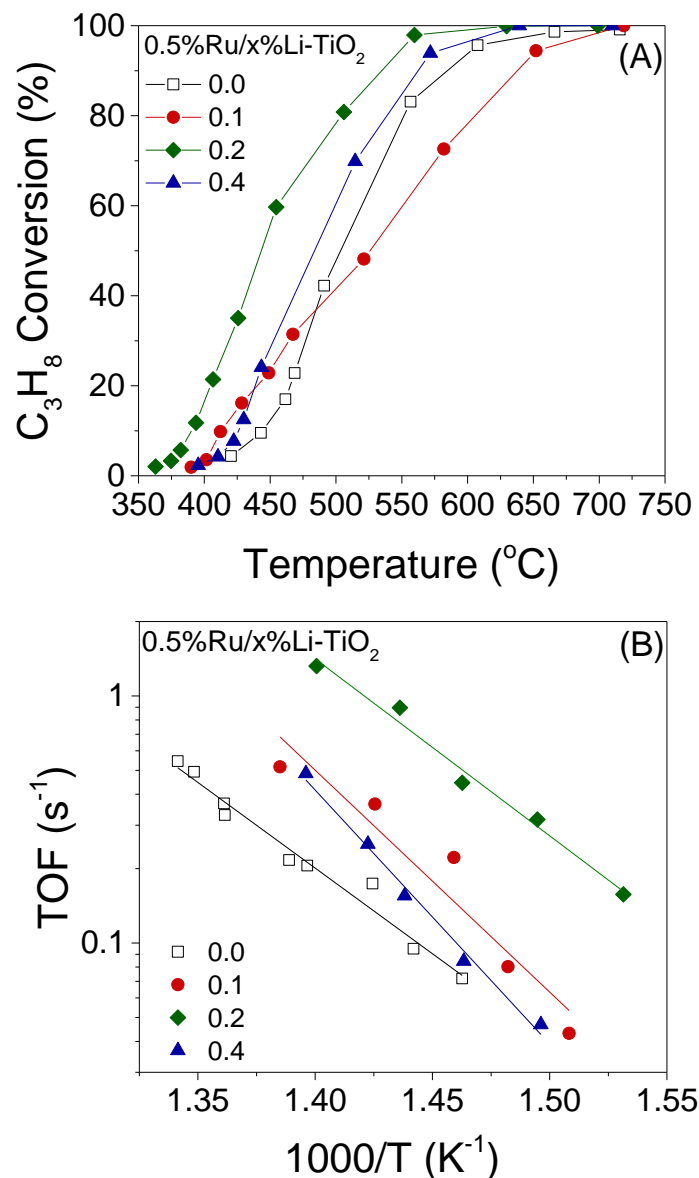
Όσον αφορά τις ενδιάμεσες αντιδράσεις που φαίνεται να λαμβάνουν χώρα υπό συνθήκες αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό, σύμφωνα με το Σχήμα 7.7, προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι η καταλυτική συμπεριφορά επηρεάζεται από την παρουσία των αλκαλίων. Πιο συγκεκριμένα, η προσθήκη αλκαλίων στην επιφάνεια διάφορων καταλυτών έχει βρεθεί να επηρεάζει την ενεργότητα και εκλεκτικότητα τους για την αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ [19,31–33]. Για παράδειγμα η προσθήκη του K σε καταλύτη Cu/Al₂O₃ είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση των όξινων θέσεων της καταλυτικής επιφάνειας το οποίο οδήγησε σε ενίσχυση της ρόφησης του CO₂ και κατ' επέκταση στη βελτίωση της μετατροπής του [32]. Επιπλέον, οι συγγραφείς ανέφεραν ότι το K δρα ως δότης ηλεκτρονίων και αλληλεπιδρά με τον Cu ελέγχοντας/ενισχύοντας έτσι τη ρόφηση του CO (το οποίο αποτελεί ενδιάμεσο είδος της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO₂) με αποτέλεσμα ο καταλύτης Cu-K/Al₂O₃ να ενισχύει τη μετατροπή του CO₂ σε μεθάνιο απ ότι σε CO. Οι Li et al. [31] ανέφεραν ότι η φύση του αλκαλίου επηρέασε σημαντικά τη συμπεριφορά των καταλυτών Ru/Al₂O₃ για την αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂ με την καταλυτική ενεργότητα να αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά none < K < Na < Rb < Li < Cs. Οι ερευνητές απέδωσαν τις παρατηρούμενες διαφορές τόσο σε γεωμετρικές όσο και ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες πιθανόν να επηρεάζουν την καταλυτική ενεργότητα με τρόπο που εξαρτάται από τη φύση του αλκαλίου που χρησιμοποιείται. Σε μια πιο πρόσφατη μελέτη των Petala και Panagiotopoulou [19] η ενεργότητα των ενισχυμένων με αλκάλια καταλυτών Ru/TiO₂ βρέθηκε να αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά none < Li ~ K < Cs < Na, με τον ενισχυμένο καταλύτη με Na να είναι τρεις φορές πιο ενεργός από το μη ενισχυμένο δείγμα Ru/TiO₂. Η βελτιωμένη ενεργότητα των ενισχυμένων με αλκάλια καταλυτών Ru/TiO₂ αποδόθηκε στη δημιουργία νέων ενεργών θέσεων ρόφησης του CO, οι οποίες βρίσκονται στην περιφέρεια των διεσπαρμένων κρυσταλλιτών Ru και είναι σε επαφή με τον ενισχυμένο με αλκάλια φορέα TiO₂. Επίσης, ανέφεραν ότι εφόσον το CO αποτελεί βασικό ενδιάμεσο είδος της αντίδρασης μέσω της RWGS είναι πιθανό η παρουσία των αλκαλίων να επηρεάζει τη φύση, τον πληθυσμό ή/και την ισχύ ρόφησης των ενδιάμεσων ειδών CO που είναι ροφημένα στο Ru, με αποτέλεσμα την ενίσχυση της καταλυτικής ενεργότητας για την υδρογόνωση του CO₂ με τρόπο που εξαρτάται από τη φύση του προωθητή. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε προηγούμενες εργασίες των Panagiotopoulou et al. [25,34] η παρουσία αλκαλίων βρέθηκε να επηρεάζει τις χημειορροφητικές ιδιότητες και να ενισχύει την ενεργότητα καταλυτών ευγενών μετάλλων υποστηριγμένων σε TiO₂ για την αντίδραση WGS. Πιο συγκεκριμένα βρέθηκε ότι η

προσθήκη αλκαλίων στο φορέα είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη νέων κορυφών χαμηλής συχνότητας στα φάσματα FTIR που αποδίδονται σε είδη CO που είναι γραμμικά ροφημένα σε θέσεις με αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα, η οποία ενισχύεται από τη παρουσία των αλκαλίων, οι οποίες βρίσκονται στη διεπιφάνεια μετάλλου/φορέα. Οι θέσεις αυτές πρότειναν ότι είναι οι ενεργές θέσεις για την αντίδραση WGS αφού είναι ικανές να προσροφούν και να ενεργοποιούν τόσο το CO όσο και το H₂O.

Κάτι αντίστοιχο είναι πιθανό ότι ισχύει και για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες Ru/TiO₂ που εξετάστηκαν στη παρούσα μελέτη. Με βάση τα αποτελέσματα FTIR που συζητήθηκαν παραπάνω (Σχ. 7.4) για τον πιο ενεργό καταλύτη Ru/0.2%Li-TiO₂, εμφανίζεται στους 100 °C μια νέα κορυφή σε χαμηλούς κυματαριθμούς (1958 cm⁻¹) η οποία αποδόθηκε σε γραμμικά ροφημένα είδη CO στη διεπιφάνεια μετάλλου φορέα και η οποία απουσιάζει από τα αντίστοιχα φάσματα που ελήφθησαν από το μη ενισχυμένο καταλύτη Ru/TiO₂. Επομένως θα μπορούσε να προταθεί ότι αυτές οι νέες θέσεις ρόφησης αποτελούν ενεργές θέσεις για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό δεδομένου ότι το CO αποτελεί προϊόν της αντίδρασης. Επίσης, τα αποτελέσματα FTIR (Σχ.7.4) και H₂-TPR (Σχ. 7.3) έδειξαν ότι η αναγωγιμότητα των ειδών RuO_x που βρίσκονται σε ισχυρή αλληλεπίδραση με το φορέα βελτιώνεται σημαντικά με την προσθήκη αλκαλίων. Επομένως μπορεί να προταθεί ότι η αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες Ru/TiO₂ σχετίζεται τόσο με τη δημιουργία νέων ενεργών θέσεων ρόφησης όσο και με την αναγωγή του σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με το μη ενισχυμένο δείγμα Ru/TiO₂.

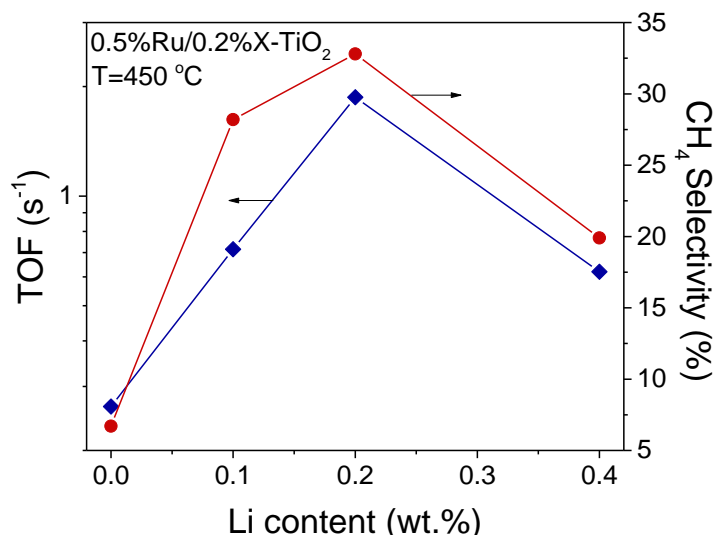
7.6 Επίδραση της περιεκτικότητας του αλκαλίου στην καταλυτική συμπεριφορά

Η επίδραση της περιεκτικότητας του αλκαλίου στην καταλυτική συμπεριφορά εξετάστηκε σε καταλύτες Ru υποστηριγμένους σε φορείς x%Li-TiO₂ όπου η περιεκτικότητα του Li κυμαίνονταν από 0 έως 0.4 wt.% και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.9. Παρατηρείται ότι η καμπύλη της μετατροπής του προπανίου μετατοπίζεται προοδευτικά προς χαμηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση της περιεκτικότητας του Li στο φορέα TiO₂ από 0 σε 0.2 wt.% (Σχ. 7.9A). Ωστόσο, για το δείγμα που περιέχει 0.1 wt.%Li, η μετατροπή του προπανίου σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 475 °C είναι σημαντικά χαμηλότερη από αυτή του μη ενισχυμένου δείγματος και γίνεται πλήρης (X_{C₃H₈}= 100%) σε θερμοκρασίες πάνω από τους 700 °C. Η περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας του Li σε 0.4 wt.% οδηγεί σε μείωση της X_{C₃H₈} σε σχέση με τον καταλύτη 0.5%Ru/0.2%Li-TiO₂ υποδεικνύοντας ότι υπάρχει μια βέλτιστη τιμή περιεκτικότητας σε Li η οποία ενισχύει την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.



Σχήμα 7.9: Επίδραση της περιεκτικότητας του Li (A) στη μετατροπή του C₃H₈ και (B) στο TOF για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Πειραματικές συνθήκες ίδιες με αυτές του Σχήματος 7.6.

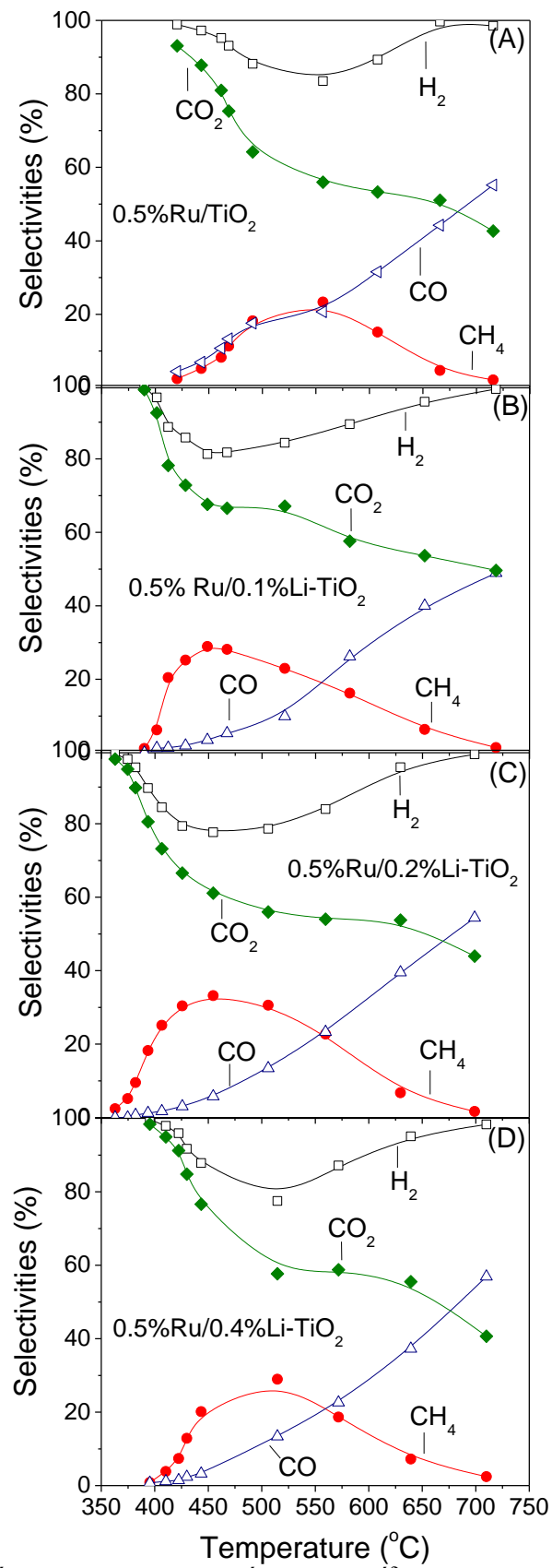
Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρήθηκε και για τον ειδικό ρυθμό της αντίδρασης (TOF) ο οποίος φαίνεται να παρουσιάζει μέγιστο για 0.2 wt.%Li (Σχ. 7.9B). Αξίζει να σημειωθεί ότι σε όλες τις περιπτώσεις η προσθήκη του Li έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ειδικού ρυθμού της αντίδρασης σε σχέση με το μη ενισχυμένο δείγμα. Αυτό φαίνεται καλύτερα στο Σχήμα 7.10 στο οποίο παρουσιάζεται ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης (TOF) στους 450 °C συναρτήσει της περιεκτικότητας του Li στο φορέα TiO₂.



Σχήμα 7.10: Επίδραση της περιεκτικότητας του Li στη συχνότητα αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου και στην εκλεκτικότητα ως προς μεθάνιο στους 450 °C για τους καταλύτες 0.5%Ru/x%Li-TiO₂.

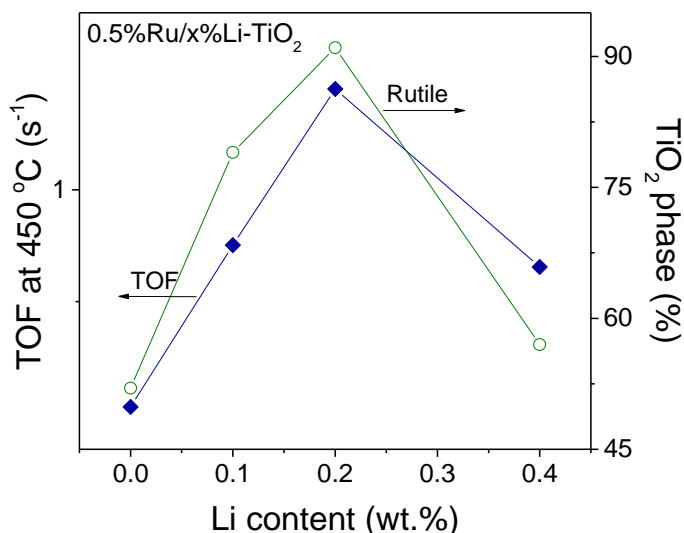
Στο Σχήμα 7.11 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό για τους καταλύτες που ενισχύθηκαν με διαφορετικές περιεκτικότητες Li. Παρατηρείται ότι η κατανομή των προϊόντων με τη θερμοκρασία είναι ποιοτικά όμοια με αυτή που συζητήθηκε προηγουμένως για τους καταλύτες Ru/0.2%X-TiO₂ και επομένως, οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι ίδιες. Η βασική διαφορά που παρατηρείται αφορά στην παραγωγή του μεθανίου, η οποία φαίνεται ότι και στην περίπτωση της επίδρασης της περιεκτικότητας του Li αυξάνεται παράλληλα με την καταλυτική ενεργότητα. Στο Σχήμα 7.10 παρουσιάζεται η επίδραση της περιεκτικότητας του Li στην εκλεκτικότητα ως προς μεθάνιο στους 450 °C, η οποία φαίνεται ότι παρουσιάζει μέγιστο για τον πιο ενεργό καταλύτη Ru/0.2%Li-TiO₂.

Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) της αντίδρασης για τους καταλύτες Ru/x%Li-TiO₂ υπολογίστηκε από τις κλίσεις των εγγενών ρυθμών της αντίδρασης και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.3. Η E_a βρέθηκε να κυμαίνεται από 134 kJ/mol για τον 0.5%Ru/TiO₂ έως 196.6 kJ/mol για τον 0.5%Ru/0.4%Li-TiO₂ χωρίς ωστόσο να παρουσιάζεται κάποια μονότονη τάση με την καταλυτική ενεργότητα. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα πειράματα εκλεκτικής χημειορόφησης με H₂ έδειξαν ότι η περιεκτικότητα του Li δεν επηρεάζει σημαντικά το μέγεθος των κρυσταλλιτών του Ru, με το d_{Ru} να κυμαίνεται στο εύρος των 1.7-2.8 nm. Αντίστοιχα, δεν παρατηρήθηκε κάποια τάση μεταξύ του ειδικού ρυθμού της αντίδρασης και της ειδικής επιφάνειας, η οποία αν και μειώνεται με την προσθήκη Li δεν διαφοροποιείται σημαντικά μεταβάλλοντας την περιεκτικότητα σε Li από 0.1 σε 0.4 wt.% λαμβάνοντας τιμές μεταξύ 15 και 17 m²/g.



Σχήμα 7.11: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για καταλύτες Ru υποστηριγμένους σε x%Li-TiO₂ (x=0-0.4 wt.%). Πειραματικές συνθήκες ίδιες με αυτές του Σχήματος 7.6.

Αντιθέτως, η καταλυτική ενεργότητα φαίνεται να επηρεάζεται από την περιεκτικότητα του TiO_2 σε rutile και αυτό φαίνεται καλύτερα στο Σχήμα 7.12, στο οποίο παρουσιάζεται η επίδραση της περιεκτικότητας σε Li στον ειδικό ρυθμό της αντίδρασης (TOF) στους 450 °C και στην περιεκτικότητα του TiO_2 σε rutile.



Σχήμα 7.12: Επίδραση της περιεκτικότητας σε Li στη συχνότητα αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου στους 450 °C και στη περιεκτικότητα του TiO_2 σε rutile για τους καταλύτες 0.5%Ru/x%Li- TiO_2 .

Παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα σε rutile παρουσιάζει μέγιστο για 0.2 wt.%Li ακολουθώντας τη σειρά της καταλυτικής ενεργότητας. Η συμπεριφορά αυτή δείχνει ότι υπάρχει μια βέλτιστη τιμή αναλογίας anatase: rutile κατά την οποία η ενεργότητα των καταλυτών Ru/x%Li- TiO_2 βελτιώνεται, με τον καταλύτη Ru/0.2%Li- TiO_2 που παρουσιάζει αναλογία anatase:rutile ίση με 9:91 να παρουσιάζει και τη βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά. Στην εργασία των Yu et al. [35] η συμπεριφορά των καταλυτών Rh υποστηριγμένων σε TiO_2 στην κρυσταλλική φάση του rutile βρέθηκε να είναι υψηλότερη από αυτή των καταλυτών Rh υποστηριγμένων σε TiO_2 στη φάση του anatase για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε στις ισχυρές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα, οι οποίες γίνονται εντονότερες όταν το TiO_2 είναι στην κρυσταλλική φάση του anatase απ' ότι στη φάση του rutile με αποτέλεσμα τα σωματίδια του Rh που υποστηρίζονται στο TiO_2 -anatase να καλύπτονται από το TiO_2 κατά τη διάρκεια της αναγωγής του καταλύτη και έτσι να παρουσιάζουν χαμηλότερη ενεργότητα. Αντίστοιχα αποτελέσματα βρέθηκαν και για την αντίδραση μεθανοποίησης του CO_2 από τους Lin et al. [36] οι οποίοι ανέφεραν ότι ο καταλύτης Ni/r- TiO_2 (r: rutile) παρουσίασε μετατροπή CO_2 πάνω από 80% ενώ ο καταλύτης Ni/a- TiO_2 (a: anatase) βρέθηκε να είναι ανενεργός κάτω από τις ίδιες συνθήκες αντίδρασης. Οι συγγραφείς απέδωσαν τα αποτελέσματα στις αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα καθώς και στις ισχυρότερες βασικές θέσεις που παρουσίασε ο καταλύτης Ni/r- TiO_2 . Ωστόσο αξίζει να σημειωθεί πως αν και οι καταλύτες μετάλλων που υποστηρίζονται σε TiO_2 στη φάση του rutile είναι πιο ενεργοί από αυτούς που υποστηρίζονται σε TiO_2 στη φάση του anatase, ένα

μείγμα των δύο φάσεων φαίνεται να παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα για την αντίδραση υδρογόνωσης του CO_2 [37–39]. Για παράδειγμα, οι Prairie et al. [37] ανέφεραν ότι ο ρυθμός της μεθανοποίησης του CO_2 είναι υψηλότερος όταν το Ru υποστηρίζεται σε TiO_2 (P25) που συνυπάρχουν και οι δύο φάσεις σε σχέση με αυτόν που υπολογίστηκε για τους καταλύτες Ru/r- TiO_2 και Ru/a- TiO_2 . Οι ερευνητές βρήκαν ότι υπάρχει μια συνέργεια καθώς ο καταλύτης Ru/a- TiO_2 ενισχύει την παραγωγή του CO (ενδιάμεσο βήμα της αντίδρασης) ενώ ο καταλύτης Ru/r- TiO_2 την υδρογόνωση του CO. Σε μια πιο πρόσφατη μελέτη των Messou et al. [39] μελετήθηκε η επίδραση της αναλογίας anatase: rutile στην καταλυτική συμπεριφορά φυσικών μειγμάτων Ni/a- TiO_2 και Ni/r- TiO_2 για την αντίδραση μεθανοποίησης του CO_2 και βρέθηκε ότι ο ρυθμός της αντίδρασης παρουσιάζει μέγιστο για το μείγμα που περιείχε 70% Ni/a- TiO_2 και 30% Ni/r- TiO_2 . Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης μιας και η αντίδραση μεθανοποίησης του CO_2 είναι αυτή που κυριαρχεί στο θερμοκρασιακό εύρος που μετρήθηκε ο ρυθμός της αντίδρασης (350-500 °C).

Όσον αφορά την εξάρτηση τύπου ηφαιστείου της καταλυτικής ενεργότητας από την περιεκτικότητα του Li, αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν αναφερθεί και για άλλες αντιδράσεις. Για παράδειγμα οι Cimino et al. [40] ανέφεραν ότι η ενεργότητα των ενισχυμένων με Li καταλυτών Ru/ Al_2O_3 για την αντίδραση μεθανοποίησης του CO_2 βρέθηκε να είναι βέλτιστη για ενδιάμεσες περιεκτικότητες σε Li (2-3%). Η βελτίωση της καταλυτικής ενεργότητας αποδόθηκε στη μεγιστοποίηση του συνολικού αριθμού των θέσεων ρόφησης του CO_2 στον φορέα και ιδιαίτερα εκείνων που βρίσκονται στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα. Αντίστοιχα, οι Li et al. [31] ανέφεραν ότι η καταλυτική ενεργότητα για την αντίδραση μεθανοποίησης του CO_2 εξαρτάται από τη φύση και την περιεκτικότητα του αλκαλίου που χρησιμοποιείται με τους καταλύτες Ru/ Al_2O_3 που ενισχύονται με 3%Cs και 5%K να παρουσιάζουν βέλτιστη συμπεριφορά. Η περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας του αλκαλίου οδήγησε στη μερική ή πλήρη κάλυψη της επιφάνειας του μετάλλου ή της διεπιφάνειας μετάλλου-φορέα από το αλκάλιο με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της καταλυτικής ενεργότητας. Κάτι αντίστοιχο πιθανό να ισχύει και για τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό, αν και αυτό δεν μπορεί να αποδειχθεί με βάση τις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν και τα αποτελέσματα που προέκυψαν. Επιπλέον, η μείωση της καταλυτικής ενεργότητας για τον καταλύτη 0.5%Ru/0.4%Li- TiO_2 θα μπορούσε να σχετίζεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε anatase του TiO_2 που συζητήθηκε παραπάνω.

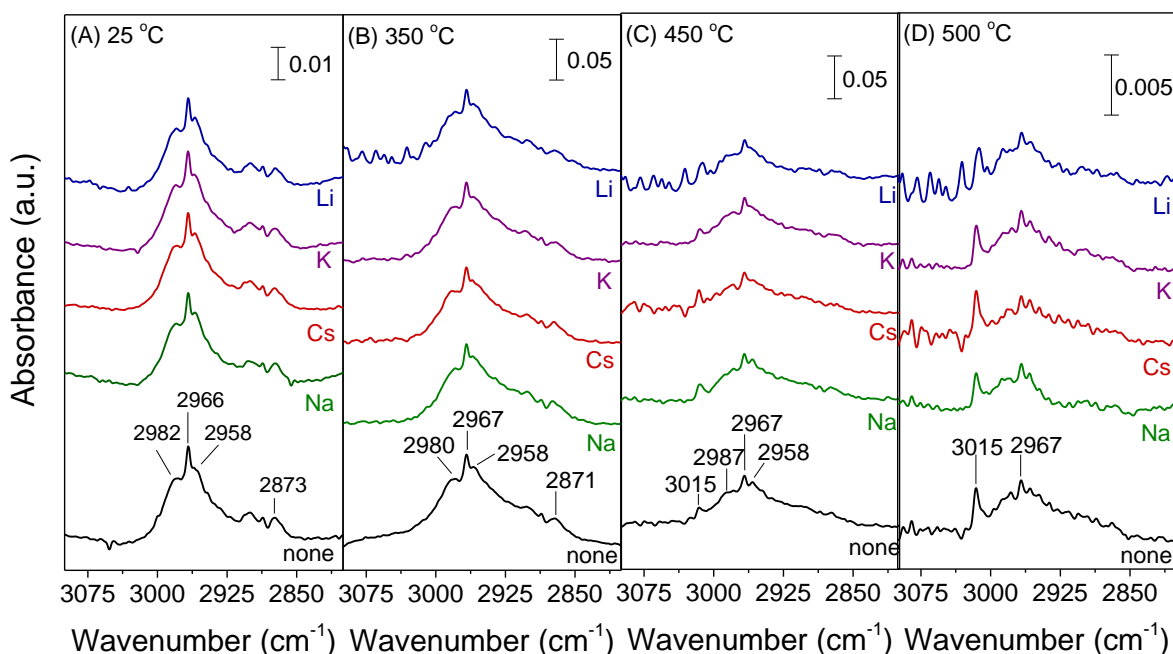
7.7 Μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό με την τεχνική *in-situ* DRIFTS

Η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες Ru/0.2%X- TiO_2 διερευνήθηκε επίσης χρησιμοποιώντας τη τεχνική της *in-situ* FTIR φασματοσκοπίας. Σε αυτά τα πειράματα, τα φάσματα FTIR ελήφθησαν μετά από αλληλεπίδραση του ανηγμένου καταλύτη με το ρεύμα τροφοδοσίας, που αποτελείται από 0.5% C_3H_8 + 5% H_2O (σε He), στους 25 °C για 15 min και επακόλουθη σταδιακή θέρμανση στους 500 °C. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.13. Στην

περίπτωση του καταλύτη Ru/TiO₂ (Σχ. 7.13A) το φάσμα που καταγράφηκε στους 25 °C (φάσμα α) αποτελείται από δύο αρνητικές κορυφές στην περιοχή ν(OH) (3724 και 3677 cm⁻¹), τέσσερις ασθενείς κορυφές στην περιοχή ν(C-H) (2982, 2966, 2958 και 2872 cm⁻¹), μια κορυφή στην περιοχή ν(CO) (1843 cm⁻¹) καθώς και δύο κορυφές στην περιοχή C-O (<1700 cm⁻¹). Οι κορυφές στα 3724 και 3677 cm⁻¹ αποδίδονται σε δύο διαφορετικά είδη επιφανειακών ομάδων υδροξυλίου, OH, οι οποίες είτε προϋπήρχαν στην επιφάνεια του TiO₂ είτε σχηματίζονται έπειτα από την αλληλεπίδραση του ατμού με την καταλυτική επιφάνεια [41]. Οι κορυφές στην περιοχή ν(C-H) φαίνονται καλύτερα στο Σχήμα 7.14 (φάσμα α) στο οποίο παρουσιάζεται το φάσμα στους 25 °C στη στενή περιοχή των 3100-2800 cm⁻¹. Οι κορυφές αυτές μπορούν να αποδοθούν σε ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις του δεσμού C-H ομάδων μεθυλίου (CH_{3,ad}) και μεθυλενίου (CH_{2,ad}) [42–47]. Η κορυφή στα 2966 cm⁻¹ μπορεί επίσης να περιέχει συνεισφορά από το προπάνιο στην αέρια φάση [45,48]. Η κορυφή στα 1843 cm⁻¹ σε προηγούμενες μελέτες έχει αποδοθεί σε γεφυρωτά ροφημένο CO σε ανηγμένες θέσεις Ru⁰, [Ru₂-CO] [12,15,49]. Ωστόσο, σε κάποιες εργασίες η κορυφή αυτή αποδίδεται σε ροφημένα είδη φορμυλίου (formyl groups, CHO) στην επιφάνεια του Ru [46,50–55]. Όσον αφορά την περιοχή κυματαριθμών μικρότερων από τα 1700 cm⁻¹, μπορούν να διακριθούν δύο κορυφές στα 1651 και 1600 cm⁻¹ που οφείλονται σε διττανθρακικά είδη ροφημένα στην επιφάνεια του TiO₂ [12,20]. Ας σημειωθεί ότι η κορυφή στα 1651 cm⁻¹ πιθανό να περιέχει συνεισφορά από ροφημένο ατμό [56,57].

