

ΜΕΘΑΝΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ CO₂ ΜΕ H₂ ΣΕ ΝΑΝΟ-ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ Rh ΔΙΕΣΠΑΡΜΕΝΑ ΣΕ ΦΟΡΕΙΣ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΗ ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ ΕΥΜΕΤΑΒΛΗΤΟΥ ΠΛΕΓΜΑΤΙΚΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ

Γ. Μποτζολάκη¹, Γ. Γούλα¹, Α. Ροντογιάννη¹, Ε. Νικολαράκη¹, **Ν. Χαλμπές²**, Π. Ζυγούρη², Δ. Γουρνής², Μ. Καρακασίδης², Ι. Γεντεκάκης^{1,*}

¹ Εργαστήριο Φυσικοχημείας & Χημικών Διεργασιών (www.pccplab.tuc.gr), Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Κρήτη

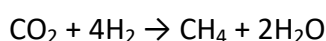
² Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα
(*Corresponding Author, yyentek@isc.tuc.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία αφορά την μελέτη της καταλυτικής μεθανιοποίησης του CO₂ σε νανο-σωματίδια Rh, τα οποία υποστηρίζονται σε φορείς που καλύπτουν ένα εύρος τιμών ευμετάβλητου πλεγματού οξυγόνου (περιγραφόμενου μέσω της παραμέτρου Oxygen Storage Capacity, OSC), ώστε να διαπιστωθεί και να διερευνηθεί η πιθανή επίδραση φορέων με αυτή την ιδιότητα στην καταλυτική συμπεριφορά των νανο-σωματιδίων Rh, προς όφελος της παραγωγής CH₄. Χρησιμοποιήθηκαν οι εξής φορείς: Al₂O₃ (AL), Al₂O₃-CeO₂-ZrO₂ (ACZ) και CeO₂-ZrO₂ (CZ), οι οποίοι καλύπτουν ένα εύρος τιμών OSC από 0 σε 101 έως και 557 μmol O₂/g, αντίστοιχα. Η καταλυτική συμπεριφορά των υλικών Rh/AL, Rh/ACZ και Rh/CZ κατά την εν λόγω αντίδραση μελετήθηκε υπό σταθερή σύσταση τροφοδοσίας, H₂/CO₂=4/1, και σε παροχές τέτοιες ανάλογα με τον καταλύτη ώστε να αναφέρονται στον ίδιο χρόνο επαφής των αντιδρώντων με τα επιφανειακά άτομα Rh (ενεργά κέντρα). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι υπάρχει μια βέλτιστη ενδιάμεση τιμή OSC που οδηγεί σε μεγιστοποίηση της καταλυτικής απόδοσης: ήτοι, ο φορέας ACZ με ενδιάμεση τιμή OSC βελτιστοποιεί την καταλυτική απόδοση του Rh. Τα υλικά χαρακτηρίστηκαν με τις τεχνικές XRD, BET, HRTEM, H₂-TPR, H₂ chemisorption και ICP-OES, ώστε να καταστεί κατανοητή η επίδραση του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά του Rh κατά την μελετώμενη αντίδραση.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ενεργειακές ανάγκες της σύγχρονης ζωής βαίνουν συνεχώς αυξανόμενες και η χρήση ορυκτών καυσίμων για την κάλυψη τους συνεχίζει να παραμένει ιδιαίτερα υψηλή, κάτι που δυστυχώς συνδέεται με την έκλυση τεράστιων ποσοτήτων CO₂ στην ατμόσφαιρα, που είναι το βασικότερο αέριο του θερμοκηπίου από άποψη ποσότητας στην ατμόσφαιρα και άρα συνεισφοράς στο φαινόμενο. Ο έλεγχος των αερίων του θερμοκηπίου αποτελεί μείζον θέμα των ημερών μας, γνωστών και έντονα ορατών πλέον των συνεπειών της ενίσχυσης του φαινομένου στην υπερθέρμανση του πλανήτη και στην συνεπακόλουθη κλιματική αλλαγή. Οι σύγχρονες κοινωνικές τάσεις, αλλά και η υψηλότερη οικολογική συνείδηση οδηγούν στην αναζήτηση νέων ενεργειακών μοντέλων μικρού περιβαλλοντικού αποτυπώματος και με προεκτάσεις «κυκλικής οικονομίας»^[1], με την ενεργειακή εκμετάλλευση του CO₂ μέσω της μετατροπής του σε ανανεώσιμα καύσιμα (μεθάνιο και μεθανόλη) να συγκαταλέγεται σε αυτές τις προσπάθειες και να βρίσκει σήμερα έντονο ερευνητικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον^[2-8]. Η ερευνητική μας ομάδα πραγματοποίησε πρόσφατα μια σειρά συγκριτικών μελετών επί της καταλυτικής δραστηριότητας διαφόρων ενεργών φάσεων (όπως πχ Ni, Ir, Ru, Rh) κατά την αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ (αντίδραση 1), οι οποίες κατέδειξαν την καταλυτική συμπεριφορά των εν λόγω υλικών και τη σειρά δραστηριότητάς τους^[9].



