



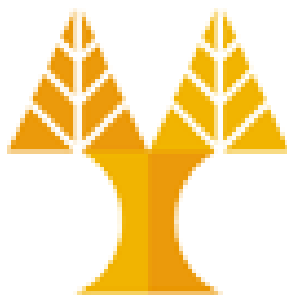
**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ
ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΑΠΟ
ΦΑΙΝΟΛΗ ΜΕ ΤΑΥΤΟΧΡΟΝΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ H_2
ΜΕΣΩ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ**

ΔΟΜΝΑ Α. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ

ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2010



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΔΟΜΝΑ Α. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ

Εξεταστική Επιτροπή:

- 1) Δρ. Χάρης Ρ. Θεοχάρης, Καθηγητής (Πρόεδρος)
- 2) Δρ. Ιωάννης Πασχαλίδης, Αναπληρωτής Καθηγητής (Εσωτερικό Μέλος)
- 3) Δρ. Άγγελος Μ. Ευσταθίου, Καθηγητής (Ερευνητικός Σύμβουλος)
- 4) Δρ. Αγγελική Α. Λεμονίδου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια (Εξωτερικό Μέλος)
- 5) Δρ. Θεόφιλος Ιωαννίδης, Διευθυντής Έρευνας (Εξωτερικό Μέλος)

*Στους γονείς μου Απόστολο και Λία
Στην αδελφή μου Έλσα*

&

Στον αγαπημένο μου Χρίστο

ΔΗΛΩΣΗ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή υλοποιήθηκε από την υποφαινόμενη στο Ερευνητικό Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Δρ. Αγγελου Μ. Ευσταθίου (Ιανουάριος 2006-Οκτώβριος 2010).

Η προμήθεια εμπορικών μικτών μεταλλοξειδίων του τύπου Ce-Zr-Mg-O και Ce-Zr-La-O έγινε από την εταιρεία MEL Chemicals (Manchester, UK).

Οι μετρήσεις XPS, HRTEM-EDX και SEM πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Κατάλυσης και Πετροχημικών ICP/CSIC (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica/Consejo Superior de Investigaciones Científicas) στη Μαδρίτη της Ισπανίας υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Δρ. José Luis Garcia Fierro.

Ημερομηνία: 06/10/2010

Υπογραφή

Ευχαριστίες

Ευχαριστώ τον επιβλέποντα Καθηγητή μου Άγγελο Μ. Ευσταθίου τόσο για τις γόνιμες επιστημονικές συμβουλές και κατευθύνσεις που μου προσέφερε συνεχώς, όσο και για την αρμονική συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια. Αναμφίβολα, η συμβολή του ήταν καθοριστική για την επιτυχή ολοκλήρωση της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής. Επίσης, τον ευχαριστώ θερμά για την εμπιστοσύνη που έδειξε στις δυνάμεις μου αναθέτοντάς μου τη διεκπεραίωση ενός Ευρωπαϊκού και δύο Εθνικών Ερευνητικών Προγραμμάτων. Του εύχομαι εκ βάθους καρδιάς κάθε προσωπική και οικογενειακή ευτυχία.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Καθηγητή Χάρη Ρ. Θεοχάρη και τον Αναπληρωτή Καθηγητή Ιωάννη Πασχαλίδη του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου για τη συμμετοχή τους σε όλες τις μέχρι τώρα επιστημονικές μου αξιολογήσεις. Οφείλω να σταθώ στις εύστοχες τους παρατηρήσεις και υποδείξεις, αλλά και στο συνεχές ενδιαφέρον τους για την ερευνητική μου πορεία.

Ευχαριστώ επίσης την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Αγγελική Α. Λεμονίδου του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης για τις σημαντικές γνώσεις που μου προσέφερε κατά τις προπτυχιακές μου σπουδές οι οποίες αποτέλεσαν φάρο για τη μετέπειτα μου πορεία, καθώς και για την ευγένεια και προθυμία της να συμμετάσχει στην εξεταστική μου επιτροπή.

Ευχαριστώ το Διευθυντή Έρευνας Δρ. Θεόφιλο Ιωαννίδη του Ινστιτούτο Χημικής Μηχανικής και Χημικών Διεργασιών Υψηλής Θερμοκρασίας του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας στην Πάτρα για την πάντα πρόσχαρη του διάθεση και την ευγενική αποδοχή του να συμμετάσχει στην εξεταστική μου επιτροπή συνεισφέροντας με τις πολύτιμες του γνώσεις στη βελτίωση της διατριβής μου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον Καθηγητή José Luis Garcia Fierro και στις συνεργάτιδες του Dr Maria Consuelo Álvarez-Galván και Dr Inés Dácil González Jiménez από το Ινστιτούτο Κατάλυσης και Πετροχημικών ICP/CSIC στη Μαδρίτη της Ισπανίας για την άριστη συνεργασία και τις μετρήσεις XPS, HRTEM-EDX και SEM. Ήταν πραγματικά τιμή μου που τους γνώρισα και συνεργάστηκα μαζί τους.

Ευχαριστώ την εταιρεία MEL Chemicals (Manchester, UK) για την προμήθεια μικτών μεταλλοξειδίων του τύπου Ce-Zr-Mg-O και Ce-Zr-La-O και ιδιαίτερα την Ανώτερη Χημικό κα. Heather Bradshaw για τις σημαντικές πληροφορίες που μου παρείχε ανιδιοτελώς για τα υπόψη στερεά.

Ευχαριστώ τους συναδέλφους μου στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης Δρ. Σταύρη Χρίστου, Γιώργο Ολυμπίου, Χρίστο Καλαμαρά και Κλειτώ Πεταλλίδου για την πολύ καλή συνεργασία την οποία είχαμε. Στην αγαπημένη μου φίλη Σταύρη οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ γιατί πάντα ήταν πρόθυμη να με βοηθήσει και να με στηρίξει ψυχολογικά στις δύσκολες στιγμές. Της εύχομαι από καρδιάς κάθε ευτυχία και να ξέρει ότι πάντα θα είμαι εκεί όταν με χρειάζεται.

Ευχαριστώ τον Πολιτικό Μηχανικό κ. Λίνο Χρυσοστόμου για τις συμβουλές και το ενδιαφέρον του για την προσωπική και επαγγελματική μου πορεία. Για το συνεχές του ενδιαφέρον ευχαριστώ και το θείο μου Άνθιμο.

Ευχαριστώ την αδελφική μου φίλη Γαλάτεια για την αγάπη, την αμέριστη και ουσιαστική συμπαράστασή της σε ευχάριστες και δυσάρεστες στιγμές της ζωής μου και την υπομονή της. Της εύχομαι κάθε καλό.

Ευχαριστώ το θείο μου Στέλιο και τη θεία μου Παντελίτσα για τις αμέτρητες φορές που με φιλοξένησαν στο σπίτι τους για φαγητό. Στα εξαδέλφια μου Λοΐζο και Μαρία εύχομαι καλή τύχη και όμορφη ζωή.

Από βάθους καρδιάς ευχαριστώ τη μικρή μου αδελφούλα Έλσα που υπομονετικά με άκουγε και με ενθάρρυνε συνεχώς, την πολυαγαπημένη μου γιαγιά Δόμνα που προσευχόταν πάντοτε για μένα και τον αποθανόντα παππού μου Λοΐζο για τις όμορφες ιστορίες και σοφές συμβουλές του. Από βάθους καρδιάς ευχαριστώ τους λατρεμένους μου γονείς Απόστολο και Λία για όλα τα χρόνια αυτοθυσίας και συνεχούς συμπαράστασης και τον αγαπημένο μου Χρίστο που ήταν υπομονετικά δίπλα μου προσφέροντάς μου στήριξη και αγάπη.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή αναφέρεται στην ανάπτυξη και μελέτη νέων καταλυτικών συστημάτων για την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό, με στόχο τον καθαρισμό του αερίου προϊόντος αεριοποίησης/αναμόρφωσης βιομάζας από φαινόλη με ταυτόχρονη παραγωγή H_2 . Οι υπό μελέτη στερεοί καταλύτες αφορούν φυσικά υλικά (ασβεστίτης, δολομίτης, ολιβίνης), στηριζόμενους καταλύτες Fe και στηριζόμενους καταλύτες Rh χαμηλής φόρτισης (0.5% κ.β.). Οι δύο πρώτες ομάδες υλικών πλεονεκτούν σημαντικά έναντι άλλων, για χρήση σε αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης, λόγω της υψηλής διαθεσιμότητάς τους, του χαμηλού κόστους και της μη τοξικότητάς τους. Αντίθετα, στηριζόμενοι καταλύτες Rh χαμηλής φόρτισης και υψηλής ενεργότητας μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης.

Για πρώτη φορά πραγματοποιείται συσχέτιση της ειδικής καταλυτικής ενεργότητας ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό και των κύριων φυσικοχημικών ιδιοτήτων (π.χ., ειδική επιφάνεια, μέγεθος πρωτογενών κρυσταλλιτών, επιφανειακή βασικότητα, χημική δομή και ισχύς προσροφημένων ειδών) πέντε φυσικών ασβεστιτών (C1-C5) διαφορετικής γεωγραφικής προέλευσης. Η ενεργότητα των πυρωμένων ασβεστιτών (CaO) φαίνεται να σχετίζεται άμεσα με: (α) τη συγκέντρωση ($\mu\text{mol/g}$) των επιφανειακών βασικών κέντρων, (β) την εγγενή ενεργότητα των επιφανειακών καταλυτικών κέντρων CaO (π.χ., διαφορετική μορφολογία και ετερογένεια), και (γ) τη συγκέντρωση προσροφημένου CO_2 στη μονοδοντική του μορφή όπως προσδιορίστηκε από μελέτες *in-situ* CO_2 -DRIFTS.

Ο δραστικότερος ασβεστίτης έχει μελετηθεί εκτενέστερα τόσο ως προς τα φυσικοχημικά του χαρακτηριστικά όσο και ως προς την καταλυτική του συμπεριφορά. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης, της συγκέντρωσης νερού στην τροφοδοσία, της παρουσίας H_2 και CO_2 στην τροφοδοσία, και της ταχύτητας χώρου-χρόνου αντιδραστήρα (GHSV, h^{-1}) στη μετατροπή της φαινόλης, την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς το παραγόμενο H_2 και το λόγο CO/CO_2 των προϊόντων της αντίδρασης. Η μετατροπή της φαινόλης και η εκλεκτικότητα ως προς το H_2 βρέθηκαν να αυξάνονται με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης (650-800°C), της συγκέντρωσης H_2O στην τροφοδοσία (40-50% κ.ό.), και μείωση της ταχύτητας χώρου-χρόνου αντιδραστήρα στην περιοχή 40,000-80,000 h^{-1} . Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι η παρουσία H_2 (15-50% κ.ό.) και CO_2 (2-10% κ.ό.) στην τροφοδοσία οδηγεί σε μείωση του ρυθμού της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό. Το τελευταίο σχετίζεται άμεσα με τη μείωση του ρυθμού διάσπασης νερού προς παραγωγή υδροξυλομάδων, γεγονός το οποίο αποδείχτηκε με

πειράματα *in-situ* CO₂-DRIFTS, όπου παρατηρήθηκε έντονη μείωση της επιφανειακής συγκέντρωσης διττανθρακικών ειδών (HCO₃⁻) και υδροξυλομάδων (-OH) κατά την προσρόφηση CO₂ παρουσία H₂O και H₂ στην επιφάνεια του CaO.

Παρουσιάζονται επίσης αποτελέσματα που προκύπτουν από τη σύγκριση και συσχέτιση φυσικοχημικών ιδιοτήτων και καταλυτικής ενεργότητας/εκλεκτικότητας για το δραστηκότερο πυρωμένο ασβεστίτη, δολομίτη και ολιβίνη ως προς την αντίδραση της φαινόλης με ατμό. Η καταλυτική συμπεριφορά των τριών στερεών εξετάζεται για διάφορες πειραματικές συνθήκες (π.χ., θερμοκρασία αντίδρασης, GHSV, παρουσία H₂ στην τροφοδοσία), ενώ για *πρώτη φορά* διεξάγονται μηχανιστικές μελέτες της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό στα φυσικά στερεά οξειδίου του ασβεστίου με χρήση ισοτόπων D₂O (SSITKA) και ¹⁸O₂. Αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης οδήγησε σε αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς το παραγόμενο H₂ στην περίπτωση του ασβεστίτη και δολομίτη, ενώ αντίθετη συμπεριφορά παρατηρήθηκε για τον ολιβίνη. Τα αποτελέσματα αυτά συσχετίζονται πολύ καλά με τη συγκέντρωση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών τα οποία περιέχουν H (-H και/ή -OH) και τα οποία σχηματίζονται από τη συμμετοχή του H₂O στην υπόψη αντίδραση.

Επιπλέον, διερευνώνται η καταλυτική συμπεριφορά και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά νέων εργαστηριακά παρασκευασθέντων καταλυτών Rh χαμηλής φόρτισης (0.5% κ.β.) στηριζόμενων σε εμπορικά μεταλλοξείδια του τύπου Ce-Zr-Mg-O και Ce-Zr-La-O. Η μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 350-550°C παρουσία στηριζόμενων καταλυτών Rh και η ταυτόχρονη σύγκριση με εμπορικό στηριζόμενο καταλύτη Ni πραγματοποιείται για *πρώτη φορά*. Η αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό βρέθηκε να λαμβάνει χώρα επιτυχώς στην υπό μελέτη θερμοκρασιακή περιοχή παρουσία των καταλυτών 0.5% κ.β. Rh/Ce-Zr-Mg-O και 0.5% κ.β. Rh/Ce-Zr-La-O. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι η ενεργότητα των υπόψη στερεών ευνοείται σε μικρούς κρυσταλλίτες Rh, ο σχηματισμός των οποίων εξαρτάται από τη χημική σύσταση του υποστρώματος. Η αυξημένη συγκέντρωση ειδών Rh^{h+} στην επιφάνεια του καταλύτη 0.5% κ.β. Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ φαίνεται να είναι ένας από τους λόγους που το στερεό αυτό προωθεί σε μεγαλύτερο βαθμό την αντίδραση water-gas shift (WGS), η οποία αποτελεί μέρος του δικτύου αντιδράσεων της αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό. Επιπλέον, η εισαγωγή 4 atom% La³⁺ στο πλέγμα του στερεού Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ βρέθηκε να ενισχύει το σχηματισμό ομοιόμορφα διασπαρμένων κρυσταλλιτών Rh, να επηρεάζει την επιφανειακή βασικότητα του υποστρώματος και τη συγκέντρωση και δομή των πιθανά προσροφημένων ενεργών ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης WGS, όπως τα φορμικά (-COOH) και τα είδη -OH στο υπόστρωμα, καθώς και το προσροφημένο CO στο Rh.

Η αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό έχει επίσης μελετηθεί παρουσία καταλυτών Fe (0.5-5.0% κ.β.) στηριζόμενων σε μικτό μεταλλοξείδιο της σειράς Ce-Zr-Mg-O. Οι στηριζόμενοι καταλύτες Fe παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν εκτενώς ως προς διάφορα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά (π.χ., ατομική επιφανειακή συγκέντρωση, ικανότητα αναγωγής, επιφανειακή βασικότητα). Όμοιες μελέτες διεξήχθησαν και σε καταλυτικό σύστημα το οποίο αποτελούσε συνδυασμό στηριζόμενου καταλύτη Fe και φυσικού προσροφητή CO₂. Ο καταλύτης 5.0% κ.β. Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ επέδειξε υψηλότερη ενεργότητα και χαμηλότερη συγκέντρωση ενδιάμεσων ανθρακούχων υπολειμμάτων σε σχέση με τους υπόλοιπους υπό μελέτη καταλύτες Fe, ενώ η παρουσία προσροφητή CO₂ οδήγησε σε αύξηση της συγκέντρωσης του παραγόμενου H₂.

ABSTRACT

The present Doctoral Thesis work concerns the development and study of *new* catalytic systems for the steam reforming reaction of phenol, as a means to provide a phenol-free product gas stream derived from biomass gasification by steam with a further increase of hydrogen content. The solids investigated include: natural materials (calcite, dolomite, olivine), supported-Fe catalysts and supported-Rh catalysts of low loading (0.5 wt% Rh). The former two groups of solids appear to be attractive for fluidized-bed reactor applications due to their disposability, low-cost and non-toxicity. On the contrary, highly active supported-Rh catalysts of low metal loading could potentially be used in fixed-bed reactor applications.

For the *first time* correlations between the specific catalytic activity observed and the main physico-chemical properties (e.g., specific surface area, mean primary crystal size, surface basicity, chemical structure and strength of surface adsorbed species) of five natural calcite materials of different geographical origin were attempted. The activity of the calcined natural calcite materials (CaO) towards steam reforming of phenol seems to correlate with: (a) the concentration ($\mu\text{mol/g}$) of basic sites, (b) the intrinsic site reactivity of CaO surface (e.g., different surface morphology and defect sites), and (c) the concentration of unidentate carbonate species formed (as determined by *in-situ* CO₂-DRIFTS).

The most active solid over the series of natural calcites materials was studied thoroughly for its physico-chemical characteristics and their relation to its catalytic activity towards steam reforming of phenol. In particular, the effects of reaction temperature, water feed concentration, presence of H₂ and CO₂ in the feed stream, and gas-hourly space velocity (GHSV, h⁻¹) on phenol conversion, H₂ reaction selectivity and the CO/CO₂ product ratio were investigated. The phenol conversion and selectivity towards hydrogen were found to increase with increasing reaction temperature (650-800°C) and water feed concentration (40-50 vol%) and with decreasing gas-hourly space velocity in the 40,000-80,000 h⁻¹ range. Additionally, the presence of hydrogen (15-50 vol%) and CO₂ (2-10 vol%) concentration in the phenol/water feed stream was found to significantly decrease the rate of phenol steam reforming reaction. The latter was probed to be related to the reduction in the rate of water dissociation to form -OH active species as evidenced by the substantial decrease in the concentration of adsorbed bicarbonate (HCO₃⁻) and -OH species on the surface of CaO, according to *in-situ* CO₂-DRIFTS experiments in the presence of water and hydrogen in the feed stream.

The development of relationships between important physico-chemical surface properties and phenol steam reforming activity/selectivity of the catalytically most active calcite, dolomite and olivine materials was also performed. The catalytic activity of the three naturally occurring materials was studied under different experimental conditions (e.g., reaction temperature, GHSV and presence of H₂ in the feed stream), while mechanistic studies of phenol steam reforming reaction over natural CaO-containing solids using steady state isotopic transient kinetic analysis (SSITKA) and other transient isotopic experiments (use of D₂O and ¹⁸O₂) were performed for the *first time*. An increase of H₂-selectivity was obtained with increasing reaction temperature over both calcite and dolomite materials, while the opposite behaviour was observed for the olivine material. These results are well correlated with the concentration of the active H-containing (-H and/or -OH) intermediate species derived from the participation of H₂O in the reaction path.

Moreover, *new* lab-synthesized Rh catalysts of low loading (0.5 wt%) supported on commercial Ce-Zr-Mg-O and Ce-Zr-La-O mixed metal oxides were developed and studied towards their catalytic behaviour and its relationship to their physico-chemical characteristics. The steam reforming of phenol was investigated for the *first time* in the 350-550°C low-temperature range over the above mentioned supported-Rh solids and compared with a commercial Ni-based catalyst. Low-temperature phenol steam reforming was proven to occur to a substantial extent over Rh/Ce-Zr-Mg-O and Rh/Ce-Zr-La-O catalysts. Specifically, reforming activity was found to be favoured over small Rh particles, and this was largely influenced by the support chemical composition. Furthermore, the significantly lower CO/CO₂ product ratio obtained in the case of Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ catalyst compared to the other supported-Rh catalysts was partly related to the presence of a large surface concentration of Rh⁺ cationic sites which may promote to a higher extent the water-gas shift (WGS) reaction. The addition of 4 atom% La³⁺ into the Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ crystal structure was found to largely promote the dispersion of Rh, to influence the surface basicity characteristics of the support and the concentration and structure of likely adsorbed active reaction intermediates, such as formate (-COOH) and -OH on the support, as well as adsorbed CO on the Rh metal.

The phenol steam reforming was also investigated over Fe catalysts (0.5-5.0 wt% Fe) supported on a mixed metal oxide of the series Ce-Zr-Mg-O. Supported-Fe catalysts were synthesized and characterised extensively for their physico-chemical properties (e.g., atomic surface concentration, surface reducibility, surface basicity). Similar to the previous studies were also performed for a catalytic system which combined a supported-Fe catalyst and a

natural CO₂ adsorbent. A 5.0 wt% Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ catalyst developed showed better performance towards steam reforming of phenol and a lower concentration of carbonaceous intermediate species compared to other supported-Fe catalysts investigated, while the presence of a CO₂ adsorbent was found to increase the overall hydrogen production.