Η προοδευτική αύξηση της θερμοκρασίας στους 300 °C (φάσμα g) έχει ως αποτέλεσμα τη προοδευτική μείωση της έντασης των κορυφών στα 1651 και 1600 cm⁻¹ και τη μετατόπιση τους σε χαμηλότερους κυματαριθμούς. Παράλληλα, η σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας στους 300 °C οδηγεί στην αύξηση της έντασης και τη μετατόπιση της κορυφής από τα 1843 στα 1861 cm⁻¹ πιθανόν λόγω αύξησης του σχετικού πληθυσμού των αντίστοιχων ροφημένων ειδών. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί, επίσης, στη σταδιακή ανάπτυξη δύο κορυφών στα 1541 και 1442 cm⁻¹ οι οποίες σε προηγούμενες μελέτες έχουν αποδοθεί σε ανθρακικά και διττανθρακικά είδη, αντίστοιχα [12,56,58,59]. Η περεταίρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 350 °C (Σχ. 7.13, φάσμα h) οδηγεί στην εξαφάνιση της κορυφής στα 1861 cm⁻¹ και στην εμφάνιση δύο νέων κορυφών στα 2071 και 2000 cm⁻¹, οι οποίες αποδίδονται σε πολυκαρβονυλικά είδη ροφημένα σε μερικώς οξειδωμένες θέσεις Ru, [Ruⁿ⁺(CO)_x, n= 2 ή 3, x= 2 ή 3] και σε γραμμικά ροφημένο CO σε ανηγμένες θέσεις Ru, [Ru_x-CO], αντίστοιχα [14,15,17]. Ο σχηματισμός των ειδών Ruⁿ⁺(CO)_x μπορεί να οφείλεται στην οξείδωση των πολύ καλά διεσπαρμένων σωματιδίων Ru από ομάδες υδροξυλίου του φορέα [14,20,60]. Επίσης, η εμφάνιση της κορυφής των ειδών Ru_x-CO σε χαμηλότερους κυματαριθμούς απ' ότι εμφανίζεται συνήθως πιθανώς να οφείλεται στην παρουσία ροφημένων ατόμων παραγόμενου υδρογόνου ή άνθρακα στις ίδιες θέσεις ρόφησης [16,61]. Οι Dalla Betta et al. [61] ανέφεραν ότι στην επιφάνεια του καταλύτη Ru/Al₂O₃ απουσία υδρογόνου η κορυφή τάσεως του CO εμφανίζεται στα 2043 cm⁻¹, ενώ παρουσία H₂ η κορυφή αυτή εμφανίζεται στα 1996 cm⁻¹ και είναι πιο ευρεία.

Επίσης, η κορυφή στα 2000 cm^{-1} μπορεί να οφείλεται στο σχηματισμό καρβονυλυδριδίου του Ru (Ru carbonyl hydride) [16]. Η ένταση της κορυφής ειδών $\text{Ru}^{n+}(\text{CO})_x$ μειώνεται με περεταίρω αύξηση της θερμοκρασίας στους $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ σε σχέση με αυτή που αποδίδεται σε είδη $\text{Ru}_x\text{-CO}$. Η συμπεριφορά αυτή έχει προηγουμένως αποδοθεί στη μετατροπή των ειδών $\text{Ru}^{n+}(\text{CO})_x$ σε $\text{Ru}_x\text{-CO}$ που πιθανώς να συμβαίνει λόγω της συσσωμάτωσης των θέσεων Ru^{n+} σε Ru_x υπό αναγωγικές συνθήκες αντίδρασης [20,60]. Μια νέα ασθενής κορυφή εμφανίζεται επίσης στα 3015 cm^{-1} στο φάσμα των $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Σχ. 7.13, φάσμα j), η οποία οφείλεται στην παρουσία μεθανίου στην αέρια φάση και φαίνεται καθαρά στο Σχήμα 7.14C [17,20]. Η αύξηση της σχετικής έντασης της κορυφής στα 3015 cm^{-1} με αύξηση της θερμοκρασίας στους $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ συνοδεύεται από τη μείωση της έντασης των κορυφών που οφείλονται σε είδη CH_x σύμφωνα με το Σχήμα 7.14D φανερώνοντας ότι σε θερμοκρασίες υψηλότερες των $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ είναι πιθανό να πραγματοποιείται η υδρογόνωση των ειδών CH_x σε CH_4 .



Σχήμα 7.14: Φάσματα DRIFT στην περιοχή $3100\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ για τους καταλύτες Ru (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε TiO_2 και $0.2\%\text{X-TiO}_2$ μετά από την αλληλεπίδραση τους με $0.5\%\text{ C}_3\text{H}_8 + 5\%\text{ H}_2\text{O}$ (σε He) στους (A) $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, (B) $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, (C) $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ και (D) $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 15 min.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η εξαφάνιση της κορυφής στα 1861 cm^{-1} πάνω από τους $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Σχ. 7.13, φάσμα h) η οποία συνοδεύεται από την εμφάνιση των νέων κορυφών που αποδίδονται σε είδη $\text{Ru}^{n+}(\text{CO})_x$ και $\text{Ru}_x\text{-CO}$, πιθανό να οφείλεται σε μετασχηματισμό του αντίστοιχου ενδιάμεσου είδους σε καρβονυλικά είδη. Εάν η υπόθεση αυτή είναι σωστή τότε η κορυφή στην περιοχή των $1843\text{-}1861\text{ cm}^{-1}$ είναι πιο πιθανό να σχετίζεται με ροφημένα είδη φορμυλίου απ' ό,τι με γεφυρωτά ροφημένα είδη CO στην επιφάνεια του Ru. Τα είδη φορμυλίου όπως θα αναφερθεί και στη συνέχεια αποτελούν ενδιάμεσο είδος για τη μετατροπή των ειδών CH_x σε καρβονυλικά είδη [62,63].

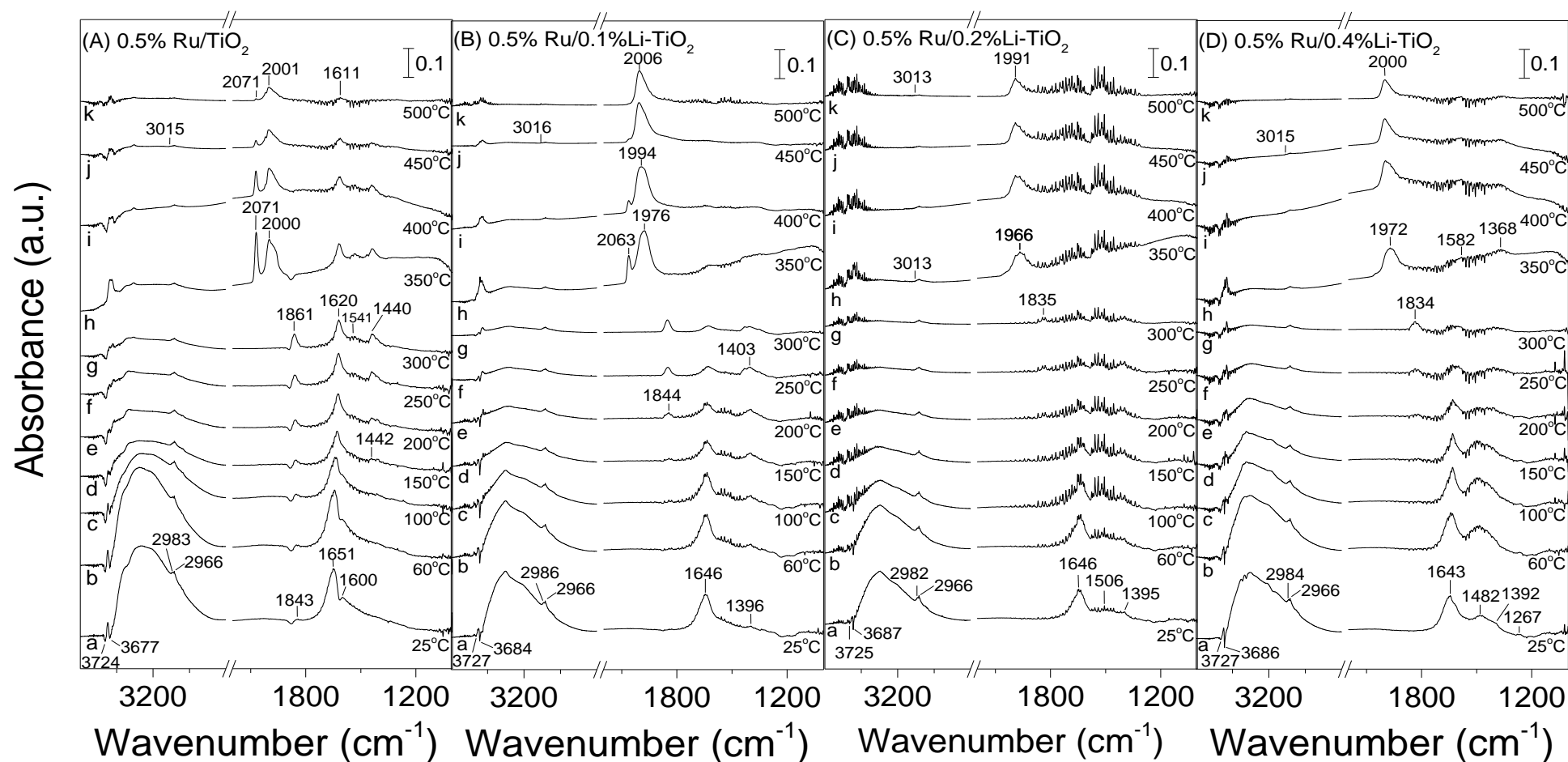
Παρόμοια πειράματα πραγματοποιήθηκαν και για τους καταλύτες Ru που υποστηρίζονται σε ενισχυμένους φορείς TiO_2 με αλκάλια και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.13B-E. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η φύση των ροφημένων επιφανειακών ειδών που σχηματίζονται στην επιφάνεια των καταλυτών $\text{Ru}/0.2\%\text{X-TiO}_2$ φαίνεται να είναι ίδια με αυτή που συζητήθηκε προηγουμένως για το μη ενισχυμένο δείγμα Ru/TiO_2 . Παρ' όλα αυτά, παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές ως προς τη διακύμανση των σχετικών εντάσεων των αντίστοιχων κορυφών με τη θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα, ο σχετικός πληθυσμός των πολυκαρβονυλικών ειδών που είναι ροφημένα σε μερικώς οξειδωμένες θέσεις Ru ($2064\text{-}2068\text{ cm}^{-1}$) είναι χαμηλότερος σε σχέση με τον πληθυσμό των ειδών που αποδίδονται σε γραμμικά ροφημένο CO σε ανηγμένες θέσεις Ru ($1966\text{-}1997\text{ cm}^{-1}$) όταν το Ru διασπείρεται στους ενισχυμένους φορείς TiO_2 με τρόπο που εξαρτάται από τη φύση του αλκαλίου που χρησιμοποιείται ως ενισχυτής και φαίνεται να συμφωνεί με τη σειρά της καταλυτικής ενεργότητας του Σχήματος 7.6B, με τον πιο ενεργό καταλύτη $\text{Ru}/0.2\%\text{Li-TiO}_2$ να παρουσιάζει μόνο είδη $\text{Ru}_x\text{-CO}$. Η συμπεριφορά αυτή υποδεικνύει αρχικά ότι υπό συνθήκες αντίδρασης πραγματοποιείται αναγωγή του καταλύτη, η οποία διευκολύνεται παρουσία αλκαλίων, αλλά και ότι οι ενεργές θέσεις για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό είναι οι ανηγμένες θέσεις του Ru. Αυτό συμφωνεί με τα αποτελέσματα των Elmasides et al [15], οι οποίοι ανέφεραν ότι η καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου εξαρτάται από την ικανότητα του φορέα να σταθεροποιεί τα σωματίδια του Ru στη μεταλλική φάση υπό συνθήκες αντίδρασης. Επιπλέον, η κορυφή στα $1966\text{-}1997\text{ cm}^{-1}$ για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες είναι πιθανό να περιέχει συνεισφορά από είδη CO ροφημένα στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα και αυτός να είναι ένας από τους λόγους που η κορυφή εμφανίζεται σε χαμηλότερους κυματοαριθμούς σε σχέση με το μη ενισχυμένο δείγμα ($\sim 2000\text{ cm}^{-1}$).

Στα Κεφάλαια 5 και 6 βρέθηκε ότι η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό σε υποστηριγμένους καταλύτες Ni και Rh προχωρά μέσω της διασπαστικής ρόφησης του προπανίου στη μεταλλική επιφάνεια που οδηγεί στο σχηματισμό ειδών C_3H_x . Στη συνέχεια, τα είδη C_3H_x διασπώνται περεταίρω σε είδη CH_x και πιθανώς σε οξείδια του άνθρακα μέσω της αλληλεπίδρασης τους με τον ροφημένο ατμό στην επιφάνεια του φορέα, οδηγώντας στο σχηματισμό ανθρακικών ειδών. Σε υψηλές θερμοκρασίες ($T > 350^\circ\text{C}$) ένα μέρος των ειδών CH_x υδρογονώνεται παράγοντας μεθάνιο στην αέρια φάση, ενώ τα υπόλοιπα αλληλεπιδρούν με το ροφημένο ατμό παράγοντας φορμικά είδη και, τελικά, είδη CO ροφημένα στη μεταλλική επιφάνεια. Τα φορμικά είδη μπορούν επίσης να αλληλεπιδράσουν με ομάδες υδροξυλίου παράγοντας H_2 και ανθρακικά είδη, τα οποία στη συνέχεια διασπώνται σε CO_2 . Τα αποτελέσματα των Κεφαλαίων 5 και 6 έδειξαν ότι όσο υψηλότερη ήταν η δραστηριότητα των ειδών CH_x προς παραγωγή CH_4 ή/και φορμικών ειδών, τόσο μεγαλύτερη ήταν και η ενεργότητα των υποστηριγμένων καταλυτών Ni και Rh για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.

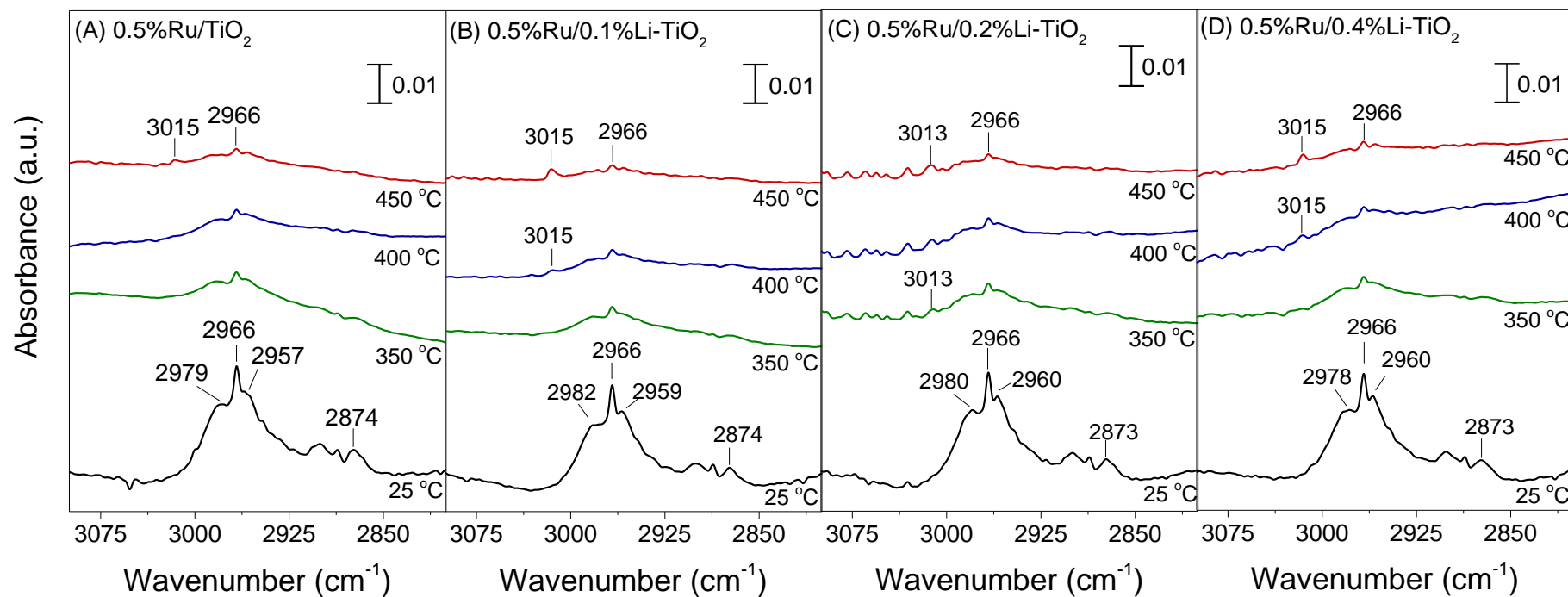
Με βάση τα αποτελέσματα των Σχημάτων 7.13 και 7.14, κάτι αντίστοιχο φαίνεται να ισχύει εν μέρει και για τους καταλύτες Ru υποστηριγμένους σε TiO_2 και σε ενισχυμένους με αλκάλια TiO_2 χωρίς ωστόσο να εμφανίζονται φορμικά είδη υποδεικνύοντας ότι ακολουθείται ένας διαφορετικός μηχανισμός για τον σχηματισμό του ροφημένου CO.

Μπορεί να προταθεί ότι το προπάνιο ροφάται διασπαστικά στην επιφάνεια του Ru οδηγώντας στο σχηματισμό ειδών C_3H_x . Από την άλλη πλευρά ο φορέας παρέχει τις ενεργές θέσεις για την ενεργοποίηση του ατμού σε ομάδες υδροξυλίου (OH_{ad}) και τελικά σε O_{ad} και H_{ad} [45,62,67]. Επιπλέον, οι «αναγωγίμοι» φορείς όπως είναι το TiO_2 μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό ατελειών οξυγόνου (κατά τη διάρκεια της *in situ* αναγωγής του καταλύτη), οι οποίες είναι πιθανό να ενισχύσουν την ενεργοποίηση του ατμού και εν συνεχεία τη παραγωγή H_2 [45,66,68,69]. Στη συνέχεια, τα είδη C_3H_x διασπώνται περαιτέρω σε είδη CH_x και πιθανώς σε οξείδια του άνθρακα και υδρογόνο μέσω της αλληλεπίδρασης τους με τον ροφημένο ατμό στην επιφάνεια του φορέα, οδηγώντας στο σχηματισμό διττανθρακικών ειδών. Τα είδη μεθυλίου ($CH_{3,ad}$) και μεθυλενίου ($CH_{2,ad}$) μπορούν να αφυδρογονωθούν σε ροφημένα είδη μεθυλιδύνης (CH_{ad}) τα οποία οξειδώνονται περαιτέρω από είδη O_{ad} του φορέα σε είδη φορμυλίου (CHO_{ad}) [62,63]. Τα είδη CHO_{ad} στη συνέχεια υδρογονώνονται σχηματίζοντας ροφημένα είδη CO στην μεταλλική επιφάνεια [45,62,63]. Ροφημένα είδη CO μπορεί επίσης να σχηματιστούν μετά από αλληλεπίδραση του πλεγματικού οξυγόνου του φορέα με τον C, ο οποίος προέρχεται από την αφυδρογόνωση των ειδών CH_x [45,66,69]. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες μέρος των ειδών CH_x υδρογονώνεται παράγοντας μεθάνιο στην αέρια φάση [45,65,66]. Αξίζει να σημειωθεί πως η διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα έχει αναφερθεί σε προηγούμενες εργασίες ότι μπορεί να περιέχει τις ενεργές θέσεις για τον σχηματισμό και τη διάσπαση των ειδών φορμυλίου [70–72].

Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του Li από 0 σε 0.4 wt.% (Σχ.7.15). Πιο συγκεκριμένα βρέθηκε ότι καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα του Li παρατηρείται μια σταδιακή μείωση του πληθυσμού των πολυκαρβονυλικών ειδών που είναι ροφημένα σε μερικώς οξειδωμένες θέσεις Ru και αύξηση του πληθυσμού των ειδών που αποδίδονται σε γραμμικά ροφημένο CO σε ανηγμένες θέσεις Ru υποδεικνύοντας ότι οι ενεργές θέσεις για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό είναι οι ανηγμένες θέσεις Ru, οι οποίες αυξάνονται αυξάνοντας της περιεκτικότητα σε Li. Επιπλέον, η κορυφή που αποδίδεται σε μεθάνιο στην αέρια φάση εμφανίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα του Li από 0 σε 0.2 wt.%, ενώ για περιεκτικότητα Li ίση με 0.4 wt.% η κορυφή εμφανίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αυτό φαίνεται καθαρά στο Σχήμα 7.16 στο οποίο παρατηρείται ότι η κορυφή που αποδίδεται σε μεθάνιο στην αέρια φάση (κορυφή στα $\sim 3015\text{ cm}^{-1}$) εμφανίζεται στους $450\text{ }^\circ\text{C}$ για το μη ενισχυμένο δείγμα, στους $400\text{ }^\circ\text{C}$ για τα ενισχυμένα δείγματα με 0.1 και 0.4 wt. %Li και στους $350\text{ }^\circ\text{C}$ για το ενισχυμένο δείγμα με 0.2 wt. %Li, σε συμφωνία με το Σχήμα 7.10. Επίσης, παρατηρείται μια μετατόπιση της κορυφής που αποδίδεται στα είδη Ru_x-CO προς χαμηλότερους κυματαριθμούς καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα του Li από 0 σε 0.2 wt.% ενώ το αντίθετο συμβαίνει για τον καταλύτη Ru που περιέχει 0.4 wt.% Li. Για παράδειγμα σε θερμοκρασία ίση με $350\text{ }^\circ\text{C}$ η κορυφή που αποδίδεται στα είδη Ru_x-CO εμφανίζεται στα 2000 cm^{-1} για το μη ενισχυμένο δείγμα και στα 1966 cm^{-1} για το ενισχυμένο δείγμα με 0.2 wt.% Li, ενώ για το ενισχυμένο δείγμα με 0.4 wt.% Li η αντίστοιχη κορυφή εμφανίζεται στα 1974 cm^{-1} .



Σχήμα 7.15: Φάσματα DRIFT για τους καταλύτες Ru (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε (A) TiO₂, (B) 0.1%Li-TiO₂, (C) 0.2%Li-TiO₂ και (D) 0.4%Li-TiO₂ μετά από αλληλεπίδραση τους με 0.5% C₃H₈ + 5% H₂O (in He) στους 100 °C για 15 min και επακόλουθη σταδιακή θέρμανση μέχρι τους 500 °C.



Σχήμα 7.16: Φάσματα DRIFT στην περιοχή 3100-2800 cm⁻¹ για τους καταλύτες Ru (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε (A) TiO₂, (B) 0.1%Li-TiO₂, (C) 0.2%Li-TiO₂ και (D) 0.4%Li-TiO₂ μετά από την αλληλεπίδραση τους με 0.5% C₃H₈ + 5% H₂O (σε He) στους 25 °C, 350 °C, 400 °C και 450 °C για 15 min.

Η συμπεριφορά αυτή δείχνει ότι ο δεσμός C-O εξασθενεί και ο δεσμός Ru-CO ισχυροποιείται, υποδεικνύοντας ότι το CO σπάει πιο εύκολα καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα του Li από 0 σε 0.2 wt.% ενώ συμβαίνει το αντίθετο για το δείγμα που περιέχει 0.4 wt.%Li. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά, εκτός από την υδρογόνωση των ειδών CH_x , η διάσπαση του ενδιάμεσου παραγόμενου CO είναι πιθανό να συνεισφέρει στο σχηματισμό του μεθανίου στην αέρια φάση μέσω της υδρογόνωσης του CO_2 . Η αντίδραση υδρογόνωσης του CO_2 έχει βρεθεί σε προηγούμενες μελέτες να ενισχύεται με την παρουσία αλκαλίων στην καταλυτική επιφάνεια και να προχωρά μέσω του σχηματισμού καρβονυλικών ειδών τα οποία διασπώνται και αντιδρούν με το ροφημένο υδρογόνο παράγοντας είδη CH_x και τελικά μεθάνιο στην αέρια φάση [20,73]. Αυτό συμφωνεί και με τα αποτελέσματα του Σχήματος 7.11 στο οποίο φαίνεται να ευνοείται η κατανάλωση του CO_2 και του H_2 προς παραγωγή μεθανίου σε χαμηλές θερμοκρασίες αυξάνοντας την περιεκτικότητα του Li από 0.0 σε 0.2 wt.%, ενώ η περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε 0.4 wt.%Li έχει αντίθετα αποτελέσματα.

7.8 Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της επίδρασης της προσθήκης μικρής ποσότητας (0.1-0.4 wt.%) αλκαλίων (Li, Na, K, Cs) στο TiO_2 στη συμπεριφορά καταλυτών Ru για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό είναι τα εξής:

- » Η συχνότητα αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου βρέθηκε ότι είναι υψηλότερη για τους καταλύτες Ru (0.5 wt.%) που υποστηρίζονται σε ενισχυμένους με αλκάλια (Li, Na, K, Cs) φορείς TiO_2 σε σχέση με το μη ενισχυμένο δείγμα Ru/ TiO_2 με τρόπο που εξαρτάται από τη φύση και την περιεκτικότητα του αλκαλίου που χρησιμοποιείται.
- » Το TOF αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά TiO_2 (none) < Na < Cs < K < Li, με τον καταλύτη 0.5%Ru/0.2%Li- TiO_2 να είναι κατά μια τάξη μεγέθους πιο ενεργός από τον μη ενισχυμένο καταλύτη 0.5%Ru/ TiO_2 .
- » Η ενεργότητα των καταλυτών 0.5%Ru/x%Li- TiO_2 (όπου $x=0-0.4$ wt.%) παρουσιάζει μέγιστο για περιεκτικότητα Li ίση με 0.2 wt.%.
- » Η εκλεκτικότητα ως προς μεθάνιο ακολουθεί τη σειρά της καταλυτικής ενεργότητας υποδεικνύοντας ότι το μεθάνιο αποτελεί βασικό ενδιάμεσο είδος της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.
- » Στην περίπτωση των καταλυτών 0.5%Ru/x%Li- TiO_2 η περιεκτικότητα σε rutile του TiO_2 επηρεάζει την καταλυτική ενεργότητα, με τον καταλύτη 0.5%Ru/0.2%Li- TiO_2 που εμφανίζει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε rutile να είναι και ο πιο ενεργός.
- » Η βελτίωση της καταλυτικής ενεργότητας που παρατηρείται με την προσθήκη αλκαλίων στο TiO_2 σχετίζεται με την αυξημένη αναγωγιμότητα των ειδών RuO_x

που βρίσκονται σε ισχυρή αλληλεπίδραση με το φορέα, η οποία βρέθηκε να είναι εντονότερη για τον πιο ενεργό καταλύτη 0.5%Ru/0.2%Li-TiO₂.

- » Τα αποτελέσματα των πειραμάτων FTIR στα οποία πραγματοποιήθηκε αλληλεπίδραση του προ-οξειδωμένου καταλύτη με 1%CO/He έδειξαν ότι η αναγωγή του Ru πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση της περιεκτικότητας του Li από 0.0 σε 0.4 wt.%, ενώ παράλληλα φαίνεται ότι δημιουργούνται νέες θέσεις ρόφησης στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα .
- » Τα *in-situ* DRIFTS πειράματα που πραγματοποιήθηκαν υπό συνθήκες αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό έδειξαν ότι η προσθήκη αλκαλίων οδηγεί σε μείωση του σχετικού πληθυσμού των πολυκαρβονυλικών ειδών που είναι ροφημένα σε μερικώς οξειδωμένες θέσεις Ru και αύξηση του πληθυσμού των ειδών που αποδίδονται σε γραμμικά ροφημένο CO σε ανηγμένες θέσεις Ru υποδεικνύοντας ότι υπό συνθήκες αντίδρασης πραγματοποιείται ανάγωση του καταλύτη η οποία διευκολύνεται παρουσία αλκαλίων αλλά και ότι οι ενεργές θέσεις για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό είναι οι ανηγμένες θέσεις Ru.
- » Με βάση τα πειράματα *in-situ* DRIFTS βρέθηκε ότι η αντίδραση προχωρά μέσω της διασπαστικής ρόφησης του C₃H₈ στο Ru⁰ που οδηγεί στο σχηματισμό ειδών C₃H_x. Τα είδη C₃H_x διασπώνται περαιτέρω σε είδη CH_x και πιθανώς σε οξείδια του άνθρακα και υδρογόνο μέσω της αλληλεπίδρασης τους με τον ροφημένο ατμό στην επιφάνεια του φορέα, οδηγώντας στο σχηματισμό διττανθρακικών ειδών. Τα είδη CH_x αντιδρούν με το πλεγματικό οξυγόνο του φορέα σχηματίζοντας είδη CHO στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα και τελικά ροφημένα είδη CO στην μεταλλική επιφάνεια. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες μέρος των ειδών CH_x υδρογονώνεται παράγοντας CH₄ στην αέρια φάση.

7.9 Βιβλιογραφία

- [1] B. Grzmil, B. Kic, M. Rabe, Inhibition of the Anatase—Rutile Phase Transformation with Addition of K₂O, P₂O₅, and Li₂O*, in: 31st Int. Conf. Slovak Soc. Chem. Eng., Tatranské Matliare, 2004: pp. 410–414.
- [2] B. Grzmil, M. Rabe, B. Kic, K. Lubkowski, Influence of Phosphate, Potassium, Lithium, and Aluminium on the Anatase–Rutile Phase Transformation, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 1018–1024. <https://doi.org/10.1021/ie060188g>.
- [3] F. Lu, C. Yu, X. Meng, J. Zhang, G. Chen, P. Zhao, Influence of Ru precursors on the activity of Ru/Al₂O₃–TiO₂ catalysts for catalytic wet air oxidation of high concentration organic compounds, RSC Adv. 6 (2016) 73810–73816. <https://doi.org/10.1039/C6RA13235A>.
- [4] R.Y. Abrokwhah, M.M. Rahman, V.G. Deshmane, D. Kuila, Effect of titania support on Fischer-Tropsch synthesis using cobalt, iron, and ruthenium catalysts in silicon-microchannel microreactor, Mol. Catal. 478 (2019) 110566. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110566>.