(1)

Επεκτείνοντας την έρευνά μας στην παρούσα εργασία, στα πλαίσια ερευνητικού προγράμματος συγχρηματοδοτούμενου από την ΕΕ και ΕΠΑνΕΚ (βλέπετε ευχαριστίες), και με αναφορά το Rh, που ήταν από τις καλύτερες ενεργές φάσεις στην συγκριτική σειρά κατάταξης, μελετήσαμε περαιτέρω και λεπτομερώς την καταλυτική του συμπεριφορά σε νανο-σωματίδια Rh τα οποία υποστηρίζονται σε φορείς που καλύπτουν ένα εύρος τιμών ευμετάβλητου πλεγματού οξυγόνου (αποδιδόμενου σε πρώτη προσέγγιση μέσω της ιδιότητας Oxygen Storage Capacity, OSC, του φορέα), ώστε να δούμε αν, και να κατανοήσουμε πως, φορείς με αυτή την ιδιότητα μπορούν να επηρεάσουν την καταλυτική συμπεριφορά των νανοσωματιδίων Rh, προς όφελος της παραγωγής CH₄. Οι φορείς που χρησιμοποιήθηκαν ήταν Al₂O₃ (AL), Al₂O₃-CeO₂-ZrO₂ (ACZ) και CeO₂-ZrO₂ (CZ), με OSC 0, 101 και 557 μmol O₂/g, αντίστοιχα. Η καταλυτική συμπεριφορά των υλικών Rh/AL, Rh/ACZ και Rh/CZ κατά την αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ μελετήθηκε υπό σταθερή σύσταση τροφοδοσίας, H₂/CO₂=4/1, αλλά σε διαφορετικές παροχές ανάλογα με τον καταλύτη, ήτοι F_{t,in}=100, 69.2 και 24.8 cc/min αντίστοιχα, ώστε η σύγκριση να γίνεται ορθολογικά με αναφορά στον ίδιο μέσο χρόνο επαφής (*contact time*) των αντιδρώντων με τα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Η απόδοση των υποστηριγμένων καταλυτών Rh προς μεθάνιο βρέθηκε να είναι σχετικά ευαίσθητη στην διαθεσιμότητα ευμετάβλητου οξυγόνου στον φορέα και να μεγιστοποιείται στον καταλύτη με την ενδιάμεση τιμή OSC, ήτοι στον Rh/ACZ. Ο καλός χαρακτηρισμός των υλικών με τη χρήση μιας σειράς τεχνικών, όπως Περίθλασης Ακτινών-X (XRD), Φυσικής Ρόφησης N₂-μέτρησης ολικής επιφάνειας (BET), Θερμο-προγραμματισμένης αναγωγής με H₂ (H₂-TPR), Ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης υψηλής διακριτικής ικανότητας (HRTEM), Χημειο-ρόφησης υδρογόνου (μέτρηση ενεργούς επιφάνειας και αριθμού ενεργών κέντρων), και Φασματοσκοπίας οπτικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES), βοηθά στην κατανόηση της καταλυτικής συμπεριφοράς του συστήματος και αυτής της ηφαιστειακής (volcano-type) συμπεριφοράς της απόδοσης ως προς το OSC του καταλύτη.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Παρασκευάστηκαν καταλύτες Rh υποστηριγμένοι σε φορείς Al₂O₃, 80wt%Al₂O₃-10wt%CeO₂-10wt%ZrO₂ (ACZ) και 50wt%CeO₂-50wt%ZrO₂ (CZ) με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Η επιθυμητή φόρτιση ήταν 1% κ.β. Rh. Ο φορέας Al₂O₃ έχει προμηθευτεί από το εμπόριο (Engelhard), ενώ οι φορείς ACZ και CZ παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης^[10] με χρήση υδατικών διαλυμάτων των πρόδρομων ενώσεων Al(NO₃)₃·9H₂O, Zr(NO₃)₂·H₂O, Ce(NO₃)₃·6H₂O (Alfa Aesar). Οι φορείς πυρώθηκαν στους 800°C για 1h και στη συνέχεια εμποτίστηκαν υπό συνεχή ανάδευση στους 75°C σε κατάλληλα υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης 2mg Rh/ml (η χρησιμοποιούμενη πρόδρομη ένωση ήταν nitrate (III) solution, 10%w/v Rh in 20–25 wt% HNO₃, Acros Organics), ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή φόρτιση Rh. Ακολουθεί ξήρανση των υλικών που προκύπτουν στους 110°C για 12 h και πύρωση των δειγμάτων στους 450°C για 1h σε αέρα. Τέλος, οι καταλύτες ανάγονται υπό συνεχή ροή 50% κ.ο. H₂/He στους 400°C για 2h, ακολουθούμενη με ροή 1% κ.ο. H₂/He (20 cm³min⁻¹) ως την τελική θερμοκρασία των 800°C για 1h. Οι ως άνω παρασκευασμένοι καταλύτες αποδίδονται πλέον ως «φρέσκοι» καταλύτες. Η τελική πραγματική φόρτιση των καταλυτών σε Ru μετράται με την μέθοδο ICP-OES (inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy) ενώ το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών Rh μετρήθηκε με HRTEM.