	Σελ.
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	
ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	1
ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	
1.1. Ενέργεια και Περιβάλλον	5
1.2. Χρήση Βιομάζας ως Πηγή Ενέργειας	8
1.3. Ενεργειακή Αξιοποίηση Βιομάζας	9
1.4. Αεριοποίηση Βιομάζας	10
1.4.1. Αντιδραστήρες Αεριοποίησης	13
1.4.2. Πίσσα	14
1.4.3. Ποιότητα και Ποσότητα Πίσσας	16
1.4.4. Προβλήματα Σχηματισμού Πίσσας	23
1.4.5. Τεχνολογίες Καθαρισμού Πίσσας	24
1.5. Καταλυτική Αναμόρφωση Πίσσας με Ατμό – Παραγωγή H ₂	27
1.5.1. Καταλυτική Αποικοδόμηση Πίσσας Παρουσία Φυσικών Μεταλλοξειδίων	30
1.5.2. Αποικοδόμηση Πίσσας Παρουσία Στηριζόμενων Καταλυτών Ni	34
1.5.3. Αποικοδόμηση Πίσσας Παρουσία Καταλυτών μη Βασισμένων στο Ni	36
1.6. Καταλυτική Αναμόρφωση Φαινόλης με Ατμό	38
<i>Βιβλιογραφία</i>	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	
2.1. Αεριοποίηση Βιομάζας με Ταυτόχρονη Προσρόφηση CO ₂ (Absorption Enhanced Reforming, AER) προς Παραγωγή H ₂	54
2.2. Χημική Προσρόφηση CO ₂ παρουσία CaO	57
2.3. Επιφανειακή Βασικότητα Μεταλλοξειδίων	60
2.3.1. Επιφανειακή Βασικότητα Μεταλλοξειδίων Αλκαλικών Γαιών	61
2.3.2. Μελέτη Βασικότητας και Χημική Προσρόφηση CO ₂	63

2.4.	Χημική Προσρόφηση Φαινόλης σε Στερεή Επιφάνεια	66
2.5.	Χημική Προσρόφηση H ₂ O σε Μεταλλοξειδία	70
2.6.	Ταυτόχρονη Χημική Προσρόφηση και Αντίδραση Φαινόλης και Νερού	72
2.7.	Χημική Προσρόφηση CO σε Επιφάνειες Μετάλλων Μετάπτωσης	74
2.8.	Απενεργοποίηση Καταλυτικών Συστημάτων	77
2.9.	Στερεά Διαλύματα Ce _x Zr _{1-x} O ₂	79
2.10.	Τεχνική Μέτρησης Αποθηκευτικής Ικανότητας Οξυγόνου σε Μεταλλοξειδία	81
2.11.	Τεχνική Ισοτοπικής Εναλλαγής (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis, SSITKA)	82
2.11.1.	Κινητικό Ισοτοπικό Φαινόμενο (Kinetic Isotopic Effect, KIE)	84
	<i>Βιβλιογραφία</i>	86

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1.	Χρήση Στερεών Καταλυτών	92
3.1.1.	Φυσικά Μεταλλοξειδία	92
3.1.2.	Εμπορικά Μικτά Μεταλλοξειδία	92
3.2.	Σύνθεση Μεταλλικών Στηριζόμενων Καταλυτών	93
3.2.1.	Στηριζόμενοι Καταλύτες Rh	93
3.2.2.	Στηριζόμενοι Καταλύτες Fe	93
3.3.	Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Καταλυτών	94
3.3.1.	Μελέτη Υφής Στερεών Καταλυτικών Συστημάτων	94
3.3.2.	Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD)	95
3.3.3.	Φασματομετρία Μάζας (Mass Spectrometry, MS)	96
3.3.4.	Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με Μετασχηματισμό Fourier (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, DRIFTS)	96
3.3.5.	Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)	99
3.3.6.	Υψηλής Ευκρίνειας Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης-Μικροανάλυση Ακτίνων-X (High Resolution Transmission Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray Analysis, HRTEM-EDX)	99

3.3.7.	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)	100
3.4.	Δυναμικές Μέθοδοι Μελέτης Δραστικότητας Στερεής Καταλυτικής Επιφάνειας	101
3.4.1.	Τεχνική Θερμοπρογραμματιζόμενης Εκρόφησης H ₂ (H ₂ Temperature-Programmed Desorption, H ₂ -TPD)	101
3.4.2.	Τεχνική Θερμοπρογραμματιζόμενης Αναγωγής (Temperature-Programmed Reduction, TPR)	102
3.4.3.	Τεχνική Θερμοπρογραμματιζόμενης Εκρόφησης CO ₂ (CO ₂ Temperature-Programmed Desorption, CO ₂ -TPD)	103
3.4.4.	Τεχνική Θερμοπρογραμματιζόμενης Εκρόφησης CO (CO Temperature-Programmed Desorption, CO-TPD)	104
3.4.5.	Μέτρησης Αποθηκευτικής Ικανότητας Οξυγόνου με Χρήση Παλμών H ₂ /O ₂ (Pulse Injection Technique)	105
3.4.6.	Διάταξη Διεξαγωγής Δυναμικών Πειραμάτων	106
3.5.	Καταλυτικές Μετρήσεις Αντίδρασης Αναμόρφωσης της Φαινόλης με Ατμό	109
3.5.1.	Πειραματική Διαδικασία	109
3.5.2.	Πειραματική Διάταξη	110
3.5.3.	Μεθοδολογία Ανάλυσης	113
3.5.4.	Συγκέντρωση Εναποτιθέμενου “Ανθρακα”	114
3.6.	Μηχανιστικές Μελέτες της Αντίδρασης Αναμόρφωσης της Φαινόλης με Ατμό	115
3.6.1.	Χρήση Τεχνικής SSITKA-MS	115
3.6.2.	Μελέτη της Συμμετοχής Πλεγματικού "O" Στερεού	116
	<i>Βιβλιογραφία</i>	118

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΕΡΙΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΑΠΟ ΦΑΙΝΟΛΗ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

4.1.	Εισαγωγή	120
4.2.	Μελέτη Φυσικών Ασβεστιτών C1-C5	121

4.2.1.	Χαρακτηρισμός Φυσικών Ασβεστιτών	121
4.2.1.1.	Χρήση των Τεχνικών XRD και DRIFTS	121
4.2.1.2.	Μέτρηση Ειδικής Επιφάνειας (B.E.T.) και Μέσου Μεγέθους Πρωτογενών Κρυσταλλικών Σωματιδίων	123
4.2.1.3.	Μετρήσεις Χημικής Ανάλυσης EDX	124
4.2.1.4.	Αποτελέσματα Θερμοπρογραμματιζόμενης Εκρόφησης CO ₂ (CO ₂ -TPD)	125
4.2.2.	Καταλυτική Συμπεριφορά Φυσικών Ασβεστιτών	126
4.2.2.1.	Συσχέτιση Καταλυτικής Ενεργότητας με Ειδική Επιφάνεια (B.E.T.) και Μέγεθος Σωματιδίων	126
4.2.2.2.	Καταλυτική Ενεργότητα Πυρωμένου Ασβεστίτη C3 (CaO)	128
4.2.3.	In situ DRIFTS	129
4.2.3.1.	Χημική Δομή Προσροφημένων Ανθρακικών Ειδών στις Επιφάνειες των Πυρωμένων Ασβεστιτών (CaO) C1 και C3	129
4.2.3.2.	Σύγκριση Χημικά Προσροφημένων Ανθρακικών Ειδών στις Επιφάνειες των Πυρωμένων Ασβεστιτών (CaO) C1, C2 και C3	132
4.3.	Μελέτη Φυσικού Ασβεστίτη C3	135
4.3.1.	Χαρακτηρισμός Φυσικού Ασβεστίτη C3	135
4.3.1.1.	Μελέτες B.E.T., XRD και XPS	135
4.3.1.2.	Μελέτες με τη Χρήση Υψηλής Ευκρίνειας Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης-Μικροανάλυση Ακτίνων-X (HRTEM-EDX)	137
4.3.1.3.	Μελέτες CO ₂ -TPD	139
4.3.1.4.	Ισόθερμη Προσρόφηση CO ₂	141
4.3.2.	Μελέτες Καταλυτικής Συμπεριφοράς	142
4.3.2.1.	Επίδραση Θερμοκρασίας Αντίδρασης	142
4.3.2.2.	Επίδραση Συγκέντρωσης H ₂ O στο Ρεύμα Τροφοδοσίας	144
4.3.2.3.	Επίδραση Παρουσίας H ₂ στο Ρεύμα Τροφοδοσίας στην Καταλυτική Συμπεριφορά	146
4.3.2.4.	Επίδραση Ταχύτητας Χώρου-Χρόνου Αντιδραστήρα (GHSV, h ⁻¹)	149
4.3.2.5.	Επίδραση Παρουσίας CO ₂ στο Ρεύμα Τροφοδοσίας στην Καταλυτική Συμπεριφορά	149
4.3.3.	Μελέτη Καταλυτικής Σταθερότητας	152

4.3.4.	Μελέτη Ανθρακούχων Ενδιάμεσων Προϊόντων	153
4.3.5.	Μελέτες <i>in situ</i> DRIFTS	155
4.3.5.1.	Χημική Δομή και Θερμική Σταθερότητα Προσροφημένων Ανθρακικών Ειδών	155
4.3.5.2.	Χημική Δομή και Θερμική Σταθερότητα Προσροφημένων Ανθρακικών Ειδών με έκθεση του στερεού CaO σε Αέρια Μίγματα CO ₂ /H ₂ O/H ₂	158
4.3.6.	Προτεινόμενος Μηχανισμός Προσρόφησης C ₆ H ₅ OH, CO ₂ , H ₂ O και H ₂ σε επιφάνεια CaO	161
4.4.	Μελέτη Φυσικού Ασβεστίτη, Δολομίτη και Ολιβίνη	163
4.4.1.	Χαρακτηρισμός Φυσικού Ασβεστίτη, Δολομίτη και Ολιβίνη	163
4.4.1.1.	Ειδική Επιφάνεια B.E.T., Ειδικός Όγκος και Διάμετρος Πόρων	163
4.4.1.2.	Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X	164
4.4.1.3.	HRTEM-EDX	166
4.4.1.4.	Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων-X (XPS)	168
4.4.1.5.	Θερμοπρογραμματιζόμενη Αναγωγή (H ₂ -TPR)	171
4.4.1.6.	Επιφανειακή Βασικότητα Φυσικών Στερεών	172
4.4.2.	Καταλυτική Συμπεριφορά Φυσικού Ασβεστίτη, Δολομίτη και Ολιβίνη	174
4.4.2.1.	Επίδραση Θερμοκρασίας Αντίδρασης	174
4.4.2.2.	Επίδραση της Συνολικής Ογκομετρικής Ροής Τροφοδοσίας στην Καταλυτική Συμπεριφορά	178
4.4.2.3.	Επίδραση της Παρουσίας H ₂ στο Ρεύμα Τροφοδοσίας στην Καταλυτική Συμπεριφορά	179
4.4.3.	Μέτρηση Συγκέντρωσης Ανθρακούχων Υπολειμμάτων, C _x H _y	181
4.4.4.	<i>In situ</i> DRIFTS	183
4.4.4.1.	Χημική Δομή και Θερμική Σταθερότητα Προσροφημένων Ανθρακικών Ειδών στο Φυσικό Δολομίτη	183
4.4.4.2.	Διερεύνηση της Αρνητικής Επίδρασης του H ₂ στην Ενεργότητα του Δολομίτη	186
4.4.4.3.	Χημική Δομή και Θερμική Σταθερότητα Προσροφημένων Ανθρακικών Ειδών στην Επιφάνεια του Φυσικού Ολιβίνη	189
4.4.5.	Μηχανιστικές Μελέτες	191
4.4.5.1.	Χρήση Τεχνικής SSITKA	191

4.4.5.2.	Μελέτη της Συμμετοχής Πλεγματού "Ο" του Στερεού	195
	<i>Βιβλιογραφία</i>	200

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΕΡΙΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΑΠΟ ΦΑΙΝΟΛΗ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΣΤΗΡΙΖΟΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Rh

5.1.	Εισαγωγή	206
5.2.	Μελέτη Στηριζόμενων Καταλυτών 0.5%Rh/Ce-Zr-Mg-O	207
5.2.1.	Χαρακτηρισμός Καταλυτών 0.5%Rh/Ce-Zr-Mg-O	207
5.2.1.1.	B.E.T.	207
5.2.1.2.	Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD)	208
5.2.1.3.	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	209
5.2.1.4.	Διασπορά και Μέσο Μεγέθος Σωματιδίων Rh	210
5.2.1.5.	Υψηλής Ευκρίνειας Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (HRTEM)	211
5.2.1.6.	Θερμοπρογραμματιζόμενη Αναγωγή με H ₂ (H ₂ -TPR)	212
5.2.1.7.	Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση CO ₂ (CO ₂ -TPD) σε Μικτά Μεταλλοξειδία Ce-Zr-Mg-O	214
5.2.1.8.	Αποτελέσματα Θερμοπρογραμματιζόμενης Εκρόφησης CO ₂ (CO ₂ -TPR) σε Στηριζόμενους Καταλύτες Rh/Ce-Zr-Mg-O	216
5.2.1.9.	Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση CO (CO-TPD) σε Στηριζόμενους Καταλύτες Rh/Ce-Zr-Mg-O	220
5.2.1.10.	Αποθηκευτικής Ικανότητα Οξυγόνου σε Στηριζόμενους Καταλύτες Rh/Ce-Zr-Mg-O	223
5.2.2.	Αξιολόγηση Καταλυτικής Συμπεριφοράς Στηριζόμενων Καταλυτών Rh/Ce-Zr-Mg-O	225
5.2.2.1.	Επίδραση Θερμοκρασίας Αντίδρασης	225
5.2.2.2.	Ευεργετική Επίδραση Mg ²⁺ στην Καταλυτική Συμπεριφορά	228
5.2.2.3.	Αντίδραση Water-Gas Shift	230
5.2.2.4.	Επίδραση Ταχύτητας Χώρου-Χρόνου Αντιδραστήρα (GHSV, h ⁻¹)	231
5.2.2.5.	Μελέτη Καταλυτικής Σταθερότητας και Ανθρακούχων Υπολειμμάτων	232

5.2.3.	<i>In situ</i> DRIFTS	233
5.2.3.1.	Χημική Δομή Προσροφημένων Ειδών CO στους Καταλύτες Rh/Ce _{0.15} Zr _{0.85} O ₂ και Rh/Ce _{0.14} Zr _{0.81} Mg _{0.05} O ₂	233
5.2.3.2	Αντίδραση WGS στους Καταλύτες Rh/Ce _{0.15} Zr _{0.85} O ₂ και Rh/Ce _{0.14} Zr _{0.81} Mg _{0.05} O ₂	238
5.3.	Στηριζόμενοι Καταλύτες 0.5%Rh/Ce-Zr-La-O	241
5.3.1.	Χαρακτηρισμός Καταλυτών 0.5%Rh/Ce-Zr-La-O	241
5.3.1.1.	Ειδική Επιφάνεια Β.Ε.Τ., Όγκος και Διάμετρος Πόρων	241
5.3.1.2.	Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X	242
5.3.1.3.	Εύρεση Διασποράς και Μέσου Μεγέθους Σωματιδίων Rh	244
5.3.1.4.	HRTEM	245
5.3.1.5.	Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων-X (XPS)	246
5.3.1.6.	Αναγωγικές Ιδιότητες Στερεών Ce-Zr-La-O και Rh/Ce-Zr-La-O	250
5.3.1.7.	Επιφανειακή Βασικότητα Στερεών Ce-Zr-La-O και Rh/Ce-Zr-La-O	253
5.3.1.8.	CO-TPD για τους Στηριζόμενους Καταλύτες Rh/Ce-Zr-La-O	257
5.3.1.9.	Αποθηκευτική Ικανότητα Οξυγόνου σε Στηριζόμενους Καταλύτες Rh/Ce-Zr-La-O	259
5.3.2.	Καταλυτική Συμπεριφορά Στηριζόμενων Καταλυτών Rh/Ce-Zr-La-O	260
5.3.3.	<i>In situ</i> DRIFTS	264
5.3.3.1.	Χημική Δομή Προσροφημένων Ανθρακικών Ειδών για τους Καταλύτες Rh/Ce _{0.15} Zr _{0.85} O ₂ και Rh/Ce _{0.13} Zr _{0.83} La _{0.04} O ₂	264
5.3.3.2.	Χημική Προσρόφηση H ₂ O στους Καταλύτες Rh/Ce _{0.15} Zr _{0.85} O ₂ και Rh/Ce _{0.13} Zr _{0.83} La _{0.04} O ₂	266
5.3.3.3.	Αντίδραση WGS στους Καταλύτες Rh/Ce _{0.15} Zr _{0.85} O ₂ και Rh/Ce _{0.13} Zr _{0.83} La _{0.04} O ₂	268
5.3.3.4.	<i>Operando</i> WGS-DRIFTS-MS στους Καταλύτες Rh/Ce _{0.15} Zr _{0.85} O ₂ και Rh/Ce _{0.13} Zr _{0.83} La _{0.04} O ₂	274
	<i>Βιβλιογραφία</i>	276

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΕΡΙΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΑΠΟ ΦΑΙΝΟΛΗ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΣΤΗΡΙΖΟΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Fe

6.1.	Εισαγωγή	282
6.2.	Μελέτη Καταλυτών x% κ.β. Fe/Ce-Zr-Mg-O	282
6.2.1.	Χαρακτηρισμός Καταλυτών x% κ.β. Fe/Ce-Zr-Mg-O	282
6.2.1.1	Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων-X (XPS)	282
6.2.1.2.	Θερμοπρογραμματιζόμενη Αναγωγή με Υδρογόνο (H ₂ -TPR)	286
6.2.1.3.	Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση CO ₂ (CO ₂ -TPD)	289
6.2.1.4.	Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση CO (CO-TPD)	290
6.2.2.	Καταλυτική Συμπεριφορά Στερεών x% κ.β. Fe/Ce-Zr-Mg-O	292
6.2.2.1.	Επίδραση Θερμοκρασίας Αντίδρασης	292
6.2.2.2.	Σύγκριση με Εμπορικό Καταλύτη Ni	296
6.3.	Μελέτη Καταλυτικού Συστήματος 5.0%Fe/Ce _{0.14} Zr _{0.81} Mg _{0.05} O ₂ - Ασβεστίτης C3	296
6.3.1.	Χαρακτηρισμός Καταλυτικού Συστήματος 5.0%Fe/Ce _{0.14} Zr _{0.81} Mg _{0.05} O ₂ - Ασβεστίτης C3	297
6.3.1.1.	H ₂ -TPR	297
6.3.1.2.	CO ₂ -TPD	298
6.3.1.3.	CO-TPD	299
6.3.2.	Καταλυτική Συμπεριφορά του Στερεού 5.0%Fe/Ce _{0.14} Zr _{0.81} Mg _{0.05} O ₂ - Ασβεστίτης C3	301
6.4.	Σύγκριση Μέγιστης Απόδοσης της Αντίδρασης Αναμόρφωσης Φαινόλης με Ατμό (0.6%C ₆ H ₅ OH/40%H ₂ O/He, GHSV =54,000 h ⁻¹) σε Όλα τα υπό Μελέτη Στερεά	303
	<i>Βιβλιογραφία</i>	305

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 308

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ 315

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1. Ποσοστά παγκόσμιας ενεργειακής κατανάλωσης κατά τύπο καυσίμου για το έτος 2008.

Σχήμα 1.2. Διακύμανση της μέσης θερμοκρασίας της γης από το 1850 μέχρι το 2008.

Σχήμα 1.3. Κυριότερες μέθοδοι ενεργειακής μετατροπής της βιομάζας.

Σχήμα 1.4. Αεριοποιητής σταθερής (α) και ρευστοποιημένης κλίνης (β).

Σχήμα 1.5. Κυριότερες κατηγορίες πίσσας η οποία λαμβάνεται κατά τη διεργασία της αεριοποίησης της βιομάζας.

Σχήμα 1.6. Κρυσταλλική δομή ασβεστίτη.

Σχήμα 1.7. Κρυσταλλική δομή δολομίτη.

Σχήμα 1.8. Κρυσταλλική δομή ολιβίνη.

Σχήμα 1.9. Πρωτογενής (α) και Δευτερογενής (β) μέθοδος αποικοδόμησης της πίσσας

Σχήμα 1.10. Διεργασία αεριοποίησης της βιομάζας με ταυτόχρονη δευτερογενή απομάκρυνση της πίσσας παρουσία στερεών καταλυτικών συστημάτων.

Σχήμα 1.11. Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM) που λήφθηκε για στηριζόμενο καταλύτη Ni με μεγέθυνση σε κλίμακα 100 nm.

Σχήμα 2.1. Αρχή λειτουργίας της διεργασίας AER. Σύζευξη δυο αντιδραστήρων ρευστοποιημένης κλίνης για τη συνεχόμενη παραγωγή ρεύματος πλούσιου σε H₂.

Σχήμα 2.2. Χρήσεις του αερίου σύνθεσης το οποίο παράγεται κατά τη διεργασία AER.

Σχήμα 2.3. Μερική πίεση ισορροπίας CO₂ και H₂O που προκύπτει από τη διάσπαση CaCO₃ και Ca(OH)₂, αντίστοιχα.

Σχήμα 2.4. Μερική πίεση ισορροπίας CO₂ που προκύπτει από τη διάσπαση CaCO₃ και MgCO₃.

Σχήμα 2.5. Μοντέλο επιφάνειας MgO.

Σχήμα 2.6. Διάγραμμα σταθμών ενέργειας των μοριακών τροχιακών του CO₂.

Σχήμα 2.7. Πιθανοί τρόποι προσρόφησης φαινόλης σε μεταλλικές επιφάνειες.

Σχήμα 2.8. Μηχανισμός προσρόφησης φαινόλης στην επιφάνεια Rh(111).

Σχήμα 2.9. Πιθανοί τρόποι προσρόφησης νερού σε επιφάνειες μεταλλοξειδίων.

Σχήμα 2.10. Μηχανισμός προσρόφησης και αντίδρασης κατά την αναμόρφωση της φαινόλης με ατμό σε επιφάνειες μεταλλοξειδίων (M-O-M ή M-O-M', όπου M, M': Ca, Mg, Ce, La, κ.ά.).

Σχήμα 2.11. Δομές χημικά προσροφημένων ειδών CO σε μεταλλικές επιφάνειες.

Σχήμα 2.12. Μέρος του Περιοδικού Πίνακα που δείχνει το διαχωρισμό των στοιχείων μετάπτωσης ανάλογα με τον τρόπο που προσροφούν το CO (μοριακά ή διασπαστικά).

Σχήμα 2.13. Διάγραμμα σταθμών ενέργειας των μοριακών τροχιακών CO.

Σχήμα 2.14. Πιθανές αντιδράσεις προσροφημένου άνθρακα (C*).

Σχήμα 2.15. Διάγραμμα φάσεων του συστήματος CeO₂-ZrO₂.

Σχήμα 2.16. Σχηματική παράσταση στοιχειωδών βημάτων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία αποθήκευσης και αποδέσμευσης οξυγόνου.

Σχήμα 2.17. Τυπικές καμπύλες απόκρισης του προϊόντος όπως αυτές λαμβάνονται κατά τη διάρκεια πειράματος SSITKA το οποίο περιλαμβάνει βηματική εναλλαγή στην αέρια τροφοδοσία: A/B/Ar → A/B*/Kr/Ar. A, B αντιδρώντα, B* σημασμένο αντιδρών, C προϊόν της αντίδρασης A+B, και C* ισοτοπικά σημασμένο προϊόν.

Σχήμα 3.1. Πειραματική διάταξη εκτέλεσης πειραμάτων *in situ* DRIFTS.

Σχήμα 3.2. Πειραματική διάταξη εκτέλεσης καταλυτικών και δυναμικών πειραμάτων.

Σχήμα 3.3. Σύστημα αντιδραστήρα-φούρνου: (1) αντιδραστήρας, (2) θερμοστοιχείο, (3) καταλυτική κλίνη, (4) υαλοβάμβακας, (5) έξοδος αερίου, (6) φούρνος αντιδραστήρα, (7) είσοδος θερμοστοιχείου, και (8) είσοδος αερίου.

Σχήμα 3.4. Πειραματική διάταξη συσκευής εκτέλεσης καταλυτικών μετρήσεων.

Σχήμα 3.5. Διάγραμμα ροής συστήματος εκτέλεσης καταλυτικών μετρήσεων.

Σχήμα 4.1. Περιθλασογράμματα ακτίνων-X (α) και φάσματα *in-situ* DRIFTS (β) που λήφθηκαν για τον ασβεστίτη-C3 πριν και μετά από πύρωση του (850°C, 2 h, υπό ροή αέρα).

Σχήμα 4.2. Προφίλ CO₂-TPD που λήφθηκαν για τους πυρωμένους ασβεστίτες C1-C3 (CaO). Συνθήκες προσρόφησης: 2%CO₂/He, 25°C, 30 min, W=0.5 g, F=30 NmL/min.

Σχήμα 4.3. Συσχέτιση του ειδικού ολοκληρωτικού ρυθμού μετατροπής της φαινόλης, R_p (μmol C₆H₅OH/m².min) με την επιφάνεια B.E.T. (α) και το μέσο μέγεθος πρωτογενών κρυσταλλιτών CaO (β) για τους πυρωμένους ασβεστίτες (CaO), C1-C5. Συνθήκες αντίδρασης: 0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/30%H₂/He, T=680°C, W=0.3 g, F=200 NmL/min.

Σχήμα 4.4. Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της φαινόλης (X_p, %) και τον ειδικό ολοκληρωτικό ρυθμό μετατροπής της φαινόλης (R_p, μmol C₆H₅OH/m².min) για το στερεό C3-CaO. Συνθήκες αντίδρασης: 0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/x%H₂/He, όπου x=0 ή 30% κ.ό., W=0.3 g, F=200 NmL/min.

Σχήμα 4.5. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 1800-1500 cm⁻¹ μετά από

30 min αλληλεπίδραση 2%CO₂/He στους 25°C (α) και 2%CO₂/40%H₂O/30%H₂/He στους 600°C (β) με την επιφάνεια του πυρωμένου ασβεστίτη C1.

Σχήμα 4.6. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 1800-1500 cm⁻¹ μετά από 30 min αλληλεπίδραση 2%CO₂/He στους 25°C (α) και 2%CO₂/40%H₂O/30%H₂/He στους 600°C (β) με την επιφάνεια του πυρωμένου ασβεστίτη C3.

Σχήμα 4.7. (α) Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 1800-1500 cm⁻¹ μετά από 5 min προσρόφησης 2%CO₂/He στους 25°C για τους ασβεστίτες C1, C2, C3. (β) Εμβαδό των κορυφών που αντιστοιχεί στα τρία κύρια είδη ανθρακικών που σχηματίζονται στην επιφάνεια των ασβεστιτών μετά από αποσυνέλιξη του φάσματος (Σχ. 4.7α).

Σχήμα 4.8. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 1800-1500 cm⁻¹ μετά από 30 min κατεργασία των στερεών ασβεστιτών C1, C2 και C3 με το αέριο μίγμα 2%CO₂/40%H₂O/30%H₂/He στους 600°C.

Σχήμα 4.9. Φάσμα XPS του Ca 2p που λήφθηκε στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 343-355eV για το φρέσκο ασβεστίτη C3.