- [5] L.F. Bobadilla, A. Muñoz-Murillo, J. Gándara-Loe, A. Pérez, O.H. Laguna, L.M. Martínez T, A. Penkova, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Effect of noble metal addition over active Ru/TiO₂ catalyst for CO selective methanation from H₂ rich-streams, *Int. J. Hydrogen Energy*. (2022) 0–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.072>.
- [6] J. Zhou, Z. Gao, G. Xiang, T. Zhai, Z. Liu, W. Zhao, X. Liang, L. Wang, Interfacial compatibility critically controls Ru/TiO₂ metal-support interaction modes in CO₂ hydrogenation, *Nat. Commun.* 13 (2022) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-27910-4>.
- [7] A. Pinter, J. Batista, T. Tišler, Catalytic wet-air oxidation of aqueous solutions of formic acid, acetic acid and phenol in a continuous-flow trickle-bed reactor over Ru/TiO₂ catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 84 (2008) 30–41. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.03.001>.
- [8] L.A. Calzada, S.E. Collins, C.W. Han, V. Ortalan, R. Zanella, Synergetic effect of bimetallic Au-Ru/TiO₂ catalysts for complete oxidation of methanol, *Appl. Catal. B Environ.* 207 (2017) 79–92. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.081>.
- [9] N. Hamzah, N.M. Nordin, A.H.A. Nadzri, Y.A. Nik, M.B. Kassim, M.A. Yarmo, Enhanced activity of Ru/TiO₂ catalyst using bisupport, bentonite-TiO₂ for hydrogenolysis of glycerol in aqueous media, *Appl. Catal. A Gen.* 419–420 (2012) 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.01.020>.
- [10] M.L. Ang, U. Oemar, Y. Kathiraser, E.T. Saw, C.H.K. Lew, Y. Du, A. Borgna, S. Kawi, High-temperature water–gas shift reaction over Ni/xK/CeO₂ catalysts: Suppression of methanation via formation of bridging carbonyls, *J. Catal.* 329 (2015) 130–143. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.04.031>.
- [11] N. Li, Z. Li, N. Wang, J. Yu, Y. Yang, Addition of Sodium Additives for Improved Performance of Water-Gas Shift Reaction over Ni-Based Catalysts, *ACS Omega*. 6 (2021) 2346–2353. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05677>.
- [12] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Mechanistic Study of the Selective Methanation of CO over Ru/TiO₂ Catalyst: Identification of Active Surface Species and Reaction Pathways, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 1220–1230. <https://doi.org/10.1021/jp106538z>.
- [13] Z. Liu, Y. Lu, M.P. Confer, H. Cui, J. Li, Y. Li, Y. Wang, S.C. Street, E.K. Wujcik, R. Wang, Thermally Stable RuO_x-CeO₂ Nanofiber Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation, *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 8403–8413. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c01815>.
- [14] C. Elmasides, D.I. Kondarides, W. Grünert, X.E. Verykios, XPS and FTIR Study of Ru/Al₂O₃ and Ru/TiO₂ Catalysts: Reduction Characteristics and Interaction with a Methane–Oxygen Mixture, *J. Phys. Chem. B*. 103 (1999) 5227–5239. <https://doi.org/10.1021/jp9842291>.
- [15] C. Elmasides, D.I. Kondarides, S.G. Neophytides, X.E. Verykios, The oxidation state of Ru catalysts under conditions of partial oxidation of methane studied by XPS and FTIR spectroscopy, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 D (2000) 3083–3088. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(00\)80495-4](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(00)80495-4).
- [16] C. Elmasides, D. Kondarides, S. Neophytides, X. Verykios, Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Ru/TiO₂ Catalysts: Effects of Modification of the Support on Oxidation State and Catalytic Performance, *J. Catal.* 198 (2001) 195–207. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3120>.
- [17] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Mechanistic aspects of the selective methanation of CO over Ru/TiO₂ catalyst, *Catal. Today*. 181 (2012) 138–147.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.05.030>.

- [18] P. Panagiotopoulou, Hydrogenation of CO₂ over supported noble metal catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 542 (2017) 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.05.026>.
- [19] A. Petala, P. Panagiotopoulou, Methanation of CO₂ over alkali-promoted Ru/TiO₂ catalysts: I. Effect of alkali additives on catalytic activity and selectivity, *Appl. Catal. B Environ.* 224 (2018) 919–927. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.048>.
- [20] P. Panagiotopoulou, Methanation of CO₂ over alkali-promoted Ru/TiO₂ catalysts: II. Effect of alkali additives on the reaction pathway, *Appl. Catal. B Environ.* 236 (2018) 162–170. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.028>.
- [21] C. Huang, Alkali promotion of nickel catalysts for carbon monoxide methanation, *J. Catal.* 51 (1978) 1–8. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90232-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(78)90232-4).
- [22] W.D. Mross, Alkali Doping in Heterogeneous Catalysis, *Catal. Rev.* 25 (1983) 591–637. <https://doi.org/10.1080/01614948308078057>.
- [23] F. Frusteri, F. Arena, G. Calogero, T. Torre, A. Parmaliana, Potassium-enhanced stability of Ni/MgO catalysts in the dry- reforming of methane, 2 (2001).
- [24] F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, L. Spadaro, O. Di Blasi, G. Bonura, S. Cavallaro, Steam reforming of bio-ethanol on alkali-doped Ni/MgO catalysts: Hydrogen production for MC fuel cell, *Appl. Catal. A Gen.* 270 (2004) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.03.052>.
- [25] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, Effects of alkali promotion of TiO₂ on the chemisorptive properties and water–gas shift activity of supported noble metal catalysts, *J. Catal.* 267 (2009) 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.07.014>.
- [26] A.R. Aghamiri, S.M. Alavi, A. Bazyari, A. Azizzadeh Fard, Effects of simultaneous calcination and reduction on performance of promoted Ni/SiO₂ catalyst in steam reforming of propane, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 9307–9315. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.128>.
- [27] M.M. Motiee, G. Mazloom, S.M. Alavi, Steam reforming of propane over Ni-K/CeO₂-Al₂O₃ catalyst in fluidized- and fixed-bed reactors under low steam to propane ratio, *Iran. J. Catal.* 10 (2020) 283–294. http://ijc.iaush.ac.ir/article_677181.html.
- [28] C.G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda, D. Tsiplakides, Electrochemical activation of catalysis: promotion, electrochemical promotion, and metal-support interactions, Kluwer Academic Publishers, New York, 2001. <https://doi.org/10.1007/b115566>.
- [29] J.Y. Do, B.S. Kwak, N.K. Park, T.J. Lee, S.T. Lee, S.W. Jo, M.S. Cha, M.K. Jeon, M. Kang, Effect of acidity on the performance of a Ni-based catalyst for hydrogen production through propane steam reforming: K-AlSi_xO_y support with different Si/Al ratios, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 22687–22697. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.161>.
- [30] R.A. Hadden, J.C. Howe, K.C. Waugh, Hydrocarbon steam reforming catalysts - alkali induced resistance to carbon formation, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 68 (1991) 177–184. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)62631-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)62631-2).
- [31] D. Li, N. Ichikuni, S. Shimazu, T. Uematsu, Catalytic properties of sprayed Ru/Al₂O₃ and promoter effects of alkali metals in CO₂ hydrogenation, *Appl. Catal. A Gen.* 172 (1998) 351–358. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00139-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00139-2).
- [32] W. Ahmad, A. Al-Matar, R. Shawabkeh, A. Rana, An experimental and thermodynamic study for conversion of CO₂ to CO and methane over Cu-K/Al₂O₃, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 2725–2735. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.019>.

- [33] A.I. Tsitsias, N.D. Charisiou, I. V. Yentekakis, M.A. Goula, Capture and Methanation of CO₂, *Catalysts*. 10 (2020) 36.
- [34] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, Effects of alkali additives on the physicochemical characteristics and chemisorptive properties of Pt/TiO₂ catalysts, *J. Catal.* 260 (2008) 141–149. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.09.014>.
- [35] L. Yu, K. Sato, T. Toriyama, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Nagaoka, Influence of the Crystal Structure of Titanium Oxide on the Catalytic Activity of Rh/TiO₂ in Steam Reforming of Propane at Low Temperature, *Chem. - A Eur. J.* 24 (2018) 8742–8746. <https://doi.org/10.1002/chem.201800936>.
- [36] Y. Lin, Y. Zhu, X. Pan, X. Bao, Modulating the methanation activity of Ni by the crystal phase of TiO₂, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 2813–2818. <https://doi.org/10.1039/c7cy00124j>.
- [37] M.R. Prairie, A. Renken, J.G. Highfield, K. Ravindranathan Thampi, M. Grätzel, A fourier transform infrared spectroscopic study of CO₂ methanation on supported ruthenium, *J. Catal.* 129 (1991) 130–144. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90017-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90017-X).
- [38] A. Kim, D.P. Debecker, F. Devred, V. Dubois, C. Sanchez, C. Sasse, CO₂ methanation on Ru/TiO₂ catalysts: On the effect of mixing anatase and rutile TiO₂ supports, *Appl. Catal. B Environ.* 220 (2018) 615–625. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.058>.
- [39] D. Messou, V. Bernardin, F. Meunier, M.B. Ordoño, A. Urakawa, B.F. Machado, V. Collière, R. Philippe, P. Serp, C. Le Berre, Origin of the synergistic effect between TiO₂ crystalline phases in the Ni/TiO₂-catalyzed CO₂ methanation reaction, *J. Catal.* 398 (2021) 14–28. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.04.004>.
- [40] S. Cimino, R. Russo, L. Lisi, Insights into the cyclic CO₂ capture and catalytic methanation over highly performing Li-Ru/Al₂O₃ dual function materials, *Chem. Eng. J.* 428 (2022) 131275. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131275>.
- [41] P. Panagiotopoulou, A. Christodoulakis, D.I. Kondarides, S. Boghosian, Particle size effects on the reducibility of titanium dioxide and its relation to the water-gas shift activity of Pt/TiO₂ catalysts, *J. Catal.* 240 (2006) 114–125. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.03.012>.
- [42] S. Eckle, Y. Denkwitz, R.J. Behm, Activity, selectivity, and adsorbed reaction intermediates/reaction side products in the selective methanation of CO in reformat gases on supported Ru catalysts, *J. Catal.* 269 (2010) 255–268. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.10.025>.
- [43] A.A. Efremov, A.A. Davydov, Infrared spectra of π -complexes of propylene and ethylene on TiO₂, *React. Kinet. Catal. Lett.* 15 (1980) 327–331. <https://doi.org/10.1007/BF02098710>.
- [44] S. Natesakhawat, O. Oktar, U.S. Ozkan, Effect of lanthanide promotion on catalytic performance of sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in steam reforming of propane, *J. Mol. Catal. A Chem.* 241 (2005) 133–146. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.07.017>.
- [45] Z. Malaibari, E. Croiset, A. Amin, W. Epling, Effect of interactions between Ni and Mo on catalytic properties of a bimetallic Ni-Mo/Al₂O₃ propane reforming catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 490 (2015) 80–92. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.002>.
- [46] J. Zheng, C. Wang, W. Chu, Y. Zhou, K. Köhler, CO₂ Methanation over Supported Ru/Al₂O₃ Catalysts: Mechanistic Studies by In situ Infrared Spectroscopy, *ChemistrySelect*. 1 (2016) 3197–3203. <https://doi.org/10.1002/slct.201600651>.
- [47] L. Chen, Y. Li, X. Zhang, Q. Zhang, T. Wang, L. Ma, Mechanistic insights into the effects of support on the reaction pathway for aqueous-phase hydrogenation of carboxylic acid over

- the supported Ru catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 478 (2014) 117–128. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.03.038>.
- [48] H. Luo, X.D. Wu, D. Weng, S. Liu, R. Ran, A novel insight into enhanced propane combustion performance on PtUSY catalyst, *Rare Met.* 36 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1007/s12598-016-0760-1>.
- [49] P. Panagiotopoulou, X.E. Verykios, Mechanistic Study of the Selective Methanation of CO over Ru/TiO₂ Catalysts: Effect of Metal Crystallite Size on the Nature of Active Surface Species and Reaction Pathways, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 5058–5068. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12091>.
- [50] P. Dongapure, S. Bagchi, S. Mayadevi, R.N. Devi, Variations in activity of Ru/TiO₂ and Ru/Al₂O₃ catalysts for CO₂ hydrogenation: An investigation by in-situ infrared spectroscopy studies, *Mol. Catal.* 482 (2020) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110700>.
- [51] G.E. Ewing, W.E. Thompson, G.C. Pimentel, Infrared Detection of the Formyl Radical HCO, *J. Chem. Phys.* 32 (1960) 927–932. <https://doi.org/10.1063/1.1730819>.
- [52] D.E. Milligan, M.E. Jacox, Infrared Spectrum and Structure of Intermediates in the Reaction of OH with CO, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 927–942. <https://doi.org/10.1063/1.1675022>.
- [53] C.J. Bennett, T. Hama, Y.S. Kim, M. Kawasaki, R.I. Kaiser, Laboratory studies on the formation of formic acid (HCOOH) in interstellar and cometary ices, *Astrophys. J.* 727 (2011) 27. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/727/1/27>.
- [54] Y.H. Yeom, H. Frei, Step-Scan FT-IR Monitoring of Transient HCO Radicals in a Room Temperature Zeolite, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 6286–6291. <https://doi.org/10.1021/jp022394h>.
- [55] J. YATES, Search for chemisorbed HCO: The interaction of formaldehyde, glyoxal, and atomic hydrogen + CO with Rh, *J. Catal.* 74 (1982) 97–109. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(82\)90013-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(82)90013-6).
- [56] A. Karelovic, P. Ruiz, Mechanistic study of low temperature CO₂ methanation over Rh/TiO₂ catalysts, *J. Catal.* 301 (2013) 141–153. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.02.009>.
- [57] Z.L. Zhang, A. Kladi, X.E. Verykios, Surface Species Formed During CO and CO₂ Hydrogenation over Rh/TiO₂ (W6+) Catalysts Investigated by FTIR and Mass-Spectroscopy, *J. Catal.* 156 (1995) 37–50. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1229>.
- [58] M. Marwood, R. Doepper, A. Renken, In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions The catalytic hydrogenation of CO₂, *Appl. Catal. A Gen.* 151 (1997) 223–246. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00267-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00267-0).
- [59] K. Wang, M. Cao, J. Lu, Y. Lu, C.H. Lau, Y. Zheng, X. Fan, Operando DRIFTS-MS investigation on plasmon-thermal coupling mechanism of CO₂ hydrogenation on Au/TiO₂: The enhanced generation of oxygen vacancies, *Appl. Catal. B Environ.* 296 (2021) 120341. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120341>.
- [60] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Mechanistic aspects of the selective methanation of CO over Ru/TiO₂ catalyst, *Catal. Today.* 181 (2012) 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.05.030>.
- [61] R.A. Dalla Betta, M. Shelef, Heterogeneous methanation: In situ infrared spectroscopic study of Ru/Al₂O₃ during the hydrogenation of CO, *J. Catal.* 48 (1977) 111–119. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(77\)90082-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(77)90082-3).
- [62] P.W. Van Grootel, E.J.M. Hensen, R.A. Van Santen, The CO formation reaction pathway in

- steam methane reforming by rhodium, *Langmuir*. 26 (2010) 16339–16348. <https://doi.org/10.1021/la101599v>.
- [63] J. Niu, Y. Wang, Y. Qi, A.H. Dam, H. Wang, Y.-A. Zhu, A. Holmen, J. Ran, D. Chen, New mechanism insights into methane steam reforming on Pt/Ni from DFT and experimental kinetic study, *Fuel*. 266 (2020) 117143. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117143>.
 - [64] J.R. Rostrup-Nielsen, Activity of nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons, *J. Catal.* 31 (1973) 173–199. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(73\)90326-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(73)90326-6).
 - [65] G. Kolb, R. Zapf, V. Hessel, H. Löwe, Propane steam reforming in micro-channels-results from catalyst screening and optimisation, *Appl. Catal. A Gen.* 277 (2004) 155–166. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.007>.
 - [66] E.C. Faria, R.C. Rabelo-Neto, R.C. Colman, R.A.R. Ferreira, C.E. Hori, F.B. Noronha, Steam Reforming of LPG over Ni/Al₂O₃ and Ni/CexZr1-xO₂/Al₂O₃ Catalysts, *Catal. Letters*. 146 (2016) 2229–2241. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1833-3>.
 - [67] L.G. Moura, R.P. Borges, F.B. Noronha, C.E. Hori, Steam reforming of liquefied petroleum gas using catalysts supported on ceria-silica, *Int. J. Hydrogen Energy*. 46 (2021) 1801–1814. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.021>.
 - [68] N. Laosiripojana, W. Sangtongkitcharoen, S. Assabumrungrat, Catalytic steam reforming of ethane and propane over CeO₂-doped Ni/Al₂O₃ at SOFC temperature: Improvement of resistance toward carbon formation by the redox property of doping CeO₂, *Fuel*. 85 (2006) 323–332. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.06.013>.
 - [69] R.P. Borges, L.G. Moura, S. Kanitkar, J.J. Spivey, F.B. Noronha, C.E. Hori, Hydrogen production by steam reforming of propane using supported nickel over ceria-silica catalysts, *Catal. Today*. 381 (2021) 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.06.024>.
 - [70] V. Sadykov, S. Tikhov, L. Isupova, *Heterogeneous Catalytic Redox Reactions*, De Gruyter, 2019. <https://doi.org/10.1515/9783110587777>.
 - [71] A. Cao, Z. Wang, H. Li, A.O. Elnabawy, J.K. Nørskov, New insights on CO and CO₂ hydrogenation for methanol synthesis: The key role of adsorbate-adsorbate interactions on Cu and the highly active MgO-Cu interface, *J. Catal.* 400 (2021) 325–331. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.06.020>.
 - [72] P. Ren, W. Tu, C. Wang, S. Cheng, W. Liu, Z. Zhang, Y. Tian, Y.-F. Han, Mechanism and sites requirement for CO hydrogenation to CH₃OH over Cu/CeO₂ catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 305 (2022) 121016. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.121016>.
 - [73] M. Gao, J. Zhang, P. Zhu, X. Liu, Z. Zheng, Unveiling the origin of alkali metal promotion in CO₂ methanation over Ru/ZrO₂, *Appl. Catal. B Environ.* 314 (2022) 121476. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121476>.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

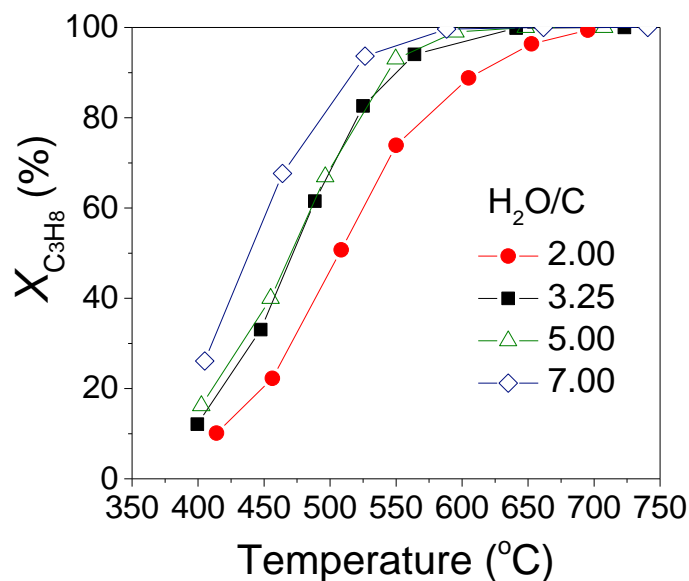
Επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στην καταλυτική συμπεριφορά και σταθερότητα του καταλύτη Rh/TiO₂ για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου και μείγματος προπανίου/βουτανίου με ατμό

8.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο διερευνάται η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων, όπως (α) η θερμοκρασία αντίδρασης (400-800 °C), (β) ο μοριακός λόγος H₂O/C (2-7) και (γ) η ταχύτητα χώρου (16800-78200 h⁻¹) στη συμπεριφορά του καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂, ο οποίος ήταν ένας από τους καταλύτες που παρουσίασαν βέλτιστη ενεργότητα. Επειδή το προπάνιο αποτελεί το βασικό συστατικό του μείγματος LPG, η παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε αρχικά για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Στη συνέχεια εξετάστηκε η προσθήκη βουτανίου στο μείγμα της αντίδρασης σε αναλογίες παρόμοιες με αυτές που συναντώνται σε πραγματικό μείγμα LPG. Επίσης πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τον έλεγχο της δυναμικής απόκρισης του καταλύτη σε απότομες αλλαγές των λειτουργικών συνθηκών.

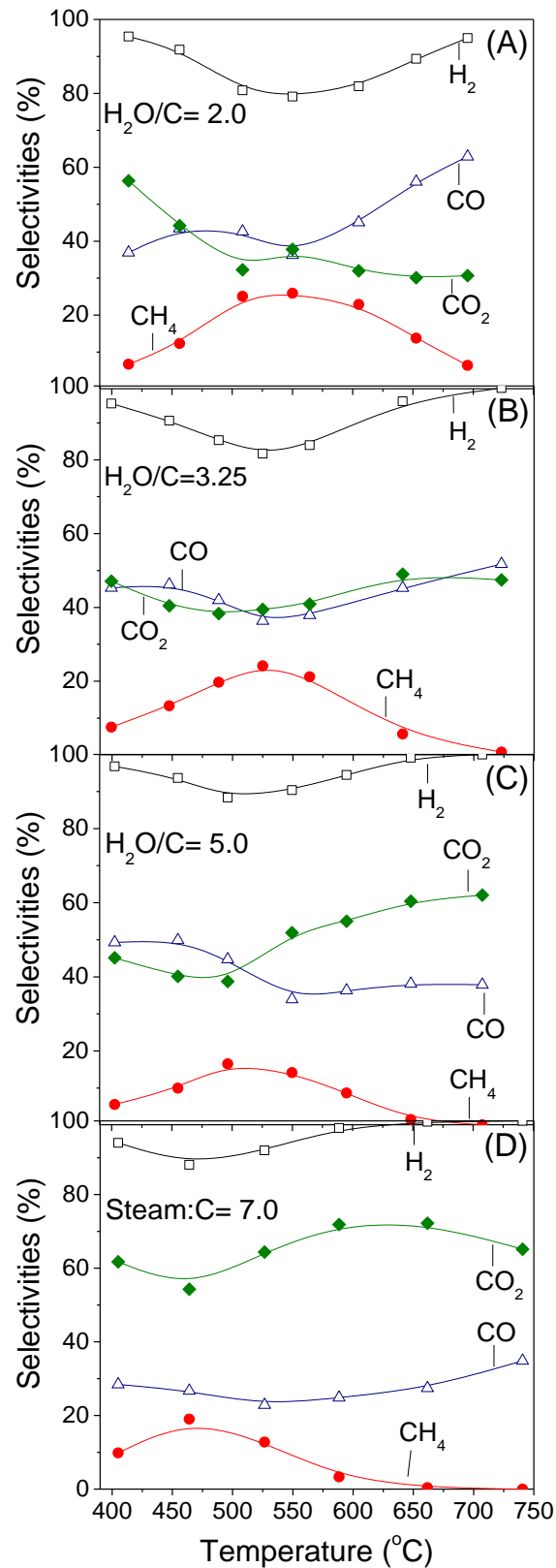
8.2 Επίδραση του λόγου H₂O/C στην καταλυτική συμπεριφορά

Η επίδραση του λόγου H₂O/C στη συμπεριφορά του καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂ για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό μελετήθηκε χρησιμοποιώντας ταχύτητα χώρου ίση με 55900 h⁻¹. Ο λόγος H₂O/C κυμαίνονταν μεταξύ 2 και 7 μεταβάλλοντας τις συγκεντρώσεις των C₃H₈ και H₂O στη τροφοδοσία στα εύρη 2.1-6.1% και 37-44 %, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 8.1, όπου παρουσιάζεται η μετατροπή του προπανίου (X_{C₃H₈}) συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης. Παρατηρείται ότι αύξηση του λόγου H₂O/C από 2 έως 7 οδηγεί σε προοδευτική μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής του προπανίου προς χαμηλότερες θερμοκρασίες (~ κατά 70 °C). Οι καμπύλες μετατροπής για λόγους H₂O/C= 3.25 και 5 είναι όμοιες, γεγονός που όπως θα συζητηθεί παρακάτω οφείλεται σε δύο αντίθετες τάσεις (π.χ. καταστολή και ενίσχυση δύο παράλληλων αντιδράσεων με αύξηση της περιεκτικότητας του νερού στη τροφοδοσία).



Σχήμα 8.1: Επίδραση του λόγου H_2O/C στη μετατροπή του C_3H_8 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη $0.5\%Rh/TiO_2$. Πειραματικές συνθήκες: $GHSV$: $55900\ h^{-1}$; μέγεθος σωματιδίων: $0.15 < d_p < 0.25\ mm$; Σύσταση τροφοδοσίας: $2.1\text{-}6.1\% C_3H_8$, $0.15\text{-}0.20\% Ar$, $37\text{-}44\% H_2O$ (σε He).

Η κατανομή των προϊόντων όπως λαμβάνεται μετά την αλληλεπίδραση του μείγματος της αντίδρασης με τον καταλύτη $0.5\%Rh/TiO_2$ επηρεάζεται σημαντικά από το μοριακό λόγο H_2O/C στην τροφοδοσία. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.2, όπου φαίνεται ότι σε όλες τις περιπτώσεις τα κύρια προϊόντα που ανιχνεύονται είναι H_2 , CH_4 , CO και CO_2 . Στην περίπτωση $H_2O/C = 2$ (Σχ. 8.2A) η εκλεκτικότητα ως προς H_2 (S_{H_2}) μειώνεται από 96 σε 79% με αύξηση της θερμοκρασίας από 415 σε 550 °C, και εν συνεχεία αυξάνεται ξανά σε 95% με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 700 °C. Η μείωση της S_{H_2} κάτω από τους 550 °C συνοδεύεται από μείωση της εκλεκτικότητας ως προς CO_2 (S_{CO_2}) από 57 σε 35% και ακολουθείται από παραγωγή CH_4 , φανερώνοντας ότι λαμβάνει χώρα η αντίδραση μεθανοποίησης του CO_2 μεταξύ 415 και 550 °C. Η υδρογόνωση του CO πιθανόν να συμβάλλει στη παραγωγή CH_4 όπως φαίνεται από την μικρή μείωση της εκλεκτικότητας ως προς CO (S_{CO}) στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες η S_{CO_2} αυξάνεται ελαφρώς φτάνοντας σε 30% στους 700 °C. Ας σημειωθεί ότι η εκλεκτικότητα ως προς CO_2 στους 415 °C είναι μεγαλύτερη (57%) από αυτήν ως προς CO (36%) πιθανόν λόγω της μετατροπής του παραγόμενου CO σε CO_2 μέσω της αντίδρασης WGS. Ωστόσο, η S_{CO} μειώνεται προοδευτικά από 35 σε 63% με αύξηση της θερμοκρασίας από 550 σε 700 °C, υποδεικνύοντας ότι η αντίδραση WGS αντιστρέφεται πάνω από τους 550 °C σε συμφωνία με τη θερμοδυναμική της αντίδρασης [1]. Η εκλεκτικότητα ως προς μεθάνιο είναι γενικά χαμηλότερη από την εκλεκτικότητα ως προς CO ή CO_2 σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε, περνώντας από τη μέγιστη τιμή του 26% στους 550 °C. Η μείωση της S_{CH_4} σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε συνδυασμό με την αντίστοιχη αύξηση των S_{CO} και S_{H_2} οφείλεται στην αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό, η οποία ευνοείται θερμοδυναμικά σε υψηλές θερμοκρασίες.

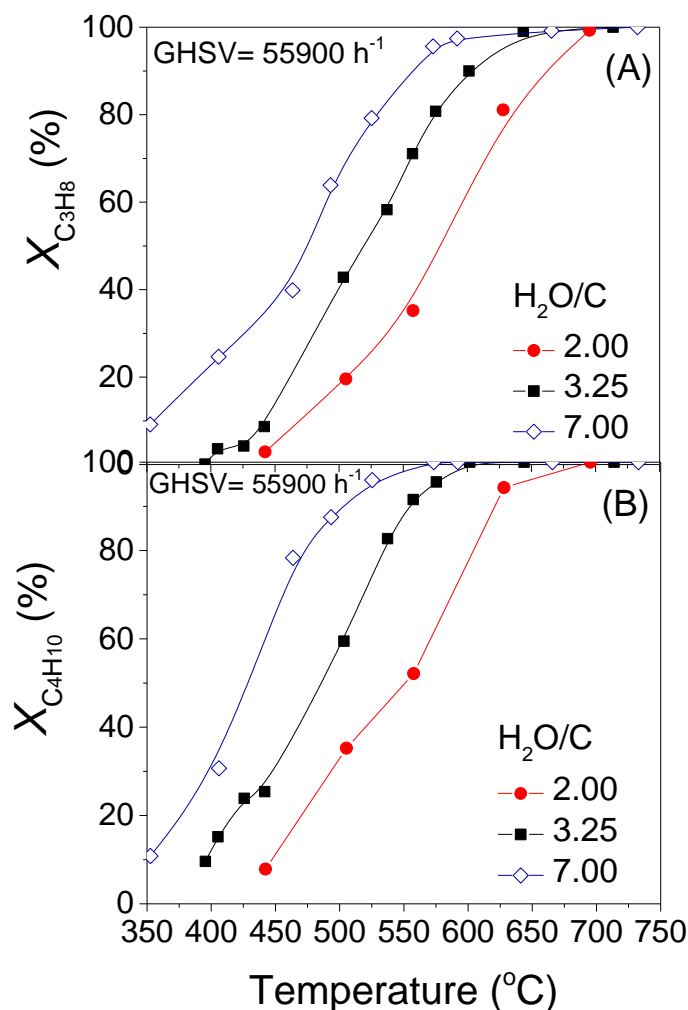


Σχήμα 8.2: Επίδραση του λόγου H_2O/C στις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂. Πειραματικές συνθήκες: Όμοιες με αυτές του Σχήματος 8.2.

