

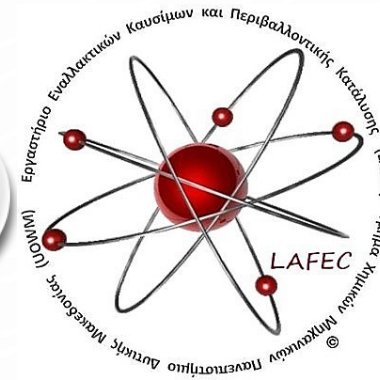
Ανάπτυξη Καινοτόμων Καταλυτικών Συστημάτων για την Παραγωγή Ανανεώσιμου H₂ μέσω της Ατμοαναμόρφωσης της Γλυκερόλης

Γ.Ι. Σιακαβέλας, Ν.Δ. Χαρισίου, Μ.Α. Γούλα

*Εργαστήριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Περιβαλλοντικής Κατάλυσης,
Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα*



3^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Βιοκαυσίμων & Εναλλακτικών Καυσίμων
15 & 16 Μαΐου 2025, Λίμνη Πλαστήρα



Περιεχόμενα



Εισαγωγή

Αποτέλεσμα
και
συζήτηση

Τι
καινούργιο
μάθαμε

- Μελέτη της δραστηριότητας μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Co, Cu),
- Επίδραση της μεθόδου παρασκευής (wet, iwi, edf),
- Επίδραση του υποστρώματος (Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2),
- Επίδρασης της τροποποίησης του υποστρώματος (Mg^{2+} , Ca^{2+} , La^{3+} , Ce^{4+}).

Σκοπός της μελέτης

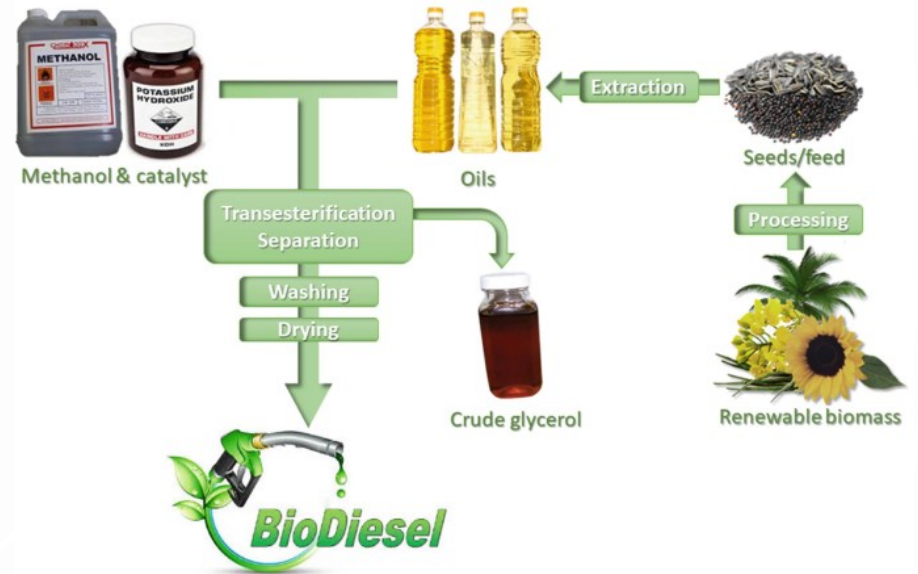
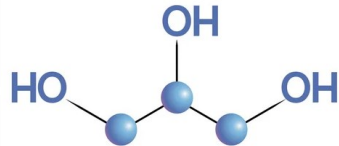
Ανάπτυξη καινοτόμων καταλυτικών συστημάτων, εστιάζοντας στα εξής:

1. **Αξιολόγηση της αποδοτικότητας της διεργασίας** υπό διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας, όπως η θερμοκρασία, η διάρκεια αντίδρασης και ο τύπος του καταλύτη.
2. **Διερεύνηση της παραγωγής H_2** και των κύριων προϊόντων της αντίδρασης, αέρια (CH_4 , CO_2 , CO) και υγρά.
3. **Αξιολόγηση της σταθερότητας των καταλυτών**, του ρυθμού απενεργοποίησής τους και των μορφών άνθρακα που εναποτίθενται στην καταλυτική επιφάνεια, με τελικό στόχο τη βελτιστοποίηση της διεργασίας και της αποδοτικότητας παραγωγής ανανεώσιμου H_2 .

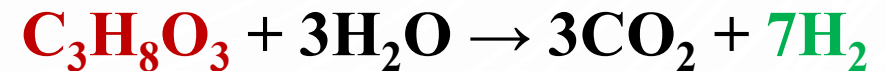
Εισαγωγή (1/3)

- Η ακατέργαστη γλυκερόλη αποτελεί το κύριο παραπροϊόν της διεργασίας μετεστεροποίησης (παραγωγή βιοντίζελ).

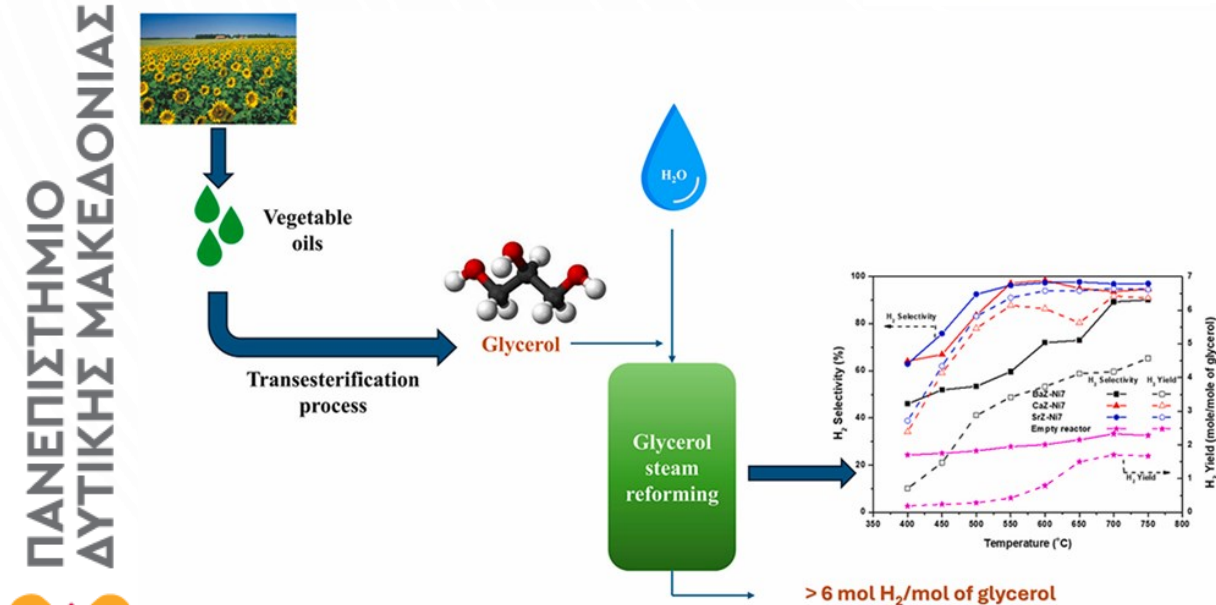
~10 wt% του ελαίου που υφίσταται την αντίδραση.

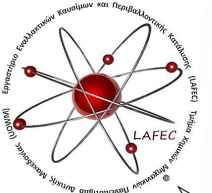


- Επί του παρόντος η ακατέργαστη γλυκερόλη χρησιμοποιείται ως ζωοτροφή ή αποτεφρώνεται.
- Η γλυκερόλη μπορεί να μετατραπεί σε H_2 μέσω αναμόρφωσης παρουσία ατμού, καθώς κάθε mol γλυκερόλης που τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα μπορεί θεωρητικά να παράξει έως 7 mol ανανεώσιμου H_2 .



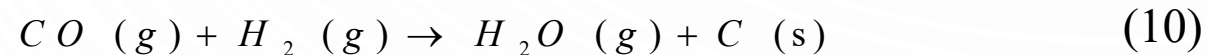
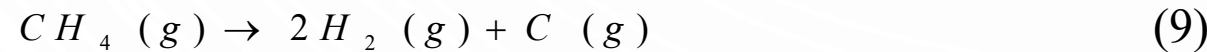
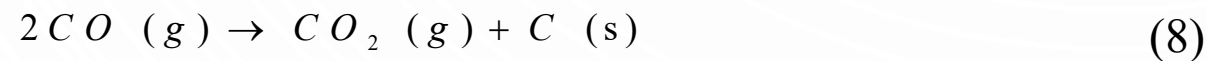
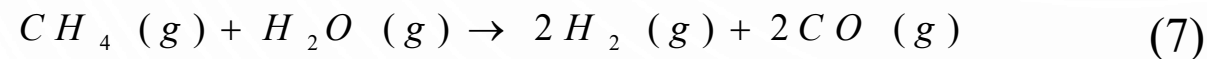
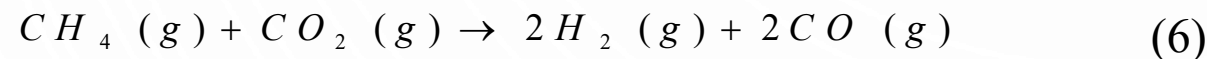
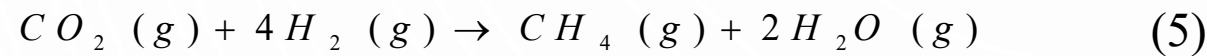
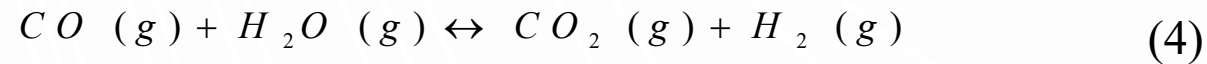
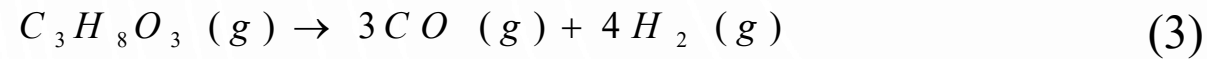
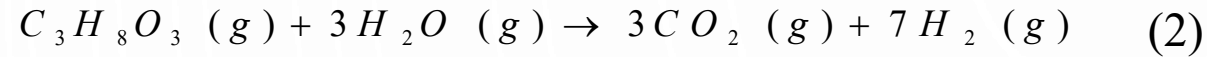
- Η παραγωγή H_2 ευνοείται σε ατμοσφαιρική πίεση, υψηλή θερμοκρασία και υψηλή αναλογία τροφοδοσίας νερού προς γλυκερόλη (> 9).





Εισαγωγή (2/3)

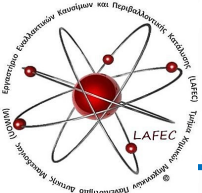
- Η διεργασία της ατμοαναμόρφωσης είναι ένας **συνδυασμός** της **αντίδρασης διάσπασης της γλυκερόλης** (Εξ. 3) και της **αντίδρασης μετατόπισης ύδατος** (Εξ. 4).