Η μέτρηση της ολικής επιφάνειας S_{BET} (m²/g) και του πορώδους των φορέων και των καταλυτών γίνεται με τη μέθοδο BET μέσω των ισόθερμων προσρόφησης-εκρόφησης N₂ στους -196°C. Πριν από την πραγματοποίηση των μετρήσεων, όλα τα δείγματα υποβλήθηκαν σε συνθήκες κενού στους 350°C επί 12 h.

Επιπλέον, τόσο στους φορείς όσο και στους καταλύτες διενεργήθηκαν μελέτες θερμο-προγραμματιζόμενης αναγωγής (H₂-TPR). Προς τούτο προ-οξειδωμένα δείγματα με αέρα στους

400°C για 4 h, ψύχονται στους 25°C και μετά από καθαρισμό της αέριας φάσης με ρέον He, το πείραμα TPR εκτελείται με μια ροή 15-16 cm³/min 1% κ.ο. H₂/He και αύξηση της θερμοκρασίας (10°C/min) από τους 25°C έως τους 850°C, υπό συνεχή καταγραφή της κατανάλωσης H₂.

Τα καταλυτικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αυλωτό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης συνεχούς ροής (χαλαζίας, i.d.=3 mm) με φόρτιση 50 mg καταλύτη. Η θερμοκρασία της κλίνης μετρείται στο κέντρο της με θερμοστοιχείο τύπου K. Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα, τυπικά συνολικής ροής 25-100 cm³/min, είχε σύσταση [H₂]/[CO₂]/Ar=20%/5%/75% (ήτοι, [H₂]/[CO₂]=4/1, δηλ. στην στοιχειομετρική αναλογία της αντίδρασης 1). Η ανάλυση των αερίων (H₂, CO, CH₄, CO₂) γίνεται με *on-line* αέρια χρωματογραφία (SHIMADZU 14B-TCD, Ar φέρον αέριο, HayeSep D χρωματογραφική στήλη). Οι μετατροπές των αντιδρώντων και οι παραγωγές των προϊόντων υπολογίζονται με βάση τους τύπους:

$$X_{\text{CO}_2}, X_{\text{H}_2} (\%): \quad X_i = 100 \cdot ([i]_{\text{in}} F_{\text{t,in}} - [i]_{\text{out}} F_{\text{t,out}}) / [i]_{\text{in}} F_{\text{t,in}} \quad i = \text{CO}_2 \text{ ή } \text{H}_2 \quad (2)$$

$$Y_{\text{CH}_4}, Y_{\text{CO}} (\%): \quad Y_i = 100 \cdot [i]_{\text{out}} F_{\text{t,out}} / [i]_{\text{in}} F_{\text{t,in}} \quad i = \text{CO}_2 \text{ ή } \text{H}_2 \quad (3)$$

$$S_{\text{CH}_4} (\%): \quad S_{\text{CH}_4} = 100 \cdot [\text{CH}_4]_{\text{out}} F_{\text{t,out}} / ([\text{CH}_4]_{\text{out}} F_{\text{t,out}} + [\text{CO}]_{\text{out}} F_{\text{t,out}}) \quad (4)$$

όπου $F_{\text{t,in}}$ και $F_{\text{t,out}}$ είναι η συνολική ροή στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα, αντίστοιχα, και $[i]$ είναι η συγκέντρωση του i ($=\text{CO}_2$ ή H_2).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται η ακριβής σύσταση σε μέταλλο (Rh) και τα βασικά μορφολογικά χαρακτηριστικά των καταλυτών όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις ICP-OES και BET, αντίστοιχα. Η περιεκτικότητα κάποιων εκ των καταλυτών σε Rh βρέθηκε να είναι ελαφρώς χαμηλότερη της αρχικά σχεδιασμένης, ήτοι 0.8 wt% για τους καταλύτες Rh/ACZ και Rh/CZ (Πίνακας 1). Οι καταλύτες Rh/AL, Rh/ACZ έχουν μεγάλη ολική επιφάνεια λόγω της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ στην σύνθεσή τους, ενώ ο Rh/CZ έχει σημαντικά μικρότερη λόγω της συμπαγούς δομής του στερεού διαλύματος (όπως διαπιστώθηκε να σχηματίζεται, με XRD μετρήσεις) CZ. Η προσθήκη του μετάλλου στον φορέα επιφέρει ασημαντες αλλαγές τόσο στην ολική επιφάνεια όσο και στα χαρακτηριστικά του πορώδους.

Πίνακας 1. Φυσικοχημικά/μορφολογικά χαρακτηριστικά των φορέων και καταλυτών Rh.

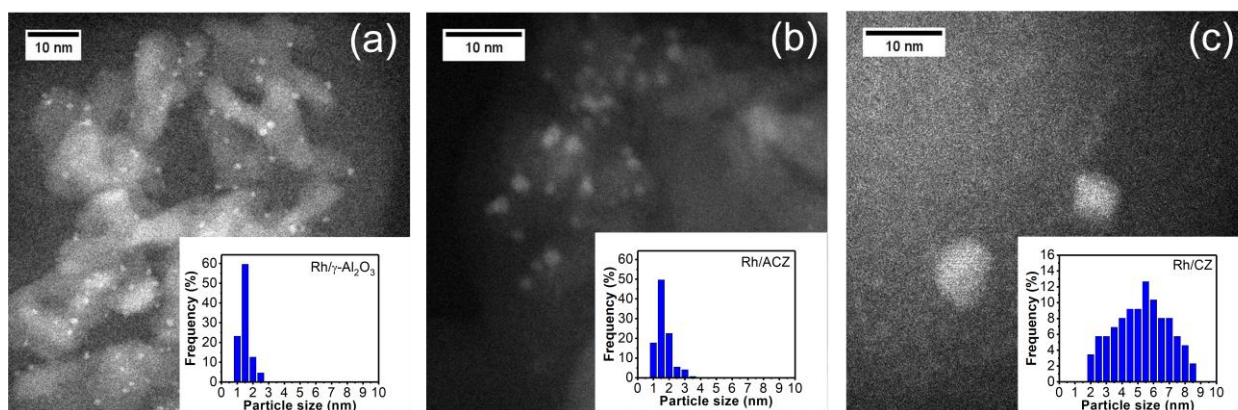
Υλικό	Χημική σύνθεση (τα ποσοστά εντός των φορέων σε mol%)	S_{BET} (m ² /g)	Ολικός όγκος πόρων (cm ³ /g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)	OSC (μmol O ₂ /g)	Μέγεθος σωματιδίων Rh* (nm)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	178	0.60	13.5	0	
Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1wt%Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	160	0.57	14.2		1.2±0.4
ACZ	80% Al ₂ O ₃ -10% CeO ₂ -10% ZrO ₂	149	0.29	7.9	101	
Rh/ACZ	0.8wt%Rh/(80% Al ₂ O ₃ -10% CeO ₂ -10% ZrO ₂)	136	0.28	7.9		1.7±0.5
CZ	50% CeO ₂ -50% ZrO ₂	22	0.05	9.2	557	
Rh/CZ	0.8wt%Rh/(50% CeO ₂ -50% ZrO ₂)	17	0.05	9.2		5.0±1.7