Η αύξηση του λόγου H_2O/C στην τροφοδοσία οδηγεί στις ακόλουθες διαφορές στην κατανομή των προϊόντων: (α) Η εκλεκτικότητα ως προς υδρογόνο σε δεδομένη θερμοκρασία αυξάνεται με αύξηση της περιεκτικότητας του ατμού, ενώ η μείωση της σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι μικρότερη καθώς αυξάνεται ο λόγος H_2O/C , γεγονός που συνοδεύεται από μικρότερες εκλεκτικότητες μεθανίου. Αυτό φανερώνει ότι οι αντιδράσεις μεθανοποίησης των CO/CO_2 καταστέλλονται με αύξηση της περιεκτικότητας του H_2O στο μείγμα της αντίδρασης; (β) Η S_{CO} μειώνεται προοδευτικά ακολουθούμενη από αύξηση της S_{CO_2} γεγονός που είναι πιο προφανές σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε ενίσχυση των αντιδράσεων WGS και αναμόρφωσης των CH_4 και C_3H_8 με ατμό, οι οποίες είναι γνωστό ότι ευνοούνται θερμοδυναμικά σε αντιδρώντα μείγματα πλούσια σε H_2O [1–3]. Όσον αφορά στις όμοιες καμπύλες μετατροπής που ελήφθησαν για λόγους H_2O/C ίσους με 3.25 και 5.0, σύγκριση των Σχημάτων 8.2B και C δείχνει ότι η καταστολή των αντιδράσεων μεθανοποίησης των CO/CO_2 αντισταθμίζεται από την ενίσχυση της αντίστροφης αντίδρασης WGS (RWGS) που λαμβάνει χώρα με αύξηση του λόγου H_2O/C από 3.25 σε 5.0, οδηγώντας σε παρόμοιες μετατροπές προπανίου σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε.

Η επίδραση του λόγου H_2O/C στην ενεργότητα του καταλύτη Rh/TiO_2 μελετήθηκε επίσης παρουσία βουτανίου στην τροφοδοσία χρησιμοποιώντας λόγο προπανίου: βουτανίου ίσο με 95:5. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.3 όπου οι μετατροπές του προπανίου (Σχ. 8.3A) και του βουτανίου (Σχ. 8.3B) έχουν σχεδιαστεί συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης. Όπως φαίνεται, τόσο η μετατροπή του C_3H_8 όσο και του C_4H_{10} μετατοπίζονται προοδευτικά προς χαμηλότερες θερμοκρασίες, κατά ~ 110 και 130 °C, αντίστοιχα, με αύξηση του λόγου H_2O/C από 2 σε 7.

Συγκρίνοντας τα Σχήματα 8.1 και 8.3 παρατηρείται ότι η βελτίωση της καταλυτικής ενεργότητας με αύξηση της περιεκτικότητας του ατμού είναι μεγαλύτερη παρουσία βουτανίου. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι η μετατροπή του προπανίου σε δεδομένη θερμοκρασία είναι σημαντικά χαμηλότερη όταν η τροφοδοσία περιέχει βουτάνιο, υποδεικνύοντας ότι η προσθήκη του παρεμποδίζει την αναμόρφωση του προπανίου. Αυτό πιθανό να οφείλεται σε ανταγωνιστική ρόφηση των αντιδρώντων στα ίδια καταλυτικά ενεργά κέντρα σε συμφωνία με τους Al-Zuhair et al. [4], οι οποίοι δημοσίευσαν ότι το βουτάνιο ανταγωνίζεται το προπάνιο όταν συνυπάρχουν στο μείγμα της αντίδρασης, μπλοκάροντας συγκεκριμένα ενεργά κέντρα.

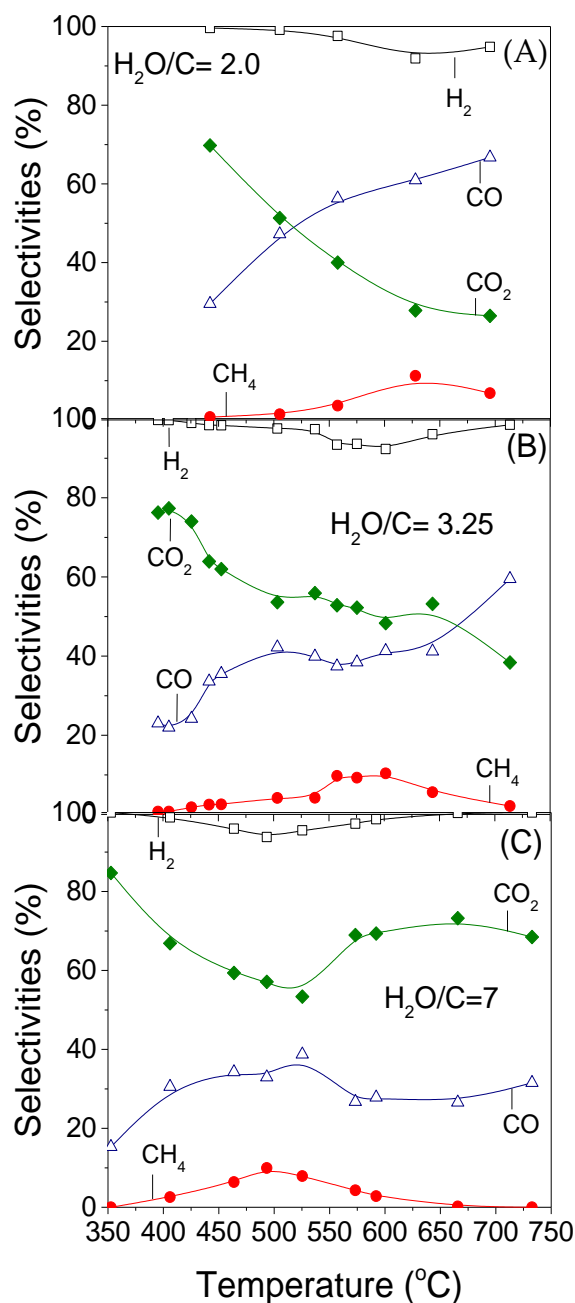


Σχήμα 8.3: Επίδραση του λόγου H_2O/C στη μετατροπή (A) του C_3H_8 και (B) του C_4H_{10} συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη $0.5\%Rh/TiO_2$. Πειραματικές συνθήκες: $GHSV$: $55900\ h^{-1}$; μέγεθος σωματιδίων: $0.15 < d_p < 0.25\ mm$; Σύσταση τροφοδοσίας: 2.0 - 5.7% C_3H_8 , 0.1 - 0.3% C_4H_{10} , 0.15 - 0.20% Ar , 36.8 - 44.1% H_2O (σε He).

Τα αποτελέσματα από την κατανομή των προϊόντων με τη θερμοκρασία παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.4, στο οποίο φαίνεται ότι τα προϊόντα που ανιχνεύτηκαν και οι τάσεις που παρατηρήθηκαν αυξάνοντας την περιεκτικότητα του ατμού είναι όμοια με αυτά που συζητήθηκαν παραπάνω απουσία βουτανίου. Συγκρίνοντας τα Σχήματα 8.2 και 8.4 παρατηρούνται οι εξής διαφορές: (α) Η S_{CO_2} σε θερμοκρασίες μικρότερες από $550\ ^{\circ}C$ είναι γενικά υψηλότερη παρουσία βουτανίου, ενώ το αντίθετο παρατηρείται για την S_{CO} , φανερώνοντας ότι η αντίδραση WGS ευνοείται χρησιμοποιώντας μείγμα C_3H_8/C_4H_{10} στην τροφοδοσία. Η ενίσχυση της παραγωγής CO_2 μπορεί επίσης να οφείλεται στην ταυτόχρονη διεξαγωγή της αντίδρασης αναμόρφωσης του βουτανίου με ατμό (Εξ. 8.1) με τη αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό (Εξ. 8.2), οι οποίες ευνοούνται λόγω της περίσσειας ατμού στην τροφοδοσία.



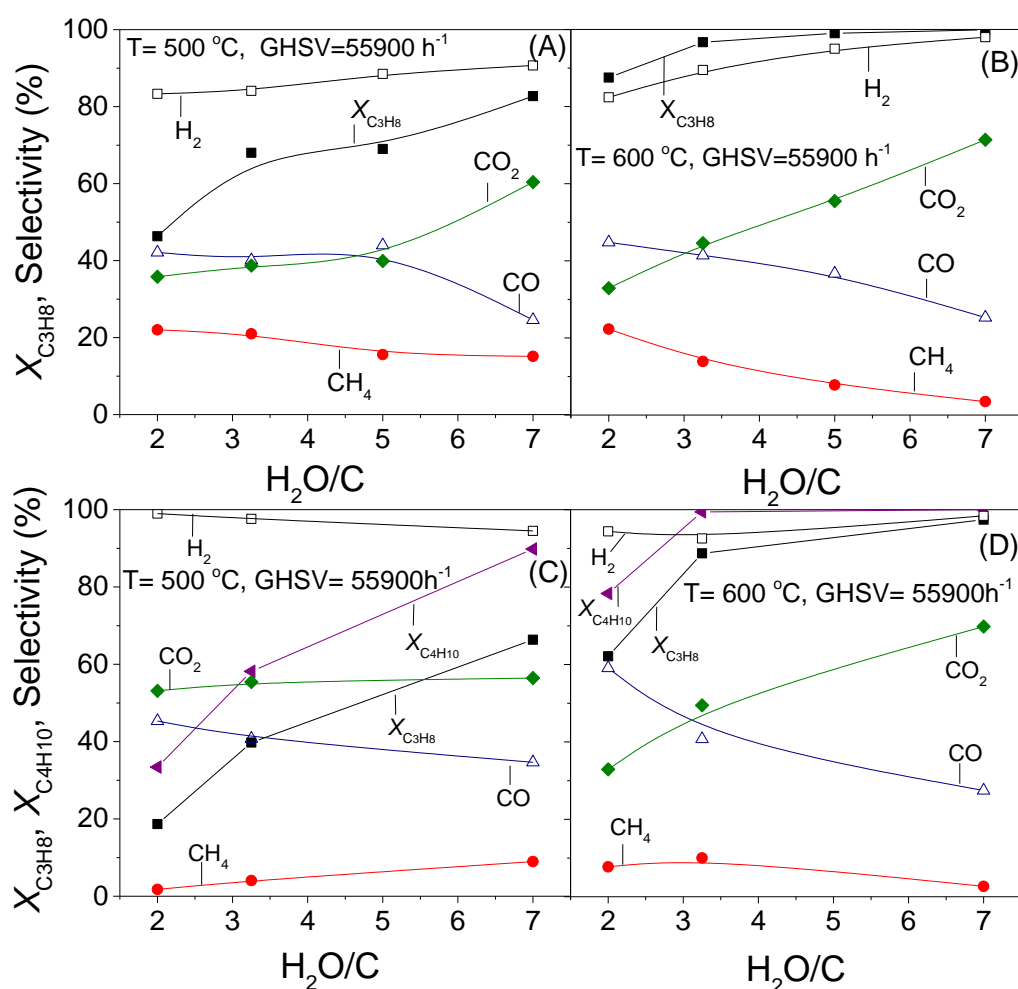
(β) Η παραγωγή CH_4 είναι σημαντικά χαμηλότερη παρουσία βουτανίου φανερώνοντας ότι είτε οι αντιδράσεις μεθανοποίησης των CO/CO_2 καταστέλλονται ή λαμβάνει χώρα μία παράλληλη αντίδραση η οποία οδηγεί στην κατανάλωση μεθανίου.



Σχήμα 8.4: Επίδραση του λόγου $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ στις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂. Πειραματικές συνθήκες: Όμοιες με αυτές του Σχήματος 8.3.

Αυτό ενισχύεται και από την υψηλότερη S_{H_2} υπό συνθήκες όπου ευνοούνται οι αντιδράσεις μεθανοποίησης ($T < 500$ °C) παρέχοντας ενδείξεις ότι η κατανάλωση υδρογόνου είναι μικρότερη. (γ) Η επίτευξη της μέγιστης τιμής της S_{CH_4} μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες χρησιμοποιώντας μείγμα προπανίου/βουτανίου, φανερώνοντας ότι η έναρξη της αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό καθυστερεί.

Οι διαφορές που συζητήθηκαν παραπάνω φαίνονται στο συγκεντρωτικό Σχήμα 8.5, στο οποίο οι μετατροπές των αντιδρώντων και οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης στους 500 και 600 °C έχουν σχεδιαστεί συναρτήσει του λόγου H_2O/C υπό συνθήκες αναμόρφωσης με ατμό του C_3H_8 (Σχ. 8.5A και B) και μείγματος C_3H_8/C_4H_{10} (Σχ. 8.5C και D).



Σχήμα 8.5: Επίδραση του λόγου H_2O/C (A, B) στην μετατροπή του C_3H_8 και τις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης υπό συνθήκες αναμόρφωσης του C_3H_8 με ατμό και (C, D) στη μετατροπή του προπανίου, στη μετατροπή του βουτανίου και τις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης υπό συνθήκες αναμόρφωσης μείγματος C_3H_8/C_4H_{10} με ατμό για τον καταλύτη $0.5\%Rh/TiO_2$ στους 500 και 600 °C.

Απουσία βουτανίου στη τροφοδοσία, η μετατροπή του προπανίου και οι εκλεκτικότητες ως προς H_2 και CO_2 αυξάνονται με αύξηση του λόγου H_2O/C από 2.0 σε 7.0 γεγονός που

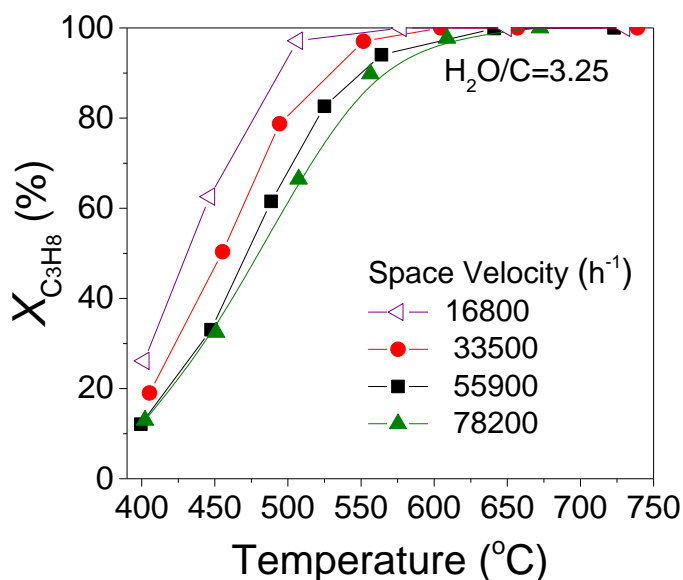
ακολουθείται από παράλληλη μείωση των εκλεκτικότητων ως προς CO και CH₄. Η έκταση των μεταβολών τόσο της μετατροπής όσο και των εκλεκτικότητων εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Για παράδειγμα, η αύξηση της $X_{C_3H_8}$ βρέθηκε ότι είναι μεγαλύτερη (από 47 σε 83%) στους 500 °C (Σχ. 8.5A), ενώ η αύξηση τόσο της S_{H_2} (από 83 σε 98%) όσο και της S_{CO_2} (από 34 σε 72%) καθώς και η μείωση της S_{CH_4} (από 22 to 4%) εμφανίζονται υψηλότερες στους 600 °C (Σχ. 8.5B). Η έκταση της μείωσης της S_{CO} ήταν παρόμοια (από ~ 46 σε 25%) και στις δύο θερμοκρασίες που εξετάστηκαν. Οι ίδιες τάσεις παρατηρήθηκαν όσον αφορά στις μεταβολές των $X_{C_3H_8}$, $X_{C_4H_{10}}$, S_{CO_2} και S_{CO} με αύξηση του λόγου H₂O/C στο εύρος 2-7 παρουσία βουτανίου στη τροφοδοσία (Σχ. 8.5C και D). Το ίδιο ισχύει για τις μεταβολές των S_{CH_4} και S_{H_2} στους 600 °C. Ωστόσο, διαφορετική τάση παρατηρήθηκε στους 500 °C για τις S_{CH_4} και S_{H_2} , για τις οποίες βρέθηκε μία ελαφρά αύξηση και μείωση, αντίστοιχα, αυξάνοντας τη συγκέντρωση του ατμού.

Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν δημοσιευτεί και από άλλες ερευνητικές ομάδες οι οποίες μελέτησαν την επίδραση του λόγου H₂O/C στην καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου ή μείγματος προπανίου/βουτανίου με ατμό [4–12]. Πιο συγκεκριμένα οι Azizzadeh Fard et al. [9] μελέτησαν την επίδραση της αύξησης του λόγου H₂O/C από 1 σε 3 στην συμπεριφορά του καταλύτη Ni–Ce/MgAl₂O₄ για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό στους 600 °C και βρήκαν ότι τόσο η $X_{C_3H_8}$ όσο και η απόδοση ως προς H₂ βελτιώνονται. Ομοίως, οι Barzegari et al. [10] ανέφεραν ότι η αύξηση του λόγου H₂O/C από 1 σε 4 είχε θετική επίδραση στη $X_{C_3H_8}$ με χρήση καταλύτη 15wt%NiO–MgO–SiO₂. Οι ίδιοι συγγραφείς, επίσης, ανέφεραν ότι οι εκλεκτικότητες των CO και CH₄ στους 650 °C μειώθηκαν με αύξηση του ατμού στην τροφοδοσία, ενώ η εκλεκτικότητα ως προς CO₂ αυξήθηκε. Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε στη μετατόπιση της ισορροπίας της αντίδρασης WGS προς τα δεξιά, οδηγώντας σε μεγαλύτερη παραγωγή CO₂ και H₂, και στη μετατόπιση των αντιδράσεων μεθανοποίησης προς τα αριστερά (ενισχύοντας δηλαδή την αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό). Αντίστοιχα αποτελέσματα αναφέρθηκαν και από τους Laosirirojana et al. [11], οι οποίοι διερεύνησαν την επίδραση της συγκέντρωσης του ατμού για την αντίδραση αναμόρφωσης του LPG με ατμό σε καταλύτη Ni/Gd–CeO₂. Οι ερευνητές βρήκαν ότι αυξάνοντας τον μοριακό λόγο H₂O/LPG από 1.0 σε 10.0 ευνοείται η αντίδραση WGS και κατά συνέπεια, η παραγωγή H₂ και CO₂. Ωστόσο, η παραγωγή CO, CH₄, C₂H₄ και C₂H₆ βρέθηκε ότι περιορίζεται λόγω αναμόρφωσης των ενώσεων αυτών υπό συνθήκες περίσσειας υδρατμού. Επιπλέον, οι Al-Zuhair et al. [4] δημοσίευσαν ότι η απόδοση σε H₂ και ο λόγος των εκλεκτικότητων H₂:CH₄ αυξάνονται με αύξηση του λόγου H₂O/C από 4.5 σε 6.5 για καταλύτη Ru/Al₂O₃. Αύξηση της παραγωγής H₂ με αύξηση της περιεκτικότητας του ατμού αναφέρθηκε επίσης υπό συνθήκες ενισχυμένης ρόφησης/αναμόρφωσης προπανίου με ατμό σε καταλύτη Ni χρησιμοποιώντας *in-situ* ενανθράκωση CaO [13]. Ωστόσο, στην μελέτη αυτή η παραγωγή CH₄ βρέθηκε μεγαλύτερη μειώνοντας την περιεκτικότητα του προπανίου λόγω ενίσχυσης των ροφημένων ειδών οξυγόνου τα οποία είναι ικανά να αναμορφώσουν τα διασπαστικά ροφημένα μόρια προπανίου. Επίσης, οι Kolb et al. [5] έδειξαν ότι, στην περίπτωση καταλυτών Rh/Pt/CeO₂, η $X_{C_3H_8}$ αυξάνεται σημαντικά με αύξηση του λόγου H₂O/C από

0.5 σε 1.6. Ωστόσο, υψηλότερες τιμές του λόγου H_2O/C έχουν μικρή επίδραση στην μετατροπή που επιτυγχάνεται. Οι ίδιοι ερευνητές ανέφεραν ότι το μονοξείδιο και το διοξείδιο του άνθρακα παρουσιάζουν μία μέγιστη και μία ελάχιστη εκλεκτικότητα, αντίστοιχα, για λόγο H_2O/C ίσο με 0.8, ενώ η εκλεκτικότητα μεθανίου μειώνεται προοδευτικά αυξάνοντας την περιεκτικότητα του H_2O σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των Σχημάτων 8.5Α, Β και Δ. Διαφορετικά αποτελέσματα δημοσιεύτηκαν για καταλύτη $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.85}Ru_{0.15}O_3$ για τον οποίο βρέθηκε ότι αύξηση του λόγου H_2O/C στο εύρος 1-3 δεν επηρεάζει πρακτικά τη μετατροπή του προπανίου και την κατανομή των προϊόντων [7]. Οποιαδήποτε διαφορά παρατηρείται μεταξύ των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης και εκείνων που δημοσιεύτηκαν στη βιβλιογραφία μπορούν να αποδοθούν στους διαφορετικούς καταλύτες και στις διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης (π.χ. θερμοκρασία, λόγο W/F κλπ.) που χρησιμοποιήθηκαν.

8.3 Επίδραση της ταχύτητας χώρου στην καταλυτική συμπεριφορά

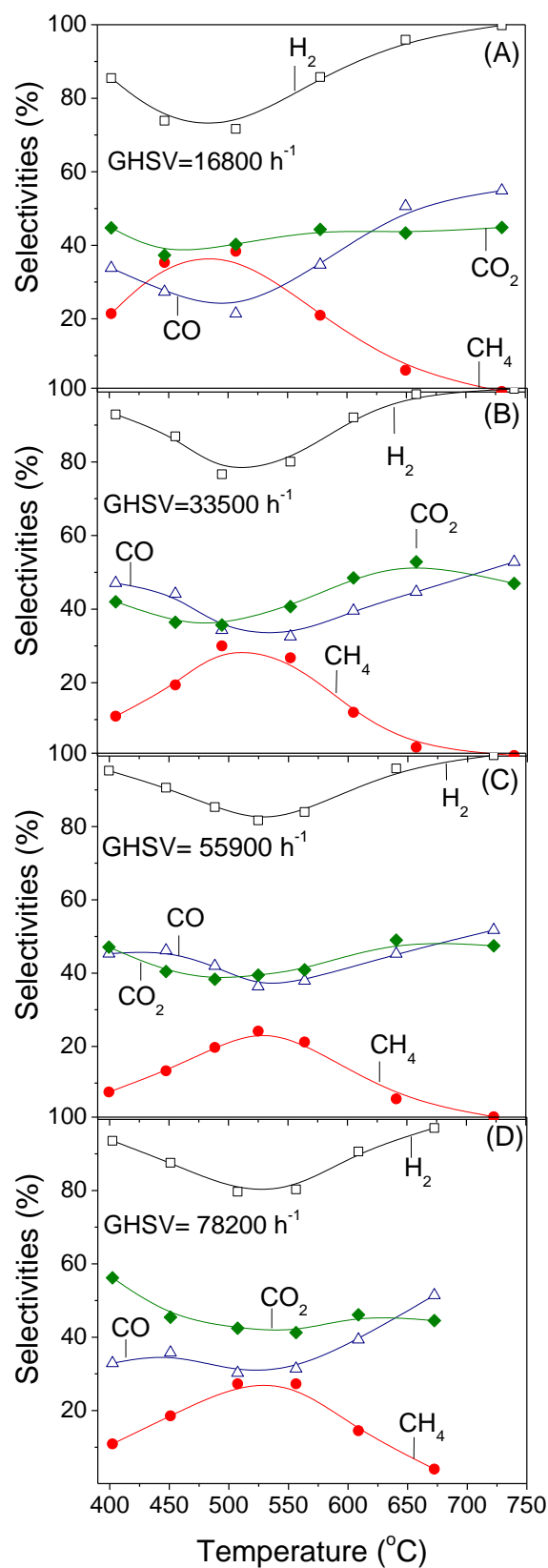
Τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στα Σχήματα 8.1-8.5 ελήφθησαν με σχετικά υψηλή ταχύτητα χώρου και ίση με $\sim 55900 \text{ h}^{-1}$. Με σκοπό να εξεταστεί η ταχύτητα χώρου (Gas Hourly Space Velocity, GHSV) στη συμπεριφορά του καταλύτη $0.5\%Rh/TiO_2$ για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό πραγματοποιήθηκαν πειράματα μεταβάλλοντας αυτή την παράμετρο στο εύρος 16800 - 78200 h^{-1} και χρησιμοποιώντας λόγο H_2O/C ίσο με 3.25. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.6, όπου παρατηρείται ότι η καμπύλη μετατροπής του C_3H_8 μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες (κατά $\sim 65^\circ\text{C}$) με μείωση της ταχύτητας χώρου.



Σχήμα 8.6: Επίδραση της ταχύτητας χώρου (GHSV) στη μετατροπή του C_3H_8 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη $0.5\%Rh/TiO_2$. Πειραματικές συνθήκες: H_2O/C :3.25; μέγεθος σωματιδίων: $0.15 < d_p < 0.25 \text{ mm}$; Σύσταση τροφοδοσίας: 4.5% C_3H_8 , 0.15% Ar, 44% H_2O (σε He).

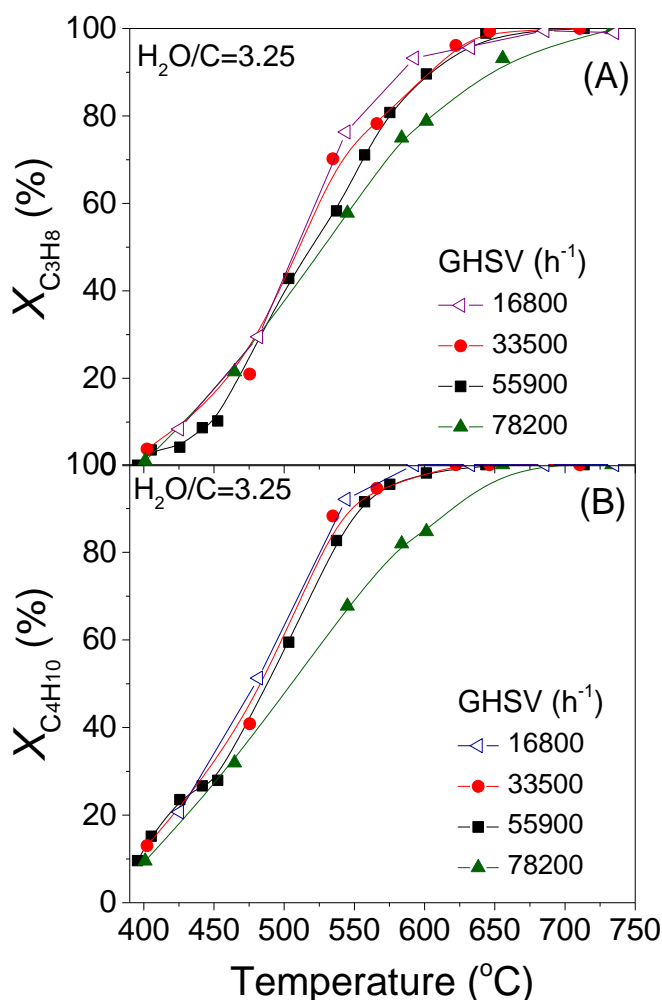
Αυτό οφείλεται στο μεγαλύτερο χρόνο παραμονής που επιτυγχάνεται με μείωση της ταχύτητας χώρου, ο οποίος οδηγεί σε υψηλότερη μετατροπή προπανίου [14,15]. Ας σημειωθεί ότι για $GHSV=16800\text{ h}^{-1}$ ο καταλύτης $0.5\%\text{Rh}/\text{TiO}_2$ επιτυγχάνει πλήρη μετατροπή του προπανίου ήδη από τους $570\text{ }^\circ\text{C}$.

Η κατανομή των προϊόντων παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.7. Παρατηρείται ότι, για $GHSV=16800\text{-}78200\text{ h}^{-1}$, οι εκλεκτικότητες ως προς CO και CO_2 δεν μεταβάλλονται σημαντικά με τη θερμοκρασία, λαμβάνοντας τιμές μεταξύ 33 και 55%, και δεν παρουσιάζουν κάποια τάση με την ταχύτητα χώρου. Αυτό πιθανό να οφείλεται στη συμμετοχή των CO και CO_2 , τόσο ως αντιδρώντα όσο και ως προϊόντα, σε διάφορες αντιδράσεις (υδρογόνωση CO/CO_2 , RWGS, αναμόρφωση C_3H_8 με ατμό, αναμόρφωση CH_4 με ατμό) που λαμβάνουν χώρα παράλληλα υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες. Η βασική διαφορά που παρατηρείται σχετίζεται με το σχηματισμό CH_4 , η μέγιστη εκλεκτικότητα του οποίου μειώνεται προοδευτικά από 36 σε 25% με αύξηση της ταχύτητας χώρου, ενώ η θερμοκρασία εμφάνισης του μετατοπίζεται από τους 485 στους 535 $^\circ\text{C}$. Αυτό φανερώνει ότι η μετατροπή των CO/CO_2 σε CH_4 σε χαμηλές θερμοκρασίες και η αναμόρφωση του CH_4 με ατμό σε υψηλές θερμοκρασίες ευνοούνται για χαμηλές ταχύτητες χώρου σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες [14,16].



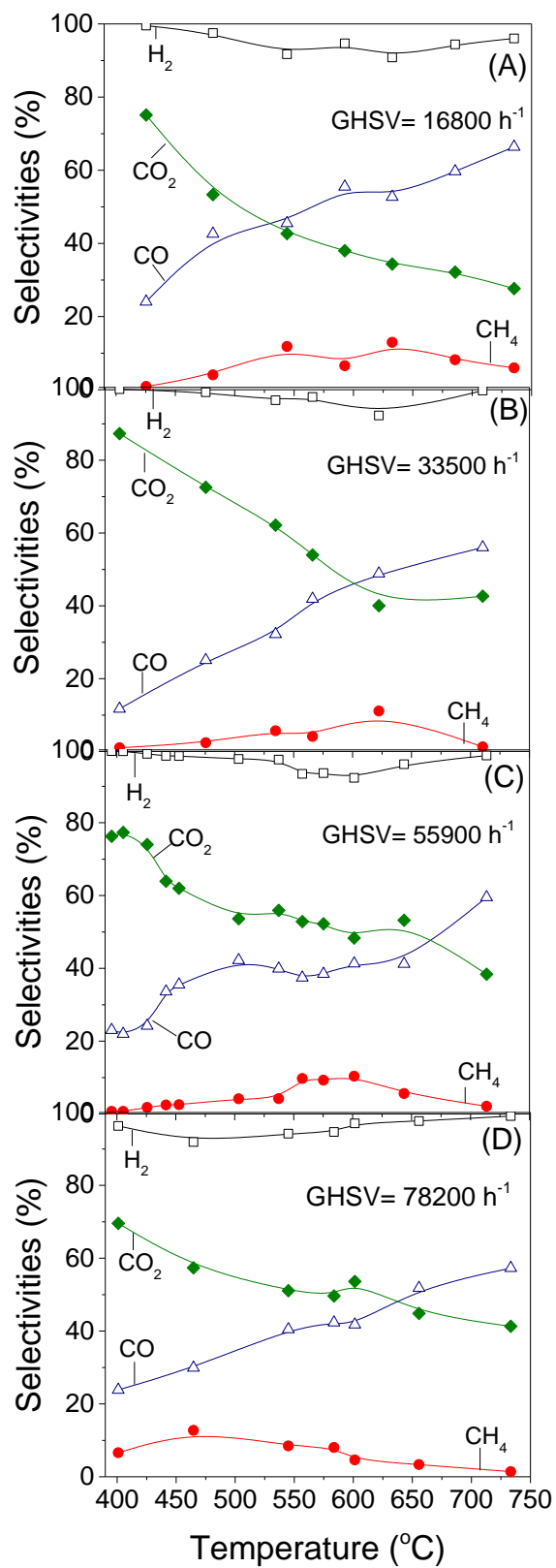
Σχήμα 8.7: Επίδραση της ταχύτητας χώρου (GHSV) στις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂. Πειραματικές συνθήκες: Όμοιες με αυτές του Σχήματος 8.6.