- Η διεργασία περιπλέκεται από την πιθανή εμφάνιση **πρόσθετων αντιδράσεων**, όπως: η **μεθανιοποίηση** (Εξ. 5), η **ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου** (Εξ. 6), και η **αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό** (Εξ. 7).

- Ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας και τον τύπο του καταλύτη, είναι πιθανό να προκύψουν **αντιδράσεις σχηματισμού άνθρακα** (Εξ. 8 - 11).





Εισαγωγή (3/3)

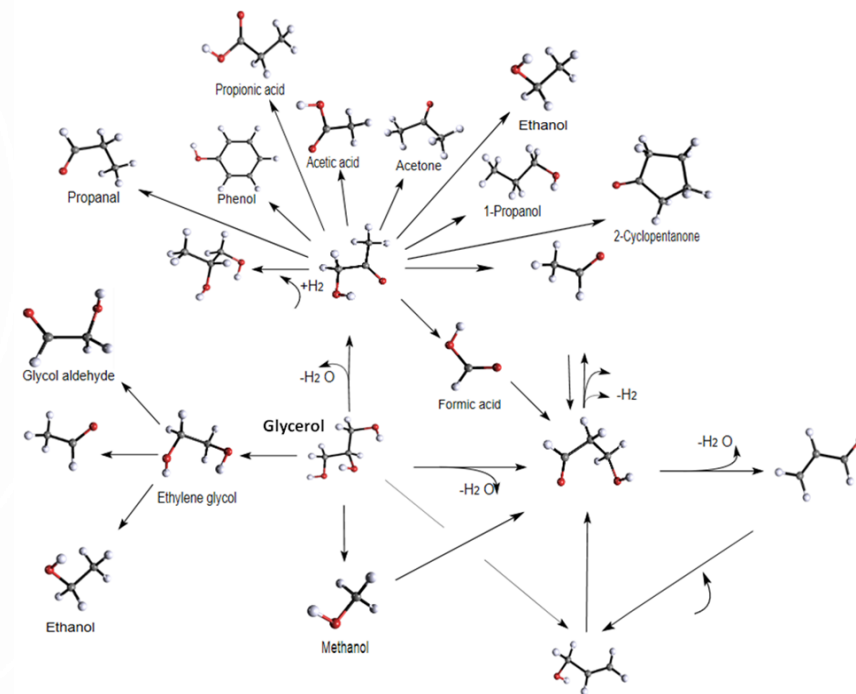
- Ο καταλύτης, επηρεάζει τα θεμελιώδη στάδια που εμπλέκονται στη διάσπαση των δεσμών C–C, O–H και C–H του μορίου της γλυκερόλης.

Καταλυτικά συστήματα:

- Μέταλλα μετάπτωσης: Ni, Co, Cu στηριζόμενα σε φορείς οξειδίων (Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , SiO_2).
- Ευγενή μέταλλα: Ir, Pd, Pt, Rh, Ru στηριζόμενα σε φορείς οξειδίων (Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , SiO_2).
- Διμεταλλικοί καταλύτες: Συνήθως ένας συνδυασμός Ni με ένα ευγενές μέταλλο (Ni-Pt, Ni-Ru) ή μέταλλο μετάπτωσης (Ni-Cu, Ni-Co).

Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα

Τα ευγενή μέταλλα είναι ενεργά και σταθερά - Τα μέταλλα μετάπτωσης έχουν μικρότερο κόστος, ωστόσο, η δραστηριότητά τους τείνει να μειώνεται.



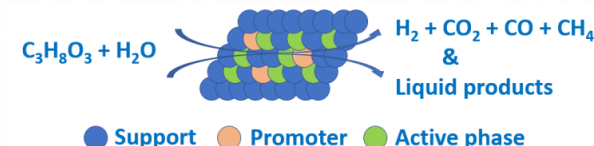
Προτεινόμενη οδός αντίδρασης για την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό γλυκερίνης



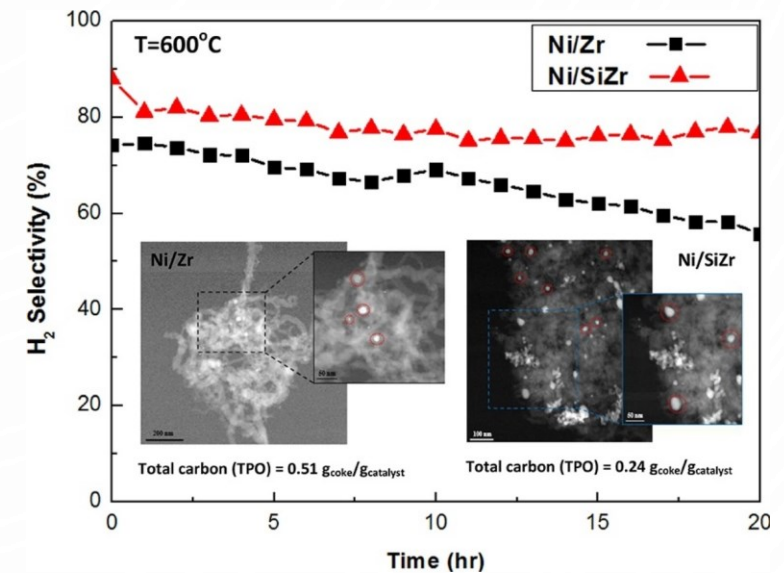
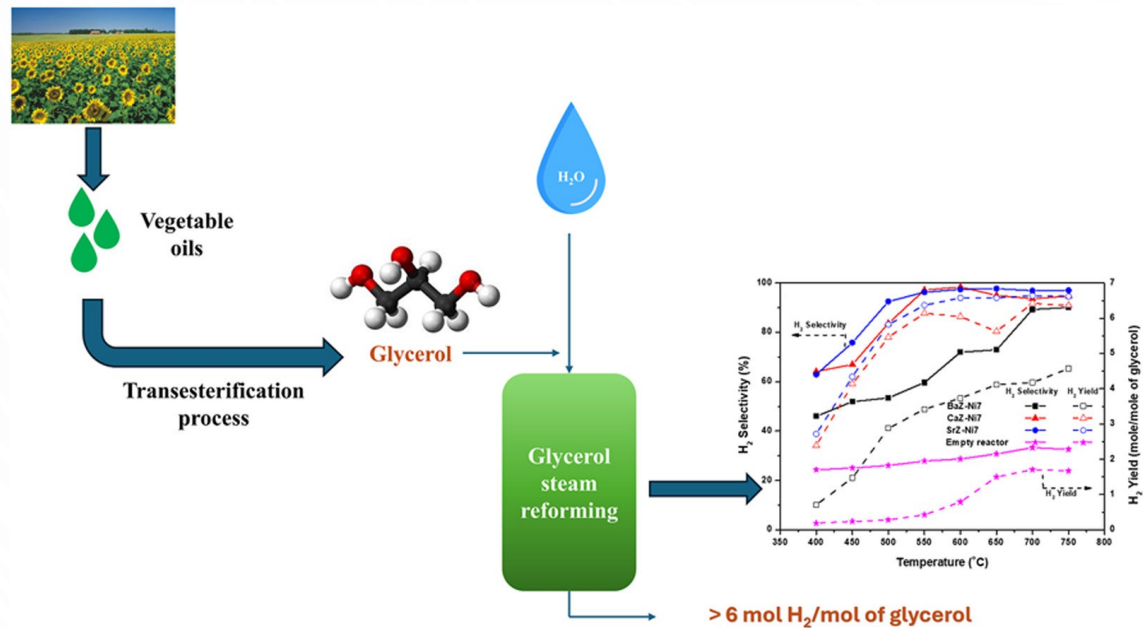
Οι καταλύτες Ni εμφανίζουν υψηλή καταλυτική δραστηριότητα, ιδιαίτερα όταν το Ni^0 έχει διασπαρθεί σε μικρά σωματίδια στην επιφάνεια. Ωστόσο, παρουσιάζουν απενεργοποίηση λόγω **σχηματισμού άνθρακα** και συνένωσης των μεταλλικών σωματιδίων.

Σύμφωνα με την έρευνά μας...

- Ένας καταλύτης για την αντίδραση αναμόρφωσης γλυκερόλης με ατμό θα πρέπει να διαθέτει: (i) **Αυξημένη διασπορά Ni^0** , (ii) **Ενισχυμένη αλληλεπίδραση μετάλλου - υποστρώματος και** (iii) **Αυξημένο αριθμό βασικών θέσεων**. *Charisiou, N.D., et al., Goula, M.A. (2019). Catalysis Today, 319, 206-219.



Αποτελέσματα καταλυτικής δραστηριότητας και συζήτηση *Καταλύτες Ni*

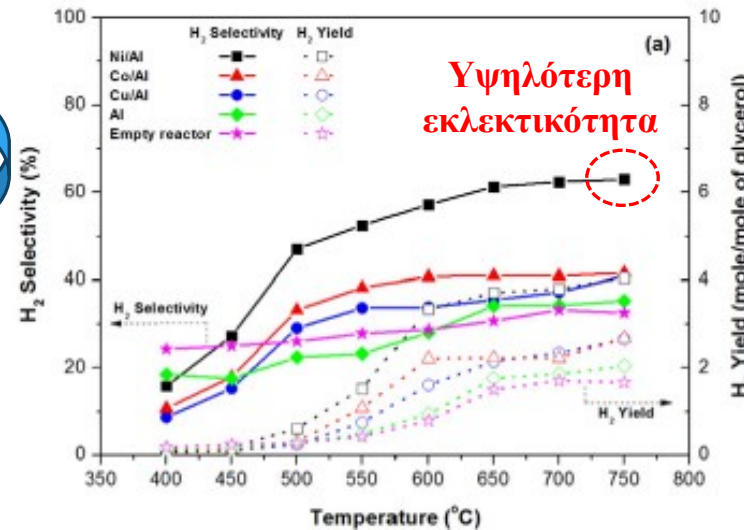
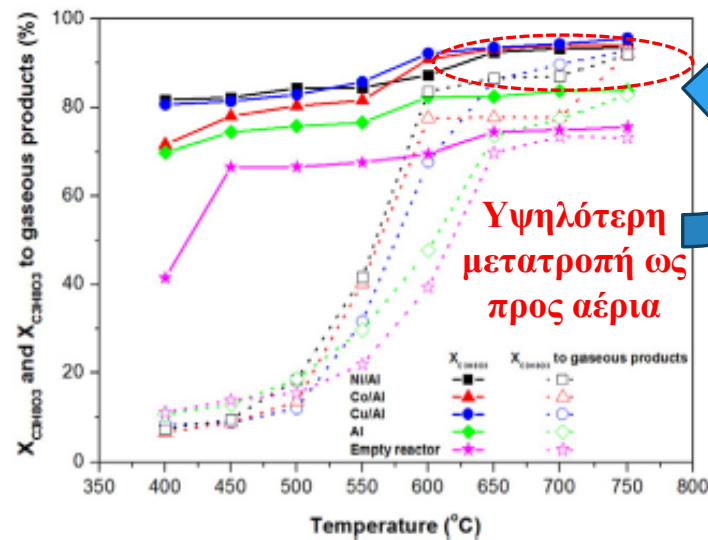