Σχήμα 4.10. Φωτογραφίες υψηλής ευκρίνειας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (HRTEM) που λήφθηκαν για τον ασβεστίτη C3 σε τρεις μεγεθύνσεις. Μονάδα κλίμακας κάθε φωτογραφίας: (α) 200 nm, (β) 100 nm και (γ) 20 nm.

Σχήμα 4.11. Προφίλ CO₂-TPD που λήφθηκαν για τον πυρωμένο ασβεστίτη C3 (CaO). Συνθήκες προσρόφησης: x%CO₂/He όπου x=2 ή 10% κ.ό., 25°C, 30 min, W=0.5 g, F=30 NmL/min.

Σχήμα 4.12. Δυναμικές αποκρίσεις CO₂ και Ar που λήφθηκαν στους 650°C για το στερεό C3-CaO με χρήση των εναλλαγών της αέριας τροφοδοσίας: 20%O₂/He (850°C, 2 h) → He (650°C, 15 min) → x%CO₂/x%Ar/He (650°C, t min), όπου x=2% κ.ό. (α) ή 10% κ.ό. (β).

Σχήμα 4.13. Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της φαινόλης (X_P, %) και τον ειδικό ολοκληρωτικό ρυθμό μετατροπής της φαινόλης (R_P, μmol C₆H₅OH/m².min) (α) και στην συγκέντρωση παραγόμενου H₂ (mol%, ξηρή βάση) και την απόδοση ως προς το παραγόμενο H₂ (Y_{H₂}, %) (β) για το στερεό C3 (CaO).

Συνθήκες αντίδρασης: 0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/He, W=0.3 g, F=200 NmL/min.

Σχήμα 4.14. Επίδραση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης H₂O στην τροφοδοσία στην απόδοση ως προς το παραγόμενο H₂ (Y_{H₂}, %) (α) και στο λόγο CO/CO₂ (β) για το στερεό C3 (CaO). Συνθήκες αντίδρασης: 0.6%C₆H₅OH/x%H₂O/He, όπου x=40 ή 50% κ.ό., W=0.3 g, F=200 NmL/min.

Σχήμα 4.15. Επίδραση της θερμοκρασίας και συγκέντρωσης H₂ στην τροφοδοσία στη

μετατροπή της φαινόλης (X_P , %) (α) και στο λόγο CO/CO_2 (β) για το στερεό C3 (CaO). Συνθήκες αντίδρασης: $0.6\%C_6H_5OH/40\%H_2O/x\%H_2/He$, όπου $x=0, 15, 30$ ή 50 % κ.ό., $W=0.3$ g, $F=200$ NmL/min.

Σχήμα 4.16. Επίδραση της θερμοκρασίας και συγκέντρωσης H_2 στην τροφοδοσία στη μετατροπή της φαινόλης (X_P , %) για το στερεό C3 (CaO). Συνθήκες αντίδρασης: $0.6\%C_6H_5OH/50\%H_2O/x\%H_2/He$, όπου $x=0, 15$ ή 30% κ.ό., $W=0.3$ g, $F=200$ NmL/min.

Σχήμα 4.17. Επίδραση της θερμοκρασίας και της ταχύτητας χώρου-χρόνου αντιδραστήρα (GHSV, h^{-1}) στη μετατροπή της φαινόλης (X_P , %) και την απόδοση της αντίδρασης ως προς το παραγόμενο H_2 (Y_{H_2} , %) για το στερεό C3-CaO.

Συνθήκες αντίδρασης: $0.6\%C_6H_5OH/40\%H_2O/He$, $W=0.3$ g, $T=650$ και $750^\circ C$.

Σχήμα 4.18. Επίδραση της συγκέντρωσης CO_2 στην τροφοδοσία στη συγκέντρωση του παραγόμενου H_2 στους $650^\circ C$ για το στερεό C3-CaO. Συνθήκες αντίδρασης: $0.6\%C_6H_5OH/40\%H_2O/x\%CO_2/He$, όπου $x=0, 2, 5$ ή 10% κ.ό., $W=0.3$ g, $F=200$ NmL/min.

Σχήμα 4.19. Εξάρτηση του ειδικού ολοκληρωτικού ρυθμού μετατροπής της φαινόλης, R_P ($\mu mol C_6H_5OH/m^2 \cdot min$) από τον αριθμό διαδοχικών κύκλων οξείδωσης/αντίδρασης στους $680^\circ C$ για το στερεό C3-CaO.

Συνθήκες αντίδρασης: $0.6\%C_6H_5OH/40\%H_2O/30\%H_2/He$ για 10 min, $F=200$ NmL/min.

Συνθήκες οξείδωσης: $2\%CO_2/12\%H_2O/2\%O_2/N_2$ για 5 min στους $850^\circ C$, $F=30$ NmL/min.

Σχήμα 4.20. Ισόθερμες καμπύλες δυναμικής απόκρισης CO και CO_2 οι οποίες λήφθηκαν υπό ροή $20\%O_2/He$ μετά από αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό στους $800^\circ C$ για 20 min παρουσία του στερεού CaO. Συνθήκες αντίδρασης: $0.6\%C_6H_5OH/40\%H_2O/He$, $W=0.3$ g, $F=200$ NmL/min.

Σχήμα 4.21. (α) Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή $1800-1100$ cm^{-1} μετά από 30 min προσρόφηση $2\%CO_2/Ar$ CO_2 στους $25^\circ C$ στο στερεό CaO ακολουθούμενη από εκρόφηση υπό ροή Ar μέχρι και τους $600^\circ C$. (β) Εμβαδό των κορυφών που αντιστοιχεί στα τρία κύρια είδη ανθρακικών που σχηματίζονται στην επιφάνεια του CaO μετά από αποσυνέλιξη (Σχ. 4.21α).

Σχήμα 4.22. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή $1800-1100$ cm^{-1} μετά από προσρόφηση: (α) $2\%CO_2/He$, (β) $2\%CO_2/40\%H_2O/He$, (γ) $2\%CO_2/40\%H_2O/30\%H_2/He$ και (δ) $2\%CO_2/40\%H_2O/50\%H_2/He$ στο στερεό C3-CaO για 30 min στους $600^\circ C$.

Σχήμα 4.23. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή $3700-2800$ cm^{-1} μετά από προσρόφηση $2\%CO_2/40\%H_2O/30$ ή $50\%H_2/He$ στο στερεό C3-CaO για 30 min στους $600^\circ C$.

Σχήμα 4.24. Προτεινόμενος μηχανισμός προσρόφησης: (α) φαινόλης και νερού κατά την

αντίδραση αναμόρφωσης, (β) ανθρακικών ειδών, (γ) νερού και (δ) υδρογόνου στην επιφάνεια στερεού CaO.

Σχήμα 4.25. Περιθλασογράμματα ακτίνων-X φυσικού δολομίτη D1 (α) και ολιβίνη O1 (β) που λήφθηκαν μετά από πύρωση τους στους 850°C για 2 h υπό ροή αέρα.

Σχήμα 4.26. Φωτογραφίες υψηλής ευκρίνειας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (HRTEM) που λήφθηκαν για το δολομίτη D1 με μεγέθυνση σε κλίμακα: (α) 100 nm, και (β) 5 nm.

Σχήμα 4.27. Φωτογραφίες υψηλής ευκρίνειας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (HRTEM) που λήφθηκαν για τον ολιβίνη O1 για μεγέθυνση με κλίμακα: (α) 100 nm, και (β) 5 nm.

Σχήμα 4.28. Φάσμα XPS του Fe 2p που λήφθηκε στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 700-740eV για το φρέσκο ολιβίνη O1.

Σχήμα 4.29. Προφίλ H₂-TPR που λήφθηκαν για το φυσικό ολιβίνη O1 πριν (as received) και μετά από πύρωση του (olivine calcined 850°C). Συνθήκες αναγωγής: 2%H₂/He, W=0.5 g, F=30 NmL/min.

Σχήμα 4.30. Προφίλ CO₂-TPD που λήφθηκαν για τον πυρωμένο ασβεστίτη C3 (CaO), δολομίτη D1 και ολιβίνη O1. Συνθήκες προσρόφησης: 2%CO₂/He, 25°C, 30 min, W=0.5 g, F=30 NmL/min.

Σχήμα 4.31. Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της φαινόλης X_P, (%) (α), την απόδοση της αντίδραση αναμόρφωσης ως προς το παραγόμενο H₂ (Y_{H₂}, %) (β), και το λόγο CO/CO₂ (γ) για το φυσικό πυρωμένο ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνη. Συνθήκες αντίδρασης: 0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/He, W=0.3 g, F=200 NmL/min.

Σχήμα 4.32. Επίδραση της συνολικής ογκομετρικής ροής τροφοδοσίας στη μετατροπή της φαινόλης (X_P, %) για τον πυρωμένο ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνη O1 μετά από 30 min αντίδρασης στους 750°C. Συνθήκες αντίδρασης: 0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/He, W=0.3g.

Σχήμα 4.33. Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της φαινόλης (X_P, %) (α) και στο λόγο CO/CO₂ (β) μετά από 30 min αντίδρασης της φαινόλης με ατμό παρουσία 15% κ.ό. H₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας για τον πυρωμένο ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνη O1.

Συνθήκες αντίδρασης: 0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/15%H₂/He, W=0.3 g, F=200 NmL/min.

Σχήμα 4.34. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 1800-1100 cm⁻¹ μετά από προσρόφηση (α) CO₂ στους 25°C ακολουθούμενη από εκρόφηση μέχρι και τους 600°C υπό ροή Ar και (β) 2%CO₂/He ή 2%CO₂/40%H₂O/He ή 2%CO₂/40%H₂O/30%H₂/He ή 2%CO₂/40%H₂O/50%H₂/He για 30 min στους 600°C για τον πυρωμένο δολομίτη D1.

Σχήμα 4.35. (α) Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή $3700-3000\text{ cm}^{-1}$ μετά από έκθεση του στερεού CaO.MgO σε $40\%\text{H}_2\text{O}/30\%\text{H}_2/\text{Ar}$ για 30 min στους 600°C ακολουθούμενη από ροή Ar για 30 min. (β) Συγκέντρωση ειδών $-\text{OH}$ μετά από έκθεση του στερεού CaO.MgO σε $40\%\text{H}_2\text{O}/30\%\text{H}_2/\text{Ar}$ για 2, 10 και 30 min στους 600°C και υπό ροή Ar για 30 min. (γ) Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή $3700-3000\text{ cm}^{-1}$ μετά έκθεση του στερεού CaO.MgO σε $40\%\text{H}_2\text{O}/30\%\text{H}_2$ ή $50\%/\text{Ar}$ για 30 min στους 600°C .

Σχήμα 4.36. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή $1800-1100\text{ cm}^{-1}$ μετά από κατεργασία του πυρωμένου ολιβίνη O1 με (α) $2\%\text{CO}_2/\text{He}$ στους 25°C ακολουθούμενη από εκρόφιση μέχρι και τους 600°C υπό ροή Ar , και (β) $2\%\text{CO}_2/\text{He}$ ή $2\%\text{CO}_2/40\%\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ ή $2\%\text{CO}_2/40\%\text{H}_2\text{O}/30\%\text{H}_2/\text{He}$ ή $2\%\text{CO}_2/40\%\text{H}_2\text{O}/50\%\text{H}_2/\text{He}$ για 30 min στους 600°C .

Σχήμα 4.37. Παράλληλοι μηχανιστικοί δρόμοι παραγωγής H_2 μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό όπου παρουσιάζεται συμμετοχή του νερού (α) και της φαινόλης (β) στο σχηματισμό ενεργών ενδιάμεσων ειδών που περιέχουν H στο μόριο τους.

Σχήμα 4.38. Καμπύλες δυναμικής απόκρισης H_2 , HD , D_2 και Kr κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων SSITKA-MS για τον πυρωμένο ασβεστίτη C3 (α), δολομίτη D1 (β) και ολιβίνη O1 (γ) στους 700°C . Εναλλαγή τροφοδοσίας: $0.6\%\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/40\%\text{D}_2\text{O}/\text{Ar}$ (700°C , 30 min) \rightarrow $0.6\%\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/40\%\text{H}_2\text{O}/1\%\text{Kr}/\text{Ar}$ (700°C , t).

Σχήμα 4.39. Συγκέντρωση ($\mu\text{mol/g}$) ενεργών ενδιάμεσων ειδών που περιέχουν H (H/OH) και τα οποία προήλθαν από τη συμμετοχή μόνο του H_2O στην αντίδραση $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ και στο θερμοκρασιακό εύρος $650-750^\circ\text{C}$ για το φυσικό πυρωμένο ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνη O1.

Σχήμα 4.40. Καμπύλες δυναμικής απόκρισης παραγωγής C^{18}O , $\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, C^{18}O_2 και C^{16}O που λήφθηκαν κατά το πείραμα: $20\%\text{O}_2/\text{He}$ (850°C , 2 h) \rightarrow ψύξη υπό ροή He (750°C) \rightarrow $3\%^{18}\text{O}_2/\text{He}$ (750°C , 20min) \rightarrow He (750 , 5 min) \rightarrow $0.6\%\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/40\%\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ (750°C , t) για τον φυσικό ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνη O1.

Σχήμα 5.1. Περιθλασογράμματα ακτίνων-X στην περιοχή $2\theta = 20-80^\circ$ (α) και $2\theta = 45-65^\circ$ (β) για τα στερεά $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.83}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ και $\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$.

Σχήμα 5.2. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που λήφθηκαν μετά από οξείδωση/αναγωγή των καταλυτών $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$ (α) και $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ (β).

Σχήμα 5.3. Φωτογραφίες υψηλής ευκρίνειας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (HRTEM) που λήφθηκαν μετά από οξείδωση/αναγωγή των καταλυτών $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$ (α) και $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ (β).

Σχήμα 5.4. Προφίλ H_2 -TPR που λήφθηκαν για τα στερεά διαλύματα $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$,

$Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O_2$ και $Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ (α) και τους στηριζόμενους καταλύτες $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$, $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O_2$ και $Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ (β). Συνθήκες αναγωγής: 2% H_2/He , $F=30$ NmL/min, $W_{(α)}=0.5$ g, $W_{(β)}=0.2$ g.

Σχήμα 5.5. Προφίλ CO_2 -TPD που λήφθηκαν για τα στερεά διαλύματα $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$, $Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O_2$ και $Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$. Συνθήκες προσρόφησης: 3% CO_2/He , 25°C, 30 min, $W=0.5$ g, $F=30$ NmL/min.

Σχήμα 5.6. Προφίλ CO_2 -TPD που λήφθηκαν για τους καταλύτες $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ (α), $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O_2$ (β) και $Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ (γ) μετά από πύρωση στους 600°C και αναγωγή στους 300 ή 500 ή 700°C. Συνθήκες προσρόφησης: 3% CO_2/He , 25°C, 30 min, $W=0.5$ g, $F=30$ NmL/min.

Σχήμα 5.7. Παρουσίαση βημάτων κατά την προσρόφηση CO_2 σε στηριζόμενους καταλύτες $Rh/Ce-Zr-Mg-O$.

Σχήμα 5.8. Θερμοκρασιακά προφίλ CO_2 (α) και CO (β) που λήφθηκαν για τα καταλυτικά συστήματα $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$, $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O_2$ και $Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ μετά από χημική προσρόφηση CO στους 25°C. Συνθήκες προσρόφησης: 2% CO/He , 30 min, $W=0.5$ g, $F=30$ NmL/min. (γ) Καμπύλες δυναμικής απόκρισης CO και CO_2 οι οποίες λήφθηκαν υπό ροή 20% O_2/He στους 700°C μετά το τέλος του πειράματος CO -TPD στον καταλύτη $Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$.

Σχήμα 5.9. Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στη μετατροπή φαινόλης (X_P , %) (α), στη συγκέντρωση (mol%, ξηρή βάση) και απόδοση του παραγόμενου H_2 (Y_{H_2} , %) (β), και στο λόγο CO/CO_2 (γ) για τα στερεά $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$, $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O_2$, $Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ και 44% κ.β. $NiO/\gamma-Al_2O_3$. Αντίστοιχα αποτελέσματα για τα υποστρώματα $Ce-Zr-Mg-O$ φαίνονται στα (α) και (β). Συνθήκες αντίδρασης: 0.6% $C_6H_5OH/40\%H_2O/He$, $W=0.3$ g, $F=200$ NmL/min.

Σχήμα 5.10. Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή του CO κατά την αντίδραση WGS παρουσία των καταλυτών $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$, $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O_2$, $Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$. Συνθήκες αντίδρασης: 1% $CO/40\%H_2O/He$, $W=0.3$ g, $F=200$ NmL/min.

Σχήμα 5.11. Επίδραση της θερμοκρασίας και ταχύτητας χώρου-χρόνου αντιδραστήρα ($GHSV$, h^{-1}) στη μετατροπή της φαινόλης (X_P , %) για τον καταλύτη $Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$. Συνθήκες αντίδρασης: 0.6% $C_6H_5OH/40\%H_2O/He$, $W=0.3$ g, $T=350$ και 550°C.

Σχήμα 5.12. Τιμές συγκέντρωσης παραγόμενου H_2 (mol%, ξηρή βάση) που λήφθηκαν για 12 h αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό στους 550°C παρουσία του καταλύτη $Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$. Συνθήκες αντίδρασης: 0.6% $C_6H_5OH/40\%H_2O/He$, $W=0.3$ g,

GHSV=54,000 h⁻¹.

Σχήμα 5.13. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 2250-1700 cm⁻¹ μετά από 30 min προσρόφησης CO (2%CO/He) στους 25°C για τους καταλύτες Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ (α) και Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (β).

Σχήμα 5.14. (α) Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 2100-1900 cm⁻¹ μετά από προσρόφηση CO (2%CO/He) για 5 και 30 min στους 25°C, και (β) αποσυνέλιξη του φάσματος (α). (γ) Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 3700-3600 cm⁻¹ μετά από προσρόφηση CO (2%CO/He) για 5 και 30 min στους 25°C. Καταλύτης: 0.5%Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂.

Σχήμα 5.15. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 2050-1850 cm⁻¹ μετά από 30 min προσρόφησης CO (2%CO/He) στους 400°C για τους καταλύτες Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ (α) και Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (β).

Σχήμα 5.16. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 2500-1160 cm⁻¹ (α) και 3100-2800 cm⁻¹ (β) μετά από 30 min αντίδρασης WGS στους 350°C παρουσία των καταλυτών Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂.

Συνθήκες αντίδρασης: 1%CO/40%H₂O/He, W=0.35 mg.

Σχήμα 5.17. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 2500-1160 cm⁻¹ (α) και 3100-2800 cm⁻¹ (β) μετά από 30 min αντίδρασης WGS στους 550°C παρουσία των καταλυτών Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂.

Συνθήκες αντίδρασης: 1%CO/40%H₂O/He, W=0.35 mg.

Σχήμα 5.18. Περιθλασογράμματα ακτίνων-X στην περιοχή 2θ = 20-80° (α) και 2θ = 45-65° (β) για τα στερεά Zr_{0.93}La_{0.07}O₂, Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂.

Σχήμα 5.19. Φωτογραφίες υψηλής ευκρίνειας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (HRTEM) που λήφθηκαν μετά από οξείδωση/αναγωγή των καταλυτών Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂ (α) και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ (β).

Σχήμα 5.20. Φάσματα XPS Rh 3d που λήφθηκαν στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 302-318 eV για τον καταλύτη Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ μετά από οξείδωση (α) και αναγωγή (β).

Σχήμα 5.21. Φάσματα XPS Ce 3d που λήφθηκαν στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 872-925 eV για τον καταλύτη Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ μετά από οξείδωση (α) και αναγωγή (β).

Σχήμα 5.22. Προφίλ H₂-TPR που λήφθηκαν για τα στερεά διαλύματα Zr_{0.93}La_{0.07}O₂, Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂, Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ (α) και τους στηριζόμενους καταλύτες Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ (β). Συνθήκες αναγωγής: 2%H₂/He, F=30 NmL/min, W_(α)=0.5 g, W_(β)=0.2 g.

Σχήμα 5.23. Προφίλ CO₂-TPD που λήφθηκαν για τα στερεά διαλύματα Zr_{0.93}La_{0.07}O₂, Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂, Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂. Συνθήκες προσρόφησης: 3%CO₂/He, 25°C, 30 min, W=0.5 g, F=30NmL/min.

Σχήμα 5.24. Προφίλ CO₂ (α) και CO-TPD (β) που λήφθηκαν για τα καταλυτικά συστήματα Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂, Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ και Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ μετά από χημική προσρόφηση CO₂ στους 25°C. Συνθήκες προσρόφησης: 3%CO₂/He, 30 min, W=0.5 g, F=30 NmL/min.

Σχήμα 5.25. Προφίλ CO (α) και CO₂-TPD (β) που λήφθηκαν για τα καταλυτικά συστήματα Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ μετά από χημική προσρόφηση CO στους 25°C. Συνθήκες προσρόφησης: 2%CO/He, 30 min, W=0.5 g, F=30 NmL/min.

Σχήμα 5.26. Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της φαινόλης (X_P, %) (α), στη συγκέντρωση (mol%, ξηρή βάση) και απόδοση του παραγόμενου H₂ (Y_{H₂}, %) (β), και στο λόγο CO/CO₂ (γ) για τα στερεά Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂, Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ και 44% κ.β. NiO/γ-Al₂O₃. Αντίστοιχα αποτελέσματα για τα υποστρώματα Ce-Zr-La-O φαίνονται στα (α) και (β). Συνθήκες αντίδρασης: 0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/He, W=0.3 g, F=200 NmL/min.

Σχήμα 5.27. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 1750-1150 cm⁻¹ μετά από 30 min προσρόφησης CO₂ (3%CO₂/He) στους 450°C για τους καταλύτες Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂.

Σχήμα 5.28. (α) Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 3800-3000 cm⁻¹ μετά από 30 min προσρόφησης H₂O (g) (40%H₂O/He) στους 450°C για τους καταλύτες Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂, και (β) αποσυνέλιξη του φάσματος (α) στην περιοχή 3800-3500 cm⁻¹.

Σχήμα 5.29. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 2500-1180 cm⁻¹ (α), 3100-2800 (β), και 2050-1930 cm⁻¹ (γ) μετά από 30 min έκθεσης του στερεού Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ στα αέρια μίγματα 1%CO/40%H₂O/He (WGS) και 1%CO/40%H₂O/7%H₂/He (H₂-WGS) στους 450°C. Συνθήκες αντίδρασης: F=100 NmL/min, W=0.35 mg.

Σχήμα 5.30. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 2500-1180 cm⁻¹ (α), 3100-2800 (β), και 2050-1930 cm⁻¹ (γ) μετά από 30 min έκθεσης του στερεού Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ στα αέρια μίγματα 1%CO/40%H₂O/He (WGS) και 1%CO/40%H₂O/7%H₂/He (H₂-WGS) στους 450°C. Συνθήκες αντίδρασης: F=100 NmL/min, W=0.35 mg.

Σχήμα 5.31. Δυναμικές αποκρίσεις H₂ και CO₂ που λαμβάνονται κατά την πραγματοποίηση

των πειραμάτων WGS-DRIFTS και H₂-WGS-DRIFTS για 30 min στους 450°C παρουσία του καταλύτη Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂. Συνθήκες αντίδρασης: F=100 NmL/min, W=0.35 mg.

Σχήμα 6.1. Φάσματα XPS Fe 2p που λήφθηκαν στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 702-737 eV για τους καταλύτες x% κ.β. Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (όπου x=0.5, 2.5 και 5.0) μετά από οξειδωση (600°C) και αναγωγή (200°C).

Σχήμα 6.2. Φάσματα XPS Ce 3d που λήφθηκαν στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 872-925 eV για τους καταλύτες x% κ.β. Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (όπου x=0.5, 2.5 και 5.0%) μετά από οξειδωση (600°C) και αναγωγή (200°C).

Σχήμα 6.3. Προφίλ H₂-TPR που λήφθηκαν για τους στηριζόμενους καταλύτες 0.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂, 2.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂. Συνθήκες αναγωγής: 2%H₂/He, F=30 NmL/min, W=0.2 g.

Σχήμα 6.4. Προφίλ CO₂-TPD που λήφθηκαν για τους στηριζόμενους καταλύτες 0.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂, 2.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂. Συνθήκες προσρόφησης: 3%CO₂/He, 25°C, 30 min, W=0.2 g, F=30 NmL/min.