Η επίδραση της ταχύτητας χώρου στην καταλυτική συμπεριφορά είναι μικρότερη παρουσία μικρής συγκέντρωσης βουτανίου στην τροφοδοσία (Σχ. 8.8). Οι καμπύλες μετατροπής τόσο του προπανίου όσο και του βουτανίου μετατοπίζονται ελαφρώς προς χαμηλότερες θερμοκρασίες (κατά ~ 40 °C) με μείωση της ταχύτητας χώρου από 16800 σε 78200 h^{-1} . Η επίδραση είναι ακόμα μικρότερη κάτω από τους 480 °C, όπου οι καμπύλες μετατροπής σχεδόν ταυτίζονται.



Σχήμα 8.8: Επίδραση της ταχύτητας χώρου (GHSV) στις μετατροπές των (Α) C_3H_8 και (Β) C_4H_{10} συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂. Πειραματικές συνθήκες: $\text{H}_2\text{O}/\text{C}:3.25$; μέγεθος σωματιδίων: $0.15 < d_p < 0.25$ mm; Σύσταση τροφοδοσίας: 4.27% C_3H_8 , 0.23% C_4H_{10} , 0.15% Ar, 44% H_2O (σε He).

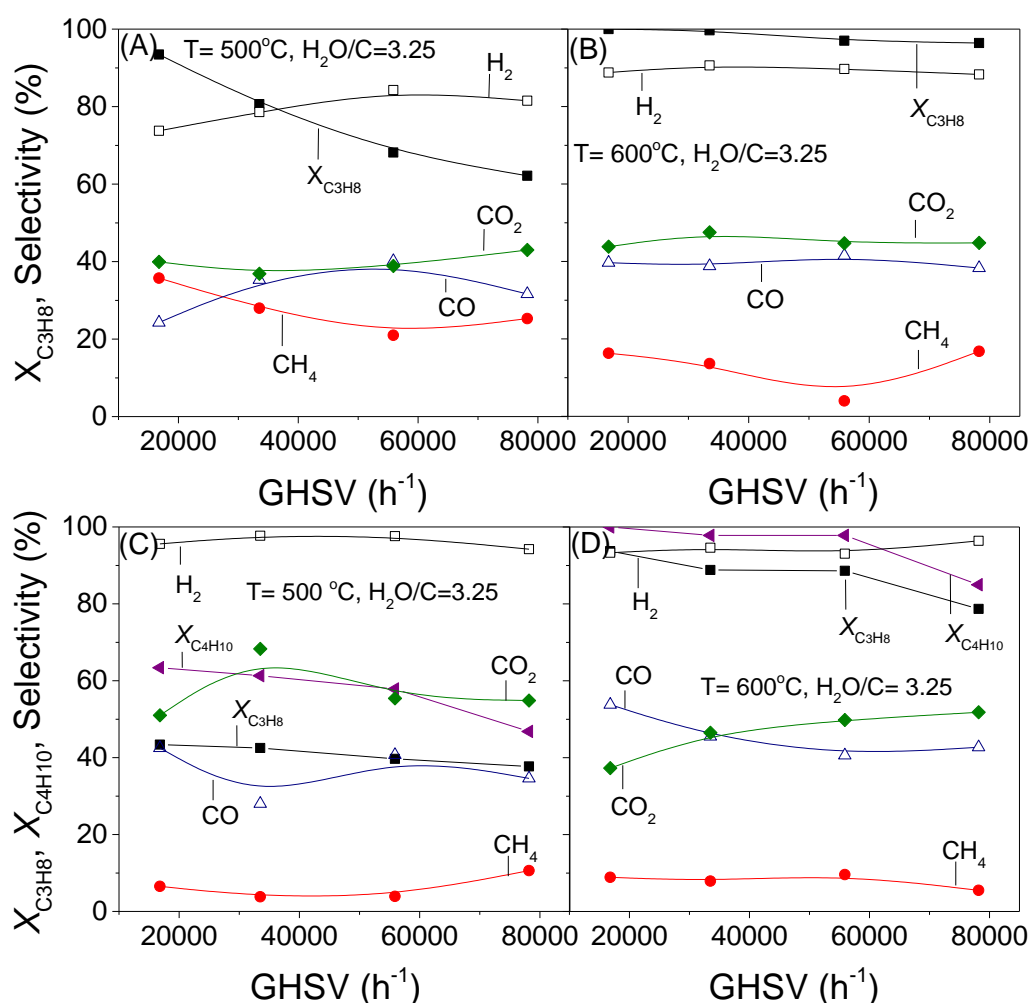
Η σύγκριση των Σχημάτων 8.6 και 8.8Α δείχνει ότι η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό καταστέλλεται σημαντικά υπό συνθήκες αναμόρφωσης των προπανίου/βουτανίου με ατμό. Συγκεκριμένα, για $\text{GHSV} = 16800$ h^{-1} , η $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$ μειώνεται από 94 σε 45% στους 500 °C και από 65 σε 18% στους 450 °C προσθέτοντας C_4H_{10} στο μείγμα της αντίδρασης. Οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.9, όπου δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές σε σχέση με το GHSV.



Σχήμα 8.9: Επίδραση της ταχύτητας χώρου (GHSV) στις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂. Πειραματικές συνθήκες: Όμοιες με αυτές του Σχήματος 8.8.

Η σύγκριση του Σχήματος 8.9 με τα αποτελέσματα που ελήφθησαν απουσία βουτανίου στο μείγμα της αντίδρασης (Σχ. 8.7) δείχνει ότι η αντίδραση RWGS υπερισχύει της υδρογόνωσης του CO_2 σε CH_4 όπως αποδεικνύεται από (α) τη σημαντική αύξηση της S_{CO} εις βάρος της S_{CO_2} , (β) τη καταστολή του σχηματισμού CH_4 και (γ) την υψηλότερη εκλεκτικότητα ως προς H_2 . Ας σημειωθεί ότι, σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν, η απόκλιση του ισοζυγίου του άνθρακα είναι μικρότερη από 5%.

Οι παραπάνω παρατηρήσεις φαίνονται καλύτερα στο Σχήμα 8.10, στο οποίο παρουσιάζονται οι $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$, $X_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$ και οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης στους 500 και 600 °C συναρτήσει του GHSV υπό συνθήκες αναμόρφωσης του C_3H_8 (Σχ. 8.10A και B) και των $\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10}$ (Σχ. 8.10C και D) με ατμό.



Σχήμα 8.10: Επίδραση της ταχύτητας χώρου (GHSV) (A, B) στην μετατροπή του C_3H_8 και τις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης υπό συνθήκες αναμόρφωσης του C_3H_8 με ατμό και (C, D) στη μετατροπή του προπανίου, στη μετατροπή του βουτανίου και τις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης υπό συνθήκες αναμόρφωσης με ατμό μείγματος $\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10}$ για τον καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂ στους 500 και 600 °C.

Οι τάσεις που συζητήθηκαν παραπάνω σε σχέση με το GHSV είναι περισσότερο προφανείς στους 500 °C, όπου οι μετατροπές του προπανίου και του βουτανίου είναι γενικά μικρότερες. Συγκεκριμένα, υπό συνθήκες αναμόρφωσης του προπανίου, η $X_{C_3H_8}$ στους 500 °C μειώνεται από 94 σε 62% με αύξηση της ταχύτητας χώρου από 16800 σε 78200 h⁻¹, ακολουθούμενη από αύξηση των S_{H_2} και S_{CO} από 73 σε 82% και από 24 σε 32%, αντίστοιχα. Η αυξημένη παραγωγή H₂ με αύξηση του GHSV συνοδεύεται από μείωση της S_{CH_4} (λόγω καταστολής των αντιδράσεων μεθανοποίησης των CO/CO₂ και ενίσχυσης της αναμόρφωσης του CH₄ με ατμό) από 36 σε 26%. Μία αντίστοιχη αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς H₂ βρέθηκε σε προηγούμενη μελέτη με αύξηση της ταχύτητας χώρου για την αναμόρφωση μείγματος υδρογονανθράκων (CH₄, C₃H₈, C₄H₁₀ και C₂H₆) σε αντιδραστήρα μεμβράνης Pd-Au [14] καθώς και υπό συνθήκες μερικής οξείδωσης του προπανίου με χρήση διμεταλλικού καταλύτη Pt-Ni/d-Al₂O₃ [17]. Από την άλλη πλευρά, υπό συνθήκες ταυτόχρονης αναμόρφωσης των προπανίου/βουτανίου με ατμό, οι μεταβολές των μετατροπών των αντιδρώντων και των εκλεκτικοτήτων των προϊόντων με αύξηση του GHSV είναι λιγότερο σημαντικές και στις δύο θερμοκρασίες που εξετάστηκαν (Σχ. 8.10C και D). Ας σημειωθεί ότι η επίδραση της ταχύτητας χώρου στην καταλυτική συμπεριφορά είναι, γενικά, μικρότερη σε σχέση με την επίδραση του λόγου H₂O/C (Σχήμα 8.5) τόσο απουσία όσο και παρουσία βουτανίου στο μείγμα τροφοδοσίας τουλάχιστον υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες.

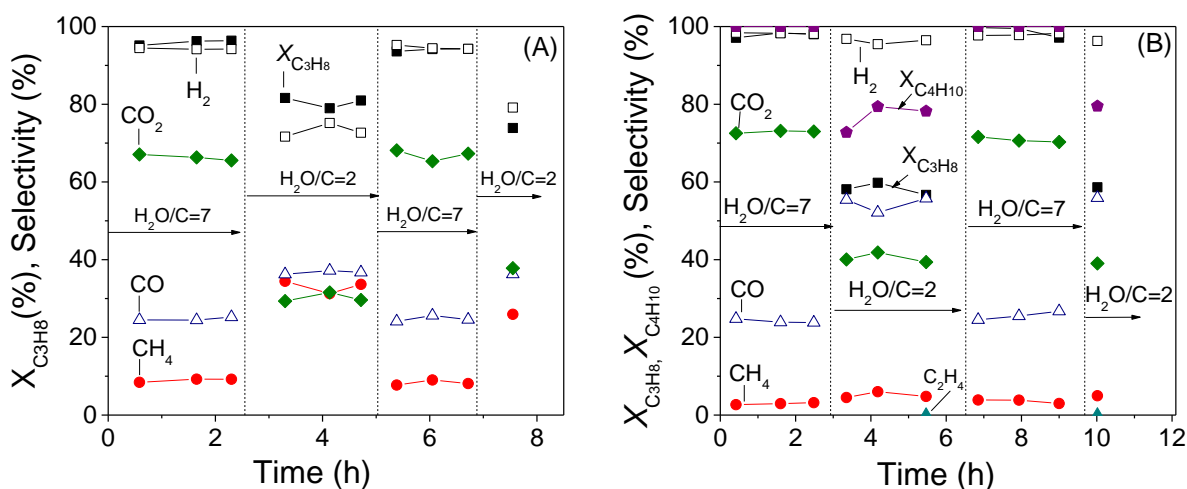
Τα αποτελέσματα της επίδρασης της ταχύτητας χώρου στη συμπεριφορά του καταλύτη Rh/TiO₂ για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό φαίνεται να συμφωνούν με προηγούμενες μελέτες οι οποίες δείχνουν ότι οι υψηλότεροι χρόνοι παραμονής που επιτυγχάνονται με τη μείωση της ταχύτητας χώρου οδηγούν σε βελτίωση τόσο της μετατροπής του προπανίου όσο και της απόδοσης ως προς υδρογόνο [10,15,18]. Για παράδειγμα οι Barzegari et al. [10], βρήκαν ότι μειώνοντας την ταχύτητα χώρου από 200000 σε 50000 ml/g_{cat}.h η μετατροπή του προπανίου για καταλύτη 15wt%NiO-MgO-SiO₂ στους 650 °C αυξήθηκε από 48.7 σε 99.8 %. Η μείωση της ταχύτητας χώρου οδηγεί σε αύξηση του χρόνου παραμονής των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα, δηλαδή παρέχεται ο επαρκής χρόνος επαφής μεταξύ των αντιδρώντων και των ενεργών θέσεων του καταλύτη γεγονός που επιταχύνει την επίτευξη της ισορροπίας και κατ' επέκταση την αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας. Αντίστοιχη τάση με τη μετατροπή του προπανίου παρουσίασε και η απόδοση ως προς υδρογόνο με μείωση της ταχύτητας χώρου. Δυστυχώς οι περισσότερες μελέτες εκτός από τη συμπεριφορά του H₂ δεν αναφέρουν την επίδραση της ταχύτητας χώρου στα υπόλοιπα προϊόντα αντίδρασης. Εξάιρεση αποτελεί η εργασία των Park et al. [15] στην οποία αναφέρεται ότι η αύξηση της ταχύτητας χώρου από 84000 σε 420000 mL_{MG}/(g_{cat} h), εκτός από τη μείωση της μετατροπής του προπανίου, οδήγησε σε παρόμοιες τιμές των εκλεκτικοτήτων των προϊόντων που ανιχνεύθηκαν υπό συνθήκες αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό χρησιμοποιώντας καταλύτη Ni υποστηριγμένο σε ενισχυμένο με κοβάλτιο MgAl₂O₄-SiC.

8.4 Δυναμική απόκριση του καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂ σε απότομες αλλαγές των λειτουργικών συνθηκών

Για τον καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂, ο οποίος ήταν ανάμεσα σε εκείνους που παρουσίασαν υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα για την αντίδραση αναμόρφωσης του LPG με ατμό, εκτός από την επίδραση των λειτουργικών συνθηκών στην καταλυτική συμπεριφορά εξετάστηκε και η δυναμική του απόκριση σε ξαφνικές αλλαγές των πειραματικών συνθηκών (θερμοκρασία, σύσταση τροφοδοσίας) αντίδρασης. Στα πειράματα αυτά ο καταλύτης εκτέθηκε σε συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης μέχρι την επίτευξη μόνιμης κατάστασης και ακολούθησε απότομη μεταβολή μιας πειραματικής παραμέτρου. Η παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε αρχικά για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό και στη συνέχεια για την αντίδραση αναμόρφωση μείγματος προπανίου/βουτανίου με ατμό σε αναλογίες παρόμοιες με αυτές που συναντώνται σε πραγματικό μείγμα LPG.

8.4.1 Δυναμική απόκριση σε απότομες αλλαγές του λόγου H₂O/C

Η δυναμική απόκριση του καταλύτη Rh/TiO₂ σε αλλαγές του λόγου H₂O/C μελετήθηκε στους 550 °C υπό συνθήκες αναμόρφωσης του C₃H₈ με ατμό και χρησιμοποιώντας ταχύτητα χώρου GHSV=55900 h⁻¹. Τα αποτελέσματα (Σχήμα 8.11A) έδειξαν ότι η καταλυτική ενεργότητα και η κατανομή των προϊόντων δεν μεταβάλλονται με απότομες και διαδοχικές αλλαγές του λόγου H₂O/C μεταξύ 2 και 7.



Σχήμα 8.11: Δυναμική απόκριση του καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂ σε αλλαγές του λόγου H₂O/C που ελήφθησαν (A) στους 550 °C υπό συνθήκες αναμόρφωσης του C₃H₈ με ατμό και (B) στους 600 °C υπό συνθήκες αναμόρφωσης μίγματος C₃H₈/C₄H₁₀ με ατμό. GHSV= 55900 h⁻¹.

Συγκεκριμένα, αλλαγή του λόγου H₂O/C από 7 σε 2 οδηγεί σε μείωση των X_{C₃H₈}, S_{H₂} και S_{CO₂} και αύξηση των S_{CO} και S_{CH₄} όπως ήταν αναμενόμενο με βάση τα αποτελέσματα που συζητήθηκαν προηγουμένως στην Ενότητα 8.3. Η καταλυτική ενεργότητα και οι

εκλεκτικότητες των προϊόντων ανακτώνται πλήρως στις αντίστοιχες αρχικές τιμές με επακόλουθη αλλαγή του λόγου H_2O/C σε 7 και εν συνεχεία σε 2.

Αντίστοιχο πείραμα πραγματοποιήθηκε στους 600 °C υπό συνθήκες αναμόρφωσης μείγματος C_3H_8/C_4H_{10} με ατμό και χρησιμοποιώντας ταχύτητα χώρου GHSV= 55900 h^{-1} . Η επιλογή της θερμοκρασίας έγινε έτσι ώστε να διασφαλισθεί συγκρίσιμη μετατροπή προπανίου και εκλεκτικότητες προϊόντων με εκείνες που παρουσιάστηκαν στο Σχήμα 8.11A και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.11B. Όπως παρατηρείται οι μετατροπές, $X_{C_3H_8}$ και $X_{C_4H_{10}}$, και οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης παραμένουν σταθερές για περίπου 3 h χρησιμοποιώντας λόγο H_2O/C ίσο με 7. Όπως ήταν αναμενόμενο, οι μετατροπές και των δύο αντιδρώντων μειώνονται με αλλαγή του λόγου H_2O/C σε 2, γεγονός που συνοδεύεται από μείωση των S_{H_2} και S_{CO_2} και αύξηση των S_{CO} και S_{CH_4} . Η παραγωγή ιχνών αιθυλενίου φανερώνει ότι λαμβάνει χώρα σε μικρό βαθμό η διάσπαση του προπανίου. Η μικρή διακύμανση που παρατηρείται τόσο στις μετατροπές όσο και στις εκλεκτικότητες με το χρόνο πιθανό να οφείλεται στο χρόνο που απαιτείται για σταθεροποίηση της σύστασης τροφοδοσίας μετά την αλλαγή του λόγου H_2O/C από 7 σε 2. Επακόλουθες διαδοχικές αλλαγές του λόγου H_2O/C από 7 σε 2 οδηγούν σε παρόμοια καταλυτική συμπεριφορά. Σε όλες τις περιπτώσεις οι μετατροπές των αντιδρώντων και οι εκλεκτικότητες των προϊόντων είναι ίδιες με αυτές που παρουσιάστηκαν στα Σχήματα 8.6-9 της Ενότητας 8.3 για λόγους $H_2O/C=7$ και 2 στους 550 °C και 600 °C, αντίστοιχα.

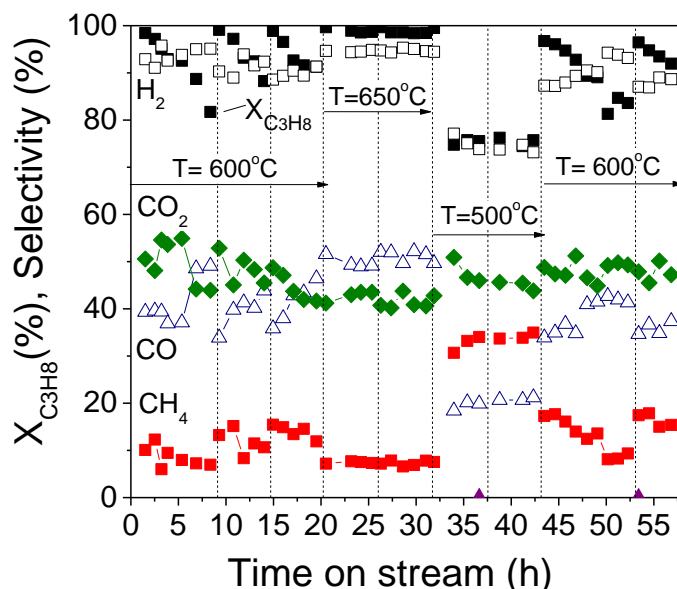
8.4.2 Δυναμική απόκριση σε απότομες αλλαγές της θερμοκρασίας αντίδρασης

Η δυναμική απόκριση του καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂ σε αλλαγές της θερμοκρασίας μελετήθηκε για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό για μία συνολική περίοδο 56 ωρών κατά τη διάρκεια της οποίας ο καταλύτης υποβλήθηκε στις ακόλουθες μεταβολές της θερμοκρασίας: 600 °C (20 h) → 650 °C (11 h) → 500 °C (11 h) → 600 °C (14 h). Η ταχύτητα χώρου και ο λόγος H_2O/C ήταν 55900 h^{-1} και 3.25, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν φαίνονται στο Σχήμα 8.12, όπου παρουσιάζονται τα $X_{C_3H_8}$, S_{H_2} , S_{CO} , S_{CO_2} και S_{CH_4} συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης. Το πείραμα διακόπτονταν κάθε βράδυ (από τις χρονικές στιγμές που επισημαίνονται με τις κάθετες διακεκομμένες γραμμές), όπου ο καταλύτης διατηρούνταν στους 25 °C υπό ροή He.

Παρατηρείται ότι η μετατροπή του προπανίου μειώνεται προοδευτικά από 99 σε 81% κατά τη διάρκεια των 9 πρώτων ωρών του πειράματος, γεγονός που συνοδεύεται από αύξηση των S_{H_2} (από 92 σε 96%) και S_{CO} (από 39 σε 49%) και από μείωση των S_{CH_4} (από 10 σε 7%) και S_{CO_2} (από 51 σε 44%). Αξίζει να σημειωθεί ότι η διακοπή του πειράματος κάθε βράδυ υπό ροή He οδηγεί σε ανάκτηση τόσο της ενεργότητας όσο και των εκλεκτικοτήτων ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης, οι οποίες, ωστόσο, ακολουθούν παρόμοια τάση, (μείωση των $X_{C_3H_8}$, S_{CH_4} , S_{CO_2} και αύξηση των S_{H_2} , S_{CO} .) με το χρόνο αντίδρασης μετά από δύο επακόλουθους κύκλους έκθεσης στο μείγμα της αντίδρασης και διακοπή του πειράματος το βράδυ υπό ροή He.

Η θερμοκρασία αυξήθηκε στη συνέχεια στους 650 °C και η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου διεξήχθη για μία περίοδο 11 ωρών. Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 8.12, τόσο η

μετατροπή του προπανίου όσο και οι εκλεκτικότητες των προϊόντων παραμένουν σταθερές με το χρόνο. Το ίδιο ισχύει και για την ενεργότητα και εκλεκτικότητα του καταλύτη Rh/TiO₂ μετά από επακόλουθη μείωση της θερμοκρασίας στους 500 °C και αλληλεπίδραση για 11 ώρες με το μείγμα της αντίδρασης (Σχήμα 8.12).



Σχήμα 8.12: Μακροχρόνιο πείραμα σταθερότητας του καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂ υπό συνθήκες αναμόρφωσης του C₃H₈ με ατμό: Μεταβολή της μετατροπής του C₃H₈ και των εκλεκτικότητων ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης με το χρόνο. Πειραματικές συνθήκες: H₂O/C=3.25; GHSV=55900 h⁻¹; T= 500, 600 και 650 °C.

Ωστόσο, όταν η θερμοκρασία αντίδρασης αυξάνεται ξανά στους 600 °C παρατηρείται μία αντίστοιχη συμπεριφορά με αυτή που συζητήθηκε παραπάνω κατά τη διάρκεια των 20 πρώτων ωρών του πειράματος, δηλ. παρατηρήθηκε μία προσωρινή απενεργοποίηση του καταλύτη καθώς και μεταβολή της κατανομής των προϊόντων, ενώ εναλλαγή από το μείγμα της αντίδρασης σε He οδηγεί σε ανάκτηση της καταλυτικής ενεργότητας και των εκλεκτικότητων των προϊόντων. Ο καταλύτης εν συνεχεία απενεργοποιείται και πάλι προοδευτικά μετά από επακόλουθη έκθεση του καταλύτη στο μείγμα της αντίδρασης. Ας σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια του πειράματος σταθερότητας παρατηρήθηκε μία απόκλιση από το ισοζύγιο του άνθρακα που κυμαίνεται μεταξύ 5 και 10%, η οποία όπως θα συζητηθεί παρακάτω πιθανό να σχετίζεται με τη μικρή ποσότητα άνθρακα που εναποτίθεται στην επιφάνεια του καταλύτη υπό συνθήκες αντίδρασης. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η καταλυτική ενεργότητα και οι εκλεκτικότητες των προϊόντων αντίδρασης παραμένουν σταθερές όταν η αντίδραση πραγματοποιείται στους 650 και 500 °C, μπορεί να υποτεθεί ότι στους 600 °C λαμβάνει χώρα κάποιο βήμα που προκαλεί αντιστρεπτή απενεργοποίηση του καταλύτη οδηγώντας στη συμπεριφορά που παρατηρήθηκε στο Σχήμα 8.12.

Με σκοπό να διερευνηθεί περαιτέρω αυτό, ο χρησιμοποιημένος καταλύτης (συμβολίζεται ως Rh/TiO₂-56h) μετά το πείραμα σταθερότητας χαρακτηρίστηκε με τις τεχνικές BET και XRD και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 8.1 και το Σχήμα 8.25. Επιπλέον πραγματοποιήθηκε πείραμα θερμοπρογραμματιζόμενης οξείδωσης (TPO) σε αυτό το δείγμα με σκοπό να ελεγχθεί πιθανή εναπόθεση άνθρακα. Οι μετρήσεις BET έδειξαν ότι η ειδική επιφάνεια του καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂ μειώνεται σημαντικά, από 43 σε 6.6 m²/g μετά από 56 h αλληλεπίδρασης με το μείγμα της αντίδρασης. Αυτό πιθανό να οφείλεται (α) στις υψηλές θερμοκρασίες (500-650 °C) που πραγματοποιήθηκε το πείραμα σταθερότητας που ως γνωστόν προκαλούν μείωση της ειδικής επιφάνειας ή/και (β) στη χημεία της αντίδρασης αναμόρφωσης [19,20].

Πίνακας 8.1: Χαρακτηριστικά του φρέσκου και χρησιμοποιημένου καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂.

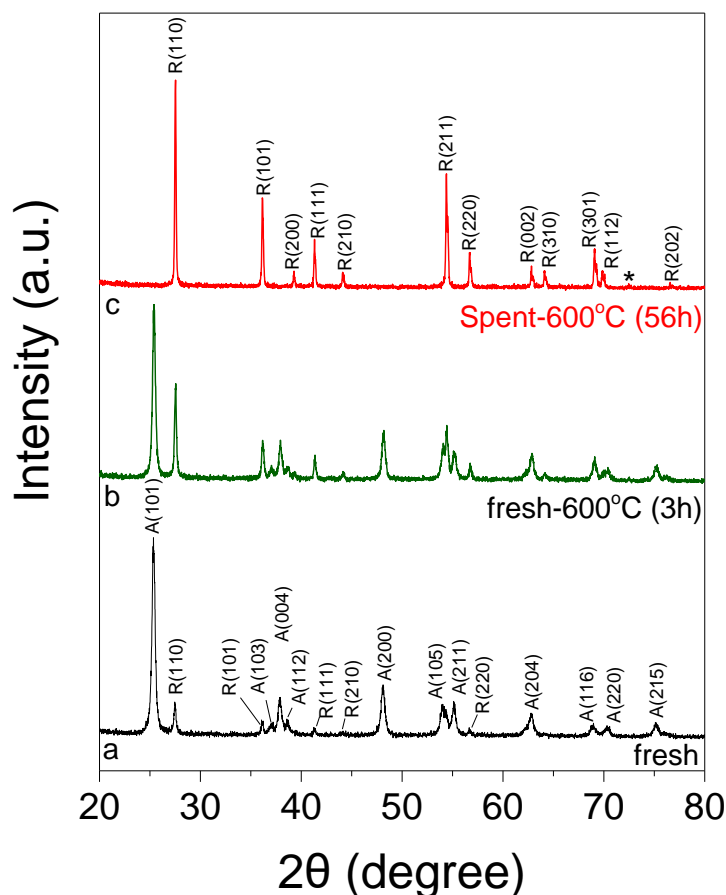
Rh/TiO ₂	SSA ¹ (m ² /g)	Περιεκτικότητα σε rutile ² (%)	Μέγεθος κρυσταλλιτών του TiO ₂ ² (nm)	
			Anatase	Rutile
Fresh	43.0	17.3	21.2	34.0
Spent 600 °C (3 h)	30.0	41.0	23.0	35.0
Spent 600 °C (56 h)	6.6	100.0	-	49.6

^(a) Ειδική επιφάνεια όπως υπολογίστηκε με τη μέθοδο BET, ^(b) Περιεκτικότητα σε rutile και μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών φορέα, υπολογισμένα από τα περιθλασιογράμματα XRD.

Η αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 600 °C πιθανό να ευθύνεται για την πλήρη μετατροπή της φάσης anatase σε rutile του TiO₂, όπως αποδεικνύεται από τα φάσματα XRD που ελήφθησαν από το χρησιμοποιημένο δείγμα Rh/TiO₂-56h sample (Σχήμα 8.13) [19,21,22]. Εκτός από τις κορυφές που οφείλονται στη φάση rutile του TiO₂, παρατηρήθηκε μία επιπλέον πολύ ασθενής κορυφή στις 72.4° στο περιθλασιογράμμα XRD του καταλύτη Rh/TiO₂-56h sample. Αυτή η κορυφή αποδίδεται σε γραφιτικό άνθρακα [23,24], ο οποίος, όπως θα συζητηθεί παρακάτω, εναποτίθεται στην επιφάνεια του καταλύτη υπό συνθήκες αντίδρασης. Η έκθεση του καταλύτη Rh/TiO₂ στο μείγμα αναμόρφωσης για 56 h οδήγησε επίσης σε αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του TiO₂ από 34.0 σε 49.6 nm (Πίνακας 8.1).