Πειραματική διάταξη



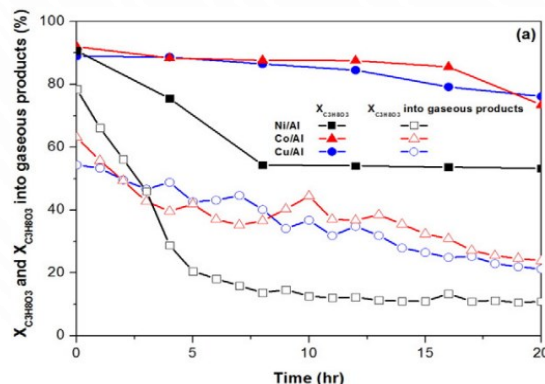
- Αντιδραστήρας συνεχούς ροής, σταθεροποιημένης κλίνης, , $T = 400-750\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$
- Πειραματικό πρωτόκολλο #1.
 - Υγρή τροφοδοσία: $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (20% v/v) και H_2O (συνολική ροή = 0.12 ml/min),
 - Αέρια τροφοδοσία: He ($Q = 38\text{ ml/min}$)
- Πειραματικό πρωτόκολλο #2.
 - Υγρή τροφοδοσία: $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (30% v/v) και H_2O (συνολική ροή = 0.12 ml/min),
 - Αέρια τροφοδοσία: He ($Q = 71\text{ ml/min}$)
- $\text{WHSV} = 50,000\text{ mL g}^{-1}\text{ h}^{-1}$
- Βάρος καταλύτη = 0.2 g
- Τα αέρια προϊόντα αναλύθηκαν μέσω αέριου χρωματογράφου εξοπλισμένο με TCD και FID ανιχνευτές.
- Τα υγρά προϊόντα αναλύθηκαν μέσω αέριο χρωματογράφου – φασματογράφου μάζας.

Μελέτη της καταλυτή δραστηριότητας Επίδραση της ενεργού φάσης (Ni, Co, Cu)



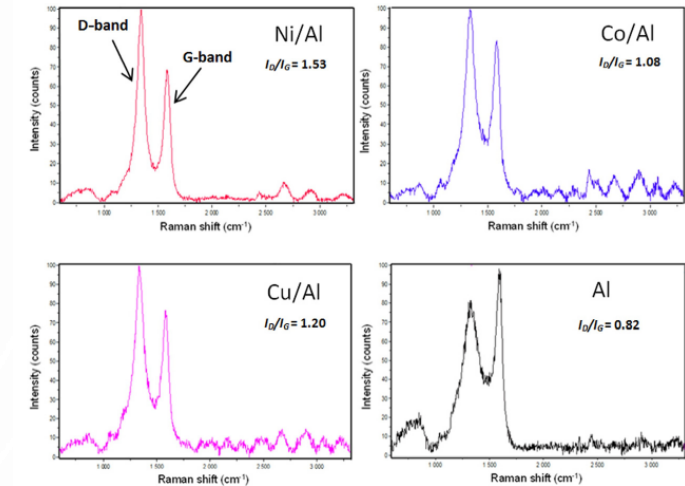
Ο καταλύτης Ni/Al:

- Βελτιωμένη ικανότητα μετατροπής της γλυκερόλης σε αέρια προϊόντα, λόγω της ανώτερης ικανότητάς του να ενισχύει τη διάσπαση του δεσμού δεσμών C-C.
- Ενισχυμένη παραγωγή H₂, ενώ ο σχηματισμός CH₄ σχεδόν καταστέλλεται για θερμοκρασίες πάνω από 600 °C, κάτι που μπορεί να αποδοθεί στην αντίδραση αναμόρφωσης του CH₄ με ατμό ενισχύοντας περεταίρω την απόδοση σε H₂.



Πειράματα σταθερότητα

- Απότομη πτώση στη δραστηριότητα του καταλύτη Ni/Al κατά τις πρώτες 7 ώρες, καθώς τα ποσοστά ολικής μετατροπής της γλυκερόλης και της μετατροπής της σε αέρια προϊόντα μειώνονται από 90% => 50% και από 80% => 10%, αντίστοιχα.
- Ο Ni/Al είναι πιο ενεργός, **ωστόσο** οι καταλύτες Co/Al και Cu/Al απενεργοποιούνται με πιο αργό ρυθμό.

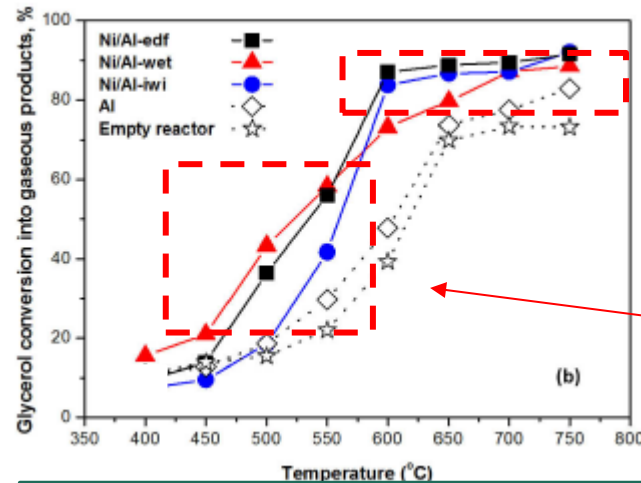


Η εναπόθεση άνθρακα **καταστέλλει** τις αντιδράσεις αφυδάτωσης, πυρόλυσης και πολυμερισμού που πραγματοποιούνται στις ισχυρά όξινες θέσεις.

Διαφορετικά είδη άνθρακα εναποτίθενται την καταλυτή επιφάνεια

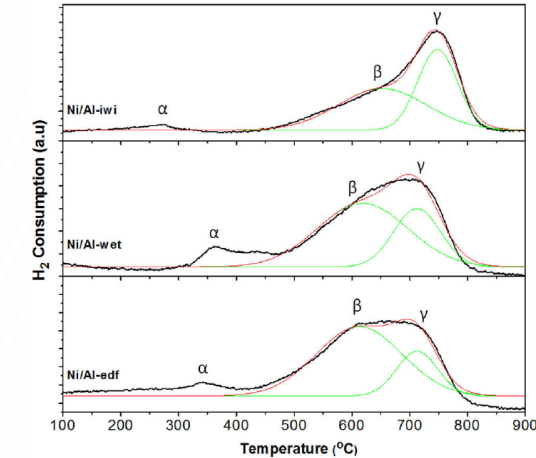
Μελέτη της καταλυτή δραστηρότητας

Επίδραση της μεθόδου παρασκευής (wet, iwi, edf)

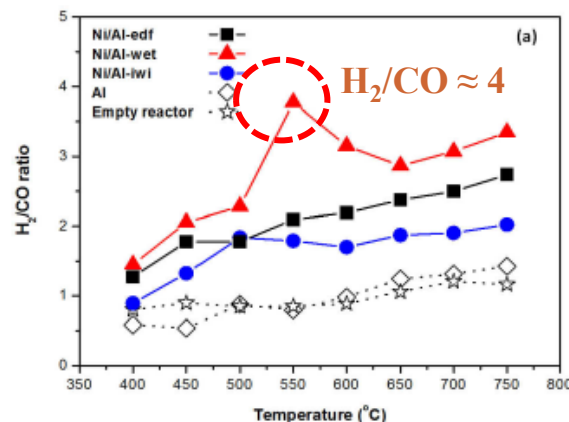


Οι Ni/Al-edf και Ni/Al-iwi παρουσιάζουν βελτιωμένη ικανότητα μετατροπής της γλυκερόλης σε αέρια προϊόντα.

Τα διαφορετικά είδη του Ni^0 ενίσχυσαν την αναμόρφωση γλυκερόλης και την WGS, αυξάνοντας την παραγωγή H_2 στις χαμηλότερες θερμοκρασίες.

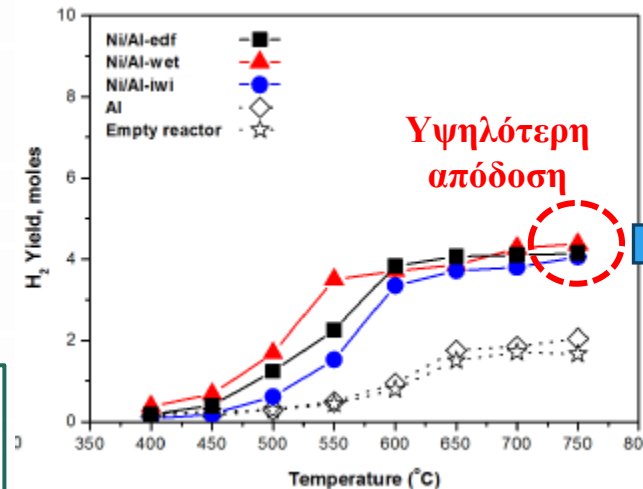


- Η απόδοση και η εκλεκτικότητα ως προς H_2 είναι αρκετά διαφορετικές σε χαμηλές θερμοκρασίες (400 - 600 °C), ακολουθώντας την τάση $\text{Ni/Al-wet} > \text{Ni/Al-edf} > \text{Ni/Al-iwi}$
- Σχεδόν πανομοιότυπες στις υψηλότερες θερμοκρασίες (600 - 750 °C).