Σχήμα 6.5. Προφίλ CO (α) και CO₂-TPD (β) που λήφθηκαν για τα καταλυτικά συστήματα 0.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂, 2.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ μετά από χημική προσρόφηση CO στους 25°C. Συνθήκες προσρόφησης: 2%CO/He, 30 min, W=0.2 g, F=30 NmL/min.

Σχήμα 6.6. Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της φαινόλης (X_p, %) (α), στη συγκέντρωση παραγόμενου H₂ (mol%, ξηρή βάση) (β) και στο λόγο CO/CO₂ (γ) για τα καταλυτικά συστήματα 0.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂, 2.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂. Αντίστοιχα αποτελέσματα για το στερεό Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ φαίνονται στα (α) και (β). Συνθήκες οξειδωσης / αναγωγής: 20%O₂/He, 600°C, 2h / H₂, 200°C, 2 h. Συνθήκες αντίδρασης: 0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/He, W=0.3 g, F=200 NmL/min.

Σχήμα 6.7. Ολοκληρωτικός ρυθμός παραγωγής H₂ (ανά γραμμάριο μετάλλου) στη θερμοκρασιακή περιοχή 600-750°C για τον εργαστηριακό καταλύτη 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και τον εμπορικό 44 %κ.β. NiO/γ-Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: 0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/He, W=0.3 g, F=200 NmL/min.

Σχήμα 6.8. Προφίλ H₂-TPR που λήφθηκαν για τα καταλυτικά συστήματα 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂-Ασβεστίτης C3 (80:20 w/w). Συνθήκες αναγωγής: 2%H₂/He, F=30 NmL/min, W=0.2 g.

Σχήμα 6.9. Προφίλ CO₂-TPD που λήφθηκαν για τα καταλυτικά συστήματα 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂-Ασβεστίτης C3 (80:20% w/w).

Συνθήκες προσρόφησης: 3%CO₂/He, 25°C, 30 min, W=0.2 g, F=30 NmL/min.

Σχήμα 6.10. Προφίλ CO (α) και CO₂-TPD (β) που λήφθηκαν για τα καταλυτικά συστήματα 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂-Ασβεστίτης C3 (80:20, %κ.β.) μετά τη χημική προσρόφηση του CO στους 25°C. Συνθήκες προσρόφησης: 2%CO/He, 30 min, W=0.2 g, F=30 NmL/min.

Σχήμα 6.11. Καμπύλες δυναμικής απόκρισης H₂ (α) και CO₂ (β) που λαμβάνονται κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό στους 650°C παρουσία των καταλυτικών συστημάτων 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂-Ασβεστίτης C3 (80:20 w/w).

Συνθήκες οξείδωσης / αναγωγής: 20%O₂/He, 850°C, 2h / H₂, 200°C, 2 h.

Συνθήκες αντίδρασης: 0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/He, T=650°C, W=0.3g, F=200 NmL/min.

Σχήμα 6.12. Συγκέντρωση παραγόμενου H₂ (mol%, ξηρή βάση) μετά από 30 min αντίδρασης φαινόλης/ατμού στους 650°C παρουσία των καταλυτικών συστημάτων 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (Fe/CZM), 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂-Ασβεστίτης C3 (80:20, w/w) (Fe/CZM-C3 (80:20)) και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂-Ασβεστίτης C3 (60:40 w/w) (Fe/CZM-C3 (60:40)). Συνθήκες οξείδωσης / αναγωγής: 20%O₂/He, 850°C, 2h / H₂, 200°C, 2 h. Συνθήκες αντίδρασης: 0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/He, W=0.3g, F=200 NmL/min.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1. Χημική δομή, περιοχή απορρόφησης IR και είδος δόνησης προσροφημένων ανθρακικών ειδών σε μεταλλοξειδία (M-O-M ή M-O-M').

Πίνακας 2.2. Χημικό είδος, περιοχή απορρόφησης IR και είδος δόνησης προσροφημένων ειδών CO σε στηριζόμενους καταλύτες Rh.

Πίνακας 2.3. Φάσεις μικτού οξειδίου CeO₂-ZrO₂ για διάφορες περιεκτικότητες CeO₂ (mol%) για T < 1200°C.

Πίνακας 3.1. Χώρα προέλευσης και χημικός τύπος των υπό μελέτη φυσικών υλικών: ασβεστίτες (C1-C5), δολομίτης (D1) και ολιβίνης (O1).

Πίνακας 3.2. pH σύνθεσης και συγκέντρωση (% κ.β.) των μικτών εμπορικών μεταλλοξειδίων Ce_xZr_yM_(1-x-y)O₂ (M=Mg ή La).

Πίνακας 3.3. Στηριζόμενοι καταλύτες Rh και Fe που παρασκευάστηκαν.

Πίνακας 4.1. Ειδικές επιφάνειες B.E.T. (m²/g) και μέσο μέγεθος πρωτογενών κρυσταλλικών σωματιδίων των ασβεστιτών C1-C5 μετά από πύρωση στους 850°C για 2 h υπό ροή αέρα.

Πίνακας 4.2. Συγκέντρωση (% κ.β.) μεταλλικών προσμίξεων των C1-C5 φυσικών ασβεστιτών όπως προσδιορίστηκε με χρήση της τεχνικής EDX.

Πίνακας 4.3. Τιμές ειδικής επιφάνειας B.E.T., ειδικού όγκου πόρων, μέσης διαμέτρου πόρων και πρωτογενών κρυσταλλικών σωματιδίων του στερεού C3 πριν και μετά από πύρωση του.

Πίνακας 4.4. Ατομική επιφανειακή σύσταση (atom%) του φυσικού ασβεστίτη C3 όπως προσδιορίστηκε με χρήση της τεχνικής XPS.

Πίνακας 4.5. Στοιχειακή χημική ανάλυση (% κ.β. και atom%) του φυσικού ασβεστίτη C3 όπως προσδιορίστηκε με χρήση της τεχνικής EDX.

Πίνακας 4.6. Ποσότητα ανθρακούχων ειδών C_xH_y (μmol C/g)* τα οποία συσσωρεύονται στην επιφάνεια του στερεού CaO μετά από αντίδραση 0.6% C₆H₅OH/40% H₂O/He στους 650 και 800°C για 5 και 20 min.

Πίνακας 4.7. Τιμές ειδικής επιφάνειας B.E.T., ειδικού όγκου πόρων, μέσης διαμέτρου πόρων και πρωτογενών κρυσταλλικών σωματιδίων του φυσικού στερεού ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνη O1 μετά από πύρωση τους.

Πίνακας 4.8. Στοιχειακή χημική ανάλυση (% κ.β.) των φυσικού ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνη O1 όπως προσδιορίστηκε με χρήση της τεχνικής EDX.

Πίνακας 4.10. Ατομική επιφανειακή σύσταση (atom%) φυσικού ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνη O1 όπως προσδιορίστηκε με χρήση της τεχνικής XPS.

Πίνακας 4.11. Θερμοκρασίες εμφάνισης μέγιστου (T_{max}) και συγκέντρωση εκροφούμενου CO_2 ($\mu mol/g$) όπως προσδιορίστηκαν με χρήση της τεχνικής CO_2 -TPD για τον πυρωμένο ασβεστίτη C3 (CaO), δολομίτη D1 και ολιβίνη O1.

Πίνακας 4.12. Συγκέντρωση ανθρακούχων ειδών ($\mu mol C/g_{CaCO_3}$) τα οποία συσσωρεύονται στην επιφάνεια πυρωμένου ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνη O1 μετά από την αντίδραση $0.6\%C_6H_5OH/40\%H_2O/He$ στους 650 και $800^\circ C$ για 5 και 20 min.

Πίνακας 4.13. Τιμές συγκέντρωσης ^{18}O ($\mu mol/g$ ή $\mu mol/m^2$) που συμμετέχει στο μηχανισμό αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό και η οποία υπολογίστηκε με χρήση του πειράματος $20\%O_2/He$ ($850^\circ C$, 2 h) \rightarrow ψύξη υπό ροή He ($750^\circ C$) $\rightarrow 3\%^{18}O_2/He$ ($750^\circ C$, 20 min) \rightarrow He (750 , 5 min) $\rightarrow 0.6\%C_6H_5OH/40\%H_2O/He$ ($750^\circ C$, t) για το φυσικό ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνη O1.

Πίνακας 5.1. Τιμές ειδικής επιφάνειας B.E.T., ειδικού όγκου πόρων και μέσης διαμέτρου πόρων των εμπορικών μικτών μεταλλοξειδίων $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$, $Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O_2$ και $Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ μετά από πύρωση τους στους $750^\circ C$ για 5 h υπό ροή αέρα και ακολούθως *in situ* στους $200^\circ C$ υπό ροή N_2 για 2 h.

Πίνακας 5.2. Συγκέντρωση CO_2 και CO ($\mu mol/g$) που εκροφήθηκε μέχρι και τους $700^\circ C$ κατά τη διάρκεια των πειραμάτων CO_2 -TPD στα καταλυτικά συστήματα $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$, $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O_2$ και $Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$.

Πίνακας 5.3. Θερμοκρασίες εμφάνισης μέγιστου (T_{max}) κατά την εκρόφιση CO και συγκεντρώσεις CO και CO_2 ($\mu mol/g$) όπως προσδιορίστηκαν με χρήση της τεχνικής CO -TPD για τους καταλύτες $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$, $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O_2$ και $Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$.

Πίνακας 5.4. Ποσότητες OSC και OSCC ($\mu mol/g$) που μετρήθηκαν με τη χρήση της τεχνικής παλμών H_2/O_2 για τα στερεά $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$, $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O_2$ και $Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ στη θερμοκρασιακή περιοχή 350 - $550^\circ C$.

Πίνακας 5.5. Τιμές ειδικής επιφάνειας B.E.T., ειδικού όγκου πόρων και μέσης διαμέτρου πόρων των εμπορικών μικτών μεταλλοξειδίων $Zr_{0.93}La_{0.07}O_2$, $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ και $Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$, μετά από πύρωση τους στους $750^\circ C$ για 5 h υπό ροή αέρα και ακολούθως *in situ* στους $200^\circ C$ υπό ροή N_2 για 2 h.

Πίνακας 5.6. Ενέργειες σύνδεσης (eV) που μετρήθηκαν με φωτοηλεκτρονική μικροσκοπία ακτίνων-X (XPS) στα στερεά καταλυτικά συστήματα $Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O_2$, $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ και $Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$ μετά από οξείδωση και αναγωγή.

Πίνακας 5.7. Ατομική επιφανειακή σύσταση (atom%) των στερεών $Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O_2$, $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ και $Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$ μετά από οξείδωση και αναγωγή όπως

προσδιορίστηκε με χρήση της τεχνικής XPS.

Πίνακας 5.8. Συγκέντρωση εκροφούμενου CO και CO₂ (μmol/g) όπως προσδιορίστηκε με χρήση της τεχνικής CO₂-TPD για τα στερεά Zr_{0.93}La_{0.07}O₂, Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂, Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ και τους αντίστοιχους στηριζόμενους καταλύτες Rh.

Πίνακας 5.9. Θερμοκρασίες εμφάνισης μέγιστου (T_{max}) κατά την εκρόφηση CO και συγκεντρώσεις CO και CO₂ (μmol/g) όπως προσδιορίστηκαν με χρήση της τεχνικής CO-TPD για τους καταλύτες Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂.

Πίνακας 5.10. Ποσότητες OSC και OSCC (μmol/g) που μετρήθηκαν με τη χρήση της τεχνικής παλμών H₂/O₂ για τα στερεά Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 350-550°C.

Πίνακας 6.1. Ενέργειες σύνδεσης (eV) που μετρήθηκαν με φωτοηλεκτρονική μικροσκοπία ακτίνων-X (XPS) στους καταλύτες x% κ.β. Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (όπου x=0.5, 2.5 και 5.0) μετά από οξειδωση (600°C) και αναγωγή (200°C).

Πίνακας 6.2. Μετρούμενη (XPS) και ονομαστική (*) ατομική επιφανειακή σύσταση (atom%) των καταλυτών x% κ.β. Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (όπου x=0.5, 2.5 και 5.0%) μετά από οξειδωση (600°C) και αναγωγή (200°C).

Πίνακας 6.3. Ποσότητες CO και CO₂ (μmol/g) που εκροφήθηκαν κατά την πραγματοποίηση πειραμάτων CO-TPD για τα καταλυτικά συστήματα 0.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂, 2.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂.

Πίνακας 6.4. Τιμές μέγιστης μετατροπής της φαινόλης (X_p,%) και μέγιστης συγκέντρωσης παραγόμενου H₂ (mol%, ξηρή βάση) που λήφθηκαν κατά την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό σε δεδομένη θερμοκρασία παρουσία όλων των υπό μελέτη στην παρούσα Δ.Δ. στερεών.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

AER	Absorption Enhanced Reforming
as	Ασύμμετρη δόνηση
ASTM	American Society for Testing Materials
BE	Binding Energy
B.E.T.	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barret, Joyner, Halenda
CZM	Cerium Zirconium Magnesium
$\Delta G_{rxn}^{\circ}(T)$	Μεταβολή ελεύθερης ενέργειας Gibbs της αντίδρασης
D	Διασπορά
d_c	Μέγεθος πρωτογενών κρυσταλλικών σωματιδίων
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis
ESR	Electron Spin Resonance
F	Μοριακή ροή
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FEG	Field Emission Gun
FTIR	Fourier Transform InfaRed
FWHM	Full Width at Half Maximun
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HPLC	High Pressure Liquid Control
θ	Γωνία συμβολής περιθλώμενων ακτίνων-X από ένα κρυσταλλικό στερεό/Μονόστρωμα επιφάνειας
ICP/CSIC	Instituto de Catálisis y Petroleoquímica/Consejo Superior de Investigaciones Cientificas
IEA	International Energy Agency
IR	InfaRed

JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
k	Συντελεστής απορρόφησης του προσροφημένου είδους
K_a	Σταθερά θερμοδυναμικής ισορροπίας
KIE	Kinetic Isotopic Effect
K-M	Kubelka-Munk
λ	Μήκος κύματος προσπίπτουσας μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων-X
LUMO	Lowest Occupied Molecular Orbital
M ή M'	Metal
MCT	Mercury Cadmium Telluride
MFC	Mass Flow Controllers
MS	Mass Spectrometry
N_s	Αριθμός των ενεργών επιφανειακών ατόμων μετάλλου
N_{tot}	Ολικός αριθμός ατόμων που υπάρχουν στη μεταλλική φάση
OSC	Oxygen Storage Capacity
OSCC	Oxygen Storage Capacity Complete
$P_{CO_2}^{eq}$	Μερική πίεση ισορροπίας CO_2 κατά τη διάσπαση του $CaCO_3$
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
R	Παγκόσμια σταθερά αερίων (8.314 J/mol.K)
R_∞	Ανακλαστικότητα δείγματος άπειρου πάχους
SEM	Scanning Electron Microscopy/Secondary Electron Multiplier
S_{H_2}	Εκλεκτικότητα ως προς το παραγόμενο H_2
SMSI	Strong Metal Support Interactions
SSITKA	Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis
STP	Standard Temperature and Pressure
s	Συμμετρική Δόνηση
t	Χρόνος
T	Θερμοκρασία
T_{max}	Μέγιστη θερμοκρασία
TEM	Transmission Electron Microscopy
TPD	Temperature-Programmed Desorption

TPR	Temperature-Programmed Reduction
UK	United Kingdom
WGS	Water-Gas Shift
X_P	Μετατροπή της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης
X_{WGS}	Μετατροπή της αντίδρασης WGS
y	Μοριακό κλάσμα
W	Μάζα στερεού καταλύτη
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction
$Z(t)$	Αδιάστατη παράμετρος συγκέντρωσης

ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η πρωτοτυπία της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής έγκειται (α) στη χρήση και μελέτη για πρώτη φορά φυσικών υλικών τα οποία περιέχουν οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και (β) στην ανάπτυξη νέων στηριζόμενων καταλυτών Rh και Fe για την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό. Η αντίδραση αυτή έχει ως πρακτική εφαρμογή τον καθαρισμό αερίου προϊόντος αεριοποίησης/αναμόρφωσης βιομάζας με ταυτόχρονη παραγωγή H₂. Πρωτοτυπία αποτελεί επίσης η χρήση φυσικών στερεών οξειδίου του ασβεστίου παρέχει τη δυνατότητα αύξησης του παραγόμενου H₂ μέσω συνδυασμού των αντιδράσεων της αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό, του CO με ατμό (WGS) και της προσρόφησης του CO₂ σε ένα μόνο στάδιο καταλυτικής διεργασίας (Absorption Enhanced Reforming, AER).

Για πρώτη φορά πραγματοποιείται συστηματική μελέτη και συσχέτιση σημαντικών φυσικοχημικών χαρακτηριστικών (π.χ., ειδική επιφάνεια, μέγεθος πρωτογενών κρυσταλλιτών, επιφανειακή βασικότητα, χημική δομή και ισχύς προσροφημένων ειδών) των φυσικών υλικών (ασβεστίτες, δολομίτης, ολιβίνης) και της καταλυτικής ενεργότητας/εκλεκτικότητας τους ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό. Επίσης, για πρώτη φορά διεξάγονται μηχανιστικές μελέτες της υπόψη αντίδρασης σε φυσικά στερεά οξειδίου του ασβεστίου με τη χρήση ισοτόπου D₂O, όπου μελετήθηκε ο μηχανιστικός δρόμος του ατομικού H από το αντιδρών H₂O στο προϊόν H₂. Επίσης, έγινε χρήση του ισοτόπου ¹⁸O₂ με σκοπό τη διερεύνηση της πιθανής συμμετοχής πλεγματού οξυγόνου του στερεού στην υπόψη αντίδραση προς σχηματισμό CO και CO₂.

Η πρωτοτυπία της παρούσας έρευνας αφορά επίσης τη σύνθεση και το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό νέων καταλυτών Rh χαμηλής φόρτισης (0.5% κ.β.) στηριζόμενων σε μεταλλοξειδία του τύπου Ce-Zr-Mg-O και Ce-Zr-La-O. Η μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 350-550°C παρουσία των στηριζόμενων καταλυτών Rh και η ταυτόχρονη σύγκριση με εμπορικό στηριζόμενο καταλύτη Ni πραγματοποιείται για πρώτη φορά. Επιπρόσθετα, η εκτενής χρήση της τεχνικής *in situ* DRIFTS έχει αποτελέσει ένα σημαντικό εργαλείο το οποίο ανέδειξε αξιολογικά νέα στοιχεία και πληροφορίες για την αντίδραση WGS, η οποία αποτελεί μέρος του δικτύου αντιδράσεων της καταλυτικής αναμόρφωσης φαινόλης με ατμό.

Η χρήση καταλυτικού συστήματος 5.0% κ.β. Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂-Ασβεστίτης αποτελεί επίσης μια νέα πρόταση για τη μετατροπή της φαινόλης σε CO_x και H₂. Για πρώτη φορά διερευνώνται οι φυσικοχημικές και καταλυτικές ιδιότητες του προαναφερθέντος

καταλυτικού συστήματος οι οποίες συσχετίζονται με αυτές του 5.0% κ.β. Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και υφιστάμενου βιομηχανικού καταλύτη Ni.

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή αποτελεί σημαντικό εργαλείο εμπλουτισμού της βασικής έρευνας προς όφελος της διεθνούς καταλυτικής κοινότητας και των βιομηχανιών χρήσης τεχνολογιών «αεριοποίησης βιομάζας με ατμό», και συγκεκριμένα επίλυση του προβλήματος της αφαίρεσης της φαινόλης από το παραγόμενο αέριο προϊόν προς περαιτέρω χρήση του σε τεχνολογίες H₂.

ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή αναφέρεται στη μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό παρουσία νέων καταλυτικών συστημάτων που έχουν αναπτυχθεί, με στόχο τον καθαρισμό βιομηχανικού αερίου ρεύματος αεριοποίησης/αναμόρφωσης βιομάζας από φαινόλη με ταυτόχρονη παραγωγή H_2 .

Αναλυτικότερα, οι στόχοι που επιτεύχθηκαν είναι:

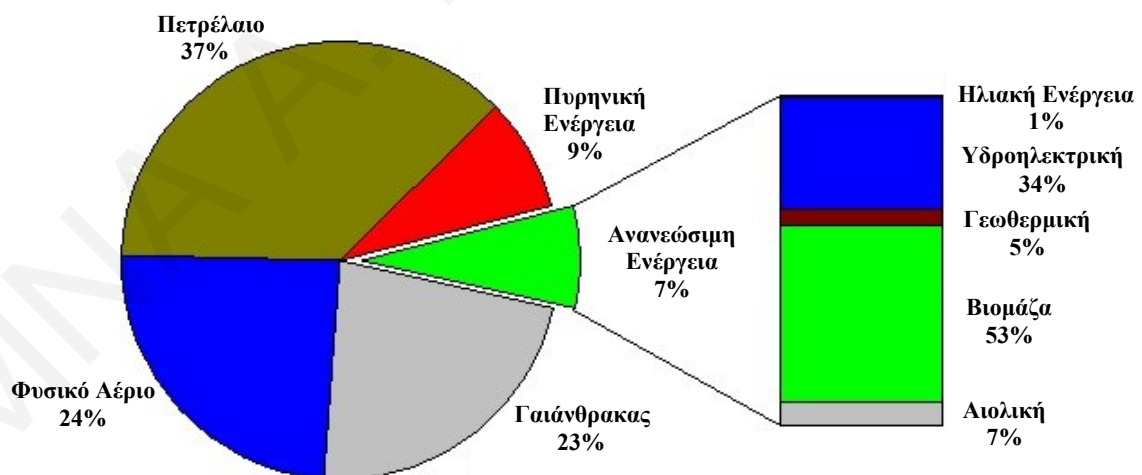
1. Χρήση φυσικών υλικών (χαμηλό κόστος, μη τοξικότητα, αφθονία) διαφορετικής γεωγραφικής προέλευσης ως καταλυτών της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό προς παραγωγή CO , CO_2 και H_2 . Τα φυσικά μεταλλοξείδια ανήκουν στις ομάδες ασβεστίτη ($CaCO_3$), δολομίτη ($CaMg(CO_3)_2$) και ολιβίνη ($(Mg, Fe)_2SiO_4$).
2. Ενδεδειγμένος φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των φυσικών ασβεστιτών με σκοπό το συσχετισμό ιδιοτήτων τους (π.χ., ειδική επιφάνεια, μέγεθος πρωτογενών κρυσταλλιτών, επιφανειακή βασικότητα, χημική δομή και ισχύς προσροφημένων ειδών) με την καταλυτική τους ενεργότητα/εκλεκτικότητα ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό. Το τελευταίο πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των τεχνικών B.E.T., XRD, EDX, XPS, CO_2 -TPD, *in situ* DRIFTS (χρήση διαφόρων αερίων μιγμάτων αντίδρασης/προσρόφησης) και με μετρήσεις καταλυτικής ενεργότητας.
3. Εκτενέστερη διερεύνηση του δραστικότερου ασβεστίτη τόσο ως προς τα φυσικοχημικά του χαρακτηριστικά όσο και ως προς την καταλυτική του συμπεριφορά. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση των ακόλουθων πειραματικών παραμέτρων στη μετατροπή της φαινόλης, την εκλεκτικότητα ως προς το παραγόμενο H_2 , και το λόγο των προϊόντων CO/CO_2 της αντίδρασης αναμόρφωσης:
 - θερμοκρασία αντίδρασης ($650-800^\circ C$),
 - συγκέντρωση νερού στην τροφοδοσία (40 και 50% κ.ό),
 - παρουσία H_2 (15, 30, και 50 vol%) και CO_2 (2, 5, και 10% κ.ό) στην τροφοδοσία, και
 - ταχύτητα χώρου-χρόνου αντιδραστήρα ($GHSV=50,000-80,000 h^{-1}$).
4. Σύγκριση και συσχέτιση φυσικοχημικών ιδιοτήτων και καταλυτικής ενεργότητας/εκλεκτικότητας για το δραστικότερο ασβεστίτη, δολομίτη και ολιβίνη ως προς την αντίδραση της φαινόλης με ατμό. Η καταλυτική συμπεριφορά των τριών στερεών διερευνήθηκε για διάφορες πειραματικές συνθήκες (π.χ., θερμοκρασία αντίδρασης, $GHSV (h^{-1})$, παρουσία H_2 στην τροφοδοσία), ενώ ταυτόχρονα υπολογίστηκε και η ποσότητα “άνθρακα” που εναποτίθεται μετά από αντίδραση. Μηχανιστικές