*Μέσος όρος από μετρήσεις HRTEM και H₂-chemisorption

Στο Σχήμα 1 δείχνονται HRTEM εικόνες των τριών καταλυτών, Rh/AL, Rh/ACZ και Rh/CZ και η κατανομή μεγέθους των νανοσωματιδίων Rh που βρέθηκε να είναι 1.3±0.4, 1.8±0.5 και 5.1±1.7

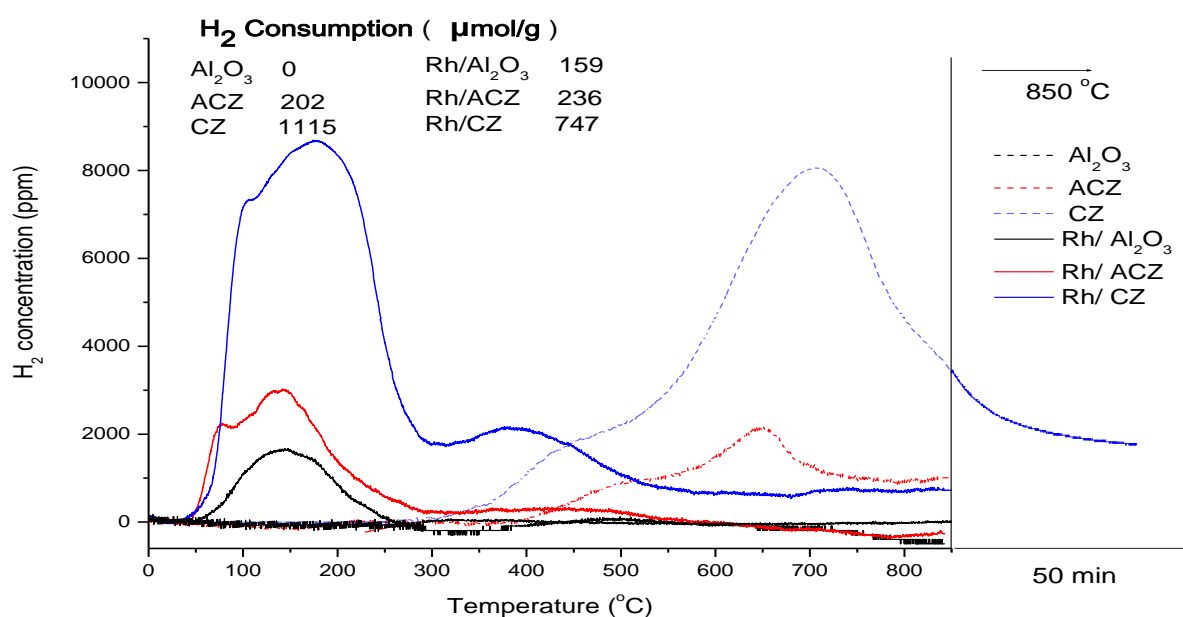
αντίστοιχα, πολύ κοντά στα αντίστοιχα μεγέθη που εξήχθησαν από τα αποτελέσματα της τεχνικής χημειορόφησης H_2 (Πίνακας 1).