Υψηλότερο λόγο H_2/CO ο καταλύτης με υγρό εμποτισμό

- Για όλα τα καταλυτικά συστήματα η ποσότητα του άνθρακα ήταν μεταξύ 12 - 18 wt. %
- Η μικρότερη ήταν για τον Ni/Al-edf



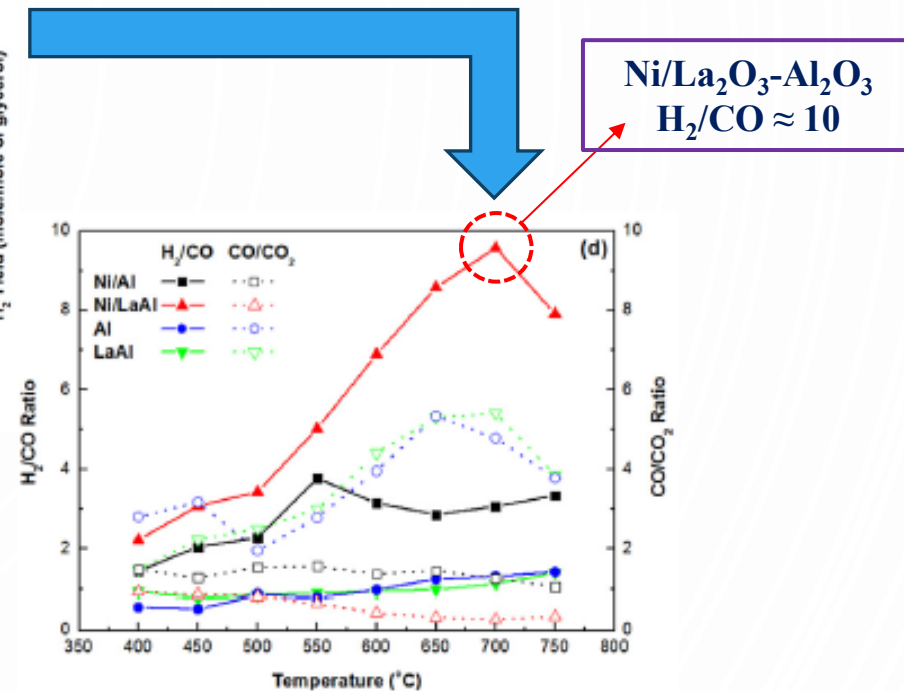
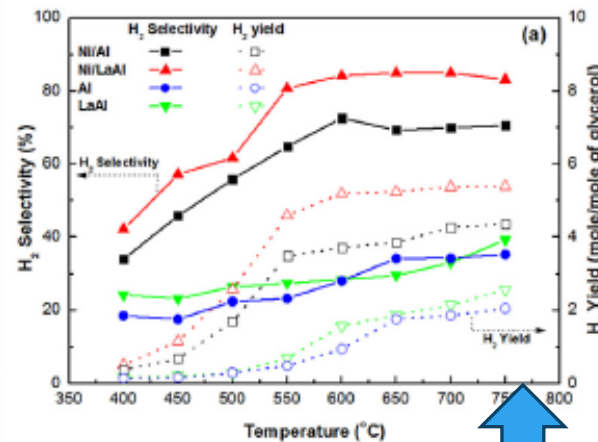
$4 \text{ mol H}_2/\text{mol C}_3\text{H}_8\text{O}_3$

Μελέτη της καταλυτής δραστηριότητας

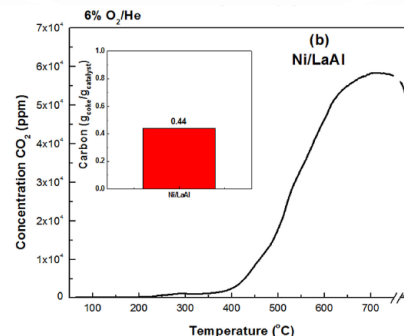
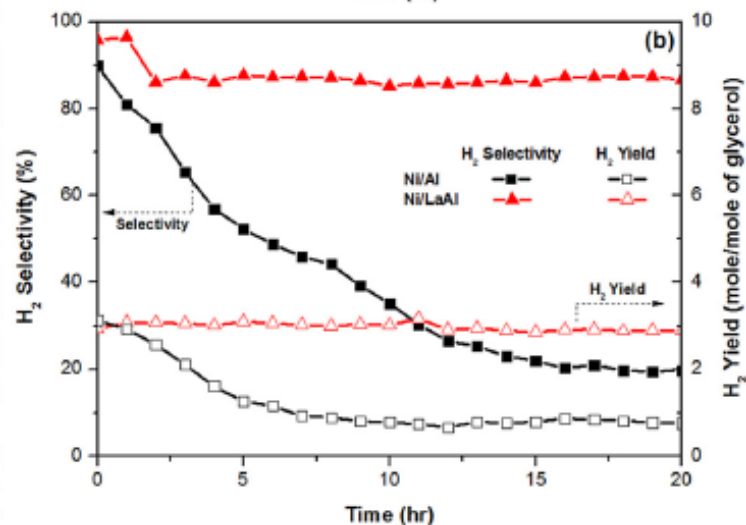
Επίδραση της τροποποίησης του φορέα Al_2O_3

Τροποποίηση της Al_2O_3 με La_2O_3 :

- Ενισχύει την δραστηριότητα λόγω καλύτερης διασποράς των ενεργών κέντρων του Ni^0 .
- Μειώνει την οξύτητα του $\text{Al}_2\text{O}_3 \Rightarrow$ ευνοείται η μετατροπή των οξυγονωμένων υδρογονανθράκων προς CH_4 , CO , CO_2 και H_2 .
- Πιο εκλεκτικός ως προς το CO_2 και λιγότερο εκλεκτικός προς το $\text{CO} \Rightarrow$ **Ενίσχυση της WGS**
- Η απόδοση σε H_2 πλησιάζει την τιμή που προβλέπεται από τη θερμοδυναμική ($\sim 5.5 \text{ mol H}_2/\text{mol C}_3\text{H}_8\text{O}_3$).



$\text{Ni/La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$
 $\text{H}_2/\text{CO} \approx 10$

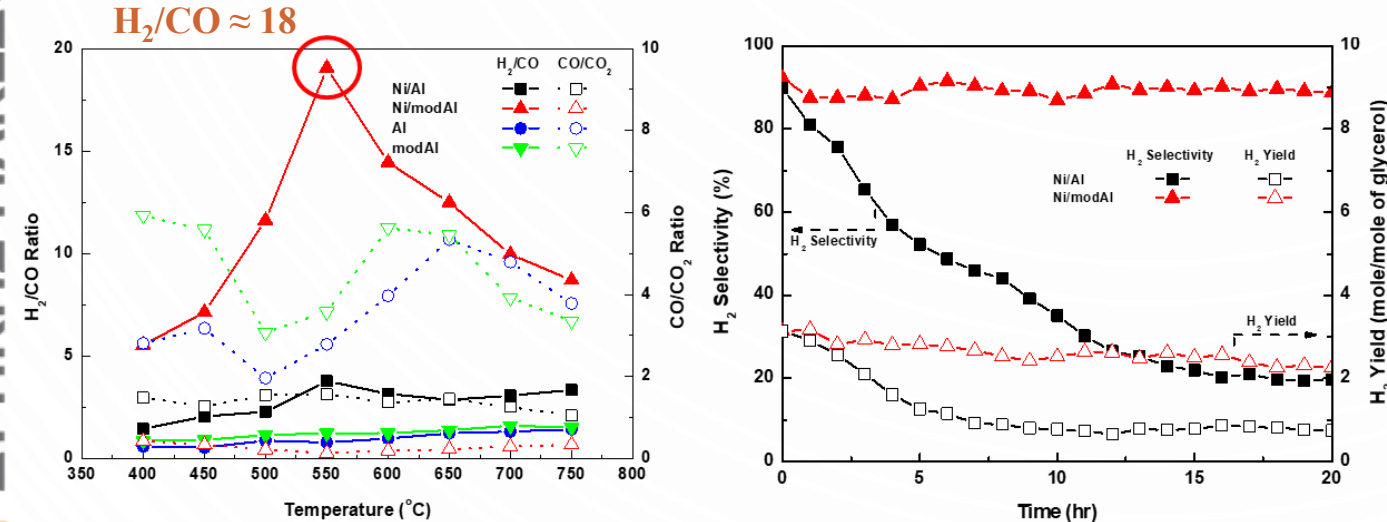
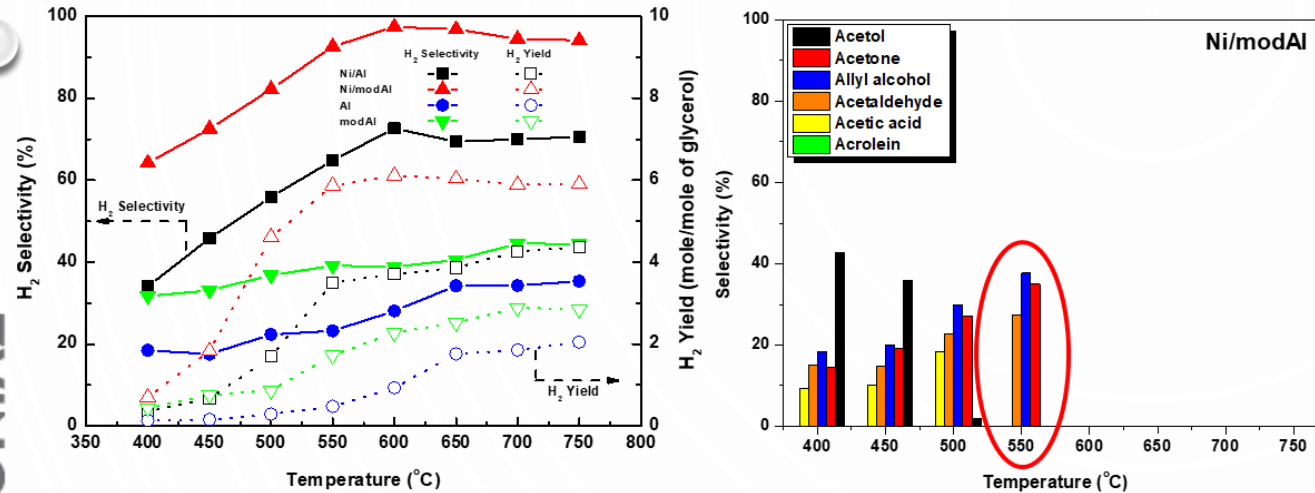


$\Rightarrow$ Κρυσταλλικές δομές άνθρακα, κυρίως στην επιφάνεια του φορέα και όχι στην επιφάνεια του Ni^0

Υψηλή σταθερότητα για τον τροποποιημένο καταλύτη

$\Rightarrow$ Η σταθερότητα που εμφανίζει Ni/LaAl απόδίδεται στην παρουσία La^{3+} , η οποία εμποδίζει το σχηματισμό οξυγονωμένων ενώσεων και ολεφινών, που θεωρούνται πρόδρομες ενώσεις κωκ.