- μελέτες της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό πραγματοποιήθηκαν για τα φυσικά στερεά οξειδίου του ασβεστίου με τη χρήση των ισοτόπων D_2O και $^{18}O_2$.
5. Σύνθεση, φυσικοχημικός χαρακτηρισμός και αξιολόγηση της καταλυτικής συμπεριφοράς νέων στηριζόμενων καταλυτών Rh για την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό προς παραγωγή CO , CO_2 και H_2 . Το τελευταίο έγινε με τη χρήση των τεχνικών B.E.T., XRD, HRTEM, XPS, H_2 -, CO_2 - και CO -TPD, H_2 -TPR, OSC και *in situ* CO_2 και H_2O -DRIFTS. Η υπόψη αντίδραση μελετήθηκε στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 350-550°C παρουσία καταλυτών χαμηλής φόρτισης Rh (0.5% κ.β.) στηριζόμενων σε εμπορικά μεταλλοξείδια τύπου Ce-Zr-Mg-O και Ce-Zr-La-O. Καταλυτικά αποτελέσματα λήφθηκαν και σε εμπορικό στηριζόμενο καταλύτη Ni για καλύτερη αξιολόγηση των εργαστηριακά παρασκευασθέντων καταλυτικών συστημάτων. Επιπλέον, πειράματα *operando* DRIFTS-MS χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της αντίδρασης WGS απουσία και παρουσία H_2 στην τροφοδοσία.
 6. Σύνθεση και μελέτη των φυσικοχημικών (π.χ., ατομική επιφανειακή συγκέντρωση, ικανότητα αναγωγής, επιφανειακή βασικότητα) και καταλυτικών ιδιοτήτων στερεών καταλυτών Fe (0.5-5.0% κ.β.) στηριζόμενων σε μίκτο μεταλλοξείδιο της σειράς Ce-Zr-Mg-O. Η δραστηριότητα των παρασκευασθέντων στηριζόμενων καταλυτών Fe διερευνήθηκε στη θερμοκρασιακή περιοχή 350-750°C και συσχετίστηκε με αυτή βιομηχανικού καταλύτη Ni. Όμοιες με τις προηγούμενες μελέτες διεξήχθησαν επίσης στο καταλυτικό σύστημα $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ -Ασβεστίτης με στόχο τη μελέτη του φαινομένου Absorption Enhanced Reforming (AER).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

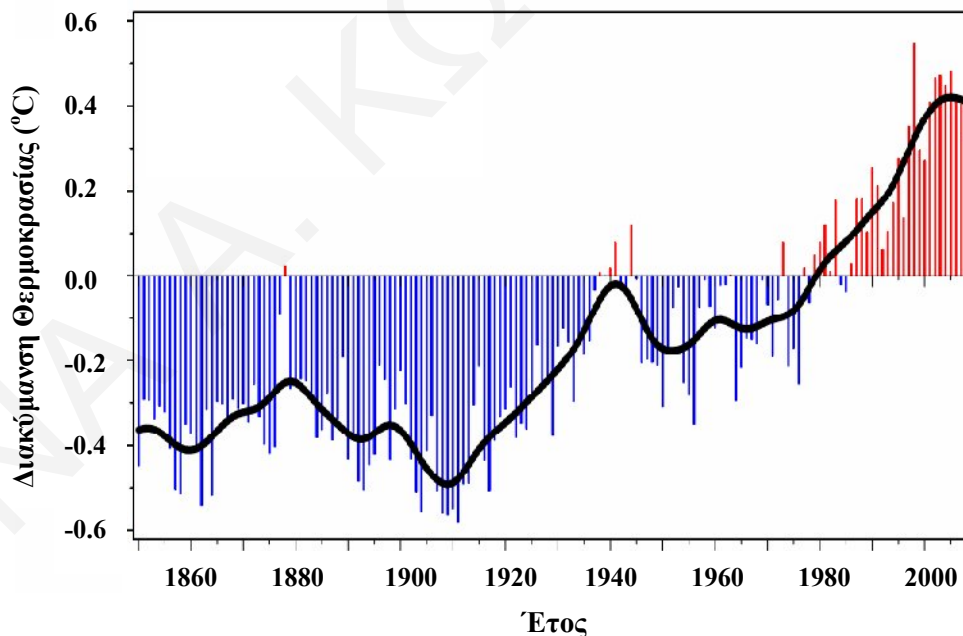
1.1. Ενέργεια και Περιβάλλον

Οι σύγχρονες κοινωνίες καταναλώνουν τεράστιες ποσότητες ενέργειας για τη θέρμανση κτηρίων, την κίνηση μέσων μεταφοράς, την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς και τη λειτουργία βιομηχανικών μονάδων. Σήμερα το μεγαλύτερο μέρος των ενεργειακών αναγκών καλύπτεται από τη χρήση ορυκτών καυσίμων (fossil fuels), τα οποία περιέχουν άνθρακα, όπως είναι το πετρέλαιο, ο γαιάνθρακας και το φυσικό αέριο [1, 2]. Η χρήση αυτών των καυσίμων παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.1, το οποίο αναφέρεται στην παγκόσμια απαιτούμενη ενέργεια για το έτος 2008 [3]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1, οι ενεργειακές απαιτήσεις καλύφθηκαν σε ποσοστό 37% από το πετρέλαιο, κατά 24% από το φυσικό αέριο, κατά 23% από το γαιάνθρακα, κατά 9% από την πυρηνική ενέργεια, ενώ μόλις 7% των συνολικών ενεργειακών αναγκών καλύφθηκε από τις ήπιες Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) [3]. Ως τέτοιες αναφέρονται η ηλιακή, υδροηλεκτρική, γεωθερμική, βιομάζα και αιολική [4, 5]. Αξίζει να σημειωθεί ότι το μεγαλύτερο ποσοστό της ανανεώσιμης ενέργειας λήφθηκε μέσω της χρήσης της βιομάζας (53%) και συγκεκριμένα μέσω της καύσης του ξύλου όπου αποτελεί κυρίαρχη διεργασία για την παραγωγή θερμότητας. Η υδροηλεκτρική ενέργεια συνεισέφερε σε ποσοστό 34%, ενώ η συνεισφορά της γεωθερμικής, ηλιακής και αιολικής ενέργειας παρέμειναν σε πολύ χαμηλά ποσοστά (Σχ. 1.1).



Σχήμα 1.1. Ποσοστά παγκόσμιας ενεργειακής κατανάλωσης κατά τύπο καυσίμου για το έτος 2008 [3].

Η εκτεταμένη χρήση των ορυκτών καυσίμων οδήγησε σε πολυάριθμα περιβαλλοντικά προβλήματα, συμπεριλαμβανομένων της αέριας και υδάτινης ρύπανσης, της απειλής κλιματολογικών αλλαγών και της όξινης βροχής. Οι τεράστιες εκπομπές αέριων ρύπων (π.χ., CO, CO₂, SO₂, NO_x) στο περιβάλλον, με σημαντικότερη αυτή του CO₂, εντείνουν όλο και περισσότερο το φαινόμενο του θερμοκηπίου [4, 6, 7]. Συγκεκριμένα, η σημερινή συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα είναι κατά 30% πάνω από το επίπεδο της προ-βιομηχανικής εποχής [8]. Με βάση το σενάριο της Διεθνούς Επιτροπής Ενέργειας (International Energy Agency, IEA), οι εκπομπές CO₂ αναμένονται να φτάσουν τους 41,000 Mt έως το 2030 και να έχουν διπλασιαστεί σε σχέση με σήμερα έως το 2050 [9]. Αποτέλεσμα της αυξανόμενης τιμής της συγκέντρωσης του CO₂ στην ατμόσφαιρα, είναι η αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη. Υπολογίζεται ότι η μέση θερμοκρασία της γης έχει αυξηθεί κατά 0.7-0.8°C από το 1850 (Σχ. 1.2) λόγω της έξαρσης των εκπομπών CO₂, ενώ μέχρι και το έτος 2100, εάν δεν ληφθούν μέτρα, η αύξηση της θερμοκρασίας αναμένεται να είναι 1.5 έως 4.5°C [10]. Αυτό δύναται να προκαλεί κλιματικές διαταραχές στη γήινη ατμόσφαιρα, οι οποίες οδηγούν σε παράδοξα καιρικά φαινόμενα, με αντίκτυπο στην ανθρώπινη δραστηριότητα, καθώς επίσης και στην ομαλή λειτουργία των διεργασιών του οικοσυστήματος.



Σχήμα 1.2. Διακύμανση της μέσης θερμοκρασίας της γης από το 1850 μέχρι το 2008 [10].

Οι πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις αυτής της συνεχιζόμενης αύξησης της συγκέντρωσης του CO₂ στην ατμόσφαιρα υποχρέωσαν τη διεθνή κοινότητα να πάρει

συγκεκριμένα μέτρα. Για παράδειγμα, το πρωτόκολλο του Kyoto αλλά και άλλες συμφωνίες έχουν υπογραφεί με στόχο τη διασφάλιση της διεθνούς δέσμευσης για μείωση της παγκόσμιας εκπομπής CO₂ [11]. Το πρώτο λοιπόν βήμα στο δρόμο της αλλαγής του ενεργειακού μας συστήματος είναι η πολιτική υποχρέωση η οποία προκύπτει από την περιβαλλοντική ανάγκη για μείωση των εκπομπών CO₂.

Η δημιουργία της όξινης βροχής αποτελεί ένα επιπλέον περιβαλλοντικό πρόβλημα το οποίο προκαλείται από την ανεξάντλητη χρήση ορυκτών καυσίμων. Στην περίπτωση αυτή διάφορες χημικές ενώσεις, όπως οξείδια του αζώτου, θειούχες ενώσεις και υδρογονάνθρακες παρουσία υδρατμών στην ατμόσφαιρα και της ακτινοβολίας σχηματίζουν μίγμα νιτρικού και θειικού οξέος, το οποίο τελικά καταλήγει στην επιφάνεια της γης, είτε μέσω της βροχής είτε προσροφημένο σε αιωρούμενα στερεά σωματίδια [12]. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να οδηγήσει στη διάβρωση κτηρίων και ιστορικών μνημείων άλλα και στην καταστροφή δασών και τη διατάραξη των υδάτινων οικοσυστημάτων.

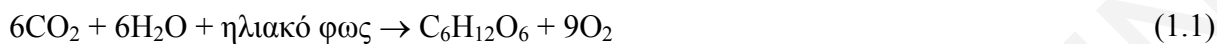
Εκτός βέβαια από το σοβαρό πρόβλημα της περιβαλλοντικής ρύπανσης τίθεται και η ανησυχία της εξάντλησης των αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων. Τα κοιτάσματα πετρελαίου που υπάρχουν στη γη είναι πεπερασμένα και συνεχώς μειώνονται. Μελέτες εκτιμούν ότι με τους σημερινούς ρυθμούς κατανάλωσης τα κοιτάσματα αυτά επαρκούν για λιγότερο από 50 χρόνια [13, 14]. Υπάρχει λοιπόν επιτακτική ανάγκη για την εύρεση εναλλακτικών καυσίμων.

Η αυξανόμενη ενεργειακή απαίτηση σε παγκόσμια κλίμακα και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της μετατροπής των ορυκτών καυσίμων σε ενέργεια αποτελούν σημαντικούς παράγοντες που ωθούν στην ανάπτυξη ενεργειακών τεχνολογιών οι οποίες είναι αποδοτικές, αειφόρες και με ελάχιστες επιπτώσεις στο περιβάλλον. Είναι λοιπόν αναμενόμενο ότι η ανάγκη χρήσης εναλλακτικών και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας έναντι του πετρελαίου και των προϊόντων του να παίζει πολύ σημαντικό ρόλο ιδιαίτερα στις αναπτυσσόμενες οικονομικά χώρες.

Τις τελευταίες δεκαετίες η μεγάλη αναζήτηση και το στοίχημα της επιστημονικής κοινότητας και βιομηχανίας είναι η σταδιακή μετάβαση στην εποχή όπου θα παράγονται ικανές ποσότητες "πράσινης" ενέργειας από ένα φορέα ο οποίος θα είναι ευρέως διαθέσιμος. Τα μόνα φυσικά διαθέσιμα με ενεργειακό περιεχόμενο αποθέματα άνθρακα που βρίσκονται σε πλεονασμό ώστε να αντικαταστήσουν τα ορυκτά καύσιμα προέρχονται από τη βιομάζα [15]. Με βάση το τελευταίο, η χρήση της βιομάζας για την παραγωγή "καθαρής" θερμικής, μηχανικής και ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας αποτελεί μια πολύ ελπιδοφόρα πρόταση [16].

1.2. Χρήση Βιομάζας ως Πηγή Ενέργειας

Η βιομάζα είναι μια από τις πέντε ήπιες μορφές ενέργειας (Σχ. 1.1), φιλική προς το περιβάλλον, και με κύριο χαρακτηριστικό το γεγονός ότι πρόκειται για ένα καθαρό φυσικό προϊόν το οποίο λαμβάνεται άμεσα ή έμμεσα με τη γνωστή διαδικασία της φωτοσύνθεσης [17]. Η φωτοσύνθεση, κατά την οποία παράγονται μόρια γλυκόζης με ταυτόχρονη δέσμευση ενέργειας, συμβαίνει στα φυτά και περιγράφεται από την παρακάτω χημική αντίδραση (1.1).



Υπολογίζεται ότι μόλις το 10% της συνολικά προσπίπτουσας στη γη ηλιακής ενέργειας μετατρέπεται σε βιομάζα [18].

Ως βιομάζα καλείται το σύνολο των αγροτικών καλλιεργειών και των εκμεταλλεύσιμων δασών, το βιο-αποδομήσιμο κλάσμα των αποβλήτων, των αγροτικών, δασικών και σχετικών διεργασιών υπολειμμάτων, καθώς και των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων [19, 20]. Η βιομάζα μπορεί να διαχωριστεί στη *ξηρή βιομάζα*, η οποία αφορά προϊόντα της δασικής και γεωργικής καλλιέργειας (π.χ., ξυλεία, φύλλα, κουκουνάρια), και την *υγρή βιομάζα*, όπως είναι το οργανικό κλάσμα οικιστικών λυμάτων, αγροτικών και βιομηχανικών αποβλήτων.

Τα διάφορα είδη βιομάζας έχουν πολύπλοκη δομή που διαφοροποιείται από είδος σε είδος. Κάθε είδος βιομάζας αποτελείται από ένα οργανικό μέρος, μικρές ποσότητες ανόργανων συστατικών και υγρασία. Το οργανικό μέρος είναι αυτό που στην ουσία χαρακτηρίζει τη βιομάζα και της προσδίδει τεχνολογικό ενδιαφέρον. Η φυτική βιομάζα και ειδικότερα το ξύλο αποτελείται από κυτταρίνες (40-50%), ημικυτταρίνες (20-30%) και λιγνίνες (20-30%). Μια τυπική στοιχειακή ανάλυση υποδεικνύει ότι η σύσταση του ξύλου (σε ξηρή βάση και ελεύθερη από ανόργανα άλατα) είναι: 50% άνθρακας (C), 6% υδρογόνο (H) και 44% οξυγόνο (O) [21, 22]. Το άζωτο (N) δεν ξεπερνάει το 0.2% ενώ ανιχνεύονται μικρές ποσότητες θείου (S), της τάξης του 0.1% [21].

Η βιομάζα, σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα, βρίσκεται σε πληθώρα και σε μικρό χρονικό διάστημα μεγάλες ποσότητες ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ενέργειας μπορούν να αντικατασταθούν. Συγκεκριμένα, η παγκόσμια παραγωγή ξηρής βιομάζας ανέρχεται στο ποσό των 220 δισ. τόνων ξηρού υλικού που ισοδυναμούν με 4.5×10^{21} J ενέργειας [23]. Η ενέργεια αυτή είναι ικανή να υπερκαλύψει τις ενεργειακές ανάγκες όλης της υφελίου. Το γεγονός αυτό μπορεί να οδηγήσει σε απεξάρτηση της παγκόσμιας αγοράς από τα ορυκτά καύσιμα [20]. Ταυτόχρονα, τόσο η παραγωγή όσο και η χρήση της βιομάζας δεν συνεισφέρουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, δεδομένου ότι η

ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που εκλύεται από την καύση της είναι περίπου ίση με αυτή που προσλαμβάνεται από τα φυτά κατά την ανάπτυξή τους (Εξ. 1.1). Επιπρόσθετα, η χρήση της βιομάζας μπορεί να παρέχει νέες δυνατότητες ανάπτυξης των περιθωριοποιημένων αγροτικών περιοχών και να καταστήσει κερδοφόρα τη μεταχείριση των αγροτικών βιομηχανικών υπολλειμάτων, αποφεύγοντας έτσι το κόστος διάθεσης τους ως απόβλητα. Επομένως, η χρήση της βιομάζας αναμένεται να επιφέρει σημαντικά οφέλη στο περιβάλλον, τόσο μέσω της συνεισφοράς της στην εκπλήρωση των στόχων της συνθήκης του Kyoto, όσο και με την ενίσχυση των τοπικών οικονομιών [17].

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι τα φυτά δεν είναι σκόπιμο να χρησιμοποιούνται για ενεργειακούς σκοπούς, καθώς καλύπτουν ένα σημαντικό ποσοστό των αναγκών διατροφής τόσο του ανθρώπου όσο και των ζώων. Για το λόγο αυτό, το ενδιαφέρον της ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας επικεντρώνεται στα οργανικά παραπροϊόντα των παρακάτω κατηγοριών [24]:

- (α) Γεωργικά παραπροϊόντα (άχυρα, φύλλα),
- (β) Παραπροϊόντα επεξεργασίας φυτικών προϊόντων (φλοιοί, πυρήνες, παραπροϊόντα βιομηχανικής επεξεργασίας),
- (γ) Ζωϊκά κατάλοιπα (κοπριά, απόβλητα σφαγείων),
- (δ) Δασικά παραπροϊόντα (θάμνοι, φύλλα, βελόνες, υπολείμματα υλοτομίας),
- (στ) Παραπροϊόντα επεξεργασίας ξύλου (φλοιοί, υπολείμματα κλαδέματος, δασικά παραπροϊόντα, απόβλητα χαρτοποιίας), και
- (ζ) Αστικά απόβλητα (στερεά σκουπίδια ή υγρά λύματα).

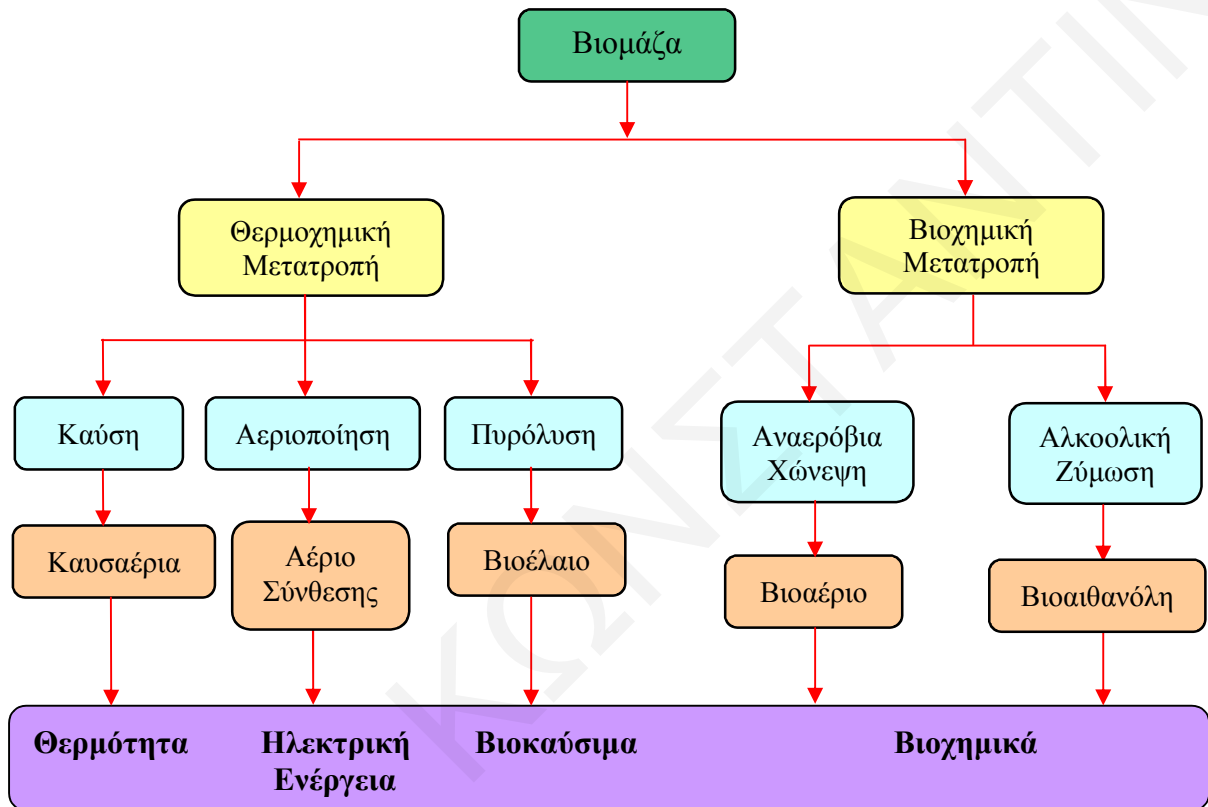
Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται ταυτόχρονα η προστασία του φυσικού περιβάλλοντος.

1.3. Ενεργειακή Αξιοποίηση Βιομάζας

Στόχος των τεχνολογιών ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας είναι η μετατροπή της σε προϊόντα αφενός ενεργειακά αναβαθμισμένα σε σχέση με την πρώτη ύλη (βιομάζα) και περισσότερο κατάλληλα να χρησιμοποιηθούν για ενεργειακούς σκοπούς, και αφετέρου η παραγωγή χημικών προϊόντων ευρείας κατανάλωσης σε συμφέρουσες τιμές.

Οι χρησιμοποιούμενες μέθοδοι ενεργειακής μετατροπής της βιομάζας είναι δυνατό να ταξινομηθούν σε δύο κύριες κατηγορίες: (α) Θερμοχημικές και (β) Βιοχημικές [25-27]. Οι μεν πρώτες είναι ιδιαίτερα κατάλληλες για τη μετατροπή της ξηρής βιομάζας (ποσοστό υγρασίας < 50%) όπου με τη χρήση θερμότητας πραγματοποιείται η διάσπαση της οργανικής ύλης μέσω οξειδωτικών αντιδράσεων. Η θερμική κατεργασία της βιομάζας μπορεί να πραγματοποιηθεί με την προσθήκη ή όχι χημικών μέσων και στερεών ή υγρών *καταλυτών*.

Στις θερμοχημικές διεργασίες περιλαμβάνονται η πυρόλυση, η καύση και η αεριοποίηση της βιομάζας. Οι δεύτερες διεργασίες αφορούν τη μετατροπή της υγρής βιομάζας (ποσοστό υγρασίας > 50%) και περιλαμβάνει την αναερόβια χώνευση και την αλκοολική ζύμωση [25-29]. Η παραγωγή θερμότητας, ηλεκτρικής ενέργειας, βιοκαυσίμων καθώς και χημικών ουσιών είναι εφικτή με τη χρήση των παραπάνω δύο μεθόδων ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.3 [29].



Σχήμα 1.3. Κυριότερες μέθοδοι ενεργειακής μετατροπής της βιομάζας [29].