Με σκοπό να διερευνηθεί αν η αύξηση του d_{TiO_2} και η μείωση της ειδικής επιφάνειας οφείλονται στην υψηλή θερμοκρασία αντίδρασης ή/και στη χημεία της αντίδρασης αναμόρφωσης, παρασκευάστηκε καταλύτης 0.5%Rh/TiO₂ ο οποίος πυρώθηκε στους 600 °C για 3h (συμβολίζεται ως Rh/TiO₂-600°C) και εν συνεχεία ανάχθηκε υπό ροή H₂ στους 300 °C. Η επεξεργασία αυτή οδήγησε σε μείωση της ειδικής επιφάνειας από 43 σε 30 m²/g και αύξηση της περιεκτικότητας σε rutile από 17.3 σε 41% (Πίνακας 8.1, Σχήμα 8.13).

Ωστόσο, το μέγεθος των κρυσταλλιτών του TiO_2 δεν μεταβάλλεται πρακτικά λαμβάνοντας τιμές 23 και 35 nm για τη φάση του anatase και τη φάση του rutile, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα του Πίνακα 8.1 δείχνουν ότι οι φυσικοχημικές ιδιότητες του καταλύτη δεν μεταβάλλονται δραματικά μετά από πύρωση στους 600 °C. Αν και ο χρησιμοποιημένος καταλύτης $\text{Rh}/\text{TiO}_2\text{-56h}$ εκτέθηκε στους 600 °C για σημαντικά μεγαλύτερο χρονικό διάστημα σε σχέση με τον φρέσκο $\text{Rh}/\text{TiO}_2\text{-600}^\circ\text{C}$, η χημεία της αντίδρασης αναμόρφωσης φαίνεται ότι συνεισφέρει στις μεταβολές των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του καταλύτη. Σε κάθε περίπτωση, η παρατηρούμενη μείωση της μετατροπής του προπανίου με το χρόνο στους 600 °C (Σχήμα 8.12) δεν φαίνεται να σχετίζεται με τις μεταβολές της ειδικής επιφάνειας και του d_{TiO_2} που συζητήθηκαν παραπάνω δεδομένου ότι η $\text{X}_{\text{C}_3\text{H}_8}$ και οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης ανακτώνται πλήρως μετά από έκθεση του καταλύτη σε ροή He.



Σχήμα 8.13: Περιθλασιογράμματα XRD (a) φρέσκου προ-ανηγμένου καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂, (b) φρέσκου πυρωμένου στον αέρα στους 600 °C καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂ ακολουθούμενο από αναγωγή στους 300°C και (c) χρησιμοποιημένου καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂. Οι κορυφές περίθλασης που συμβολίζονται με “A”, “R” και “*” οφείλονται TiO_2 στη μορφή anatase, TiO_2 στη μορφή rutile και γραφικό άνθρακα, αντίστοιχα.

Με σκοπό να διερευνηθεί περεταίρω η επίδραση των μεταβολών των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του καταλύτη στη συμπεριφορά του με το χρόνο αντίδρασης,

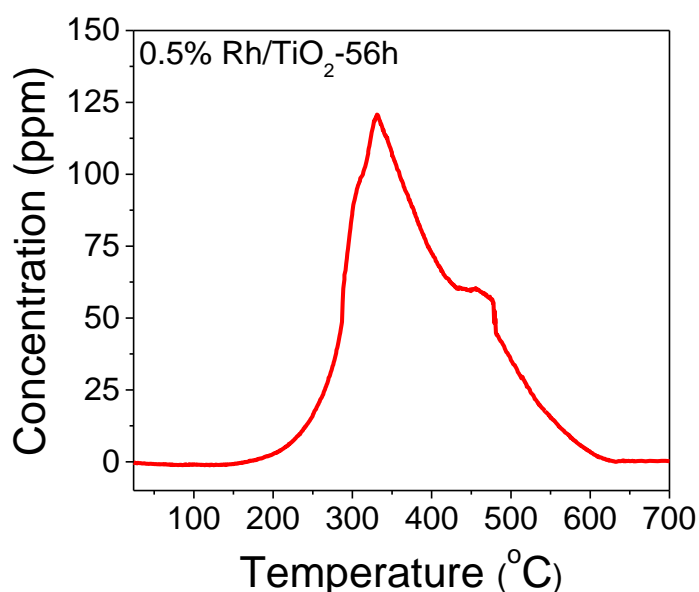
πραγματοποιήθηκε πείραμα σταθερότητας σε φρέσκο καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂ στους 650 °C για 14 h και εν συνεχεία ο χρησιμοποιημένος καταλύτης χαρακτηρίστηκε με τις τεχνικές BET και XRD. Βρέθηκε ότι ο καταλύτης παρουσίασε εξαιρετική σταθερότητα με το χρόνο [25]. Τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού έδειξαν ότι η αλληλεπίδραση του καταλύτη με το μείγμα της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό στους 650 °C για 14 ώρες οδήγησε (α) σε μείωση της ειδικής επιφάνειας από 43 σε 9.6 m²/g, (β) σε πλήρη μετατροπή της φάσης anatase του TiO₂ σε rutile και (γ) σε αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του TiO₂ από 34.0 σε 54.1 nm. Αυτές οι μετατροπές είναι παρόμοιες με αυτές που βρέθηκαν για το χρησιμοποιημένο καταλύτη μετά το πείραμα σταθερότητας στους 600 °C (Πίνακας 8.1) όπου η μετατροπή του προπανίου μειώνεται προοδευτικά με το χρόνο (Σχήμα 8.12). Αυτό φανερώνει ότι η προσωρινή απενεργοποίηση του καταλύτη στους 600 °C δεν σχετίζεται με τις μεταβολές των φυσικοχημικών του ιδιοτήτων μιας και αντίστοιχες μεταβολές παρατηρήθηκαν είτε η X_{C₃H₈} μειώνεται με το χρόνο είτε όχι. Επιπλέον, αν η απενεργοποίηση του καταλύτη στους 600 °C σχετιζόταν με αλλαγές στα δομικά χαρακτηριστικά του καταλύτη (π.χ. διασπορά και μέγεθος σωματιδίων του Rh), η απενεργοποίηση αναμενόταν να ήταν μόνιμη, ενώ δεν αναμενόταν ανάκτηση της X_{C₃H₈} και των εκλεκτικοτήτων των προϊόντων μετά από έκθεση του καταλύτη υπό ροή He όπως διαπιστώθηκε στο Σχήμα 8.12. Αυτό ενισχύει την υπόθεση μας ότι πιθανό να λαμβάνει χώρα κάποιο βήμα που προκαλεί αντιστρεπτή απενεργοποίηση του καταλύτη στους 600 °C οδηγώντας στη συμπεριφορά που συζητήθηκε παρακάτω.

Μετά την ολοκλήρωση του πειράματος σταθερότητας του Σχήματος 8.12, ο καταλύτης ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου υπό ροή He και εν συνεχεία διεξήχθη πείραμα TPO αλλάζοντας τη σύσταση τροφοδοσίας από He σε 3%O₂/He (30 cm³/min) όπου παρέμεινε στους 25 °C για 10 min, και στη συνέχεια ακολούθησε θέρμανση με ρυθμό β= 30 °C/min έως τους 700 °C. Η έξοδος του αντιδραστήρα παρακολουθούνταν συνεχώς με ένα φασματογράφο μάζας (Omnistar/Pfeiffer Vacuum mass spectrometer) [26]. Τα αποτελέσματα του πειράματος TPO παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.14, όπου παρατηρείται ότι το προφίλ του παραγόμενου CO₂ χαρακτηρίζεται από μία κύρια κορυφή με μέγιστο στους 330 °C ακολουθούμενη από έναν «ώμο» στους 460 °C, φανερώνοντας ότι υπάρχουν δύο διακριτά είδη άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια. Η ποσότητα του CO₂ που μετρήθηκε στο πείραμα TPO υπολογίστηκε ίση με 19.3 μmol/g_{cat}.

Η εναπόθεση άνθρακα μπορεί να οφείλεται στις αντιδράσεις διάσπασης C₂H₆, C₂H₄, CH₄ ή/και CO (Εξ. 3- 6):



Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψη ότι δεν παράγεται αιθυλένιο ή αιθάνιο υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες, η εναπόθεση άνθρακα λόγω διάσπασης αυτών των δύο ενώσεων μπορεί να αποκλειστεί (Εξ. 8.3 και 8.4). Το ίδιο ισχύει και για την αντίδραση “Boudouard” reaction (Εξ. 8.6) όπως αποδεικνύεται από την αύξηση της S_{CO} και τη μείωση της S_{CO_2} με το χρόνο στους 600 °C, οι οποίες συνοδεύουν την προοδευτική μείωση της $X_{C_3H_8}$. Επίσης, η τελευταία αντίδραση ευνοείται θερμοδυναμικά σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες (< 400 °C). Επομένως, η διάσπαση του CH_4 (Εξ. 8.7) είναι αυτή που οδηγεί στην εναπόθεση άνθρακα, γεγονός που υποστηρίζεται από τη μείωση της S_{CH_4} με ταυτόχρονη αύξηση της S_{H_2} [27–30].



Σχήμα 8.14: Απόκριση του CO_2 που παράγεται κατά τη διάρκεια θερμοπρογραμματιζόμενης οξείδωσης με 3% O_2 (in He) που πραγματοποιήθηκε μετά το πείραμα σταθερότητας του Σχ.8.12 στον καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂.

Η ανάκτηση της καταλυτικής ενεργότητας μετά από έκθεση του καταλύτη υπό ροή He στους 600 °C καθώς και η διατήρηση σταθερής $X_{C_3H_8}$ με το χρόνο σε υψηλότερες (650 °C) θερμοκρασίες μπορεί να αποδοθεί σε αεριοποίηση του άνθρακα ή/και υδρογόνωση του, η οποία φαίνεται ότι διευκολύνεται υπό συνθήκες στις οποίες η διάσπαση του CH_4 καταστέλλεται. Είναι λοιπόν πιθανό ο σχηματισμός άνθρακα να μην ευνοείται σε θερμοκρασίες μικρότερες από 600 °C (π.χ. 500 °C), ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες ο ρυθμός απομάκρυνσης του άνθρακα να είναι υψηλότερος από το ρυθμό σχηματισμού του άνθρακα με αποτέλεσμα η καθαρή συσσώρευση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη να είναι μηδενική και κατά συνέπεια η ενεργότητα να παραμένει σταθερή [31]. Οι Faria et al. [32] πρότειναν επίσης ότι η εναπόθεση άνθρακα εξαρτάται από την ισορροπία μεταξύ του ρυθμού σχηματισμού ειδών CH_x και του ρυθμού απομάκρυνσης άνθρακα. Δεδομένου ότι τα είδη CH_x αποτελούν πρόδρομες ενώσεις του μεθανίου και ο σχηματισμός μεθανίου καταστέλλεται κάτω από τους 600 °C, είναι λογικό να υποτεθεί ότι ο ρυθμός διάσπασης

του μεθανίου είναι μικρότερος σε υψηλότερες θερμοκρασίες τουλάχιστον σε σχέση με τον ρυθμό απομάκρυνσης άνθρακα από τη καταλυτική επιφάνεια. Επιπλέον, έχει προταθεί ότι, για καταλύτες που είναι υποστηριγμένοι σε «αναγώγιμα» οξείδια μετάλλων όπως το TiO_2 , ο άνθρακας πιθανό να αντιδράει με το πλεγματικό οξυγόνο του φορέα οδηγώντας σε παραγωγή CO και τελικά, απομάκρυνση του άνθρακα από την επιφάνεια του καταλύτη [32,33]. Το πλεγματικό οξυγόνο των «αναγώγιμων» φορέων έχει επίσης προταθεί ότι μπορεί να οξειδώσει υδρογονάνθρακες, όπως είναι το μεθάνιο. Αυτό ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες παρεμποδίζοντας το σχηματισμό άνθρακα μέσω διάσπασης υδρογονανθράκων [33], και πιθανό να ευθύνεται για την άριστη σταθερότητα του καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂ στους 650 °C (Σχ. 8.12).

8.5 Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της επίδρασης των λειτουργικών παραμέτρων (θερμοκρασία, λόγος $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$, ταχύτητα χώρου) στην καταλυτική συμπεριφορά και σταθερότητα του καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂ για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου και μείγματος προπανίου/βουτανίου με ατμό είναι τα εξής:

- » Η καταλυτική συμπεριφορά βελτιώνεται σημαντικά αυξάνοντας την θερμοκρασία, την περιεκτικότητα ατμού στη τροφοδοσία ή/και μειώνοντας την ταχύτητα χώρου.
- » Η καμπύλη μετατροπής του προπανίου μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες όταν προστίθεται βουτάνιο στην τροφοδοσία, υποδεικνύοντας ότι η παρουσία του παρεμποδίζει την αναμόρφωση του προπανίου με ατμό.
- » Η επίδραση του λόγου $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ στην καταλυτική συμπεριφορά βρέθηκε μεγαλύτερη παρουσία βουτανίου, σε αντίθεση με την επίδραση της ταχύτητας χώρου η οποία είναι σημαντικά μεγαλύτερη υπό συνθήκες αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.
- » Η καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα του 0.5%Rh/TiO₂ παραμένουν ανεπηρέαστες μετά από απότομες αλλαγές του λόγου $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ μεταξύ 2 και 7, τόσο παρουσία όσο και απουσία βουτανίου στην τροφοδοσία.
- » Ο καταλύτης 0.5%Rh/TiO₂ παρουσίασε εξαιρετική σταθερότητα στους 500 και 650 °C. Ωστόσο, όταν η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό πραγματοποιείται στους 600 °C λαμβάνει χώρα μία αντιστρεπτή απενεργοποίηση του καταλύτη, η οποία, ωστόσο, μπορεί να ανακτηθεί πλήρως αυξάνοντας ή μειώνοντας την θερμοκρασία στους 650 °C ή 500 °C, αντίστοιχα.

8.6 Βιβλιογραφία

- [1] R.-Y. Chein, C.-T. Yu, Thermodynamic equilibrium analysis of water-gas shift reaction using syngases-effect of CO₂ and H₂S contents, Energy. 141 (2017) 1004–1018. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.09.133>.
- [2] F. Farshchi Tabrizi, S.A.H.S. Mousavi, H. Atashi, Thermodynamic analysis of steam reforming of methane with statistical approaches, Energy Convers. Manag. 103 (2015)

1065–1077. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.07.005>.

- [3] X. Wang, N. Wang, J. Zhao, L. Wang, Thermodynamic analysis of propane dry and steam reforming for synthesis gas or hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*. 35 (2010) 12800–12807. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.132>.
- [4] S. Al-Zuhair, M. Hassan, M. Djama, A. Khaleel, Hydrogen Production by Steam Reforming of Commercially Available LPG in UAE, *Chem. Eng. Commun.* 204 (2017) 141–148. <https://doi.org/10.1080/00986445.2016.1245186>.
- [5] G. Kolb, R. Zapf, V. Hessel, H. Löwe, Propane steam reforming in micro-channels-results from catalyst screening and optimisation, *Appl. Catal. A Gen.* 277 (2004) 155–166. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.007>.
- [6] K.M. Hardiman, T.T. Ying, A.A. Adesina, E.M. Kennedy, B.Z. Dlugogorski, Performance of a Co-Ni catalyst for propane reforming under low steam-to-carbon ratios, *Chem. Eng. J.* 102 (2004) 119–130. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2004.03.005>.
- [7] N.H. Kim, Y.-K. Park, J.M. Sohn, The promotion effect of catalytic activity by Ru substitution at the B site of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_1-y\text{Ru}_y\text{O}_{3-z}$ for propane steam reforming, *Res. Chem. Intermed.* 37 (2011) 1313–1324. <https://doi.org/10.1007/s11164-011-0399-3>.
- [8] D. Harshini, C.W. Yoon, J. Han, S.P. Yoon, S.W. Nam, T.-H. Lim, Catalytic Steam Reforming of Propane over Ni/LaAlO₃ Catalysts: Influence of Preparation Methods and OSC on Activity and Stability, *Catal. Letters*. 142 (2012) 205–212. <https://doi.org/10.1007/s10562-011-0746-4>.
- [9] A. Azizzadeh Fard, R. Arvaneh, S.M. Alavi, A. Bazyari, A. Valaei, Propane steam reforming over promoted Ni–Ce/MgAl₂O₄ catalysts: Effects of Ce promoter on the catalyst performance using developed CCD model, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 21607–21622. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.100>.
- [10] F. Barzegari, F. Farhadi, M. Rezaei, M. Kazemeini, A. Keshavarz, Influence of metal loading and reduction temperature on the performance of mesoporous NiO–MgO–SiO₂ catalyst in propane steam reforming, *J. Energy Inst.* 96 (2021) 38–51. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.01.013>.
- [11] N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, S. Charojrochkul, S. Assabumrungrat, Steam reforming of LPG over Ni and Rh supported on Gd–CeO₂ and Al₂O₃: Effect of support and feed composition, *Fuel*. 90 (2011) 136–141. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.053>.
- [12] K. Shen, X. Wang, X. Zou, X. Wang, X. Lu, W. Ding, Pre-reforming of liquefied petroleum gas over nickel catalysts supported on magnesium aluminum mixed oxides, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 4908–4916. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.065>.
- [13] K.G. Burra, A.K. Gupta, Sorption Enhanced Steam Reforming of Propane Using Calcium Looping, in: Vol. 1 Boil. Heat Recover. Steam Gener. Combust. Turbines; Energy Water Sustain. Fuels, Combust. Mater. Handl. Heat Exch. Condens. Cool. Syst. Balanc., American Society of Mechanical Engineers, 2017. <https://doi.org/10.1115/POWER-ICOPE2017-3621>.
- [14] B. Anzelmo, J. Wilcox, S. Liguori, Hydrogen production via natural gas steam reforming in a Pd–Au membrane reactor. Investigation of reaction temperature and GHSV effects and long-term stability, *J. Memb. Sci.* 565 (2018) 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.069>.
- [15] K.S. Park, M. Son, M.J. Park, D.H. Kim, J.H. Kim, S.H. Park, J.H. Choi, J.W. Bae, Adjusted interactions of nickel nanoparticles with cobalt-modified MgAl₂O₄–SiC for an enhanced catalytic stability during steam reforming of propane, *Appl. Catal. A Gen.* 549 (2018) 117–133. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.09.031>.

- [16] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Selective methanation of CO over supported Ru catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 88 (2009) 470–478. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.10.012>.
- [17] B.S. Çağlayan, A.K. Avcı, Z.İ. Önsan, A.E. Aksoylu, Production of hydrogen over bimetallic Pt–Ni/ δ -Al₂O₃: I. Indirect partial oxidation of propane, *Appl. Catal. A Gen.* 280 (2005) 181–188. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.10.046>.
- [18] S. Takenaka, Y. Orita, H. Umebayashi, H. Matsune, M. Kishida, High resistance to carbon deposition of silica-coated Ni catalysts in propane stream reforming, *Appl. Catal. A Gen.* 351 (2008) 189–194. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.09.017>.
- [19] A. Petala, D. Tsikritzis, M. Kollia, S. Ladas, S. Kennou, D.I. Kondarides, Synthesis and characterization of N-doped TiO₂ photocatalysts with tunable response to solar radiation, *Appl. Surf. Sci.* 305 (2014) 281–291. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.062>.
- [20] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, Effects of alkali additives on the physicochemical characteristics and chemisorptive properties of Pt/TiO₂ catalysts, *J. Catal.* 260 (2008) 141–149. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.09.014>.
- [21] P. Alphonse, F. Ansart, Catalytic coatings on steel for low-temperature propane prereforming to solid oxide fuel cell (SOFC) application, *J. Colloid Interface Sci.* 336 (2009) 658–666. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.079>.
- [22] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>.
- [23] T. Qiu, J.-G. Yang, X.-J. Bai, Y.-L. Wang, The preparation of synthetic graphite materials with hierarchical pores from lignite by one-step impregnation and their characterization as dye absorbents, *RSC Adv.* 9 (2019) 12737–12746. <https://doi.org/10.1039/C9RA00343F>.
- [24] W. Huang, J. Li, Y. Xu, Nucleation/Growth Mechanisms and Morphological Evolution of Porous MnO₂ Coating Deposited on Graphite for Supercapacitor, *Materials (Basel)*. 10 (2017) 1205. <https://doi.org/10.3390/ma10101205>.
- [25] A. Kokka, A. Katsoni, I. V. Yentekakis, P. Panagiotopoulou, Hydrogen production via steam reforming of propane over supported metal catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 14849–14866. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.194>.
- [26] M. Kourtelesis, P. Panagiotopoulou, S. Ladas, X.E. Verykios, Influence of the Support on the Reaction Network of Ethanol Steam Reforming at Low Temperatures Over Pt Catalysts, *Top. Catal.* 58 (2015) 1202–1217. <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0485-7>.
- [27] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity, *Appl. Catal. A Gen.* 142 (1996) 73–96. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00065-8](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00065-8).
- [28] C. Guo, Y. Wu, H. Qin, J. Zhang, CO methanation over ZrO₂/Al₂O₃ supported Ni catalysts: A comprehensive study, *Fuel Process. Technol.* 124 (2014) 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.02.017>.
- [29] H.M. Swaan, V.C.H. Kroll, G.A. Martin, C. Mirodatos, Deactivation of supported nickel catalysts during the reforming of methane by carbon dioxide, *Catal. Today*. 21 (1994) 571–578. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)80181-9](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)80181-9).
- [30] Z.L. Zhang, V.A. Tsipouriari, A.M. Efstathiou, X.E. Verykios, Reforming of Methane with Carbon Dioxide to Synthesis Gas over Supported Rhodium Catalysts, *J. Catal.* 158 (1996) 51–63. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0005>.
- [31] M. Carlsson, Carbon Formation in Steam Reforming and Effect of Potassium Promotion, *Johnson Matthey Technol. Rev.* 59 (2015) 313–318.

<https://doi.org/10.1595/205651315X688992>.

- [32] E.C. Faria, R.C. Rabelo-Neto, R.C. Colman, R.A.R. Ferreira, C.E. Hori, F.B. Noronha, Steam Reforming of LPG over Ni/Al₂O₃ and Ni/CexZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ Catalysts, *Catal. Letters*. 146 (2016) 2229–2241. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1833-3>.
- [33] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, Hydrogen production from steam and autothermal reforming of LPG over high surface area ceria, *J. Power Sources*. 158 (2006) 1348–1357. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.058>.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

Μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς και σταθερότητας επιλεγμένων καταλυτών για την αντίδραση αναμόρφωσης του LPG με ατμό υπό πραγματικές συνθήκες αντίδρασης

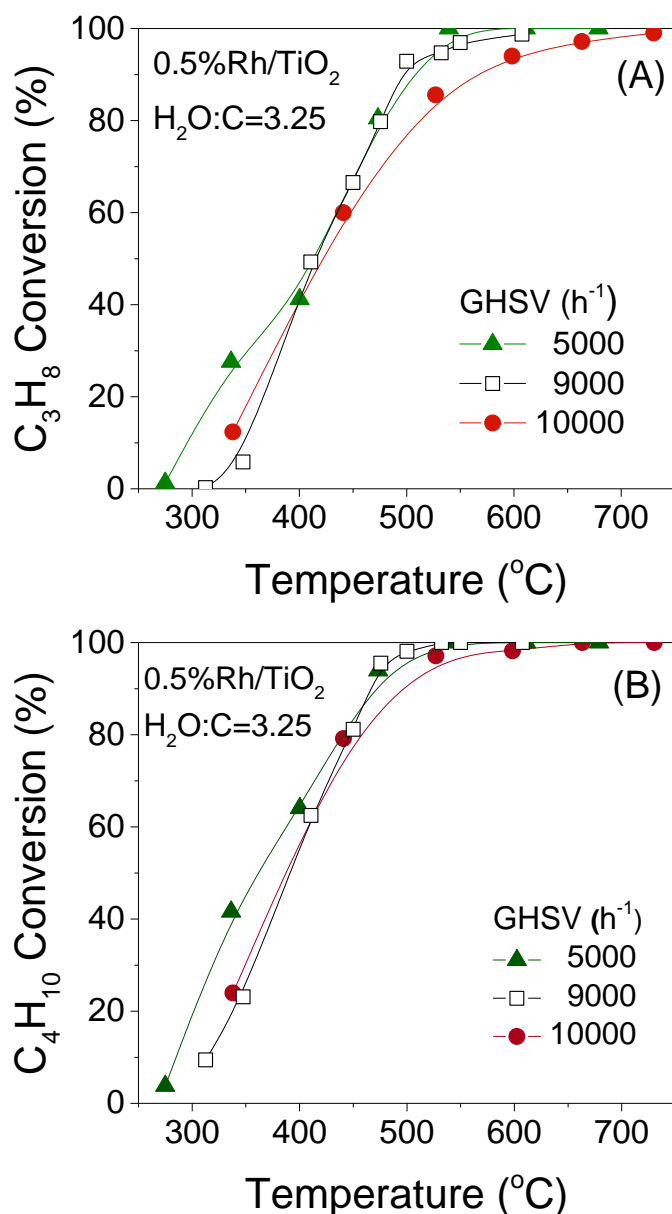
9.1 Εισαγωγή

Οι βέλτιστοι καταλύτες που προέκυψαν στα προηγούμενα κεφάλαια παρασκευάστηκαν σε μορφή πελλετών και μελετήθηκαν ως προς την ενεργότητα τους, την εκλεκτικότητα τους και τη σταθερότητα τους για τις αντιδράσεις αναμόρφωσης του προπανίου και του LPG με ατμό υπό πραγματικές συνθήκες αντίδρασης. Οι καταλύτες που εξετάστηκαν ήταν οι 0.5%Rh/TiO₂, 0.5%Rh/Al₂O₃, 0.5%Rh/10%La₂O₃-Al₂O₃ και 0.5%Rh/10%Gd₂O₃-Al₂O₃ και τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

9.2 Καταλυτική συμπεριφορά υλικών σε μορφή πελλετών

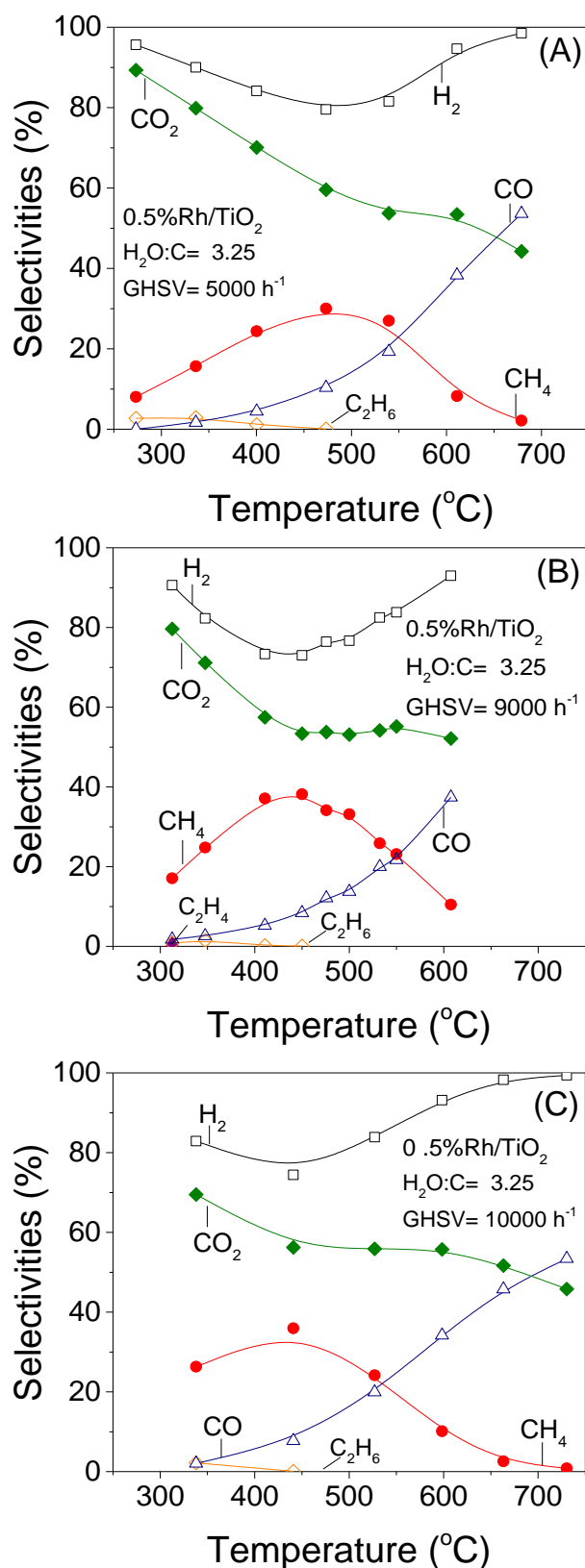
Καταλύτης 0.5%Rh/TiO₂

Η καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂ για την αντίδραση αναμόρφωσης μείγματος LPG με ατμό εξετάστηκε χρησιμοποιώντας τρεις διαφορετικές ταχύτητες χώρου ίσες με 5000, 9000 και 10000 h⁻¹ και σύσταση τροφοδοσίας αποτελούμενη από 4.27% C₃H₈, 0.23% C₄H₁₀, 0.15% Ar, 44% H₂O (σε He). Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 9.1, στο οποίο παρουσιάζεται η μετατροπή του C₃H₈ (Σχ. 9.1A) και του C₄H₁₀ (Σχ. 9.1B) συναρτήσει της θερμοκρασίας. Παρατηρείται ότι η καμπύλη μετατροπής τόσο του προπανίου όσο και του βουτανίου μετατοπίζεται ελαφρώς προς χαμηλότερες θερμοκρασίες με μείωση της ταχύτητας χώρου, χωρίς, ωστόσο, η επίδραση αυτής της παραμέτρου να είναι σημαντική τουλάχιστον στο εύρος των ταχυτήτων χώρου που εξετάστηκαν σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 8 για τον καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂ σε μορφή σκόνης. Αξίζει να σημειωθεί ότι για ταχύτητες χώρου 5000 και 9000 h⁻¹ ο καταλύτης ενεργοποιείται σε θερμοκρασίες μικρότερες από 300 °C και επιτυγχάνει πλήρης μετατροπή C₃H₈ και C₄H₁₀ ήδη από τους 540 και 500 °C, αντίστοιχα.



Σχήμα 9.1: Επίδραση της ταχύτητας χώρου στη μετατροπή (Α) του C_3H_8 και (Β) του C_4H_{10} για την αντίδραση αναμόρφωσης μείγματος LPG με ατμό σε καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂. Πειραματικές συνθήκες: $H_2O/C=3.25$; Σύσταση τροφοδοσίας: 4.27% C_3H_8 , 0.23% C_4H_{10} , 0.15% Ar, 44% H_2O (σε He).