Μελέτη της καταλυτή δραστηρότητας Επίδραση της τροποποίησης του φορέα Al_2O_3



MgO, CaO τροποποίηση της Al_2O_3 :

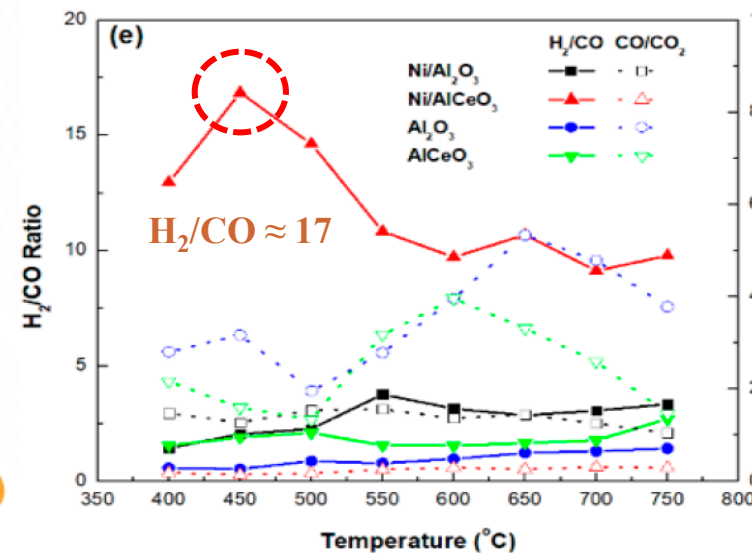
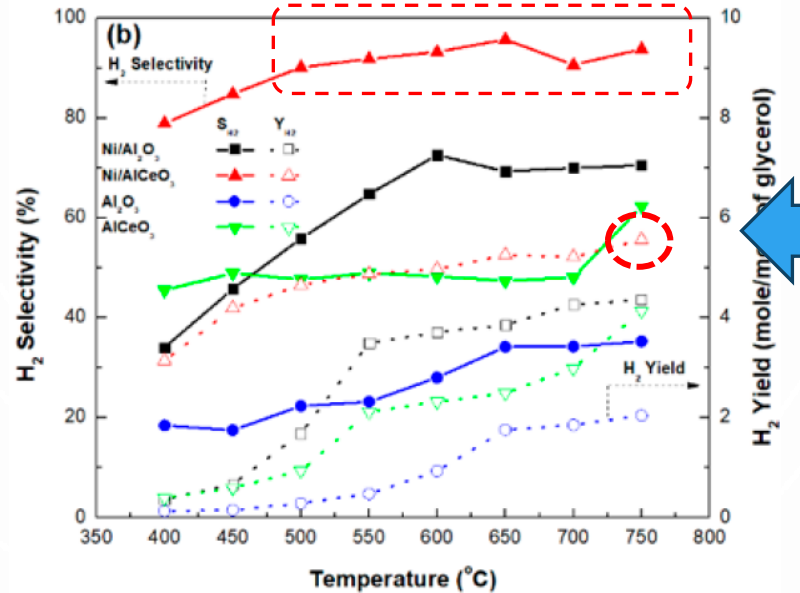
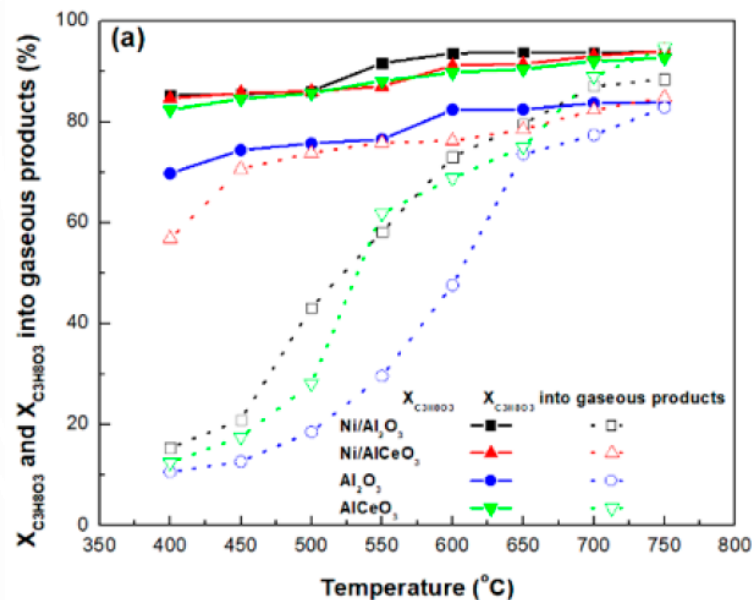
- Ο καταλύτης Ni/CaO-MgO- Al_2O_3 παρουσιάζει υψηλή απόδοση σε H_2 σε σύγκριση με τον καταλύτη Ni/ Al_2O_3 .
- Στους 550°C, 6 mol H_2 ανά mol γλυκερόλης.
- Αυξημένη μετατροπή γλυκερόλης ως προς αέρια προϊόντα, ενισχύοντας την παραγωγή H_2 .
- Δεν παράγονται υγρά προϊόντα πάνω από τους 550°C,
- Αντοχή στην απενεργοποίηση.

Η χρήση του Ca^{2+} και του Mg^{2+} ως ενισχυτές οδήγησαν σε:

- Μικρότερα μεγέθη μεταλλικού Ni (υψηλότερη δραστηρότητα,
- Αυξημένο πληθυσμό βασικών θέσεων.

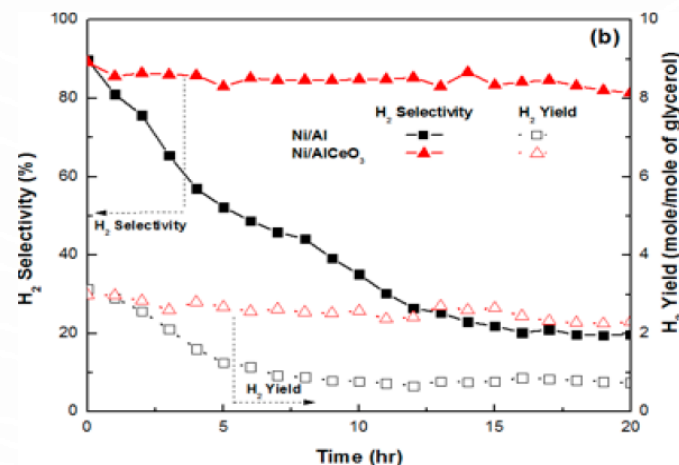
Μελέτη της καταλυτή δραστηριότητας

Επίδραση της τροποποίησης του φορέα Al_2O_3



Ενισχυμένη σταθερότητα για τον τροποποιημένο

• $\text{Ni}/\text{Al} = 0.41 \text{ gcoke/gcat.}$
• $\text{Ni}/\text{AlCeO}_3 = 0.14 \text{ gcoke/gcat.}$

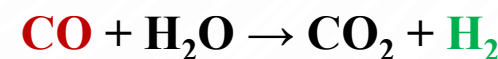


Τροποποίηση με CeO_2

- Η απόδοση είναι σημαντικά υψηλότερη σε σύγκριση με τον Ni/Al , καθώς οι τιμές του SH_2 και του YH_2 κυμαίνονται μεταξύ 80-90% και 4-6 mol H_2/mol $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, αντίστοιχα.
- Ο λόγος $\text{CO}/\text{CO}_2 \approx 0$ σε όλο το εύρος θερμοκρασιών, ενώ ο λόγος $\text{H}_2/\text{CO} \approx 17$ (στους 450 °C) και 10 (550–750 °C).

Καταλυτική δραστηριότητα για τον Ni/AlCeO_3

- Το 1^ο στάδιο περιλαμβάνει ταχεία διάσπαση δεσμών C–C και σχηματισμό CO , το οποίο στη συνέχεια αξιοποιείται από την WGS, ενισχύοντας την παραγωγή H_2 και CO_2 .



Η χρήση του Ce^{3+} ως ενισχυτή οδήγησε σε: Μικρότερα μεγέθη Ni^0 , αυξημένο πληθυσμό βασικών θέσεων

Μελέτη καταλυτική δραστηριότητας Καταλύτης Ni στηριζόμενος φυσικό ορυκτό (Ατταπουλγίτη)



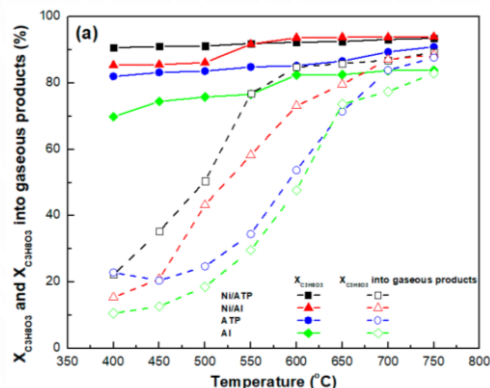
Περιφέρεια Δυτικής
Μακεδονίας

Αξιοποίηση
για την
παρασκευή
καταλυτών

Πλεονεκτήματα Υλικού

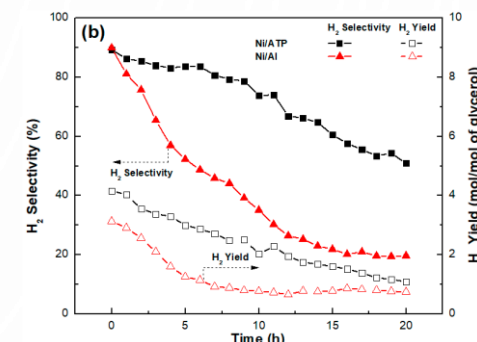
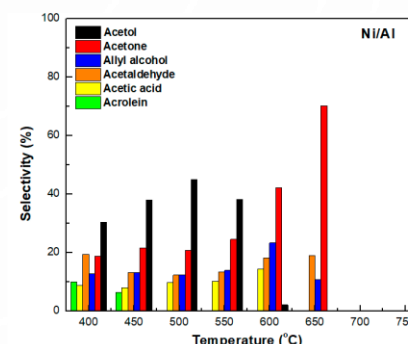
- Υψηλή τιμή ειδικής επιφάνειας ($173 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)
- SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO και CaO σε συγκεντρώσεις 51.9%, 5.2%, 11.0%, 13.0% και 3.8%, συστατικά που δρουν ευεργετικά στην δραστηριότητα του καταλύτη.

Ατταπουλγίτης



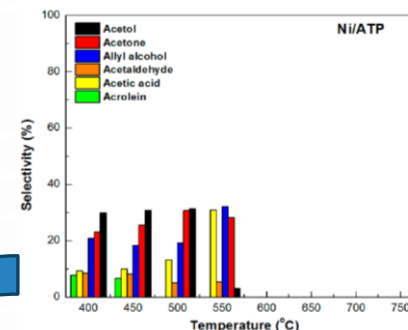
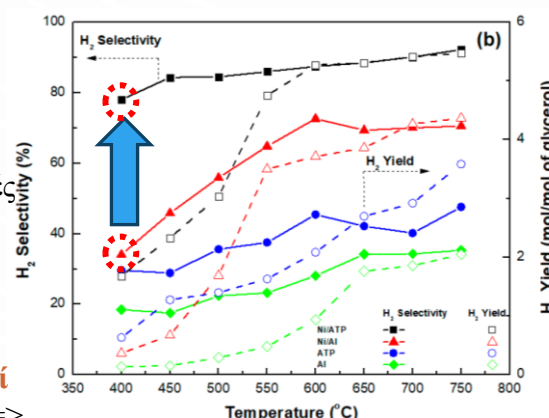
Δραστηριότητα Ni/Attapulgite

- $\text{XC}_3\text{H}_8\text{O}_3 > 90\%$
- Περισσότερα αέρια προϊόντα για $T < 700^\circ\text{C}$,
- Οι υψηλότερες τιμές προκύπτουν λόγω της καλύτερης διασποράς του μετάλλου ($\text{Ni}/\text{Al} = 4.6\%$, $\text{Ni}/\text{ATP} = 10.7\%$).



Ni/Attapulgite

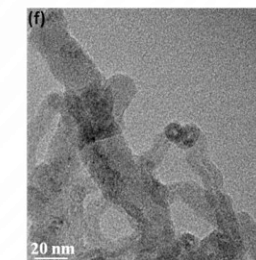
- Ενισχυμένη εκλεκτικότητα H_2 κυρίως στις χαμηλές θερμοκρασίες
- Στις υψηλότερες προσεγγίζει ($\approx 6 \text{ mol H}_2/\text{mol C}_3\text{H}_8\text{O}_3$), τιμή που προβλέπεται από την θερμοδυναμική
- Αυξημένος πληθυσμός βασικών θέσεων $\Rightarrow$ ευνοεί την αεριοποίηση του εναποτιθέμενου άνθρακα $\Rightarrow$ διατηρεί λειτουργικά τα ενεργά κέντρα.