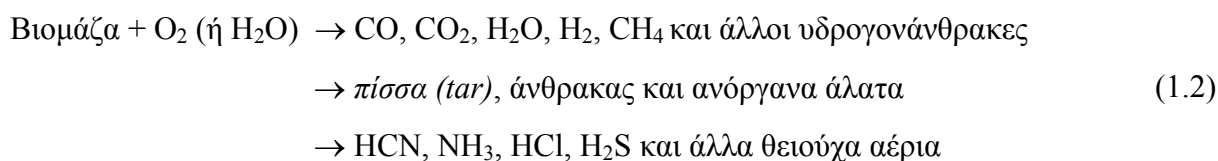
Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι ως βιοκαύσιμα ορίζονται οποιαδήποτε αέρια ή υγρά καύσιμα τα οποία προέρχονται από την κατεργασία της βιομάζας και μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο στις μεταφορές όσο και στην παραγωγή ενέργειας [29, 30]. Το βιοαέριο, η βιομεθανόλη, ο διμεθυλαιθέρας, το βιοντίζελ, η βιοαιθανόλη, το βιοέλαιο και το βιουδρογόνο αποτελούν σήμερα τα σημαντικότερα βιοκαύσιμα [30].

1.4. Αεριοποίηση Βιομάζας

Από τις διαθέσιμες θερμοχημικές μεθόδους για την παραγωγή ενέργειας με τη χρήση της βιομάζας, η αεριοποίηση (gasification) παρουσιάζεται αρκετά υποσχόμενη [31, 32]. Ως αεριοποίηση ορίζεται η μετατροπή της βιομάζας σε αέριο καύσιμο μετά τη θέρμανση της σε

υψηλές θερμοκρασίες (500-900°C) παρουσία ενός μέσου αεριοποίησης (gasifying agent), όπως ο αέρας, το οξυγόνο, ο ατμός, το διοξείδιο του άνθρακα ή συνδυασμός των προηγούμενων [31, 32]. Η αεριοποίηση μετατρέπει την εγγενή χημική ενέργεια της βιομάζας σε ένα αέριο καύσιμο (syngas) το οποίο περιέχει κυρίως CO, CO₂, H₂, CH₄, πολύ μικρές συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων χαμηλού μοριακού βάρους (π.χ., αιθάνιο και αιθένιο), H₂O και N₂ (στην περίπτωση χρήσης αέρα) [24, 28, 32, 33]. Επιπλέον, είναι δυνατή η παρουσία HCN, NH₃, H₂S και HCl σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (δεκάδες ppm) [32-34]. Το αέριο προϊόν αποτελείται επίσης από ποσότητες λεπτόκοκκων στερεών σωματιδίων και πίσσας (tar) [32-35]. Το τελευταίο προϊόν είναι υγρό μίγμα αρωματικών ενώσεων που περιλαμβάνει σημαντικό κλάσμα πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (§ 1.4.2) [32-35].

Κατά τη διεργασία της αεριοποίησης το καύσιμο αέριο προϊόν παράγεται σε τρία στάδια. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται η *ζήρανση* της βιομάζας στους 120 με 150°C κατά την οποία η περιεχόμενη υγρασία διαφεύγει υπό τη μορφή ατμού. Στο δεύτερο στάδιο λαμβάνει χώρα η *πυρόλυση* με τη βοήθεια της οποίας απελευθερώνονται τα πτητικά συστατικά των καυσίμων αντιδρώντων σε θερμοκρασίες κάτω από 600°C (CO, H₂, H₂O). Το στερεό υποπροϊόν της πυρόλυσης που δεν ατμοποιείται αποτελείται κυρίως από άνθρακα και ανόργανα άλατα (τέφρα). Στο τρίτο στάδιο της αεριοποίησης οι ανθρακούχες ενώσεις που απομένουν μετά από την πυρόλυση αντιδρούν είτε με τον ατμό είτε με το υδρογόνο (μέρος αερίου προϊόντος) ή καίγονται με τον αέρα ή το καθαρό οξυγόνο [36, 37]. Η αεριοποίηση με τη χρήση αέρα οδηγεί στην παραγωγή αερίου καυσίμου πλούσιου σε άζωτο, ενώ η αεριοποίηση με καθαρό οξυγόνο οδηγεί σε ένα υψηλότερης ποιότητας αέριο μίγμα αποτελούμενο από μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο χωρίς καθόλου άζωτο [32, 33, 38]. Επιπλέον, η αεριοποίηση με ατμό ονομάζεται *αναμόρφωση* και οδηγεί σε ένα πλούσιο σε υδρογόνο (καθαρός ενεργειακός φορέας) και διοξείδιο του άνθρακα αέριο μίγμα [39, 40]. Τυπικά οι εξώθερμες αντιδράσεις μεταξύ του άνθρακα και του οξυγόνου (Εξ. 1.4) ή του άνθρακα και του διοξειδίου του άνθρακα (Εξ. 1.6), καθώς και του άνθρακα με ατμό (Εξ. 1.5) παρέχουν την ενέργεια υπό τη μορφή θερμότητας που απαιτείται για να πραγματοποιηθούν οι ενδόθερμες αντιδράσεις πυρόλυσης και αεριοποίησης. Η γενική αντίδραση που περιγράφει τη διεργασία της αεριοποίησης/πυρόλυσης της βιομάζας είναι η ακόλουθη:



Το αέριο καύσιμο μίγμα καθώς και η ποιότητα της πίσσας τα οποία παράγονται κατά τη διεργασία της αεριοποίησης της βιομάζας επηρεάζονται από τη θερμοκρασία, την πίεση, το μέσο αεριοποίησης, τη σύσταση της τροφοδοσίας, τον αντιδραστήρα αεριοποίησης (gasifier) καθώς και τη χρήση ή όχι στερεού καταλυτικού συστήματος [32, 41-44]. Στην περίπτωση της διεργασίας αεριοποίησης παρουσία αέρα, ο λόγος αέρα/βιομάζα βρίσκεται στην περιοχή 0.2-0.35, ενώ στην περίπτωση που το μέσο αεριοποίησης είναι ο ατμός τότε ο λόγος ατμός/βιομάζα είναι περίπου 1. Επιπλέον, ο λόγος H_2/CO στην περίπτωση του αερίου μίγματος το οποίο λαμβάνεται κατά την αεριοποίηση της βιομάζας με αέρα είναι μικρότερος της μονάδας, γεγονός που το καθιστά ακατάλληλο για χρήση στη σύνθεση βιοκαυσίμων [45]. Αντίθετα, κατά την αεριοποίηση της βιομάζας με ατμό ($H_2/CO > 1$) παράγεται αέριο κατάλληλο τόσο για τη σύνθεση καυσίμων υδρογονανθράκων όσο και μεθανόλης [45, 46].

Η ακριβής ποσότητα των προϊόντων CO , CO_2 , H_2O , H_2 , πίσσας και υδρογονανθράκων εξαρτάται από την αντίδραση της μερικής οξείδωσης των πτητικών συστατικών, όπως περιγράφεται στην εξίσωση (1.3) [32].



Η μείωση του παραγόμενου άνθρακα είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί μέσω διαφόρων αντιδράσεων μετατροπής του σχηματιζόμενου άνθρακα ή μέσω θερμικής οξείδωσης (εξώθερμες αντιδράσεις) για απόδοση θερμότητας στην ολική ενδόθερμη διεργασία της αεριοποίησης. Ο άνθρακας μπορεί να οξειδωθεί μερικώς ή να αεριοποιηθεί σύμφωνα με τις αντιδράσεις (1.4)-(1.6) [32, 47]:



Επιπρόσθετα, σημαντικές καταλυτικές αντιδράσεις αναμόρφωσης στην περίπτωση χρήσης καταλυτικών συστημάτων, παρουσία ατμού ή διοξειδίου του άνθρακα (ξηρή αναμόρφωση) μπορούν να ρυθμίσουν την τελική σύσταση του αερίου προϊόντος το οποίο λαμβάνεται μετά την αεριοποίηση της βιομάζας. Σαν τέτοιες αντιδράσεις αναφέρονται η αναμόρφωση των ανεπιθύμητων ελαφριών υδρογονανθράκων με ατμό (Εξ. 1.7) και διοξείδιο του άνθρακα (Εξ. 1.8), καθώς και η αντίδραση του παραγόμενου CO με ατμό σύμφωνα με την αντίδραση water-gas shift (WGS) (Εξ. 1.9) [32, 33]:





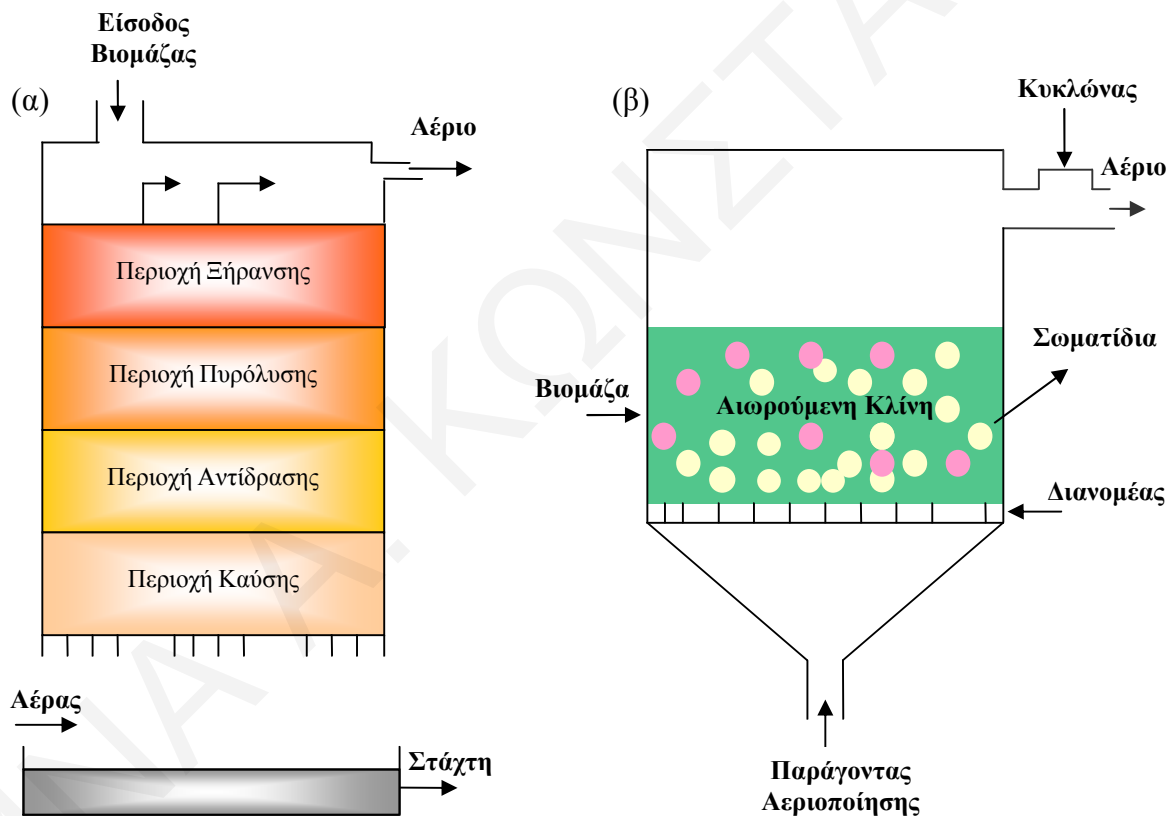
Με βάση λοιπόν τα παραπάνω είναι φανερό ότι η διεργασία της αεριοποίησης της βιομάζας αποτελεί ταυτόχρονα μια σημαντική πηγή μοριακού υδρογόνου (H_2) αφού, τόσο με τη μερική οξείδωσή της όσο και κατά την αναμόρφωση της με ατμό, λαμβάνεται ενδιάμεσο αέριο το οποίο περιέχει H_2 και μίγμα άλλων υδρογονανθράκων (Εξ. 1.2). Οι υδρογονάνθρακες μπορούν να διασπαστούν με τελικό αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό του λαμβανομένου αερίου προϊόντος σε υδρογόνο σύμφωνα με τις αντιδράσεις (1.7) και (1.8). Επιπρόσθετα, το υγρό κλάσμα του προϊόντος της θερμοχημικής μετατροπής της βιομάζας και ειδικότερα η *πίσσα* (μίγμα αρωματικών ενώσεων) μπορούν να οδηγηθούν για περαιτέρω καταλυτική αναμόρφωση και λήψη αερίου με υψηλή συγκέντρωση μοριακού καύσιμου υδρογόνου (καθαρός φορέας ενέργειας, § 1.5). Η χρήση στερεών καταλυτικών συστημάτων για τον καθαρισμό και την αναβάθμιση τόσο του αερίου καύσιμου μίγματος όσο και της πίσσας αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους τομείς στον οποίο επικεντρώνεται η έρευνα που αφορά τη διεργασία της αεριοποίησης της βιομάζας (§ 1.4.5) [32, 44, 48-50].

1.4.1. Αντιδραστήρες Αεριοποίησης

Η διεργασία της αεριοποίησης λαμβάνει χώρα σε ειδικά διαμορφωμένο αντιδραστήρα ο οποίος ονομάζεται αεριοποιητής (gasifier). Οι δύο πιο σημαντικοί τύποι αεριοποιητών βιομάζας περιγράφονται πιο κάτω [51]:

(α) Αεριοποιητής σταθερής κλίνης (fixed bed gasifier): Ο αεριοποιητής σταθερής κλίνης αποτελεί τον πιο απλό τύπο αντιδραστήρα αεριοποίησης (Σχ. 1.4α). Στην περίπτωση αυτή η βιομάζα τροφοδοτείται στην κορυφή του αεριοποιητή, ενώ το μέσο αεριοποίησης (αέρας/ατμός) εισάγεται στο κάτω μέρος. Η βιομάζα καθώς κινείται προς τα κάτω περνά από τη ζώνη ξήρανσης, ώστε να απαλλαχτεί από την υγρασία, ακολούθως από τη ζώνη πυρόλυσης, όπου επιτυγχάνεται η διάσπαση της βιομάζας σε μικρότερες οργανικές ενώσεις, και τέλος διέρχεται από τη ζώνη αντίδρασης/καύσης, όπου επιτυγχάνεται η μετατροπή της στα προϊόντα H_2 και CO . Τα αέρια προϊόντα εγκαταλείπουν την κλίνη από το πάνω μέρος [51, 52]. Στο Σχήμα 4.1α παρουσιάζεται το σχετικό διάγραμμα του αεριοποιητή σταθερής κλίνης.

(β) Αεριοποιητής ρευστοποιημένης κλίνης (fluidized bed gasifier): Στην περίπτωση του αεριοποιητή ρευστοποιημένης κλίνης (Σχ. 1.4β) ένας διανομέας παράγει ροή αέρα η οποία διασχίζει κάθετα στρώμα αποτελούμενο από αδρανές υλικό και μικρά σωματίδια από το στερεό καύσιμο (βιομάζα), προκαλώντας έτσι την αιώρησή τους (ρευστοποίηση). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την πολύ καλή μίξη του αερίου και στερεού αντιδρώντος. Το αδρανές υλικό (SiO_2) σε αρκετές περιπτώσεις αντικαθίσταται από ένα στερεό καταλυτικό σύστημα με υψηλή αντοχή έναντι της τριβής (π.χ., ασβεστίτης, δολομίτης, ολιβίνης). Το στάδιο της αντίδρασης σε αυτή την κατηγορία αεριοποιητών πραγματοποιείται ταυτόχρονα με την αιώρηση κατά μήκος της ρευστοποιημένης κλίνης με αποτέλεσμα να λαμβάνονται υψηλοί ρυθμοί αντίδρασης [51, 52]. Στο Σχήμα 4.1β παρουσιάζεται το σχετικό διάγραμμα του αεριοποιητή ρευστοποιημένης κλίνης.



Σχήμα 1.4. Αεριοποιητής σταθερής (α) και ρευστοποιημένης κλίνης (β).

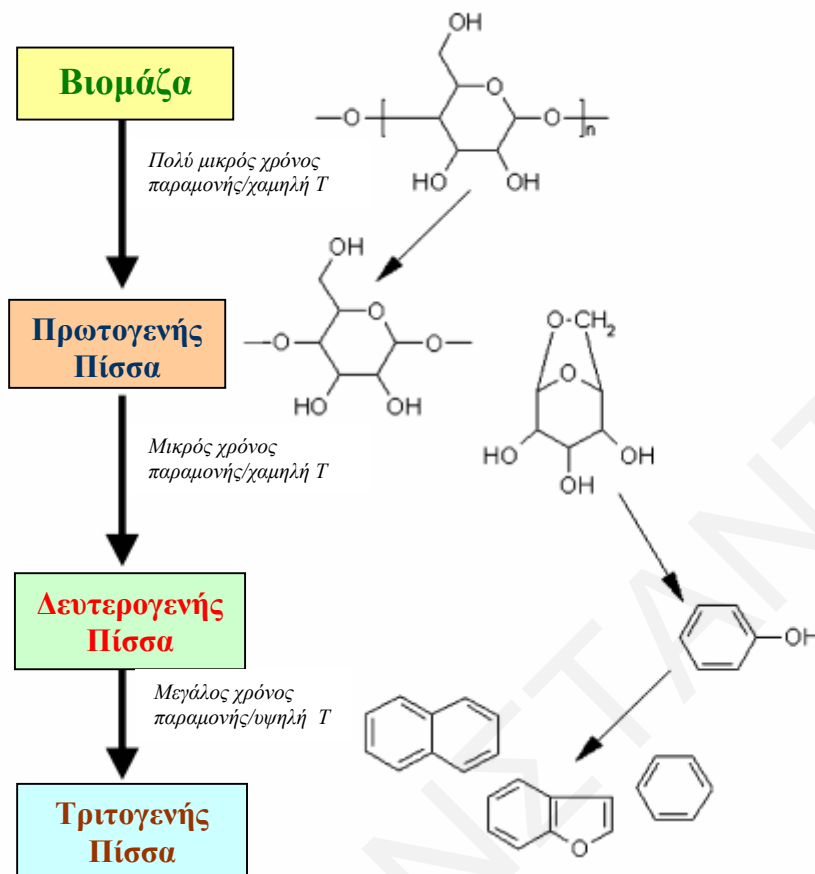
1.4.2. Πίσσα

Ως πίσσα ορίζεται το μίγμα υγρών αρωματικών υδρογονανθράκων που σχηματίζονται από την ατελή οξείδωση της οργανικής ύλης της βιομάζας κατά τη διεργασία της αεριοποίησης. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες αποτελούνται από 1 μέχρι και 5 αρωματικούς δακτυλίους και περιλαμβάνουν οξυγονούχες αρωματικές ενώσεις,

μονοκυκλικούς, ή πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες και χλωριωμένες αρωματικές ενώσεις [32, 33, 52-55]. Σε μια από τις καθιερωμένες συναντήσεις της Διεθνούς Επιτροπής Ενέργειας (International Energy Agency, IEA), που πραγματοποιήθηκε στις Βρυξέλλες το Μάρτιο του 1998, με θέμα τη διεργασία της αεριοποίησης, αποφασίστηκε ότι κάθε οργανική ένωση με μοριακό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του βενζολίου ($M.W. = 78$) θα μπορεί να χαρακτηρίζεται σαν πίσσα [56].

Σύμφωνα με τους Milne et al. [53] και Evans et al. [57-59], τέσσερα είναι τα κύρια είδη της πίσσας που μπορούν να ληφθούν κατά τη διεργασία της αεριοποίησης της βιομάζας: (α) η πρωτογενής, (β) η δευτερογενής, (γ) η άλκυλο-τριτογενής και (δ) η συμπυκνωμένη τριτογενής πίσσα. Η πρωτογενής πίσσα είναι συνήθως προϊόν της βιομάζας που έχει τη σύσταση της κυτταρίνης, της ημικυτταρίνης και της λινίνης, η δευτερογενής πίσσα αφορά κυρίως φαινολικές ενώσεις και ολεφίνες, η άλκυλο-τριτογενής πίσσα περιέχει αρωματικές ενώσεις με υποκαταστάτη το μεθύλιο (CH_3), όπως είναι για παράδειγμα το τολουόλιο (C_7H_8) και το ινδένιο (C_9H_8), και η συμπυκνωμένη τριτογενής πίσσα περιλαμβάνει πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH), όπως είναι για παράδειγμα το ναφθαλένιο ($C_{10}H_8$), το φαινανθρένιο ($C_{14}H_{10}$) και το πυρένιο ($C_{16}H_{10}$) [53-55, 57-59]. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι ο Elliot [60] παρατήρησε πως για μικρούς χρόνους παραμονής στον αεριοποιητή βιομάζας η χημική σύσταση της πίσσας είναι ανάλογη της θερμοκρασίας αεριοποίησης. Συγκεκριμένα, αναφέρει ότι με αύξηση της θερμοκρασίας πραγματοποιούνται αρκετές αντιδράσεις διάσπασης των οργανικών αρωματικών ενώσεων που περιέχονται στην πίσσα και λήψη μίγματος διαφόρων αρωματικών και οξυγονούχων ενώσεων στους $400^\circ C$, φαινολικών ενώσεων στη θερμοκρασιακή περιοχή $500-700^\circ C$ καθώς και πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στους $800^\circ C$ μέχρι και $900^\circ C$. Αναφέρεται ότι τα προϊόντα της πρωτογενούς πίσσας διασπώνται πριν τη δημιουργία των προϊόντων της τριτογενούς πίσσας [53, 61].

Επιπλέον, στην περίπτωση χρήσης αεριοποιητή ρευστοποιημένης κλίνης η ποσότητα της πίσσας η οποία λαμβάνεται είναι περίπου 10 g/Nm^3 (STP) και αποτελείται από ένα μίγμα δευτερογενούς και τριτογενούς πίσσας [52, 53]. Η χρήση άλλου τύπου αεριοποιητών, συμπεριλαμβανομένου και αυτού της σταθερής κλίνης, οδηγεί στο σχηματισμό ποσότητας πίσσας στην περιοχή $0.5-100 \text{ g/m}^3$ [52, 62]. Στο Σχήμα 1.5 που ακολουθεί αναφέρονται οι κυριότερες κατηγορίες στις οποίες είναι δυνατή η κατάταξη των προϊόντων της πίσσας [53, 61].



Σχήμα 1.5. Κυριότερες κατηγορίες πίσσας η οποία λαμβάνεται κατά τη διεργασία της αεριοποίησης της βιομάζας [61].

1.4.3. Ποιότητα και Ποσότητα Πίσσας

Το είδος της πίσσας που λαμβάνεται κατά την αεριοποίηση/πυρόλυσης της βιομάζας εξαρτάται από τις συνθήκες οι οποίες χρησιμοποιούνται, όπως είναι η θερμοκρασία, η πίεση, το μέσο αεριοποίησης, ο χρόνος παραμονής στον αεριοποιητή, η χρήση στερεού καταλυτικού συστήματος εντός του αεριοποιητή, καθώς και από το είδος της βιομάζας που τροφοδοτείται [53]. Συγκεκριμένα, το μίγμα των υγρών αρωματικών ενώσεων το οποίο λαμβάνεται κατά την αεριοποίηση της βιομάζας εξαρτάται άμεσα από τη θερμοκρασία. Αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης/πυρόλυσης συντελεί στην αύξηση του ποσοστού διάσπασης του οργανικού υλικού και κατά συνέπεια της εκλυόμενης ποσότητας αέριων καύσιμων προϊόντων (π.χ., H₂, CO, CH₄) [63]. Έχει τεκμηριωθεί πειραματικά και θεωρητικά ότι η θερμική διάσπαση των βιοπολυμερών ολοκληρώνεται στη θερμοκρασία περίπου των 500°C σε συνθήκες ακαριαίας θέρμανσης [64, 65]. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί τη διάσπαση των οργανικών προϊόντων μεγάλου μοριακού βάρους με αποτέλεσμα τη συνεχή μείωση της απόδοσης των υγρών προϊόντων της πίσσας [66]. Με την αύξηση της

θερμοκρασίας αεριοποίησης έχει βρεθεί η πραγματοποίηση δευτερογενών αντιδράσεων στην αέρια φάση κατά τις οποίες τα οξυγονούχα μόρια της πίσσας μετατρέπονται σε ελαφρούς υδρογονάνθρακες, αρωματικές ενώσεις, ολεφίνες και οξυγονούχες αρωματικές ενώσεις (~ 600-700°C). Με τη διαδοχική αύξηση της θερμοκρασίας ($T > 800^{\circ}\text{C}$) σχηματίζονται πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (Σχ. 1.5) [66]. Ως συνεπακόλουθο, τόσο η ποσότητα όσο και η ποιότητα της πίσσας η οποία λαμβάνεται επηρεάζονται από τη θερμοκρασία λειτουργίας της διεργασίας αεριοποίησης. Οι Kinoshita et al. [67] μελέτησαν την αεριοποίηση της βιομάζας-πριονίδι σε αεριοποιητή σταθερής κλίνης όπου παρατήρησαν το σχηματισμό μεγάλων ποσοτήτων οξυγονούχων αρωματικών ενώσεων, όπως για παράδειγμα η φαινόλη, η κρεσόλη και το βενζοφουράνιο σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 800°C . Επιπλέον, έδειξαν ότι για θερμοκρασίες υψηλότερες των 800°C ο σχηματισμός βενζολίου και ναφθαλενίου ήταν ευοίωνος. Οι Yu et al. [68] πραγματοποίησαν πειράματα πυρόλυσης βιομάζας-ξύλο όπου ανέφεραν ότι με αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας της αεριοποίησης από τους 700 στους 900°C η παραγόμενη πίσσα μειώνεται κατά 40%. Με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρήθηκε δραστική μείωση της συνολικής ποσότητας των οξυγονούχων οργανικών ενώσεων και ο σχηματισμός πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων. Όμοια αποτελέσματα καταγράφηκαν από τους Brage et al. [69] οι οποίοι διαπίστωσαν ότι με αύξηση της θερμοκρασίας στην περιοχή $700-900^{\circ}\text{C}$ επέρχεται μερική διάσπαση της φαινόλης, μείωση της ποσότητας του τολουολίου κατά 50%, καθώς και σημαντική αύξηση της ποσότητας του βενζολίου και του ναφθαλενίου στην πίσσα.