(A) Fresh samples



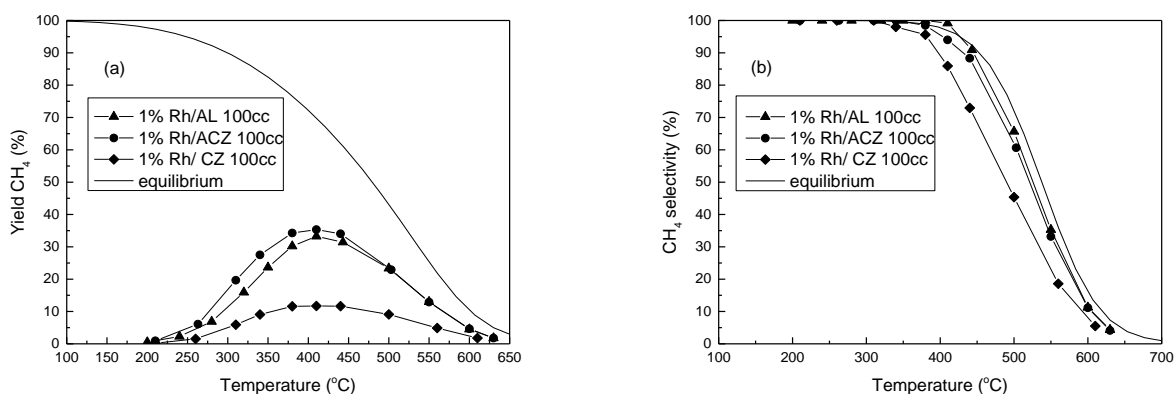
Σχήμα 1: Εικόνες HRTEM των καταλυτών Rh/AL (a), Rh/ACZ (b) και Rh/CZ (c) και κατανομή μεγέθους νανοσωματιδίων Rh.

Στο Σχήμα 2 φαίνεται η κατανάλωση υδρογόνου συναρτήσει της θερμοκρασίας (H_2 -TPR) των φορέων Al_2O_3 , ACZ και CZ και των αντίστοιχων καταλυτών Rh. Όπως αναμενόταν, δεν παρατηρήθηκε κατανάλωση υδρογόνου στην περίπτωση του φορέα Al_2O_3 , γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία και με τον δύσκολα αναγωγίμο χαρακτήρα του φορέα αυτού. Για τον φορέα CZ, εμφανίζονται δύο πλατιές κορυφές, (μέγιστα στους $450-500^\circ C$ και $650-700^\circ C$), σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία⁽¹¹⁾. Από τα πειράματα H_2 -TPR βρέθηκε ότι η χωρητικότητα ευμετάβλητου πλεγματού οξυγόνου (oxygen storage capacity, OSC) των φορέων $\gamma-Al_2O_3$, ACZ και CZ είναι αντίστοιχα 0, 101 και $557 \mu mol O_2/g$, ενεργοποιούμενο σε υψηλές γενικά θερμοκρασίες (τυπικά $400-800^\circ C$). Η διασπορά του μετάλλου στους φορείς οδηγεί σε σημαντική ενίσχυση της αναγωγισιμότητάς τους, καθώς αυτή ως φαίνεται ενεργοποιείται σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες ($150-450^\circ C$).