Ο Ni/ATP δεν παράγει
υγρά προϊόντα πάνω από
τους 600°C

Σε δριμύς συνθήκες
αντίδρασης $\Rightarrow$ μείωση της
δραστηριότητας

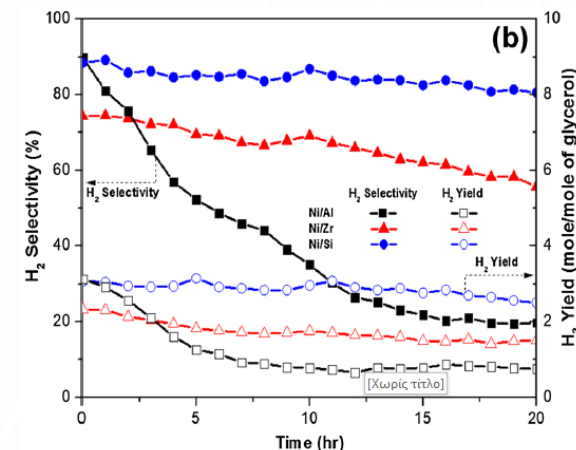
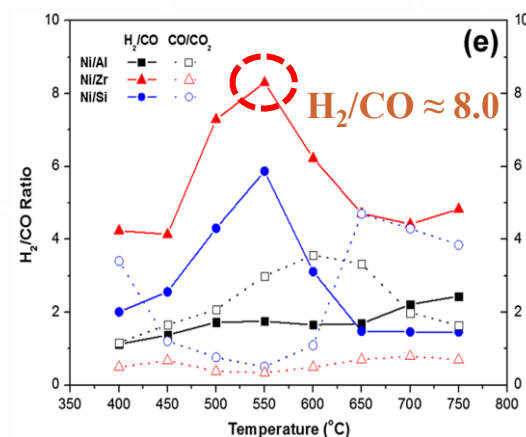
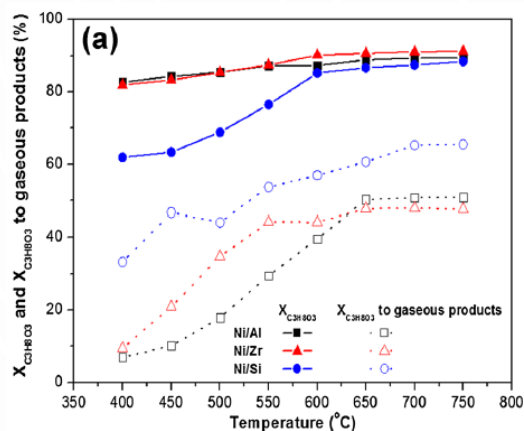
Ενθυλάκωση
νανοσωματιδίων
 Ni^0 και μείωση
της
δραστηριότητας



Μελέτη της καταλυτή δραστηρότητας

Επίδραση του φορέα (Ni/Zr, Ni/Al και Ni/Si)

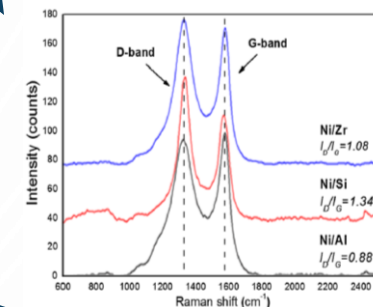
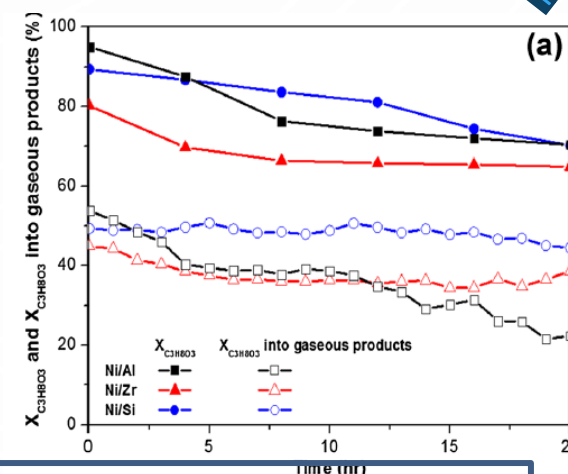
- Υψηλές τιμές μετατροπής $C_3H_8O_3$ ως προς αέρια για όλα τα καταλυτικά συστήματα.
- Ni/SiO₂, παρόλο που είναι λιγότερο ενεργό για $T < 600$ °C, παράγει περισσότερα αέρια προϊόντα και H₂.



- Οι καταλύτες Ni/Zr και Ni/Si ενισχύουν την αντίδραση μετατόπισης ύδατος, παράγοντας αέριο μείγμα με υψηλό μοριακό λόγο $H_2/CO \approx 8$ στους 550°C.

Μελέτη καταλυτικής σταθερότητα

- Ο Ni/Al παρουσίασε τις χαμηλότερες τιμές όσον αφορά τη μετατροπή της γλυκερόλης σε αέρια προϊόντα (22.3%), την απόδοση σε H₂ (0.75), το ποσοστό H₂ (19.7%) και τον λόγο H_2/CO (0.65) μετά από 20 ώρες, λόγω της έντονης απενεργοποίησής του.
- Ο Ni/ZrO₂ και Ni/SiO₂ φαίνεται να είναι πιο ανθεκτικοί στην απενεργοποίηση σε σύγκριση με το Ni/Al.

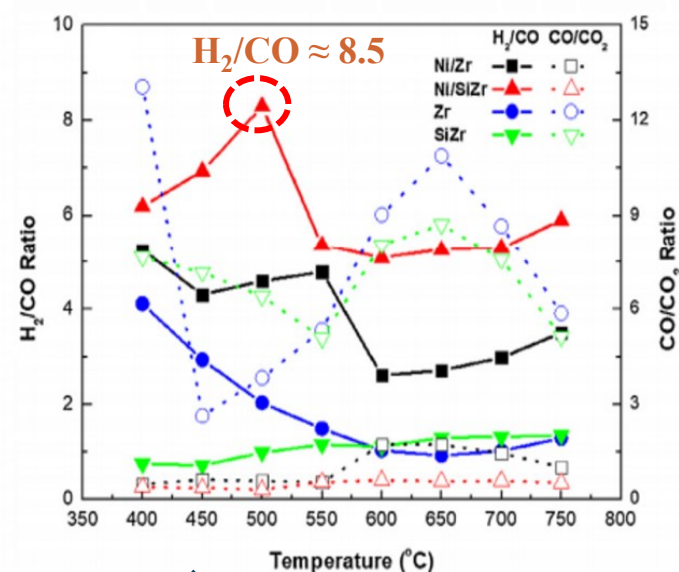
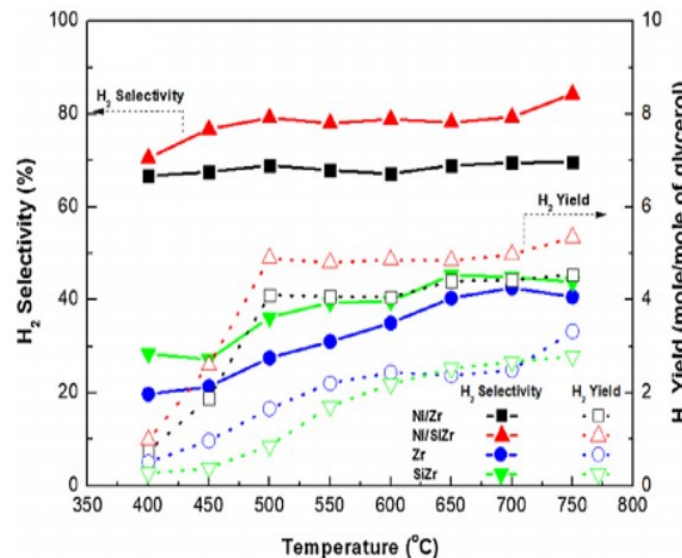
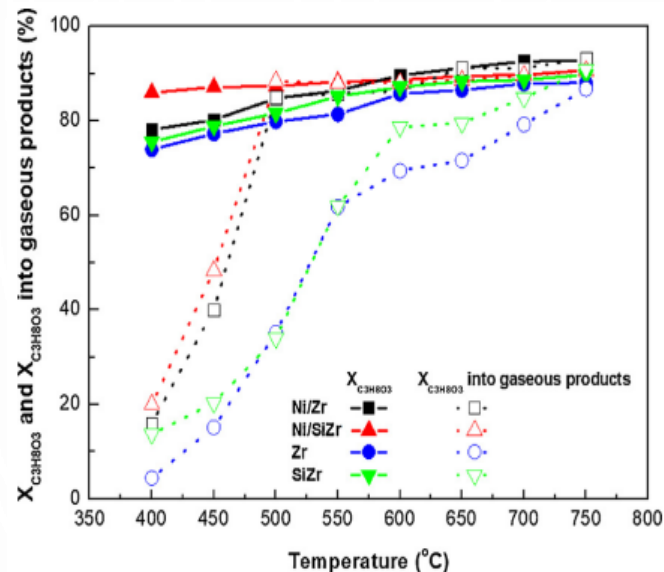


Γραφίτικος άνθρακας

Ni/Zr και Ni/Si

Ο Ni/SiO₂ παρουσιάζει την υψηλότερη απόδοση σε αέρια και H₂, κάτι που μπορεί να αποδοθεί στη χημική του ουδετερότητα. Η ουδετερότητα καταστέλλει τον σχηματισμό παραπροϊόντων, τα οποία συμβάλλουν στην δημιουργία άνθρακα.