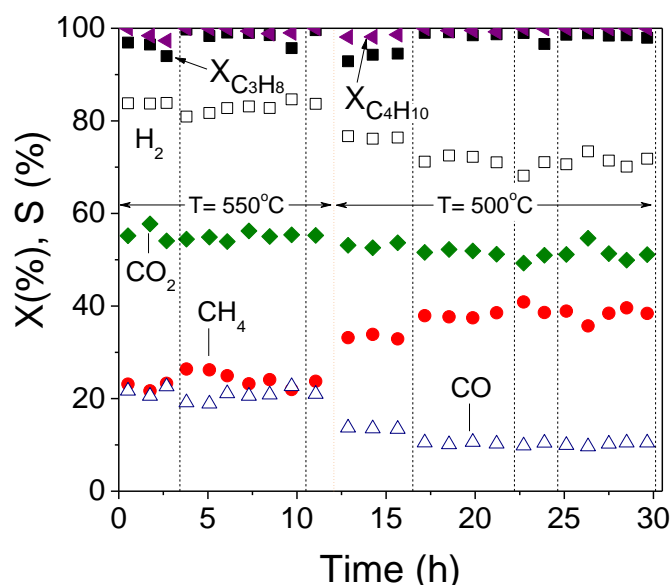
Στο Σχήμα 9.2 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για τις τρεις διαφορετικές ταχύτητες χώρου που εξετάστηκαν. Σε όλες τις περιπτώσεις τα προϊόντα που ανιχνεύτηκαν ήταν H_2 , CO, CO₂, CH₄ και ίχνη C_2H_x . Σε θερμοκρασίες μικρότερες από 450 °C ευνοούνται οι αντιδράσεις WGS (όπως αποδεικνύεται από τις υψηλές εκλεκτικότητες των παραγόμενων προϊόντων CO₂ και H_2) και μεθανοποίησης του CO₂ (όπως αποδεικνύεται από την ταυτόχρονη προοδευτική μείωση των S_{CO_2} και S_{H_2} που συνοδεύεται από παράλληλη αύξηση της S_{CH_4}).



Σχήμα 9.2: Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για ταχύτητα χώρου (A) 5000 h⁻¹, (B) 9000 h⁻¹ και (C) 10000 h⁻¹ για την αντίδραση αναμόρφωσης μείγματος LPG με ατμό σε καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂. Πειραματικές συνθήκες: Όμοιες με αυτές του Σχήματος 9.1.

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, εκτός από την αντίδραση αναμόρφωσης του C_3H_8 με ατμό, ευνοείται και η αναμόρφωση του CH_4 με ατμό (όπως αποδεικνύεται από την μείωση της S_{CH_4} και την αύξηση των S_{CO} και S_{H_2}), καθώς και η RWGS, η οποία οδηγεί σε αύξηση της παραγωγής CO εις βάρος του CO_2 . Η τελευταία αντίδραση φαίνεται ότι ευνοείται καθώς μειώνεται η ταχύτητα χώρου. Τα ίχνη C_2H_6 και C_2H_4 (μόνο για $GHSV=9000\text{ h}^{-1}$) υποδεικνύουν ότι λαμβάνουν χώρα σε μικρό βαθμό οι αντιδράσεις διάσπασης του προπανίου και του βουτανίου.

Ο καταλύτης $0.5\%Rh/TiO_2$ σε μορφή πελλετών υποβλήθηκε σε πείραμα μακροχρόνιας σταθερότητας στους 550 και $500\text{ }^\circ\text{C}$ χρησιμοποιώντας ταχύτητα χώρου ίση με 9000 h^{-1} . Πριν από το πείραμα ο καταλύτης ανάχθηκε *in-situ* στους $300\text{ }^\circ\text{C}$ για 1 h . Ακολούθησε θέρμανση του καταλύτη στους $750\text{ }^\circ\text{C}$ υπό ροή He και εν συνεχεία εισαγωγή του αντιδρώντος μείγματος ($4.27\% C_3H_8$, $0.23\% C_4H_{10}$, $0.15\% Ar$, $44\% H_2O/He$) και παραμονή σε αυτή τη θερμοκρασία για 30 min . Στη συνέχεια η θερμοκρασία μειώθηκε στους $550\text{ }^\circ\text{C}$ όπου και ξεκίνησε η λήψη των μετρήσεων με το χρόνο. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 9.3, στο οποίο παρουσιάζονται οι μετατροπές των αντιδρώντων και οι εκλεκτικότητες των προϊόντων συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης. Οι μαύρες διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν σε διακοπή του πειράματος κατά τη διάρκεια της νύχτας.

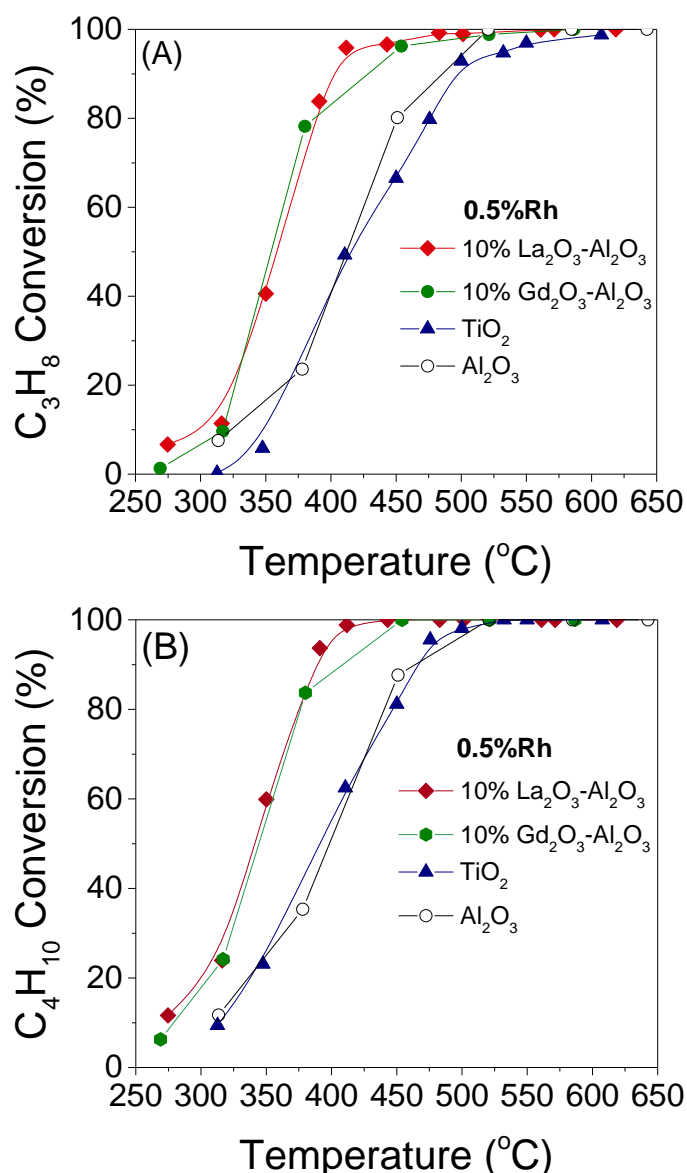


Σχήμα 9.3: Μακροχρόνιο πείραμα σταθερότητας του καταλύτη $0.5\%Rh/TiO_2$ υπό συνθήκες αναμόρφωσης μείγματος LPG με ατμό: Μεταβολή της μετατροπής του C_3H_8 , της μετατροπής του C_4H_{10} και των εκλεκτικότητων ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης με το χρόνο. Πειραματικές συνθήκες: $H_2O/C=3.25$; $GHSV=9000\text{ h}^{-1}$; $T=550$ και $500\text{ }^\circ\text{C}$. Οι μαύρες διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν σε διακοπή του πειράματος κατά τη διάρκεια της νύχτας και η κόκκινη διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στη χρονική στιγμή μεταβολής της θερμοκρασίας της αντίδρασης.

Παρατηρείται ότι κατά τη διάρκεια των τριών πρώτων ωρών του πειράματος οι μετατροπές των C_3H_8 και C_4H_{10} μειώνονται από 97 σε 94% και από 100 σε 97%, αντίστοιχα. Ωστόσο, στη συνέχεια του πειράματος οι μετατροπές και των δύο αντιδρώντων σταθεροποιούνται στο 99%. Οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα τις αντίδρασης παραμένουν σταθερές λαμβάνοντας τις τιμές $S_{H_2}=81-83\%$, $S_{CO_2}=54-56\%$, $S_{CO}=19-22\%$ και $S_{CH_4}=22-26\%$. Ο καταλύτης παρέμεινε στους 550 °C για περίπου 11 h και εν συνεχεία η θερμοκρασία μειώθηκε στους 500 °C όπου και παρέμεινε για περίπου 30 h. Κατά τις 5 πρώτες ώρες του πειράματος παρατηρείται μία άνοδος των μετατροπών C_3H_8 και C_4H_{10} από ~95 σε 99% όπου και σταθεροποιούνται μέχρι το τέλος του πειράματος φανερώνοντας ότι ο καταλύτης παρουσιάζει εξαιρετική σταθερότητα για 30 h αντίδρασης. Το ίδιο ισχύει και για τις εκλεκτικότητες ως προς H_2 , CO , CO_2 και CH_4 οι οποίες παραμένουν σταθερές. Οι τιμές τους, ωστόσο, όπως ήταν αναμενόμενο μεταβάλλονται λόγω μείωσης της θερμοκρασίας από τους 550 στους 500 °C και συγκεκριμένα, η S_{CH_4} αυξάνεται, η S_{CO} μειώνεται και η S_{CO_2} παραμένει σταθερή σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Σχήματος 9.2B.

Συγκριτική μελέτη της συμπεριφοράς υποστηριγμένων καταλυτών Rh

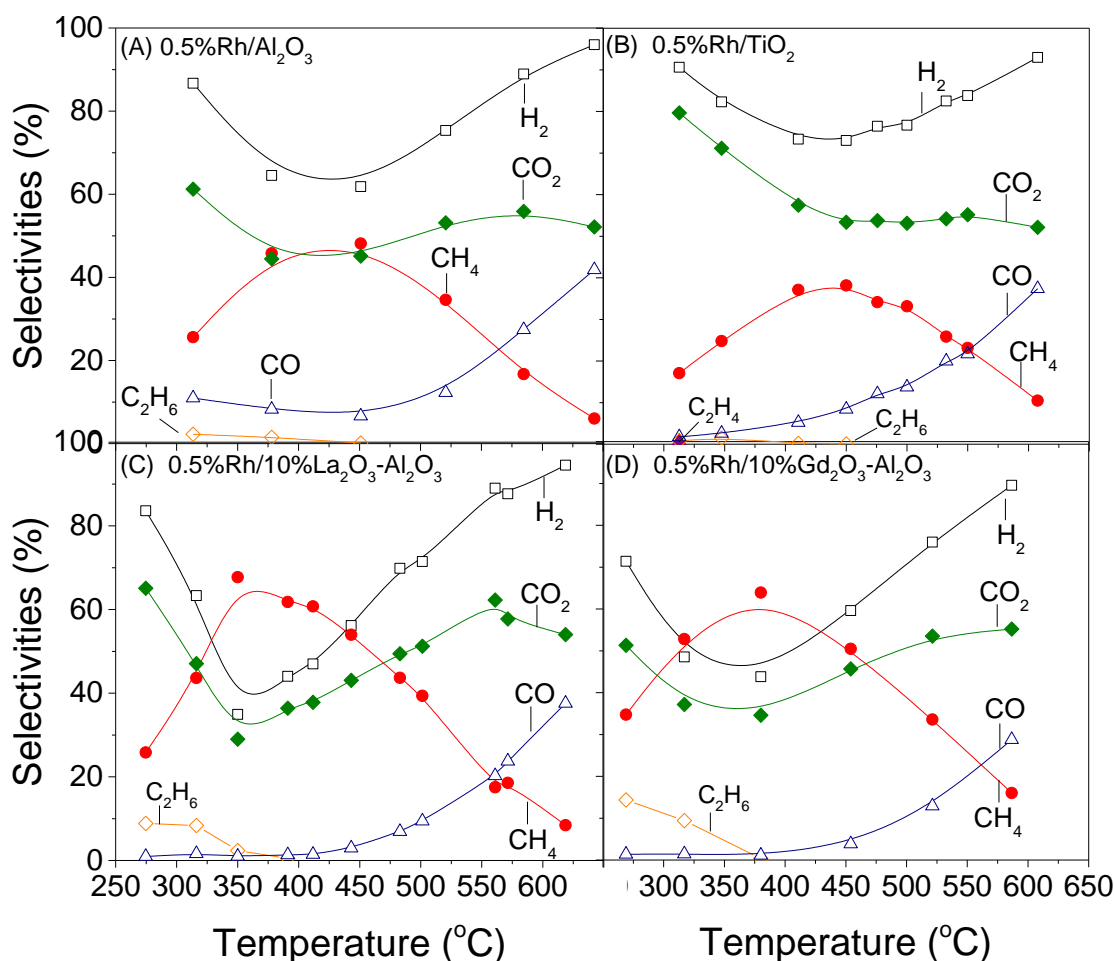
Στο Σχήμα 9.4 παρουσιάζονται οι μετατροπές του προπανίου και του βουτανίου για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν σε δομημένη μορφή (πελλέτες) και μελετήθηκαν για την αντίδραση αναμόρφωσης μείγματος LPG με ατμό με αναλογία $C_3H_8:C_4H_{10}=95:5$. Παρατηρείται ότι οι καμπύλες μετατροπής τόσο του C_3H_8 (Σχήμα 9.4A) όσο και του C_4H_{10} (Σχήμα 9.4B) μετατοπίζονται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες ακολουθώντας τη σειρά: $0.5\%Rh/TiO_2 < 0.5\%Rh/Al_2O_3 < 0.5\%Rh/10\% Gd_2O_3-Al_2O_3 \sim 0.5\%Rh/10\% La_2O_3-Al_2O_3$, με τους καταλύτες Rh υποστηριγμένους σε πελλέτες $10\%La_2O_3-Al_2O_3$ και $10\%Gd_2O_3-Al_2O_3$ να εμφανίζουν τη βέλτιστη συμπεριφορά, με τις μετατροπές του προπανίου και του βουτανίου στους 410 °C να είναι υψηλότερες από 95% και 97-99%, αντίστοιχα.



Σχήμα 9.4: Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή (A) του C_3H_8 και (B) του C_4H_{10} για την αντίδραση αναμόρφωσης μείγματος LPG με ατμό σε υποστηριγμένους καταλύτες Rh (0.5 wt.%). Πειραματικές συνθήκες: Όμοιες με αυτές του Σχήματος 9.1.

Η κατανομή των προϊόντων με τη θερμοκρασία παρουσιάζεται στο Σχήμα 9.5 για κάθε καταλύτη ξεχωριστά. Τα προϊόντα που ανιχνεύτηκαν ήταν τα ίδια με αυτά που συζητήθηκαν προηγουμένως ενώ η μεταβολή των εκλεκτικοτήτων τους με τη θερμοκρασία είναι ποιοτικά όμοια, φανερώνοντας ότι το δίκτυο των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες δεν διαφέρει σημαντικά τουλάχιστον για τους συγκεκριμένους καταλύτες που εξετάστηκαν. Πιο συγκεκριμένα, για τον καταλύτη 0.5%Rh/Al₂O₃, η αύξηση της θερμοκρασίας από τους ~310 στους 450 °C έχει ως αποτέλεσμα την μείωση των εκλεκτικοτήτων ως προς H₂ και CO₂ από 87 σε 62% και 61 σε 45%, αντίστοιχα, ενώ η εκλεκτικότητα ως προς CH₄ αυξάνεται από 26 σε 48%, υποδεικνύοντας ότι λαμβάνει χώρα η αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂. Η

εκλεκτικότητα ως προς CO στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος δεν μεταβάλλεται σημαντικά και είναι ίση με $\sim 6.5\%$.



Σχήμα 9.5: Επίδραση της θερμοκρασίας στις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης αναμόρφωσης μείγματος LPG με ατμό σε καταλύτες (A) 0.5%Rh/10%La₂O₃-Al₂O₃, (B) 0.5%Rh/10%Gd₂O₃-Al₂O₃, (C) 0.5%Rh/Al₂O₃ και (D) 0.5%Rh/TiO₂. Πειραματικές συνθήκες: Όμοιες με αυτές του Σχήματος 9.1.

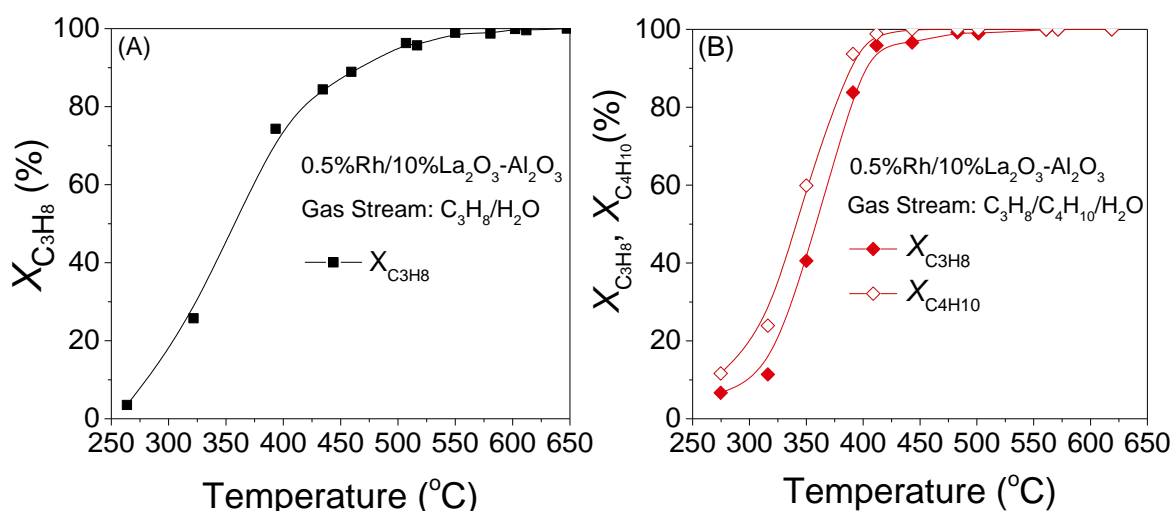
Η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 640 °C έχει ως αποτέλεσμα την προοδευτική μείωση της εκλεκτικότητας ως προς CH₄ στο 6.0% και την αύξηση των εκλεκτικοτήτων των H₂ και CO στο 96% και 42% αντίστοιχα, λόγω της ενίσχυσης της αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό. Η εκλεκτικότητα ως προς CO₂ αυξάνεται στο 56% με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 450 στους 585 °C, ενώ περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 640 °C οδηγεί στη μείωση της ($S_{CO_2} = 52\%$) πιθανόν λόγω της ενίσχυσης της αντίδρασης RWGS λόγω θερμοδυναμικών περιορισμών. Η ανίχνευση αιθανίου ($S_{C_2H_6} < 2\%$) σε χαμηλές θερμοκρασίες δείχνει ότι λαμβάνει χώρα η αντίδραση της διάσπασης του βουτανίου συμβάλλοντας στην παραγωγή του μεθανίου. Ποιοτικά όμοια αποτελέσματα παρουσίασαν και οι πιο ενεργοί καταλύτες Rh που

υποστηρίχθηκαν στα σύνθετα οξειδία 10%La₂O₃-Al₂O₃ και 10%Gd₂O₃-Al₂O₃ υπό την μορφή πελλετών. Οι βασικές διαφορές που εντοπίστηκαν σε σχέση με τον καταλύτη Rh/Al₂O₃ αφορούν την ενίσχυση των αντιδράσεων WGS και της μεθανοποίησης του CO₂ σε χαμηλές θερμοκρασίες σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Κεφαλαίου 6.

Σύμφωνα με αποτελέσματα του Σχήματος 9.5, σε χαμηλές θερμοκρασίες ευνοούνται οι αντιδράσεις αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό, WGS, μεθανοποίησης του CO₂ και διάσπασης του βουτανίου, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες ευνοούνται οι αντιδράσεις αναμόρφωσης του βουτανίου, προπανίου και μεθανίου με ατμό καθώς και η RWGS. Αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι και στην περίπτωση των καταλυτών υπό τη μορφή των πελλετών η εκλεκτικότητα ως προς CH₄ παρουσιάζει μέγιστο σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες η τιμή του οποίου αυξάνεται παράλληλα με την καταλυτική ενεργότητα. Η συμπεριφορά αυτή υποδεικνύει ότι το CH₄ αποτελεί ενδιάμεσο είδος-κλειδί για την αντίδραση αναμόρφωσης μείγματος C₃H₈/C₄H₁₀ με ατμό. Το παραγόμενο CH₄ εκτός από την αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂ μπορεί να προέρχεται και από την υδρογόνωση ειδών μεθυλίου (CH_x) που σχηματίζονται στην καταλυτική επιφάνεια κατά τη διασπαστική ρόφηση του C₃H₈, τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στον μηχανισμό της αντίδρασης [1,2]. Τα αποτελέσματα των Σχημάτων 9.4 και 5 βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τους ίδιους καταλύτες σε μορφή σκόνης και συζητήθηκαν στα Κεφάλαια 5 και 6.

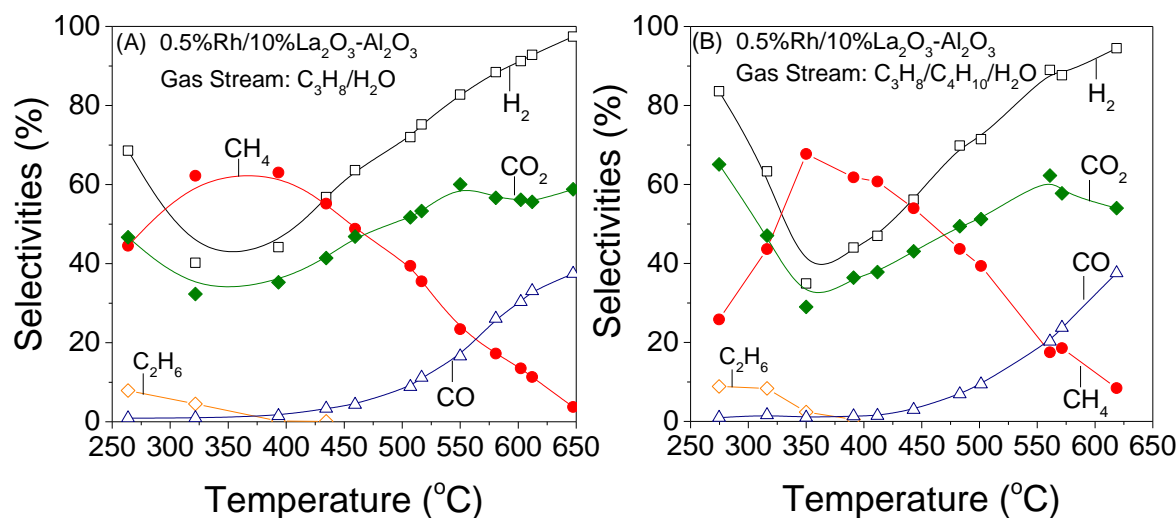
9.3 Επίδραση της παρουσίας βουτανίου στη τροφοδοσία στην καταλυτική συμπεριφορά και τη σταθερότητα

Η επίδραση της παρουσίας βουτανίου στην καταλυτική συμπεριφορά δομημένων καταλυτών μελετήθηκε για τον καταλύτη 0.5%Rh/10%La₂O₃-Al₂O₃ σε μορφή πελλετών ο οποίος ήταν ανάμεσα σε αυτούς που παρουσίασαν υψηλότερη ενεργότητα. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε πείραμα αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό απουσία βουτανίου στην τροφοδοσία χρησιμοποιώντας GHSV= 9000 h⁻¹ και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 9.6A συγκριτικά με αυτά που συζητήθηκαν παραπάνω για την αντίδραση αναμόρφωσης μείγματος προπανίου/βουτανίου στον ίδιο καταλύτη (Σχήμα 9.6B). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, σε αντίθεση με ότι βρέθηκε για μεγαλύτερες ταχύτητες χώρου (GHSV= 55900 h⁻¹) και καταλύτη σε μορφή σκόνης (Κεφάλαιο 8), η παρουσία μικρής ποσότητας βουτανίου στο μείγμα της αντίδρασης δεν παρεμποδίζει την αναμόρφωση του C₃H₈, με τη μετατροπή αυτού να είναι σχεδόν ίδια και για τα δύο μείγματα τροφοδοσίας που εξετάστηκαν.



Σχήμα 9.6: Επίδραση της θερμοκρασίας στις μετατροπές των αντιδρώντων για την αντίδραση αναμόρφωσης (A) του C₃H₈ με ατμό και (B) μείγματος C₃H₈/C₄H₁₀ με ατμό σε καταλύτη 0.5%Rh/10%La₂O₃-Al₂O₃. Πειραματικές συνθήκες: GHSV=9000 h⁻¹, H₂O/C:3.25; Σύσταση τροφοδοσίας: (A) 4.5% C₃H₈, 0.15% Ar, 44% H₂O (σε He) και (B) 4.27% C₃H₈, 0.23% C₄H₁₀, 0.15% Ar, 44% H₂O (σε He).

Το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει συγκρίνοντας και τις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για τα δύο διαφορετικά μείγματα αντίδρασης που εξετάστηκαν (Σχήμα 9.7), με την κατανομή των προϊόντων να είναι πρακτικά ίδια σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 390 °C.

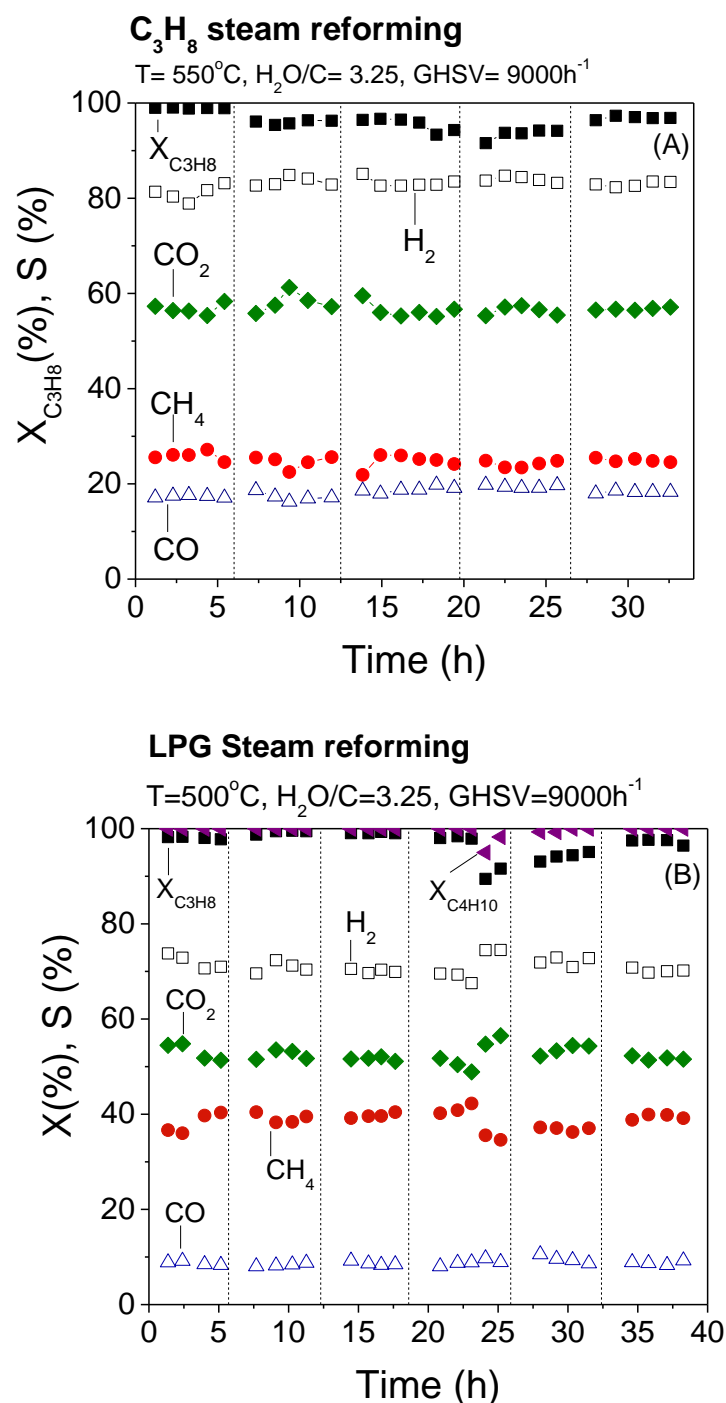


Σχήμα 9.7: Επίδραση της θερμοκρασίας στις εκλεκτικότητες ως προς τα παραγόμενα προϊόντα για την αντίδραση αναμόρφωσης (A) του C₃H₈ με ατμό και (B) μείγματος C₃H₈/C₄H₁₀ με ατμό σε καταλύτη 0.5%Rh/10%La₂O₃-Al₂O₃. Πειραματικές συνθήκες: Όμοιες με αυτές του Σχήματος 9.6.

Πιο συγκεκριμένα, υπό συνθήκες αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό (Σχ. 9.7A), η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 264 στους 393 °C έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των εκλεκτικοτήτων ως προς H₂ και CO₂ από 69 σε 44% και από 47 σε 35% αντίστοιχα. Παράλληλα, με τη μείωση των εκλεκτικοτήτων ως προς H₂ και CO₂, η εκλεκτικότητα ως προς CH₄ αυξάνεται από 45 σε 63% στο ίδιο εύρος θερμοκρασιών, υποδηλώνοντας ότι πραγματοποιείται η αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂ παράγοντας CH₄. Η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 650 °C έχει ως αποτέλεσμα την προοδευτική μείωση της εκλεκτικότητας ως προς CH₄ στο 4% και την αύξηση των εκλεκτικοτήτων ως προς H₂, CO και CO₂ στο 97, 37 και 59%, αντίστοιχα. Η συμπεριφορά αυτή δείχνει ότι σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 390 °C το CH₄ καταναλώνεται μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης του με ατμό ενώ παράλληλα παράγεται H₂, CO και CO₂ μέσω των αντιδράσεων αναμόρφωσης του μεθανίου και προπανίου με ατμό και της RWGS. Η ανίχνευση αιθανίου σε χαμηλές θερμοκρασίες (< 440 °C) πιθανόν να προέρχεται από την υδρογόνωση του ενδιάμεσα παραγόμενου αιθυλενίου [3,4].