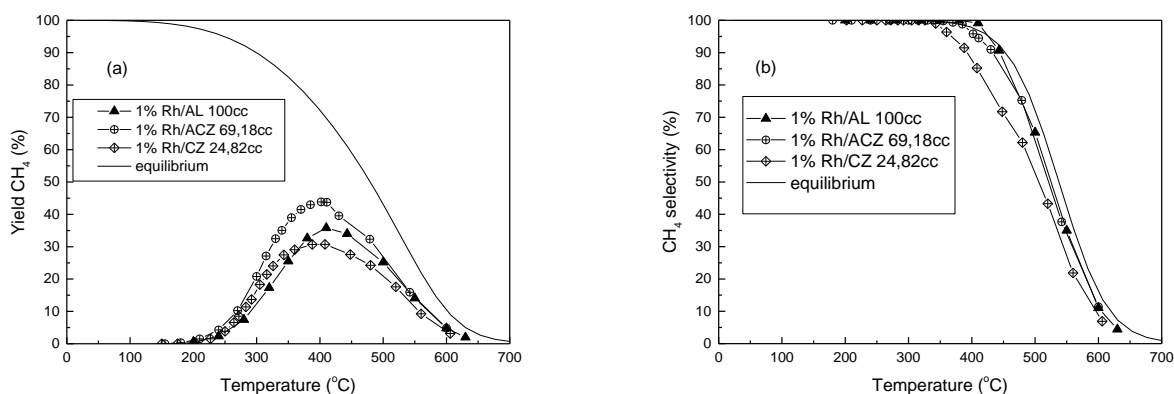
Σχήμα 2. Διαγράμματα H_2 -TPR των φορέων Al_2O_3 , ACZ και CZ και των αντίστοιχων καταλυτών Rh.

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η καταλυτική συμπεριφορά των δειγμάτων Rh/ γ -Al₂O₃, Rh/ACZ και Rh/CZ κατά την αντίδραση CO₂+H₂ σε σύσταση τροφοδοσίας H₂/CO₂=4/1 και παροχή F_{t,in}=100cc/min. Ο καταλύτης Rh/ACZ παρουσιάζει τη μεγαλύτερη παραγωγή CH₄, η οποία προσεγγίζει το ποσοστό 35% σε θερμοκρασία ~420°C. Ακολουθεί ο καταλύτης Rh/ γ -Al₂O₃ με μέγιστη απόδοση 32% στους ~420°C, ενώ ο καταλύτης Rh/CZ σημειώνει τη μικρότερη παραγωγή CH₄ (μέγιστο ποσοστό 10% στους ~420°C). Η εκλεκτικότητα διατηρείται στο 100% μέχρι τους ~420°C για τον Rh/ γ -Al₂O₃ και μέχρι τους ~350°C για τον καταλύτη Rh/ACZ. Η διατήρηση της εκλεκτικότητας στο 100% παρατηρείται μόνο μέχρι τους ~300°C για τον καταλύτη Rh/CZ. Γενικά, ο καταλύτης Rh/Al₂O₃ παρουσιάζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα από τον Rh/ACZ, ενώ ο Rh/CZ παρουσιάζει τη μικρότερη εκλεκτικότητα από όλους τους μελετώμενους καταλύτες. Η εκλεκτικότητα όλων των καταλυτών μειώνεται σταδιακά με αύξηση της θερμοκρασίας λόγω αύξησης της παραγωγής CO αντί του μεθανίου.



Σχήμα 3. Παραγωγικότητα CH₄ (a) και εκλεκτικότητα προς CH₄ (b) κατά την αντίδραση CO₂+H₂ επί των καταλυτών Rh/ γ -Al₂O₃, Rh/ACZ και Rh/CZ, ως προς T. Συνθήκες: H₂/CO₂=4/1, F_{t,in}= 100cc/ min, m_{cat}=50 mg.

Επιπλέον, η καταλυτική συμπεριφορά των υλικών Rh/AL, Rh/ACZ και Rh/CZ κατά την αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ μελετήθηκε υπό σταθερή σύσταση τροφοδοσίας, H₂/CO₂=4/1, αλλά σε διαφορετικές παροχές ανάλογα με τον καταλύτη, ήτοι F_{t,in}=100, 69.2 και 24.8 cc/min αντίστοιχα (Σχήμα 4), ώστε η σύγκριση να γίνεται ορθολογικά με αναφορά στον ίδιο **μέσο χρόνο επαφής (τ)** των αντιδρώντων με τα ενεργά κέντρα του καταλύτη (για το CO₂ πχ ορίζεται ως τ(CO₂) = επιφανειακά άτομα Rh ανά μόρια τροφοδοτούμενου CO₂ ανά sec). Επί τη βάση αυτής της σύγκρισης (σε τ(CO₂)=1.3 sec) η υπεροχή του καταλύτη Rh/ACZ είναι καλύτερα εμφανής με τιμή μέγιστης απόδοσης 44% στους ~400°C, ενώ ο Rh/CZ προσεγγίζει την συμπεριφορά του Rh/AL.