Μελέτη της καταλυτική δραστηριότητας Επίδραση του φορέα (Ni/Zr και Ni/SiZr)

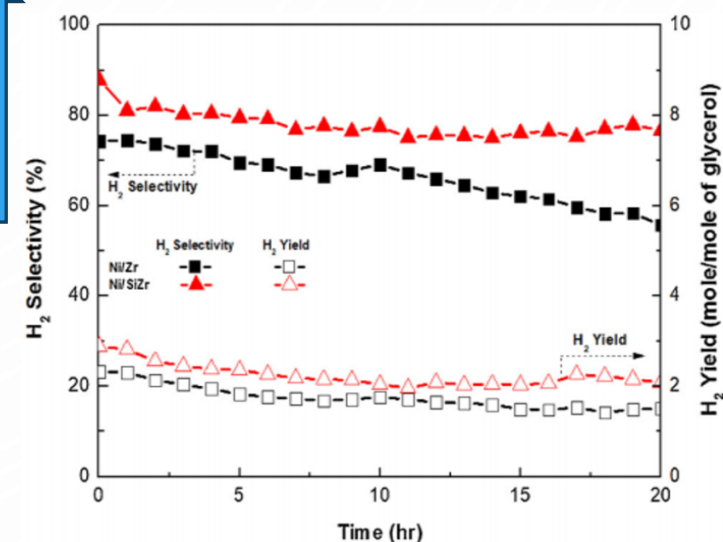


Επίδραση της τροποποίησης της ZrO_2 με SiO_2

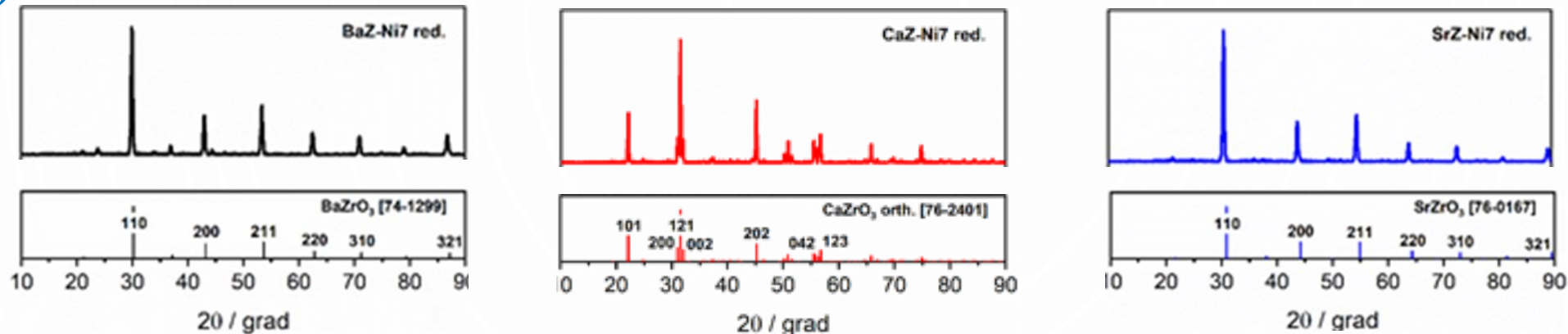
- Στους 500 $^{\circ}C$ μπορεί να επιτευχθεί **υψηλότερη μετατροπή σε αέρια προϊόντα (~80%)**, ενώ η περιεκτικότητα του αερίου σε H_2 προσεγγίζει την μέγιστη τιμή της θερμοδυναμικής.
 - Υψηλός λόγος H_2/CO (≈ 8.5), συνοδευόμενος από αμελητέα τιμή λόγου CO/CO_2 , παρέχοντας ένα αέριο μείγμα κατάλληλο για άμεση τροφοδοσία σε κυψέλες καυσίμου για παραγωγή ενέργειας.
 - Υψηλότερη ανθεκτικότητα στην απενεργοποίηση, μικρότερη εναπόθεση άνθρακα ($Ni/Zr = 0.51 \text{ gcake/gcat}$, $Ni/SZr = 0.24 \text{ gcake/gcat}$)

Η προσθήκη της SiO_2

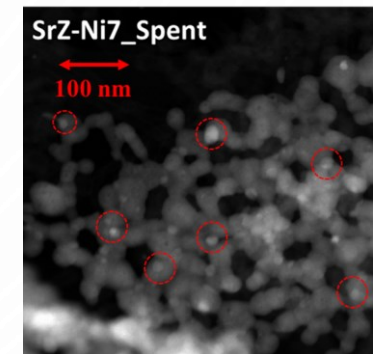
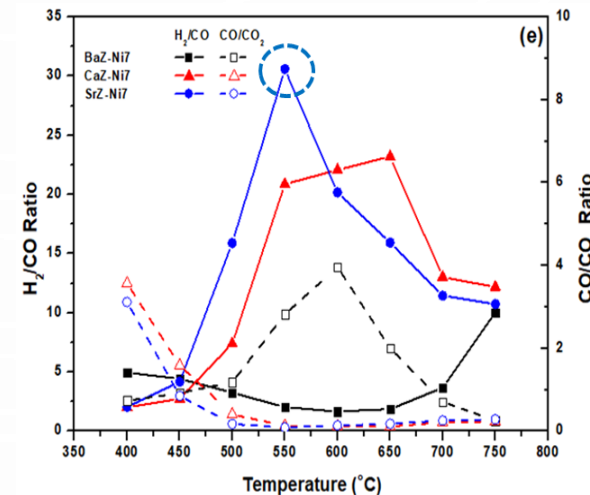
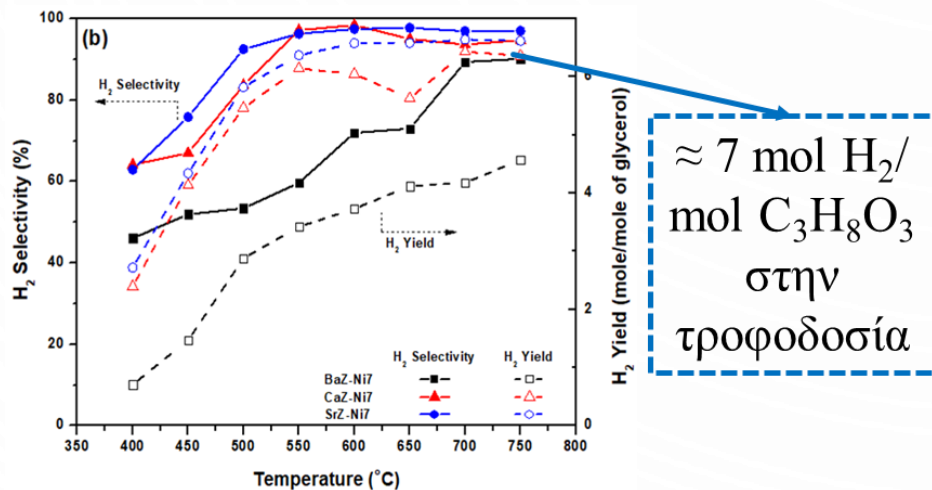
- Βελτίωσε την διασπορά των ειδών του Ni^0 ,
- Κατέστειλε την συσσωμάτωση των ενεργών κέντρων,
- Ενίσχυσε την αλληλεπίδραση μετάλλου – υποστρώματος.



Μελέτη της καταλυτή δραστηρότητας Καταλύτες τύπου περοβσκίτη (Ni-CaZrO_3 , Ni-SrZrO_3 και Ni-BaZrO_3)



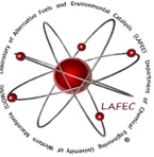
- Οι καταλύτες τύπου περοβσκίτη, επωφελούνται από την ισχυρή αλληλεπίδραση μετάλλου-φορέα και την υψηλή βασικότητα της επιφάνειας.
- Παρουσιάζουν πολύ υψηλή εκλεκτικότητα και απόδοση σε H_2 , καθώς και περιορισμένη εναπόθεση άνθρακα ($\text{H}_2/\text{CO} > 30$ στους 550°C).



Απουσία δομών άνθρακα



3^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Βιοκαυσίμων & Εναλλακτικών Καυσίμων
15 & 16 Μαΐου 2025, Λίμνη Πλαστήρα



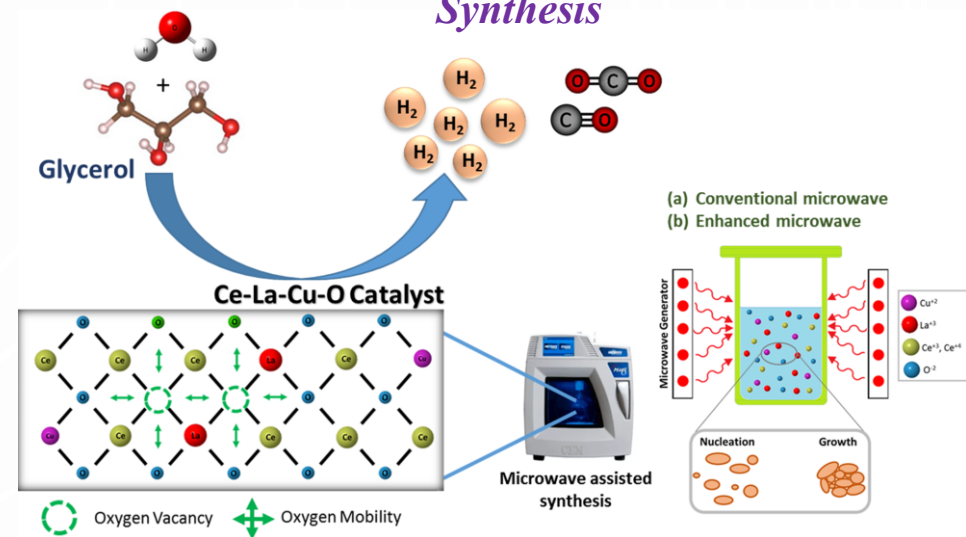
Αποτελέσματα καταλυτικής δραστηρότητας και συζήτηση

Διμεταλλικοί καταλύτες

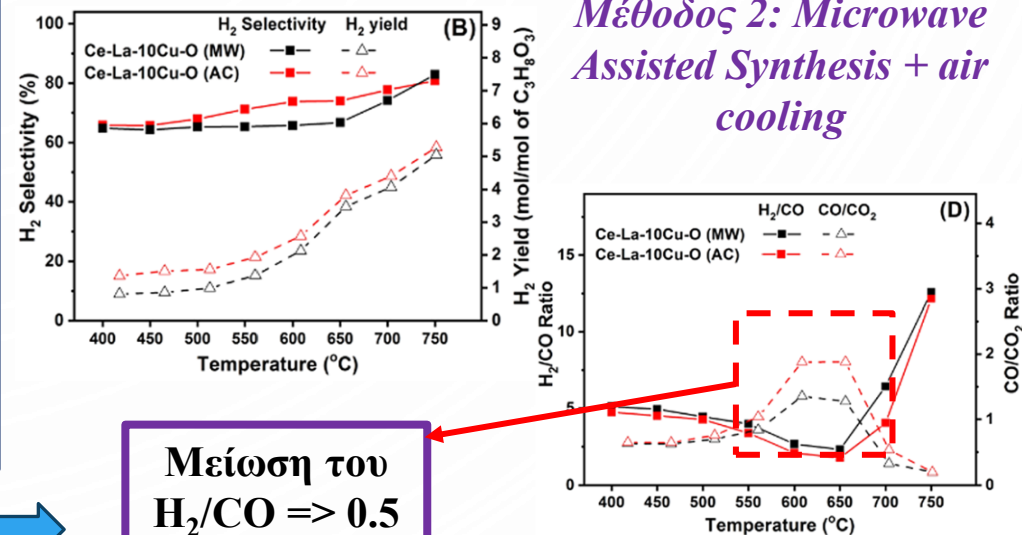
Μελέτη καταλυτική δραστηρότητας

Καταλύτες Cu στηριζόμενοι σε μεικτό οξείδιο CeSm & μελέτη διαφορετικής μεθόδου παρασκευής