Η πίεση στη μονάδα αεριοποίησης/πυρόλυσης είναι ένας ακόμα παράγοντας ο οποίος επηρεάζει την ποιότητα και την ποσότητα της παραγόμενης πίσσας. Γενικά υψηλές πιέσεις αεριοποίησης βρέθηκαν να συμβάλλουν στη μείωση της πίσσας καθώς επιτυγχάνεται αύξηση των δευτερογενών αντιδράσεων διάσπασης ή εξαέρωσης [70]. Ο Knight [71] μελέτησε την επίδραση της πίεσης στη λειτουργία αεριοποιητή ρευστοποιημένης κλίνης με χρήση βιομάζας-ξύλο και μίγμα αέρα/ατμού ως οξειδωτικού μέσου. Αποδείχτηκε η πλήρης διάσπαση των φαινολών στην πίσσα με αύξηση της πίεσης στις 21.4 atm. Επιπλέον, οι Wang et al. [72] αναφέρουν τη μελέτη της αεριοποίησης βιομάζας-πριονίδι με αέρα σε ένα αεριοποιητή ρευστοποιημένης κλίνης στους $750-950^{\circ}\text{C}$ και στην περιοχή πιέσεων 12-16 atm. Παρατήρησαν ότι με αύξηση της πίεσης λειτουργίας αεριοποίησης μειώνεται η ποσότητα της παραγόμενης πίσσας.

Το μέσο αεριοποίησης (gasifying agent) είναι επίσης μια σημαντική παράμετρος η οποία καθορίζει το είδος της λαμβανόμενης πίσσας. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται η δυνατότητα χρήσης πέντε διαφορετικών οξειδωτικών μέσων τα οποία είναι: ο αέρας, το οξυγόνο, ο

ατμός, μίγμα ατμού/οξυγόνου και το διοξείδιο του άνθρακα [46, 73, 74]. Η χρήση διαφορετικού μέσου αεριοποίησης επηρεάζει τόσο τη σύσταση του αερίου καύσιμου μίγματος το οποίο σχηματίζεται κατά την αεριοποίηση (Εξ. 1.2) όσο και τη θερμογόνο του δύναμη (kJ/mol) [75]. Για παράδειγμα, η θερμογόνος δύναμη του αερίου μίγματος που λαμβάνεται κατά την αεριοποίηση της βιομάζας με αέρα είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με αυτή που προκύπτει με τη χρήση ατμού, μίγματος ατμού/οξυγόνου ή διοξειδίου του άνθρακα [75]. Το τελευταίο οφείλεται στο γεγονός ότι το αέριο καύσιμο βρίσκεται αραιωποιημένο σε μεγάλη ποσότητα N_2 η οποία είναι μέρος του χρησιμοποιούμενου αέρα. Στην περίπτωση της αεριοποίησης της βιομάζας παρουσία αέρα, ο λόγος αέρας/καύσιμο είναι καθοριστικός για την ποσότητα της πίσσας η οποία παράγεται. Με αύξηση του λόγου αέρας προς καύσιμο στην περιοχή 0.22-0.32 στους $700^{\circ}C$ έχει αναφερθεί η μείωση της ποσότητας της πίσσας κατά 30% [67, 76].

Η προσθήκη οξυγόνου ως μέσου αεριοποίησης στους $600-700^{\circ}C$ έχει βρεθεί να επιταχύνει τη διάσπαση των πρωτογενών προϊόντων της βιομάζας και να αναστέλλει τη δημιουργία αρωματικών ενώσεων [39]. Ωστόσο, στην περίπτωση που επιτυγχάνεται ο σχηματισμός του βενζολικού δακτυλίου, ο οποίος αποτελεί το βασικό συστατικό όλων των αρωματικών ενώσεων, τότε η διάσπαση των τελευταίων δεν μπορεί να καταστεί δυνατή με τη χρήση μόνο οξυγόνου. Οι Harguido et al. [77] και οι Garcia et al. [40, 74] διαπίστωσαν ότι με τη χρήση ατμού ως οξειδωτικού μέσου λαμβάνεται ένα αέριο μίγμα αεριοποίησης πλούσιο σε υδρογόνο. Η χρήση ατμού έχει αναφερθεί ότι προάγει το σχηματισμό φαινόλων, μειώνει τη συγκέντρωση άλλων οξυγονούχων ενώσεων και οδηγεί στην παραγωγή προϊόντων πίσσας τα οποία μπορούν στη συνέχεια, παρουσία ατμού και κατάλληλου καταλυτικού συστήματος, να προωθήσουν επιπλέον την παραγωγή καύσιμου μοριακού H_2 (§ 1.5) [39, 40, 53, 78, 79]. Το μόριο της φαινόλης έχει βρεθεί να σχηματίζεται σε ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις στο προϊόν της πίσσας το οποίο λαμβάνεται κατά την αεριοποίηση της βιομάζας-ξύλο παρουσία ατμού σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης, στη θερμοκρασιακή περιοχή $600-700^{\circ}C$ και πίεση λειτουργίας 1 atm [79].

Η αεριοποίηση της βιομάζας με ατμό (αεριοποίηση/αναμόρφωση) αποτελεί μια ενδόθερμη διεργασία με αποτέλεσμα αρκετές φορές να είναι αναγκαία η χρήση ποσότητας οξυγόνου για την παροχή θερμικής ενέργειας ικανής για την αυτοσυντήρηση της αεριοποίησης. Αρκετοί ερευνητές [67, 80, 81] χρησιμοποίησαν ως μέσο αεριοποίησης της βιομάζας μίγμα ατμού/οξυγόνου. Οι Aznar et al. [80, 81] παρατήρησαν μέχρι και 85% μείωση στη συγκέντρωση της παραγόμενης πίσσας με αύξηση του λόγου

(ατμός+οξυγόνο)/βιομάζα από 0.7 σε 1.2. Παρόμοια αποτελέσματα λήφθηκαν και από τους Gil et al. [73].

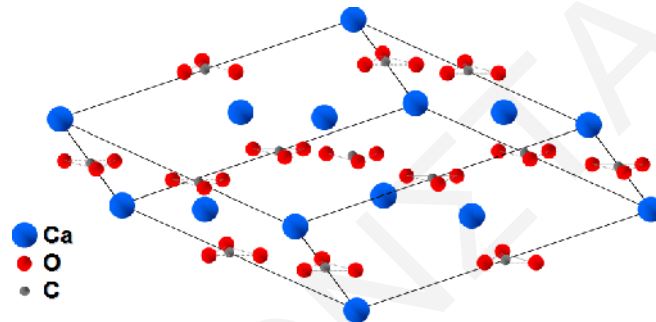
Επιπρόσθετα, η αεριοποίηση της βιομάζας είναι εφικτή με τη χρήση CO₂ (ξηρή αναμόρφωση) ως οξειδωτικού μέσου. Το πλεονέκτημα σε αυτή την περίπτωση είναι ότι το CO₂ αποτελεί ένα από τα προϊόντα της διεργασίας της αεριοποίησης (Εξ. 1.2). Οι αντιδράσεις ξηρής αναμόρφωσης με CO₂ (Εξ. 1.8) οι οποίες πραγματοποιούνται κατά την αεριοποίηση/πυρόλυση της βιομάζας έχουν αναφερθεί να μειώνουν σε σημαντικό βαθμό το σχηματιζόμενο ποσοστό της πίσσας [40, 74, 82].

Ο χρόνος παραμονής των αντιδρώντων σε ένα αεριοποιητή είναι επίσης άλλη μια παράμετρος η οποία καθορίζει το είδος και την ποσότητα της πίσσας που λαμβάνεται [67]. Γενικά, η χρήση μεγάλων χρόνων παραμονής ευνοεί τις δευτερογενείς αντιδράσεις διάσπασης των υγρών αρωματικών προϊόντων της πίσσας, ενισχύοντας έτσι την ταυτόχρονη αύξηση των αέριων καύσιμων προϊόντων. Με αύξηση του χρόνου παραμονής έχει παρατηρηθεί σημαντική μείωση της ποσότητας της πίσσας και κυρίως των οξυγονούχων αρωματικών ενώσεων [67, 83].

Η τοποθέτηση ενός στερεού καταλυτικού συστήματος εντός του αεριοποιητή είναι επιπλέον ένας καθοριστικός παράγοντας ο οποίος επηρεάζει τη φύση και την ποσότητα της πίσσας που προκύπτει κατά τη διεργασία της αεριοποίησης της βιομάζας [84]. Η χρήση καταλυτών αποτελεί επιπρόσθετα μια από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους αποικοδόμησης της πίσσας όπως θα αναφερθεί και στη συνέχεια (§ 1.4.5). Στα στερεά υλικά τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί εντός του αεριοποιητή με στόχο την καταλυτική μετατροπής της βιομάζας ανήκουν οι πυρωμένοι φυσικοί δολομίτες, ασβεστίτες, μαγνητίτες και ολιβίνες, οι στηριζόμενοι καταλύτες Ni, τα αλκαλιμέταλλα και οι ζεόλιθοι [84]. Η χρήση στερεών καταλυτικών συστημάτων εντός της κλίνης αεριοποίησης δίνει τη δυνατότητα για την *in-situ* προώθηση αρκετών καταλυτικών αντιδράσεων οδηγώντας στην περαιτέρω αύξηση των αέριων καύσιμων προϊόντων με ταυτόχρονη μείωση της παραγόμενης πίσσας.

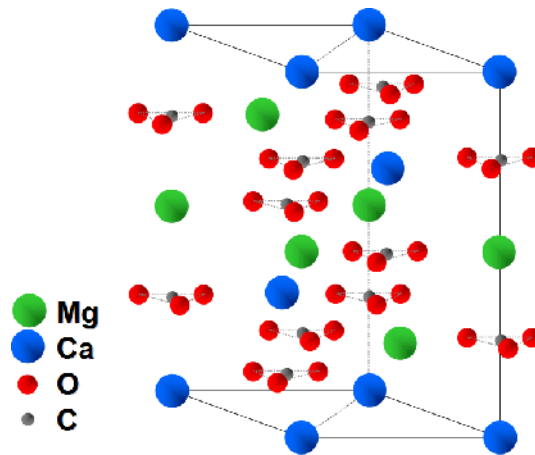
Ο πυρωμένος ασβεστίτης (calcite) είναι από τα πρώτα στερεά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν εντός του αντιδραστήρα αεριοποίησης. Ο ασβεστίτης (CaCO₃) αποτελεί τη θερμοδυναμικά σταθερότερη κρυσταλλική μορφή του ανθρακικού ασβεστίου και διαθέτει ρομβοεδρική δομή (Σχ. 1.6) [85]. Γενικά οι ασβεστίτες (CaCO₃) στη φυσική τους μορφή δεν είναι ενεργοί καταλύτες για τη διάσπαση της βιομάζας. Καθίστανται ενεργοί μετά από πύρωση τους σε υψηλή θερμοκρασία (800-900°C) λόγω απελευθέρωσης CO₂ και σχηματισμού της ενεργούς φάσης του CaO [32]. Οι Walawender et al. [86] πραγματοποίησαν μια σειρά από πειράματα εντός ενός αεριοποιητή ρευστοποιημένης κλίνης αντικαθιστώντας

το 25% του αδρανούς υλικού (SiO_2) με φυσικό ασβεστίτη με σκοπό την πραγματοποίηση της αεριοποίησης της κυταρρίνης με ατμό. Παρατήρησαν ότι η παρουσία του ασβεστίτη μειώνει σημαντικά την ποσότητα της πίσσας και αυξάνει παράλληλα το ποσοστό του παραγόμενου αέριου καύσιμου μίγματος (Εξ. 1.2). Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η χρήση φυσικών μεταλλοξειδίων θεωρείται αρκετά πλεονεκτική έναντι άλλων λόγω του χαμηλού κόστους αυτού του είδους των υλικών, της υψηλής διαθεσιμότητάς τους, της μη τοξικότητάς τους και της αρκετά καλής δραστηριότητάς τους στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας [84, 87]. Επιπλέον, τα φυσικά μεταλλοξείδια είναι σημαντικά υπονήφια καταλυτικά συστήματα για εφαρμογή σε αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης, λόγω της απώλειας υλικού που υφίσταται [32, 79].



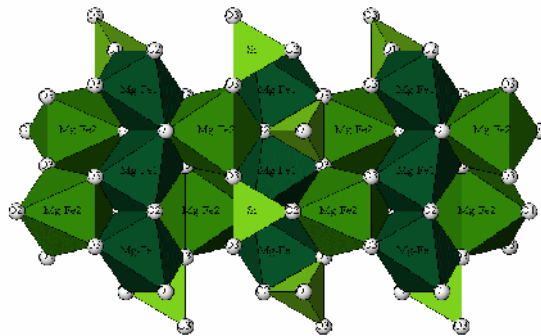
Σχήμα 1.6. Κρυσταλλική δομή ασβεστίτη [85].

Στην κατηγορία των φυσικών οξειδίων μετάλλων ανήκουν και οι πυρωμένοι δολομίτες (dolomites) οι οποίοι έχουν χρησιμοποιηθεί ευρύτατα σαν καταλύτες αποικοδόμησης της βιομάζας [76, 84, 88-90]. Ο δολομίτης είναι ένα ορυκτό μαγνησίου-ασβεστίου με χημικό τύπο $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ και τριγωνική ρομβοεδρική δομή (Σχ. 1.7) το οποίο μετά την πύρωση του σχηματίζεται το ενεργό μικτό οξείδιο $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ [32, 91]. Η χρήση δολομίτη εντός του αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης μελετήθηκε από το Rapagnά και τους συνεργάτες του [88] κατά τη διεργασία της αεριοποίησης της βιομάζας-αμύγδαλο με ατμό στους 770°C . Διαπίστωσαν ότι η παρουσία του δολομίτη είχε ως επακόλουθο την αύξηση της απόδοσης ως προς το παραγόμενο αέριο προϊόν (Εξ. 1.2). Σημαντική μείωση στην ποσότητα της παραγόμενης πίσσας ($\sim 80\%$) αναφέρθηκε επίσης από τους Corella et al. [89] στην περίπτωση χρήσης δολομίτη εντός της κλίνης αεριοποίησης. Η ουσιαστική μείωση της πίσσας μετά την προσθήκη μικρής ποσότητας πυρωμένου δολομίτη στον αεριοποιητή βιομάζας επισημάνθηκε επίσης από τους Narváez et al. [76] και τους Olivares et al [90].



Σχήμα 1.7. Κρυσταλλική δομή δολομίτη [91].

Ένα εναλλακτικό καταλυτικό φυσικό μεταλλοξείδιο είναι και ο ολιβίνης (olivine) με χημικό τύπο $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ και ορθορομβική δομή (Σχ. 1.8). Σε αντίθεση με το δολομίτη, ο ολιβίνης παρουσιάζει το πλεονέκτημα της υψηλότερης αντοχής έναντι της μηχανικής τριβής κατά τη χρήση του σε αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης [92]. Οι Rapagná et al. [92] μελέτησαν την αεριοποίηση της βιομάζας-ξύλο με ατμό σε ένα αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης στη θερμοκρασιακή περιοχή $700\text{-}820^\circ\text{C}$ παρουσία πυρωμένου ολιβίνης (MgO 48-50%, SiO_2 39-40%, Fe_2O_3 8-10%). Διαπίστωσαν ότι η ενεργότητα του ολιβίνης είναι αρκετά συγκρίσιμη με αυτή του δολομίτη και ότι η παρουσία του εντός της καταλυτικής κλίνης επιφέρει σημαντική μείωση της ποσότητας της παραγόμενης πίσσας. Παρόλα αυτά, οι Courson et al. [93, 94] χρησιμοποιώντας ένα καταλυτικό σύστημα Ni/ολιβίνη έδειξαν ότι μετά την πύρωση του στους $900\text{-}1400^\circ\text{C}$ μπορεί να δώσει υψηλότερη ενεργότητα ως προς την αεριοποίηση της βιομάζας σε σύγκριση με τον ολιβίνη. Η χρήση του καταλυτικού συστήματος 43% κ.β. Ni/ολιβίνη για την αεριοποίηση/αναμόρφωση της βιομάζας-ξύλο στους 850°C είναι δυνατό να οδηγήσει μέχρι και σε 75% μείωση του ποσοστού της παραγόμενης πίσσας σύμφωνα με τη μελέτη των Pfeifer et al. [95].



Σχήμα 1.8. Κρυσταλλική δομή ολιβίνης [91].

Ένα σημαντικό μέρος της διεθνούς βιβλιογραφίας αναφέρεται στη χρήση εμπορικών ή εργαστηριακά παρασκευασθέντων στηριζόμενων καταλυτών Ni [96-104]. Οι περισσότεροι από αυτούς έχουν χρησιμοποιηθεί σε δευτερογενή κλίνη η οποία ακολουθεί τον αεριοποιητή βιομάζας με σκοπό τη μείωση της παραγόμενης πίσσας, ενώ λιγότερες είναι οι περιπτώσεις που οι στηριζόμενοι καταλύτες Ni έχουν χρησιμοποιηθεί εντός του αεριοποιητή (§ 1.5.2) [96-104]. Οι Baker et al. [102] αναφέρουν τη χρήση στηριζόμενων καταλυτών Ni (Ni/Al₂O₃, Ni-Cu-Mo/SiO₂-Al₂O₃) εντός ρευστοποιημένης κλίνης για την αεριοποίηση/αναμόρφωση της βιομάζας-ξύλο στους 750°C. Παρόλο που επιτεύχθηκε σημαντική μείωση της ποσότητας της πίσσας, οι στηριζόμενοι καταλύτες Ni απενεργοποιήθηκαν λόγω της εναπόθεσης ανθρακούχων υπολειμμάτων στην επιφάνειά τους (Εξ. 1.2). Το τελευταίο αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα της χρήσης αυτών των καταλυτών κατά τη διεργασία της αεριοποίησης [105, 106]. Η μείωση της δραστηριότητας του καταλύτη Ni/Al₂O₃ λόγω εναπόθεσης άνθρακα και η θερμική συσσωμάτωση των μεταλλικών μικρο-κρυσταλλιτών του με αύξηση του χρόνου αεριοποίησης/αναμόρφωσης της βιομάζας-ξύλο στους 700°C παρατηρήθηκε επίσης από τους Yamaguchi et al. [103]. Παράλληλα, σύμφωνα με τους Bilbao et al. [104] η προσθήκη 50% κ.β. στερεού καταλύτη Ni/Al₂O₃ εντός ρευστοποιημένης κλίνης είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του μοριακού καύσιμου υδρογόνου κατά 62% και ταυτόχρονα μείωση του μεθανίου και της πίσσας.

Με βάση τα προαναφερθέντα αναφορικά με τη χρήση διαφόρων καταλυτικών συστημάτων εντός του αεριοποιητή βιομάζας συμπεραίνεται ότι το ποσοστό της λαμβανόμενης πίσσας στην έξοδο του αντιδραστήρα είναι δυνατό να μειωθεί σημαντικά και ταυτόχρονα να αυξηθεί η συγκέντρωση του παραγόμενου καύσιμου H₂ παρουσία κατάλληλων στερεών καταλυτών [107, 108].

Εν κατακλείδι, η ποιότητα και ποσότητα της πίσσας που σχηματίζεται κατά τη διεργασία της αεριοποίησης εξαρτάται και από το είδος της βιομάζας. Η χημική σύσταση της βιομάζας καθώς και η ποσότητα υγρασίας αποτελούν σημαντικές παραμέτρους που επηρεάζουν το σχηματισμό της πίσσας. Έχει βρεθεί ότι κατά την αεριοποίηση της βιομάζας η πίσσα η οποία λαμβάνεται διασπάται ευκολότερα στην περίπτωση χρησιμοποίησης ξύλου αντί κυτταρίνης και λιγνίνης [109]. Επιπλέον, η ύπαρξη υγρασίας παρεμποδίζει τη μεταφορά θερμότητας στο δείγμα της βιομάζας με αποτέλεσμα η διεργασία της αεριοποίησης/πυρόλυσης να συμβαίνει σε χαμηλότερες από τις παρατηρούμενες θερμοκρασίες, οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό δύστηκτης και προβληματικής πίσσας [110]. Έχει αναφερθεί ότι για την παραγωγή πίσσας με συγκέντρωση χαμηλότερη των 2 g/m³ είναι αναγκαία η χρήση βιομάζας με ποσοστό υγρασίας κάτω του 12% κ.β. [111].