Σχήμα 4. Παραγωγικότητα CH₄ (a), και εκλεκτικότητα προς CH₄ (b) των καταλυτών Rh/ γ -Al₂O₃, Rh/ACZ και Rh/CZ συναρτήσει της θερμοκρασίας. Πειραματικές συνθήκες: H₂/CO₂=4/1, τ(CO₂)=1.3 sec, m_{cat}=50 mg.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα παρόντα αποτελέσματα της μελέτης της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO₂ με H₂ σε νανοσωματίδια Rh (1.2 έως 5 nm) εναποθετημένα σε φορείς γ-Al₂O₃, ACZ και CZ με διαφορετική χωρητικότητα ευμετάβλητου οξυγόνου (OSC), κατόπιν ορθολογικής σύγκρισης με βάση τον ίδιο μέσο χρόνο επαφής των αντιδρώντων με τα ενεργά κέντρα του καταλύτη, έδειξαν ότι υπάρχει μια βέλτιστη ενδιάμεση τιμή αυτής που οδηγεί σε βελτιστοποίηση της καταλυτικής απόδοσης: ήτοι, ο φορέας ACZ με ενδιάμεση τιμή OSC βελτιστοποιεί την καταλυτική απόδοση του Rh. Η επίδραση του φορέα στη συμπεριφορά της εμπλεκόμενης στον μηχανισμό αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου (WGS: CO+H₂O→CO₂+H₂) ενδέχεται να διαδραματίζει ρόλο κλειδί στα πειραματικώς παρατηρούμενα αποτελέσματα.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο του ερευνητικού έργου «Καινοτόμος Διεργασία Προηγμένης Αξιοποίησης Βιοαερίου και Εκπομπών CO₂: Πλήρης Μετατροπή τους σε Αιθυλένιο [ECO-ETHYLENE]» της Δράσης ΕΡΕΥΝΩ-ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ-ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνεΚ) (κωδικός έργου: Τ1ΕΔΚ-00782).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] I.V. Yentekakis, G. Goula, *Frontiers in Environmental Science*, 5:7 (2017).
- [2] T. Avanesian, G.S. Gusmao, P. Christopher, *J. Catal.* 343 (2016) 86-96.
- [3] C. Janke, M.S. Duyar, M. Hoskins, R. Farrauto, *Appl. Catal. B: Env.* 152-153 (2014) 184-191.
- [4] M. Kusmierz, *Catal. Today* 137 (2008) 429-432.
- [5] G. Garbarino, D. Bellotti, E. Finocchio, L. Magistri, G. Busca, *Catal. Today* 277 (2016) 21-28.
- [6] X. Su, J. Xu, B. Liang, H. Duan, B. Hou, *J. En. Chem.* 25(2016) 553-565.
- [7] X. Wang, Y. Hong, H. Shi, J. Szanyi, *J. Catal.* 343 (2016) 185-195.
- [8] G. Garbarino, D. Bellotti, P. Riani, L. Magistri, G. Busca, *Int. J. Hyd. Energy* 40 (2015) 9171-9182.
- [9] G. Goula, I.V. Yentekakis, Πρόγραμμα «Αριστεία για Μεταδιδακτορική Έρευνα-2016», ΕΛΚΕ ΠΚ
- [10] A. Papavasiliou, A. Tsetsekou, V. Matsouka, M. Konsolakis, I.V. Yentekakis, *Appl. Catal. A: Gen.* 382(2010)73.
- [11] P. Fornasiero, R. Di Monte, G. Ranga Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli, M. Graziani, *J. Catal.* 151 (1995) 168-177.