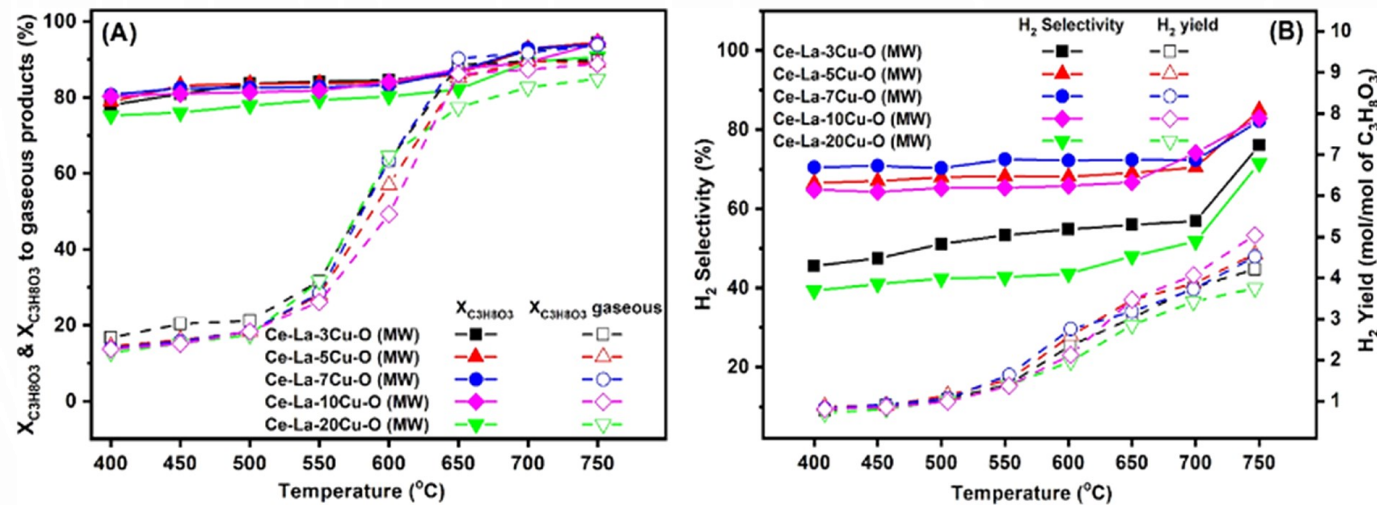
Μέθοδος 1: Microwave Assisted Synthesis



Μέθοδος 2: Microwave Assisted Synthesis + air cooling



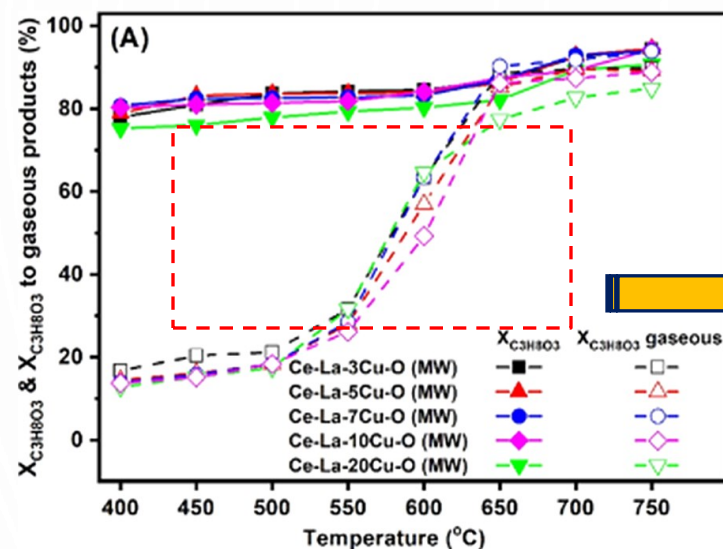
Μείωση του
H₂/CO => 0.5



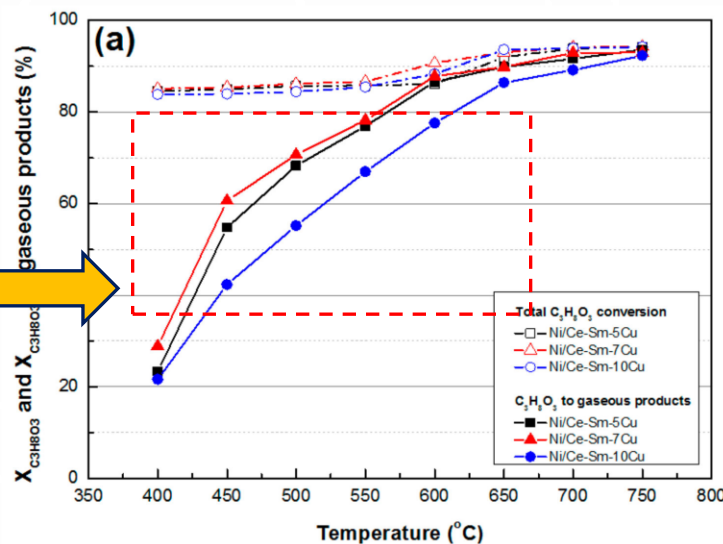
- Όλα τα καταλυτικά συστήματα παρουσίασαν ενισχυμένη δραστηρότητα και ως προς αέρια προϊόντα για T > 600°C.
- Οι υψηλότερες τιμές μετατροπής της γλυκερόλης ήταν 93 - 94% και ως προς αέρια μεταξύ 89 - 93% στους 750 °C.
- Στην ίδια θερμοκρασία ο λόγος είναι 3.8 - 5.0 mol H₂/mol C₃H₈O₃

Η αλλαγή της μεθόδου παρασκευής (Μέθοδος 2) ευνόησε την τιμή της μετατροπής και της απόδοσης ως προς H₂ καθώς και την παραγωγή CO μέσω της RWGS αντίδρασης.

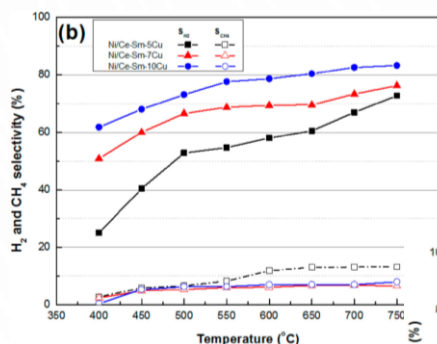
Μελέτη καταλυτική δραστηριότητας Καταλύτες Cu στηριζόμενοι σε CeSm ενίσχυση με Ni



Προσθήκη
8wt.% Ni

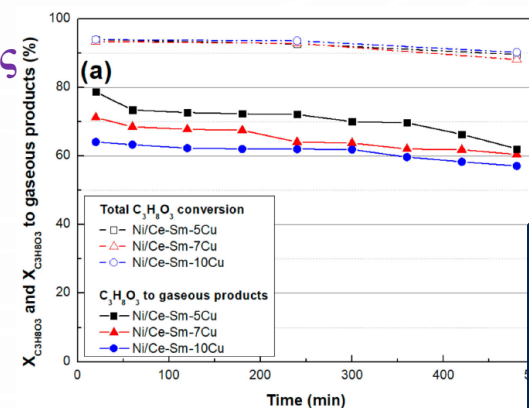
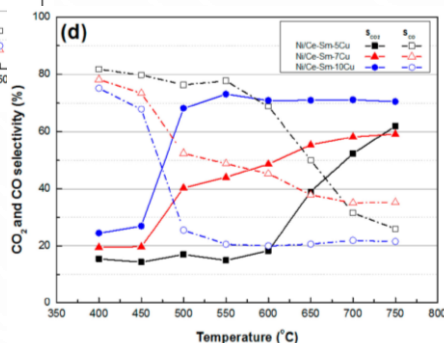


- Η προσθήκη του Ni^0 ευνόησε την μετατροπή της $C_3H_8O_3$ ως προς αέρια προϊόντα.
- Υψηλή μετατροπή $C_3H_8O_3$ για όλο το θερμοκρασιακό εύρος (400 - 750°C), από 84% στους 400°C έως 94% στους 750°C.
- Συγκέντρωση 10%Cu ευνόησε την εκλεκτικότητα του H_2



Εκλεκτικότητα H_2 : Ni/Ce-Sm-10Cu > Ni/Ce-Sm-7Cu > Ni/Ce-Sm-5Cu, όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα σε Cu, τόσο πιο εκλεκτικοί ως προς H_2 .

Πειράματα
σταθερότητας



- Αρκετά σταθεροί, εμφανίζοντας υψηλή μετατροπή $C_3H_8O_3$ (~90%) μετά από 8 ώρες λειτουργίας
- Υψηλή ποσότητα άνθρακα (50 - 80 wt.%), η ενσωμάτωση διαφορετικών % Cu στη δομή της Sm-Ce καθορίζει την έκταση της γραφίτιοποίησης του άνθρακα.

Συμπερασματικά

- Η παρουσία του Cu στους μονο-μεταλικούς καταλύτες ευνοεί την RWGS αντίδραση, ενώ η παρουσία Cu-Ni ενισχύει την WGS αυξάνοντας της απόδοση ως προς ανανεώσιμο H_2 .

Εκλεκτικότητα CO: Όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση του Cu, τόσο λιγότερο εκλεκτικοί ως προς CO.



Τι μάθαμε από την έρευνά μας.....

✓ Δραστικότητα καταλυτών

- Οι καταλύτες Ni έδειξαν υψηλή μετατροπή και καλή εκλεκτικότητα προς H_2 , ειδικά με την παρουσία ενισχυτών (π.χ. MgO , CaO , CeO_2 , La_2O_3),
- Διμεταλλικοί καταλύτες (Ni-Cu) προσφέρουν αυξημένη σταθερότητα και απόδοση.

✓ Επίδραση φορέα & τροποποίησης

- Τροποποιημένοι φορείς με **αυξημένο πληθυσμό βασικών θέσεων** (La^{3+} , Mg^{2+} και Ca^{2+}) **ενίσχυσαν τη δραστικότητα και μείωσαν την εναπόθεση άνθρακα**,
- Τροποποίηση με **Ce^{3+} , La^{3+} , Si^{2+}** , **ενίσχυσαν την αντίδραση Water Gas Shift** μειώνοντας την παραγωγή CO και αυξάνοντας την απόδοση σε H_2 .

✓ Σταθερότητα καταλυτών

- Οι καταλύτες με υψηλότερη εναπόθεση άμορφου άνθρακα **τείνουν να απενεργοποιούνται πιο εύκολα** – δεν είναι η ποσότητα, αλλά η **ποιότητα του άνθρακα** που καθορίζει την απενεργοποίηση του καταλύτη,
- **Ισχυρή αλληλεπίδραση μετάλλου – υποστρώματος** καθώς περιορίζει τη συνένωση των ενεργών κέντρων, διατήρηση διασποράς,
- **Μικρότερα σωματίδια Ni^0** , με ισχυρότερη αλληλεπίδραση με την επιφάνεια του φορέα, ευνοούν την **ανάπτυξη λιγότερο επιβλαβών δομών άνθρακα**, διατηρώντας την καταλυτική δραστικότητα.

Ευχαριστώ πολύ για την
προσοχή σας!!!