Ποιοτικά όμοια αποτελέσματα ελήφθησαν και υπό συνθήκες αναμόρφωσης μείγματος προπανίου/βουτανίου με ατμό (Σχ. 9.7B) σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 350 °C. Ωστόσο σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 350 °C και παρουσία βουτανίου στο μείγμα της αντίδρασης η εκλεκτικότητα ως προς CH₄ είναι χαμηλότερη, ενώ οι εκλεκτικότητες ως προς H₂, CO₂ και C₂H₆ υψηλότερες σε σχέση με αυτές που παρατηρήθηκαν υπό συνθήκες αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Αυτό υποδηλώνει ότι η αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ καταστέλλεται ενώ η αντίδραση διάσπασης του βουτανίου προς παραγωγή C₂H₆ και CH₄ ενισχύεται παρουσία βουτανίου στο μείγμα της αντίδρασης σε χαμηλές θερμοκρασίες (T < 350 °C). Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και στο Κεφάλαιο 8 για τον καταλύτη Rh/TiO₂ σε μορφή σκόνης, όπου η εκλεκτικότητα ως προς CH₄ βρέθηκε να είναι χαμηλότερη ενώ οι εκλεκτικότητες ως προς H₂ και CO₂ υψηλότερες υπό συνθήκες αναμόρφωσης μείγματος προπανίου/βουτανίου υποδεικνύοντας ότι παρεμποδίζεται η μεθανοποίηση του CO₂.

Ο καταλύτης 0.5%Rh/10%La₂O₃-Al₂O₃ σε μορφή πελλετών εξετάστηκε επίσης και ως προς τη σταθερότητα του τόσο απουσία όσο και παρουσία βουτανίου στη τροφοδοσία στους 550 και 500 °C, αντίστοιχα χρησιμοποιώντας GHSV= 9000 h⁻¹, H₂O/C:3.25 και σύσταση τροφοδοσίας αποτελούμενη είτε από 4.5% C₃H₈, 0.15% Ar, 44% H₂O (σε He) ή 4.27% C₃H₈, 0.23% C₄H₁₀, 0.15% Ar, 44% H₂O (σε He). Στο Σχήμα 9.8A παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από το πείραμα σταθερότητας του καταλύτη 0.5%Rh/10%La₂O₃-Al₂O₃ για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό στους 550 °C για περισσότερες από 30 h λειτουργίας. Παρατηρείται ότι η μετατροπή του προπανίου είναι ίση με ~99% για τις πρώτες 6 h αντίδρασης, ενώ στη συνέχεια μειώνεται ελάχιστα λαμβάνοντας τιμές οι οποίες κυμαίνονται στο εύρος 93-97%. Οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης παραμένουν πρακτικά και συγκεκριμένα ίσες με S_{H2}=79-85%, S_{CH4}=22-27%, S_{CO2}= 55-61% και S_{CO}=16-20%.



Σχήμα 9.8: Επίδραση του χρόνου αντίδρασης στις μετατροπές των αντιδρώντων και τις εκλεκτικότητες ως προς τα παραγόμενα προϊόντα για την αντίδραση αναμόρφωσης (Α) του C_3H_8 με ατμό και (Β) μείγματος $\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10}$ με ατμό σε καταλύτη $0.5\%\text{Rh}/10\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Πειραματικές συνθήκες: Όμοιες με αυτές του Σχήματος 9.6.

Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στην περίπτωση της επίδρασης του χρόνου στη σταθερότητα του καταλύτη $0.5\%\text{Rh}/10\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ υπό συνθήκες αναμόρφωσης μείγματος προπανίου/βουτανίου με ατμό στους 500°C . Πιο συγκεκριμένα τόσο η μετατροπή του προπανίου όσο και η μετατροπή του βουτανίου παραμένουν σταθερές για

~40h λειτουργίας λαμβάνοντας τιμές ίσες με 95–99.5% και 95–100%, αντίστοιχα. Αυτό ισχύει επίσης και για τις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης οι οποίες λαμβάνουν τις ακόλουθες τιμές: S_{H_2} = 70–73%, S_{CH_4} = 37–41%, S_{CO_2} = 51–55% και S_{CO} = 8.5–10%.

Συμπερασματικά, τα αποτελέσματα του Σχήματος 9.8, δείχνουν ότι ο καταλύτης 0.5%Rh/10%La₂O₃-Al₂O₃ παρουσιάζει εξαιρετική ενεργότητα και σταθερότητα για ~ 40 ώρες αντίδρασης τόσο απουσία όσο και παρουσία βουτανίου στο μείγμα της αντίδρασης υποδεικνύοντας ότι είναι ένας πολλά υποσχόμενος καταλύτης για τις αντιδράσεις αναμόρφωσης του προπανίου και μείγματος LPG με ατμό και κατάλληλος για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με χρήση κυψελίδων καυσίμου.

9.4 Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς και σταθερότητας επιλεγμένων καταλυτών για την αντίδραση αναμόρφωσης του LPG με ατμό υπό πραγματικές συνθήκες αντίδρασης είναι τα εξής:

- » Ο καταλύτης 0.5%Rh/TiO₂ σε μορφή πελεττών μπορεί να επιτύχει μετατροπές προπανίου και βουτανίου υψηλότερες από 90% πάνω από τους 500 και 465 °C, αντίστοιχα χρησιμοποιώντας GHSV= 9000 h⁻¹ και H₂O/C:3.25.
- » Η καμπύλη μετατροπής τόσο του προπανίου όσο και του βουτανίου μετατοπίζεται ελαφρώς προς χαμηλότερες θερμοκρασίες με μείωση της ταχύτητας χώρου από 10000 σε 5000 h⁻¹ για τον καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂ σε μορφή πελεττών χρησιμοποιώντας H₂O/C:3.25.
- » Οι μετατροπές του προπανίου και του βουτανίου καθώς και οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης παραμένουν σταθερές τόσο στους 550 °C όσο και στους 500 °C για μια συνολική περίοδο 30 h για τον καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂ χρησιμοποιώντας GHSV= 9000 h⁻¹ και H₂O/C:3.25.
- » Οι καμπύλες μετατροπής τόσο του προπανίου όσο και του βουτανίου μετατοπίζονται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες ακολουθώντας τη σειρά: 0.5%Rh/TiO₂ < 0.5%Rh/Al₂O₃ < 0.5%Rh/10%La₂O₃-Al₂O₃~0.5%Rh/10%Gd₂O₃-Al₂O₃, με τους καταλύτες Rh υποστηριγμένους σε πελλέτες 10%La₂O₃-Al₂O₃ και 10%Gd₂O₃-Al₂O₃ να εμφανίζουν τη βέλτιστη συμπεριφορά.
- » Η παρουσία μικρής ποσότητας βουτανίου στο μείγμα της αντίδρασης, χρησιμοποιώντας καταλύτη 0.5%Rh/10%La₂O₃-Al₂O₃ σε μορφή πελλετών, GHSV= 9000 h⁻¹ και H₂O/C:3.25, βρέθηκε να μην παρεμποδίζει την αναμόρφωση του προπανίου με ατμό καθώς η μετατροπή αυτού ήταν σχεδόν ίδια τόσο απουσία όσο και παρουσία βουτανίου στο μείγμα της τροφοδοσίας.

- » Ο καταλύτης 0.5%Rh/10%La₂O₃-Al₂O₃ σε μορφή πελλετών παρουσιάζει εξαιρετική σταθερότητα για ~ 40 ώρες αντίδρασης τόσο απουσία όσο και παρουσία βουτανίου στη τροφοδοσία στους 550 και 500 °C, αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας GHSV= 9000 h⁻¹ και H₂O/C:3.25.

9.5 Βιβλιογραφία

- [1] A. Kokka, A. Petala, P. Panagiotopoulou, Support Effects on the Activity of Ni Catalysts for the Propane Steam Reforming Reaction, *Nanomaterials*. 11 (2021) 1948. <https://doi.org/10.3390/nano11081948>.
- [2] A. Kokka, T. Ramantani, I.V. Yentekakis, P. Panagiotopoulou, Catalytic performance and in situ DRIFTS studies of propane and simulated LPG steam reforming reactions on Rh nanoparticles dispersed on composite MxOy-Al₂O₃ (M: Ti, Y, Zr, La, Ce, Nd, Gd) supports, *Appl. Catal. B Environ.* 316 (2022) 121668. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121668>.
- [3] A. Kokka, A. Katsoni, I. V. Yentekakis, P. Panagiotopoulou, Hydrogen production via steam reforming of propane over supported metal catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 14849–14866. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.194>.
- [4] A. Kokka, T. Ramantani, P. Panagiotopoulou, Effect of operating conditions on the performance of Rh/TiO₂ catalyst for the reaction of LPG steam reforming, *Catalysts*. 11 (2021) 1–21. <https://doi.org/10.3390/catal11030374>.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

10.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε η συμπεριφορά υποστηριγμένων καταλυτών μετάλλων για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου και του υδροποιημένου αερίου του πετρελαίου (LPG) με ατμό. Με στόχο την ανάπτυξη και τη βελτιστοποίηση ενεργών και εκλεκτικών καταλυτικών υλικών για αυτές τις αντιδράσεις, εξετάστηκαν διάφορες παράμετροι που μπορεί να επηρεάζουν την καταλυτική συμπεριφορά όπως η φύση, η φόρτιση και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του μετάλλου, η φύση του φορέα, η χρήση σύνθετων οξειδίων ως φορείς και η ενίσχυση του φορέα με μικρή ποσότητα αλκαλίων. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μηχανιστικά πειράματα με τη χρήση της τεχνικής της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (*in-situ* DRIFTS) έτσι ώστε να προσδιοριστούν τα ενεργά επιφανειακά είδη καθώς και τα στοιχειώδη βήματα που διέπουν το μηχανισμό της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Με στόχο να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, του λόγου H_2O/C καθώς και της ταχύτητας χώρου στην καταλυτική ενεργότητα τόσο απουσία όσο και παρουσία βουτανίου στο μείγμα της αντίδρασης. Τέλος, οι βέλτιστοι καταλύτες παρασκευάστηκαν σε μορφή πελλετών και μελετήθηκαν ως προς την ενεργότητα και τη σταθερότητα τους υπό πραγματικές συνθήκες αντίδρασης αναμόρφωσης του LPG με ατμό. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη παρούσα εργασία συνοψίζονται στις επόμενες υποενότητες του παρόντος κεφαλαίου.

10.1.1 Επίδραση της φύσης και των μορφολογικών χαρακτηριστικών του μετάλλου στην καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της επίδρασης της φύσης (Ni, Ru, Rh, Ir, Re), της φόρτισης (0.1-5 wt.%) και των μορφολογικών χαρακτηριστικών του μετάλλου στην καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό είναι τα εξής:

- » Η καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση της διεσπαρμένης μεταλλικής φάσης.
- » Η συχνότητα αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου βρέθηκε να αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά $Re < Pt < Ru < Ir < Rh$, με τον καταλύτη Rh να είναι κατά μια τάξη μεγέθους πιο ενεργός από τον καταλύτη Re.
- » Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αλληλεπίδραση των καταλυτών με το μείγμα C_3H_8/H_2O σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από $500\text{ }^{\circ}C$ είναι οι αντιδράσεις αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό, WGS και μεθανοποίησης των

CO/CO₂, ενώ οι υψηλότερες θερμοκρασίες ευνοούν την αντίδραση RWGS καθώς και τις αντιδράσεις αναμόρφωσης του μεθανίου και του προπανίου με ατμό.

- » Η καταλυτική συμπεριφορά βελτιώνεται σημαντικά με αύξηση της φόρτισης του καταλύτη σε μέταλλο για τους καταλύτες Rh/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃, και Ru/TiO₂, οδηγώντας σε σημαντική μετατόπιση των καμπυλών μετατροπής του προπανίου προς χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης.
- » Ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης για τους καταλύτες Rh/Al₂O₃, δεν εξαρτάται σημαντικά από το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του Rh, το οποίο κυμαίνεται στην περιοχή των 1.4 – 5.1 nm, παρουσιάζοντας μια μικρή αύξηση για ενδιάμεσα μεγέθη σωματιδίων (~2 nm). Αντίθετα, στην περίπτωση των καταλυτών Ru/Al₂O₃ και Ru/TiO₂, το TOF βρέθηκε να αυξάνεται αισθητά με αύξηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του Ru από 1.3 σε 13.6 nm και από 0.9 σε 4.2 nm, αντίστοιχα.

10.1.2 Επίδραση της φύσης του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά υποστηριγμένων καταλυτών Rh και Ni για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της επίδρασης της φύσης του φορέα στην συμπεριφορά καταλυτών Rh (0.5 wt.%) και Ni (5.0 wt.%) για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό είναι τα εξής:

- » Η καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό βρέθηκε να εξαρτάται σημαντικά από τη φύση φορέα.
- » Η συχνότητα αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου για τους υποστηριγμένους καταλύτες Rh (0.5 wt.%) σε εμπορικά οξείδια μετάλλων βρέθηκε να αυξάνεται ακολουθώντας της σειρά Rh/CeO₂ < Rh/SiO₂ < Rh/Al₂O₃ < Rh/ZrO₂ < Rh/TiO₂ < Ni/YSZ, με τον καταλύτη Rh/YSZ να είναι κατά μία τάξη μεγέθους πιο ενεργός σε σχέση με τον καταλύτη Rh/CeO₂.
- » Αντίθετα, ο ειδικός ρυθμός (TOF) της αντίδρασης για τους καταλύτες 5.0 wt.%Ni/M_xO_y βρέθηκε να αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά Ni/TiO₂ < Ni/CeO₂ < Ni/Al₂O₃ < Ni/YSZ < Ni/ZrO₂, με τον καταλύτη Ni να είναι κατά μία τάξη μεγέθους πιο ενεργός όταν διασπείρεται σε φορέα ZrO₂ σε σχέση με τη περίπτωση που διασπείρεται σε φορέα TiO₂.
- » Η ενδιάμεση παραγωγή CH₄ επηρεάζεται σημαντικά από τον τύπο του μεταλλικού οξειδίου που χρησιμοποιείται ως φορέας ακολουθώντας την ίδια τάση με εκείνη της καταλυτικής ενεργότητας.
- » Ο καταλύτης 0.5 wt.%Rh/TiO₂ εκτός από ενεργός και εκλεκτικός βρέθηκε να παρουσιάζει εξαιρετική σταθερότητα για 14 h λειτουργίας στους 650 °C, με τη

μετατροπή του προπανίου να είναι ίση με 99% και την εκλεκτικότητα ως προς H_2 να είναι ~ 96-97%.

- » Ο καταλύτης 5.0 wt.%Ni/ZrO₂ βρέθηκε να είναι εξαιρετικά σταθερός για περισσότερες από 30 h αντίδρασης στους 650 °C, με τη μετατροπή του προπανίου και την εκλεκτικότητα ως προς H_2 να κυμαίνονται στο εύρος 95- 99% και 97- 98%, αντίστοιχα.
- » Οι μελέτες DRIFTS έδειξαν ότι όσο πιο ενεργός είναι ο καταλύτης τόσο πιο ικανός είναι να μετατρέψει τα ενδιάμεσα παραγόμενα είδη CH_x σε CH_4 ή/και φορμικά είδη τα οποία διασπώνται σε οξειδία του άνθρακα και H_2 . Αντίθετα, τα είδη CH_x βρέθηκαν να είναι λιγότερο δραστικά στους λιγότερο ενεργούς καταλύτες οδηγώντας σε χαμηλότερο ρυθμό αντίδρασης.

10.1.3 Επίδραση της χρήσης μικτών οξειδίων $M_xO_y-Al_2O_3$ (M: Ti, Y, Zr, La, Ce, Nd, Gd) ως φορείς στη συμπεριφορά καταλυτών Rh για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της επίδραση της χρήσης μικτών οξειδίων $M_xO_y-Al_2O_3$ (M: Ti, Y, Zr, La, Ce, Nd, Gd) ως φορείς στην συμπεριφορά καταλυτών Rh (0.5 wt.%) για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό είναι τα εξής:

- » Η συχνότητα αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου βρέθηκε ότι σε όλες τις περιπτώσεις είναι υψηλότερη για καταλύτες Rh (0.5 wt%) υποστηριγμένους σε σύνθετα οξείδια μετάλλων ($M_xO_y-Al_2O_3$) σε σχέση με τον καταλύτη Rh/ Al_2O_3 και ποικίλλει κατά τρόπο που εξαρτάται από τη φύση και τη φόρτιση του M_xO_y .
- » Το TOF βρέθηκε να αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά Al_2O_3 (none) < ZrO₂~ CeO₂ < Y₂O₃ < Nd₂O₃~ Gd₂O₃ < TiO₂~ La₂O₃, με τον καταλύτη 0.5%Rh/10% La₂O₃-Al₂O₃ να είναι κατά μια τάξη μεγέθους πιο ενεργός από τον 0.5%Rh/ Al_2O_3 .
- » Ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης για τους καταλύτες 0.5%Rh/x%La₂O₃-Al₂O₃ και 0.5%Rh/x%Gd₂O₃-Al₂O₃ (όπου x= 0-20 wt.%) βρέθηκε να παρουσιάζει μέγιστο για περιεκτικότητα σε La₂O₃ ή Gd₂O₃ ίση με 10 wt.%.
- » Εκτός από το επιθυμητά παραγόμενο H_2 , η εκλεκτικότητα του οποίου βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ 60- 100% στο θερμοκρασιακό εύρος 300- 800 °C, άλλα προϊόντα που ανιχνεύτηκαν ήταν CO₂, CO, CH_4 και ίχνη C₂H₆.
- » Σε ορισμένες περιπτώσεις, η παραγωγή του μεθανίου βρέθηκε να υπερβαίνει αυτή των άλλων προϊόντων ιδιαίτερα σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες (περίπου στους 400 °C). Η παραγωγή του μεθανίου βρέθηκε να σχετίζεται άμεσα με την σειρά της καταλυτικής ενεργότητας των καταλυτών που μελετήθηκαν, υποδεικνύοντας ότι το μεθάνιο είναι ένα βασικό ενδιάμεσο είδος-κλειδί της αντίδρασης που παράγεται

είτε από την υδρογόνωση των CO/CO₂ ή/και των ειδών CH_x που σχηματίζονται κατά τη διασπαστική ρόφηση του C₃H₈.

- » Η βελτίωση της καταλυτικής ενεργότητας που παρατηρείται παρουσία M_xO_y στην επιφάνεια του Al₂O₃ μπορεί να αποδοθεί στην ενίσχυση των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα, η οποία μπορεί να σχετίζεται με την αυξημένη αναγωγιμότητα του οξειδίου του ροδίου και του M_xO_y που παρατηρήθηκε στα πειράματα H₂-TPR.
- » Τα *in-situ* DRIFTS πειράματα έδειξαν ότι η αντίδραση της αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό προχωρά μέσω του ενδιάμεσου σχηματισμού ειδών CH_x τα οποία είτε υδρογονώνονται σε CH₄ είτε αντιδρούν με ομάδες OH παράγοντας φορμικά είδη τα οποία διασπώνται περαιτέρω σε H₂ και οξείδια του άνθρακα.
- » Ο σχετικός πληθυσμός των φορμικών ειδών φαίνεται να σχετίζεται με τον εγγενή ρυθμό της αντίδρασης ο οποίος περνά από ένα μέγιστο για ενδιάμεση παραγωγή φορμικών ειδών.

10.1.4 Επίδραση της προώθησης του φορέα TiO₂ με αλκάλια στη συμπεριφορά καταλυτών Ru για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της επίδρασης της προσθήκης μικρής ποσότητας (0.1-0.4 wt.%) αλκαλίων (Li, Na, K, Cs) στο TiO₂ στη συμπεριφορά καταλυτών Ru για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό είναι τα εξής:

- » Η συχνότητα αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου βρέθηκε ότι είναι υψηλότερη για τους καταλύτες Ru (0.5 wt.%) που υποστηρίζονται σε ενισχυμένους με αλκάλια (Li, Na, K, Cs) φορείς TiO₂ σε σχέση με το μη ενισχυμένο δείγμα Ru/TiO₂ με τρόπο που εξαρτάται από τη φύση και την περιεκτικότητα του αλκαλίου που χρησιμοποιείται.
- » Το TOF αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά TiO₂ (none) < Na < Cs < K < Li, με τον καταλύτη 0.5%Ru/0.2%Li-TiO₂ να είναι κατά μια τάξη μεγέθους πιο ενεργός από τον μη ενισχυμένο καταλύτη 0.5%Ru/TiO₂.
- » Η ενεργότητα των καταλυτών 0.5%Ru/x%Li-TiO₂ (όπου x=0-0.4 wt.%) παρουσιάζει μέγιστο για περιεκτικότητα Li ίση με 0.2 wt.%.
- » Η εκλεκτικότητα ως προς μεθάνιο ακολουθεί τη σειρά της καταλυτικής ενεργότητας υποδεικνύοντας ότι το μεθάνιο αποτελεί βασικό ενδιάμεσο είδος της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.
- » Στην περίπτωση των καταλυτών 0.5%Ru/x%Li-TiO₂ η περιεκτικότητα σε rutile του TiO₂ επηρεάζει την καταλυτική ενεργότητα, με τον καταλύτη 0.5%Ru/0.2%Li-TiO₂ που εμφανίζει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε rutile να είναι και ο πιο ενεργός.

- » Η βελτίωση της καταλυτικής ενεργότητας που παρατηρείται με την προσθήκη αλκαλίων στο TiO_2 σχετίζεται με την αυξημένη αναγωγιμότητα των ειδών RuO_x που βρίσκονται σε ισχυρή αλληλεπίδραση με το φορέα, η οποία βρέθηκε να είναι εντονότερη για τον πιο ενεργό καταλύτη $0.5\%\text{Ru}/0.2\%\text{Li-TiO}_2$.
- » Τα αποτελέσματα των πειραμάτων FTIR στα οποία πραγματοποιήθηκε αλληλεπίδραση του προ-οξειδωμένου καταλύτη με $1\%\text{CO}/\text{He}$ έδειξαν ότι η αναγωγή του Ru πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση της περιεκτικότητας του Li από 0.0 σε 0.4 wt.%, ενώ παράλληλα φαίνεται ότι δημιουργούνται νέες θέσεις ρόφησης στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα .
- » Τα *in-situ* DRIFTS πειράματα που πραγματοποιήθηκαν υπό συνθήκες αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό έδειξαν ότι η προσθήκη αλκαλίων οδηγεί σε μείωση του σχετικού πληθυσμού των πολυκαρβονυλικών ειδών που είναι ροφημένα σε μερικώς οξειδωμένες θέσεις Ru και αύξηση του πληθυσμού των ειδών που αποδίδονται σε γραμμικά ροφημένο CO σε ανηγμένες θέσεις Ru υποδεικνύοντας ότι υπό συνθήκες αντίδρασης πραγματοποιείται ανάγωση του καταλύτη η οποία διευκολύνεται παρουσία αλκαλίων αλλά και ότι οι ενεργές θέσεις για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό είναι οι ανηγμένες θέσεις Ru.
- » Με βάση τα πειράματα *in-situ* DRIFTS βρέθηκε ότι η αντίδραση προχωρά μέσω της διασπαστικής ρόφησης του C_3H_8 στο Ru^0 που οδηγεί στο σχηματισμό ειδών C_3H_x . Τα είδη C_3H_x διασπώνται περαιτέρω σε είδη CH_x και πιθανώς σε οξείδια του άνθρακα και υδρογόνο μέσω της αλληλεπίδρασης τους με τον ροφημένο ατμό στην επιφάνεια του φορέα, οδηγώντας στο σχηματισμό διττανθρακικών ειδών. Τα είδη CH_x αντιδρούν με το πλεγματικό οξυγόνο του φορέα σχηματίζοντας είδη CHO στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα και τελικά ροφημένα είδη CO στην μεταλλική επιφάνεια. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες μέρος των ειδών CH_x υδρογονώνεται παράγοντας CH_4 στην αέρια φάση.

10.1.5 Επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στην καταλυτική συμπεριφορά και σταθερότητα του καταλύτη Rh/TiO_2 για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου και μείγματος προπανίου/βουτανίου με ατμό

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της επίδρασης των λειτουργικών παραμέτρων (θερμοκρασία, λόγος $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$, ταχύτητα χώρου) στην καταλυτική συμπεριφορά και σταθερότητα του καταλύτη $0.5\%\text{Rh}/\text{TiO}_2$ για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου και μείγματος προπανίου/βουτανίου με ατμό είναι τα εξής:

- » Η καταλυτική συμπεριφορά βελτιώνεται σημαντικά αυξάνοντας την θερμοκρασία, την περιεκτικότητα ατμού στη τροφοδοσία ή/και μειώνοντας την ταχύτητα χώρου.

- » Η καμπύλη μετατροπής του προπανίου μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες όταν προστίθεται βουτανίο στην τροφοδοσία, υποδεικνύοντας ότι η παρουσία του παρεμποδίζει την αναμόρφωση του προπανίου με ατμό.
- » Η επίδραση του λόγου H_2O/C στην καταλυτική συμπεριφορά βρέθηκε μεγαλύτερη παρουσία βουτανίου, σε αντίθεση με την επίδραση της ταχύτητας χώρου η οποία είναι σημαντικά μεγαλύτερη υπό συνθήκες αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.
- » Η καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα του $0.5\%Rh/TiO_2$ παραμένουν ανεπηρέαστες μετά από απότομες αλλαγές του λόγου H_2O/C μεταξύ 2 και 7, τόσο παρουσία όσο και απουσία βουτανίου στην τροφοδοσία.
- » Ο καταλύτης $0.5\%Rh/TiO_2$ παρουσίασε εξαιρετική σταθερότητα στους 500 και 650 °C. Ωστόσο, όταν η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό πραγματοποιείται στους 600 °C λαμβάνει χώρα μία αντιστρεπτή απενεργοποίηση του καταλύτη, η οποία, ωστόσο, μπορεί να ανακτηθεί πλήρως αυξάνοντας ή μειώνοντας την θερμοκρασία στους 650 °C ή 500 °C, αντίστοιχα.

10.1.6 Μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς και σταθερότητας επιλεγμένων καταλυτών για την αντίδραση αναμόρφωσης του LPG με ατμό υπό πραγματικές συνθήκες αντίδρασης

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς και σταθερότητας επιλεγμένων καταλυτών για την αντίδραση αναμόρφωσης του LPG με ατμό υπό πραγματικές συνθήκες αντίδρασης είναι τα εξής:

- » Ο καταλύτης $0.5\%Rh/TiO_2$ σε μορφή πελεττών μπορεί να επιτύχει μετατροπές προπανίου και βουτανίου υψηλότερες από 90% πάνω από τους 500 και 465 °C, αντίστοιχα χρησιμοποιώντας $GHSV = 9000\ h^{-1}$ και $H_2O/C:3.25$.
- » Η καμπύλη μετατροπής τόσο του προπανίου όσο και του βουτανίου μετατοπίζεται ελαφρώς προς χαμηλότερες θερμοκρασίες με μείωση της ταχύτητας χώρου από 10000 σε $5000\ h^{-1}$ για τον καταλύτη $0.5\%Rh/TiO_2$ σε μορφή πελεττών χρησιμοποιώντας $H_2O/C:3.25$.
- » Οι μετατροπές του προπανίου και του βουτανίου καθώς και οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης παραμένουν σταθερές τόσο στους 550 °C όσο και στους 500 °C για μια συνολική περίοδο 30 h για τον καταλύτη $0.5\%Rh/TiO_2$ χρησιμοποιώντας $GHSV = 9000\ h^{-1}$ και $H_2O/C:3.25$.
- » Οι καμπύλες μετατροπής τόσο του προπανίου όσο και του βουτανίου μετατοπίζονται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες ακολουθώντας τη σειρά: $0.5\%Rh/TiO_2 < 0.5\%Rh/Al_2O_3 < 0.5\%Rh/10\%La_2O_3-Al_2O_3 \sim 0.5\%Rh/10\%Gd_2O_3-Al_2O_3$, με τους καταλύτες Rh υποστηριγμένους σε πελλέτες $10\%La_2O_3-Al_2O_3$ και $10\%Gd_2O_3-Al_2O_3$ να εμφανίζουν τη βέλτιστη συμπεριφορά.

- » Η παρουσία μικρής ποσότητας βουτανίου στο μείγμα της αντίδρασης, χρησιμοποιώντας καταλύτη $0.5\% \text{Rh}/10\% \text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ σε μορφή πελλετών, $\text{GHSV} = 9000 \text{ h}^{-1}$ και $\text{H}_2\text{O}/\text{C}:3.25$, βρέθηκε να μην παρεμποδίζει την αναμόρφωση του προπανίου με ατμό καθώς η μετατροπή αυτού ήταν σχεδόν ίδια τόσο απουσία όσο και παρουσία βουτανίου στο μείγμα της τροφοδοσίας.
- » Ο καταλύτης $0.5\% \text{Rh}/10\% \text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ σε μορφή πελλετών παρουσιάζει εξαιρετική σταθερότητα για ~ 40 ώρες αντίδρασης τόσο απουσία όσο και παρουσία βουτανίου στη τροφοδοσία στους 550 και 500°C , αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας $\text{GHSV} = 9000 \text{ h}^{-1}$ και $\text{H}_2\text{O}/\text{C}:3.25$.

10.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Ως συνέχεια της παρούσας εργασίας, θα ήταν ενδιαφέρον να μελετηθεί:

- ✓ Η ενεργότητα και σταθερότητα του καταλύτη $0.5\% \text{Ru}/0.2\% \text{Li-TiO}_2$ υπό πραγματικές συνθήκες αντίδρασης αναμόρφωσης του LPG με ατμό.
- ✓ Ο μηχανισμός της αντίδρασης και για άλλους συνδυασμούς μετάλλου-φορέα.
- ✓ Ο μηχανισμός της αντίδρασης παρουσία βουτανίου στο μείγμα τροφοδοσίας στους βέλτιστους καταλύτες.
- ✓ Η καταλυτική συμπεριφορά διμεταλλικών καταλυτών (π.χ. Rh-Ni ή Ru-Ni) υποστηριγμένων στους βέλτιστους φορείς με στόχο τη μείωση του κόστους.
- ✓ Η χρήση επιπλέον σύνθετων οξειδίων (π.χ. $\text{M}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$, $\text{M}_x\text{O}_y\text{-SiO}_2$) ως φορείς καθώς και η επίδραση της περιεκτικότητας του οξειδίου που θα παρουσιάσει τα βέλτιστα αποτελέσματα.
- ✓ Η περαιτέρω βελτιστοποίηση των πλέον υποσχόμενων καταλυτών, χρησιμοποιώντας διαφορετική μέθοδο σύνθεσης ή/και διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις.
- ✓ Η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στο μηχανιστικό μονοπάτι της αντίδρασης.