1.4.4. Προβλήματα Σχηματισμού Πίσσας

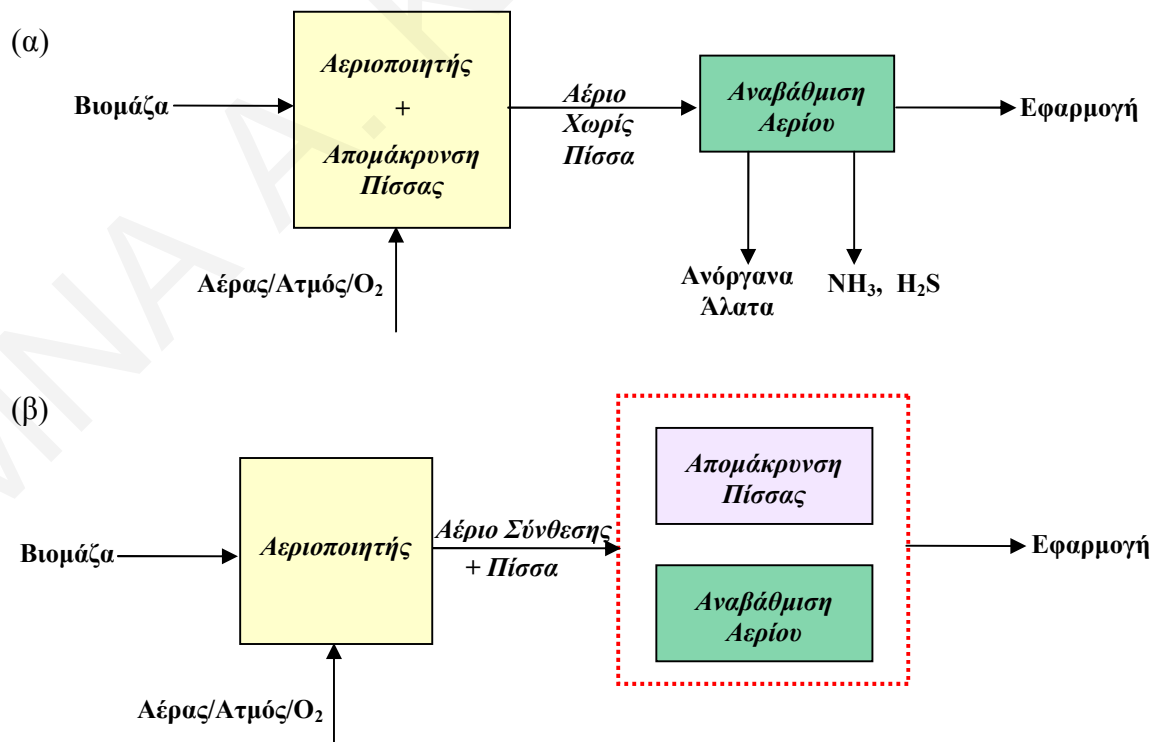
Η πίσσα αποτελεί το ανεπιθύμητο υγρό προϊόν της θερμοχημικής μετατροπής (αεριοποίηση) της βιομάζας [32, 39, 52, 53, 88]. Ο σχηματισμός της πίσσας καθώς και των στερεών ανθρακικών υλικών (Εξ. 1.2) δημιουργούν αρκετά προβλήματα στην όλη διεργασία της αεριοποίησης. Η πίσσα είναι ανεπιθύμητη λόγω των ποικίλων προβλημάτων τα οποία έχουν σχέση με τη συμύκνωση της στις χαμηλές θερμοκρασίες και επιπρόσθετα το πολυμερισμό της [52, 53, 112]. Η συμύκνωση της πίσσας έχει ως συνεπακόλουθο την εναπόθεση της σε φίλτρα, εναλλάκτες θερμότητας και σωληνώσεις. Με αυτό τον τρόπο προκαλείται μείωση της απόδοσης της όλης διεργασίας αεριοποίησης και ταυτόχρονα αύξηση του κόστους συντήρησης του εξοπλισμού. Η συμύκνωση μπορεί επίσης να οδηγήσει στο σχηματισμό αερολυμάτων πίσσας, όπου για την απομάκρυνση τους από το παραγόμενο αέριο μίγμα απαιτείται ειδική και επίπονη διαδικασία [112, 113]. Επιπλέον, ο πολυμερισμός της συμυκνωμένης πίσσας προς πιο περίπλοκες δομές μεγάλου μοριακού βάρους μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ανθρακούχων υπολειμμάτων [33, 114]. Το τελευταίο οφείλεται στο γεγονός ότι οι λαμβανόμενες δομές αρχίζουν να προσομοιάζουν με αυτή του άνθρακα (γραφίτη) λόγω αύξησης των αρωματικών δακτυλίων [114]. Τα ανθρακούχα υπολείμματα συνήθως δημιουργούν προβλήματα επικαθήσεων σε σημαντικό εξοπλισμό της διεργασίας αεριοποίησης, τοπική υπερθέρμανση λόγω παρεμπόδισης της ροής, καθώς και προβλήματα πτώσης πίεσης στον αεριοποιητή [106, 114, 115]. Στην περίπτωση χρήσης στερεού καταλυτικού συστήματος εντός του αεριοποιητή ο σχηματισμός άνθρακα μπορεί επίσης να απενεργοποιήσει σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα τον καταλύτη (§ 1.4.3) [106, 114, 116, 117]. Επίσης, η αλληλεπίδραση της συμυκνωμένης πίσσας με λεπτόκοκκα στερεά σωματίδια, τα οποία είναι πιθανό να υπάρχουν στο προϊόν της αεριοποίησης/πυρόλυσης της βιομάζας (Εξ. 1.2), εμποδίζει την ομαλή λειτουργία των κυκλώνων και των φίλτρων της διεργασίας. Από την άλλη, η ευδιάλυτη στο νερό πίσσα οδηγεί στο σχηματισμό υγρών απορριμμάτων τα οποία απαιτούν ειδική και υψηλού κόστους μεταχείριση πριν τη διάθεσή τους στο περιβάλλον, για αποφυγή ρύπανσης του τελευταίου [53]. Επιπρόσθετα, η παρουσία αιθάλης (soot) κατά το σχηματισμό της τριτογενούς πίσσας έχει ως αποτέλεσμα τη διάβρωση του εξοπλισμού της αεριοποίησης [118]. Αυτό οδηγεί αναπόφευκτα στην αύξηση του κόστους συντήρησης της όλης διεργασίας.

Σύμφωνα με τα παραπάνω καθίσταται αντιληπτό ότι η παρουσία της πίσσας στο αέριο καύσιμο μίγμα το οποίο λαμβάνεται κατά τη διεργασία της αεριοποίησης της βιομάζας δυσχεραίνει την πάρα πέρα ενεργειακή του αξιοποίηση. Συνεπώς, ο σχηματισμός της πίσσας αποτελεί σημαντικό ανασταλτικό παράγοντα για τη σωστή λειτουργία της διεργασίας

αεριοποίησης της βιομάζας που σκοπό έχει την παραγωγή ενεργειακά αναβαθμισμένων προϊόντων σε σχέση με την πρώτη ύλη (βιομάζα). Αυτός είναι και ο λόγος που η πίσσα έχει χαρακτηριστεί σαν η *Αχίλλειος πτέρνα* της διεργασίας αεριοποίησης της βιομάζας [53]. Έχει αναφερθεί ότι η τελική εφαρμογή του παραγόμενου καύσιμου αερίου μίγματος το οποίο λαμβάνεται κατά την αεριοποίηση της βιομάζας εξαρτάται από τη συγκέντρωση της παραγόμενης πίσσας στην έξοδο της διεργασίας. Στην περίπτωση χρήσης του αερίου προϊόντος (καύσιμο) σε μηχανές εσωτερικής καύσης τα αποδεκτά επίπεδα πίσσας είναι 10 g/Nm^3 (STP) [119, 120]. Είναι λοιπόν επιτακτική η ανάγκη διάσπασης/μετατροπής της πίσσας προκειμένου να καταστεί αξιοποιήσιμο στο βέλτιστο βαθμό το αέριο καύσιμο προϊόν (CO/H_2 , H_2 , ανώτεροι υδρογονάνθρακες (Fischer-Tropsch μέσω CO/H_2)) το οποίο λαμβάνεται κατά την αεριοποίηση της βιομάζας.

1.4.5. Τεχνολογίες Καθαρισμού Πίσσας

Ένας από τους σημαντικότερους τομείς της έρευνας αναφορικά με τη διεργασία της αεριοποίησης της βιομάζας είναι ο *καθαρισμός και η αναβάθμιση του προϊόντος της πίσσας* με στόχο την όσο το δυνατό αποδοτικότερη ενεργειακή εκμετάλλευση του τελικού παραγόμενου αερίου καύσιμου μίγματος. Οι διαθέσιμες μέθοδοι καθαρισμού της πίσσας μπορούν να ταξινομηθούν σε δυο κατηγορίες: (α) τις πρωτογενείς και (β) τις δευτερογενείς [52, 53, 55]. Η ιδέα του πρωτογενούς και δευτερογενούς καθαρισμού της πίσσας δίνεται στο Σχήμα 1.9.



Σχήμα 1.9. Πρωτογενής (α) και Δευτερογενής (β) μέθοδος αποικοδόμησης της πίσσας [52].

Στην περίπτωση του πρωτογενούς καθαρισμού η μείωση/απομάκρυνση της πίσσας πραγματοποιείται μέσα στον αεριοποιητή, ενώ κατά το δευτερογενή καθαρισμό η όλη κατεργασία της πίσσας επιτυγχάνεται εκτός του αντιδραστήρα αεριοποίησης. Αμφότερες οι μέθοδοι μπορούν να υλοποιηθούν με τη βοήθεια της χημικής επεξεργασία της πίσσας. Επίσης, η δευτερογενής μέθοδος μπορεί να επιτευχθεί και με τη χρήση της τεχνικής του φυσικού διαχωρισμού.

Ο φυσικός διαχωρισμός είναι ο απλούστερος τρόπος απομάκρυνσης της πίσσας και επιτυγχάνεται κυρίως με τη χρήση φίλτρων, κυκλώνων, καθαριστών με σύστημα βεντούρι και με ηλεκτροστατική κατακρήμνιση. Ουσιαστικά, η βασική χρησιμότητα αυτών των συσκευών είναι ο εγκλωβισμός υγρών/στερεών σωματιδίων από το παραγόμενο αέριο μίγμα της αεριοποίησης της βιομάζας. Εντούτοις, σημαντικό μέρος των πειραματικών αποτελεσμάτων έδειξε ότι οι συσκευές αυτές είναι ταυτόχρονα αποτελεσματικές και για την απομάκρυνση της πίσσας [24, 120-122]. Συγκεκριμένα, η απόδοση ως προς την απομάκρυνση πίσσας ενός καθαριστή με σύστημα βεντούρι βρέθηκε στην περιοχή 51-91% με τη συγκέντρωση της πίσσας στο καύσιμο αέριο προϊόν το οποίο λαμβάνεται να είναι μεταξύ 20 και 40 mg/Nm³ [24, 121]. Η χρήση πύργων ψεκασμού και ψύξης για τη συμπύκνωση του βαρύτερου μίγματος της πίσσας και την απομάκρυνση του από το αέριο προϊόν της αεριοποίησης αποτελεί μια ακόμα φυσική μέθοδο [53]. Το μειονέκτημα αυτής είναι η δημιουργία υγρών απορριμμάτων των οποίων η επεξεργασία πριν τη διάθεσή τους στο περιβάλλον είναι αρκετά δύσκολη διαδικασία. Επιπρόσθετα, η προσρόφηση πίσσας σε υλικά/προσροφητές, όπως ο ενεργός άνθρακας και ο ζεόλιθος έχει αναφερθεί ως αρκετά αποτελεσματική φυσική διεργασία απομάκρυνσης της πίσσας [122, 123]. Η χρησιμοποίηση των συσκευών που αφορούν το φυσικό διαχωρισμό της πίσσας είναι σημαντική για τη βιομηχανική διεργασία της αεριοποίησης. Οι συσκευές αυτές είναι εύκολες στην εφαρμογή και βοηθούν στην απαλλαγή των ακατέργαστων παραπροϊόντων της διεργασίας. Είναι ουσιώδες να σημειωθεί ότι παρόλο που η φυσική μέθοδος είναι σημαντική, ωστόσο δεν είναι ικανή για την ολική απομάκρυνση της πίσσας [39, 52, 53, 122]. Επιπλέον, με την απομάκρυνση της πίσσας από το αέριο παραγόμενο ρεύμα της αεριοποίησης αφαιρείται ταυτόχρονα και το ενεργειακό περιεχόμενο αυτής με αποτέλεσμα τη μείωση της ολικής ενεργειακής απόδοσης της όλης διεργασίας αεριοποίησης της βιομάζας [53].

Η χημική επεξεργασία της πίσσας περιλαμβάνει τη θερμική και την καταλυτική διάσπασή της ή τη χρήση υψηλής τάσης αεριοποιητών με πλάσμα (high voltage plasma reactors) [39, 53, 122, 124-126]. Η τελευταία τεχνολογία είναι λιγότερο γνωστή σε σχέση με τις υπόλοιπες. Σε αυτούς τους αεριοποιητές χρησιμοποιούνται υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνια (6-10 eV) για

τη διάσπαση των μορίων που περιλαμβάνονται στην πίσσα, δίνοντας έτσι το έναυσμα για την πραγματοποίηση δευτερογενών αντιδράσεων που έχει ως συνεπακόλουθο την παραγωγή αερίων [125].

Στην περίπτωση της θερμικής επεξεργασίας της πίσσας, η επιτυχής διάσπαση των οργανικών αρωματικών ενώσεων της σε μικρότερα και λιγότερο προβληματικά αέρια είδη (H_2 , CO , CO_2 , CH_4) γίνεται με τη χρήση πολύ υψηλών θερμοκρασιών ($\sim 1000^\circ C$) [53, 127, 128]. Οι Brandt et al. [129] αναφέρουν ότι κατά την αεριοποίηση βιομάζας παρουσία αέρα ένα αρκετά μεγάλο ποσοστό της παραγόμενης πίσσας μπορεί να διασπαστεί στους $1250^\circ C$ σε συνδυασμό με χρόνο παραμονής των αντιδρώντων στον αεριοποιητή ίσο με 0.5 s. Επίσης, οι Houben et al. [130] πραγματοποίησαν πειράματα θερμικής διάσπασης της πίσσας στην περιοχή $900-1150^\circ C$ και χρόνο παραμονής 1-12 s και παρατήρησαν μέχρι και 98% απομάκρυνση της πίσσας από το αέριο ρεύμα εξόδου της αεριοποίησης. Τα σημαντικότερα μειονέκτημα των θερμικών διεργασιών είναι οι υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται, με αποτέλεσμα την ανάγκη χρήσης εξοπλισμού με υψηλή θερμική αντοχή, καθώς και η αυξημένη ποσότητα σχηματιζόμενης αιθάλης η οποία είναι πολύ διαβρωτική. Αυτά επιφέρουν επιπρόσθετο κόστος στη διεργασία καθότι απαιτείται η χρήση ειδικού εξοπλισμού από κράματα μετάλλων τα οποία είναι ακριβότερα από τα συνήθη χρησιμοποιούμενα μέταλλα [53, 66]. Το τελευταίο καθιστά τις θερμικές διεργασίες μη οικονομικές μεθόδους.

Η καταλυτική διάσπαση της πίσσας αποτελεί την περισσότερο αποτελεσματική και οικονομική μέθοδο. Στις διεργασίες αυτές γίνεται χρήση χαμηλότερων θερμοκρασιών ($600-800^\circ C$) και στερεών καταλυτικών συστημάτων ικανών για την αποικοδόμηση της πίσσας. Η χρήση ατμού (αεριοποίηση/αναμόρφωση) ή/και οξυγόνου (αεριοποίηση/πυρόλυση) κατά τη διεργασία της αεριοποίησης αυξάνουν την καταλυτική μετατροπή της πίσσας. Ιδιαίτερα, η χρήση του πρώτου μέσου αεριοποίησης έχει μελετηθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες [32, 33, 46, 53, 84, 122] και έχει βρεθεί να ενισχύει το σχηματισμό αρωματικών ενώσεων οι οποίες εύκολα αναμορφώνονται παρουσία καταλύτη οδηγώντας επιπρόσθετα στο σχηματισμό αερίου μίγματος με υψηλό ποσοστό καύσιμου μοριακού H_2 .

Με βάση λοιπόν τα προαναφερθέντα για την επιτυχή μείωση/απομάκρυνση της πίσσας από το αέριο ρεύμα της αεριοποίησης της βιομάζας χρησιμοποιώντας την πρωτογενή τεχνική, είναι αναγκαία η επιλογή κατάλληλων συνθηκών λειτουργίας αεριοποίησης της βιομάζας, όπως για παράδειγμα η θερμοκρασία και η χρήση κατάλληλου στερεού καταλυτικού συστήματος εντός του αεριοποιητή. Εκτός από αυτά, η πίεση λειτουργίας, το μέσο αεριοποίησης, ο χρόνος παραμονής στον αεριοποιητή, καθώς και η χρήση κατάλληλης κλίνης αεριοποίησης επιδρούν σημαντικά στην ποιότητα και την ποσότητα της

λαμβανόμενης πίσσας, όπως αναφέρθηκε με λεπτομέρεια στο υποκεφάλαιο 1.4.3. Παρόλο που και οι πρωτογενείς μέθοδοι αποικοδόμησης της πίσσας είναι αποτελεσματικές, ωστόσο οι δευτερογενείς είναι περισσότερο διαδομένες, με κυρίαρχη αυτή της καταλυτικής αναμόρφωσης με ατμό, πολύ λειτουργικές και ταυτόχρονα δραστικές για την απομάκρυνση πιθανών σχηματιζόμενων ποσοτήτων αμμωνίας στο ρεύμα εξόδου της αεριοποίησης της βιομάζας (Εξ. 1.2) [32, 33, 53, 84, 101, 122, 130].

Εν κατακλείδι, αξίζει να σημειωθεί ότι η μέθοδος καθαρισμού της πίσσας ή ο συνδυασμός των μεθόδων που επιλέγονται να χρησιμοποιηθούν στη διεργασία αεριοποίησης της βιομάζας καθίσταται απαραίτητο να είναι χαμηλού κόστους, φιλικές προς το περιβάλλον, και προπαντός λειτουργικές και αποδοτικές χωρίς να δυσχεραίνουν το σχηματισμό καύσιμων αερίων προϊόντων.

1.5. Καταλυτική Αναμόρφωση Πίσσας με Ατμό – Παραγωγή H_2

Η αντίδραση αναμόρφωσης της πίσσας με ατμό παρουσία στερεών καταλυτικών συστημάτων αποτελεί την πιο διαδεδομένη και λειτουργική δευτερογενή τεχνολογία καθαρισμού της πίσσας [33, 52, 53, 84, 112, 122]. Συγχρόνως με το υψηλό ενδιαφέρον που υπάρχει, ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια, για την παραγωγή ανανεώσιμου υδρογόνου ως καυσίμου η αναμόρφωση έχει αναδειχθεί η κύρια αντίδραση που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως η βιομάζα, λαμβάνοντας έτσι κυρίαρχη θέση στον τομέα της περιβαλλοντικής κατάλυσης [48-50, 132, 133]. Η συγκεκριμένη αντίδραση θεωρείται η πιο οικονομική και ταυτόχρονα "καθαρή" και αποδοτική για την παραγωγή υδρογόνου [134].

Η παραγωγή μοριακού καύσιμου υδρογόνου ή αερίου σύνθεσης (μίγμα H_2 , CO και CO_2) κατά τη διεργασία της αεριοποίησης είναι αρκετά σημαντική για την ανάπτυξη μελλοντικών συστημάτων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με βάση το H_2 (κελία καύσιμου H_2) [135, 136]. Το υδρογόνο αν και αποτελεί το πιο απλό και κοινό στοιχείο στο σύμπαν και τη γη, εντούτοις δεν απαντάται ελεύθερο στη φύση ως μοριακό H_2 , αλλά σε διάφορα μόρια όπως το νερό, οι υδρογονάνθρακες και οι οργανικές αρωματικές ενώσεις.

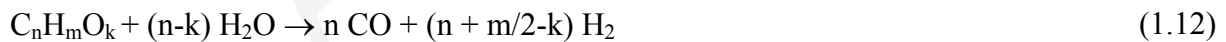
Αξίζει να αναφερθεί ότι η χρήση του H_2 ως ενεργειακού φορέα συγκεντρώνει αρκετά πλεονεκτήματα [137-139]. Για παράδειγμα, το υδρογόνο έχει υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και σε σύγκριση με οποιοδήποτε άλλο καύσιμο έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα βάρους (120.7 kJ/g). Είναι γνωστό επίσης ότι 0.33 kg υδρογόνου ισοδυναμούν με 1 kg πετρελαίου για την παραγωγή ίδιου ποσού ενέργειας. Επιπρόσθετα, η καύση του υδρογόνου είναι "καθαρή" και όταν καίγεται με οξυγόνο παράγει μόνο νερό και θερμότητα.

Αποτέλεσμα του τελευταίου είναι η μη συμβολή του στη ρύπανση του περιβάλλοντος. Το νερό το οποίο παράγεται κατά την καύση θεωρείται αμελητέο και μη ικανό να επιφέρει κλιματολογικές αλλαγές. Επίσης, το υδρογόνο είναι το ίδιο ακίνδυνο όσο η βενζίνη, το πετρέλαιο diesel ή το φυσικό αέριο. Το υδρογόνο μάλιστα είναι το λιγότερο εύφλεκτο απουσία αέρα με θερμοκρασία αυτανάφλεξης τους 585°C (230-480°C η αντίστοιχη της βενζίνης) [137-139].

Επομένως, η καταλυτική αναμόρφωση της πίσσας με ατμό αποτελεί ταυτόχρονα μια εναλλακτική προσέγγιση στην παραγωγή ενός αερίου ρεύματος εμπλουτισμένου σε υδρογόνου χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη τη βιομάζα [33, 53, 140-145]. Όπως έχει αναφερθεί η πίσσα αποτελείται από μίγμα αρωματικών υδρογονανθράκων (C_nH_m) και οξυγονούχων οργανικών ενώσεων ($C_nH_mO_k$) με ευμετάβλητη χημική σύσταση, εξαρτώμενη από τις συνθήκες αεριοποίησης και την προέλευση της βιομάζας (§ 1.4.3). Η αντίδραση αναμόρφωσης της πίσσας μπορεί να περιγραφεί σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις [84, 117, 142, 144, 146]:



Η χημική αντίδραση (1.10) προκύπτει από το άθροισμα των αντιδράσεων (1.7) και (1.9), η δε (1.11) από το άθροισμα των (1.9) και (1.12).



Η αντίδραση αναμόρφωσης της πίσσας είναι ενδόθερμη διεργασία, η οποία ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες.

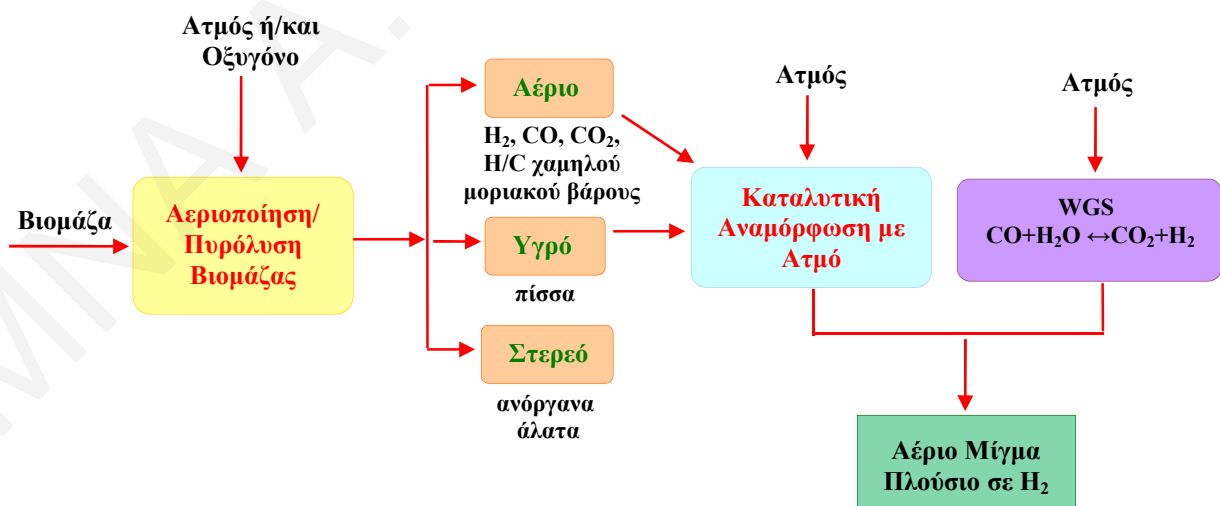
Το ενδιαφέρον για την καταλυτική αναμόρφωση της πίσσας είναι συνεχώς αυξανόμενο εξαιτίας της ανάγκης για παραγωγή ενός καθαρού αερίου καύσιμου προϊόντος κατά τη διεργασία της αεριοποίησης της βιομάζας. Η αναμόρφωση της πίσσας παρουσία ενός κατάλληλου καταλυτικού συστήματος δίνει τη δυνατότητα αξιοποίησης του προβληματικού υγρού της πίσσας για παραγωγή χρησιμοποιήσιμων καυσίμων αερίων. Οι καταλύτες οι

οποίοι προάγουν τη διεργασία διάσπασης της πίσσας είναι απαραίτητο να ικανοποιούν τα ακόλουθα κριτήρια [84]:

- Να είναι αποτελεσματικοί και να οδηγούν σε πλήρη μετατροπή της πίσσας.
- Αν το επιθυμητό προϊόν είναι το αέριο σύνθεσης (CO/H_2), είναι απαραίτητο να μπορούν να αναμορφώνουν το μεθάνιο.
- Να είναι ανθεκτικοί στην απενεργοποίηση που μπορεί να οφείλεται σε εναπόθεση άνθρακα είτε σε θερμική συσσωμάτωση.
- Να παρέχουν τον κατάλληλο λόγο H_2/CO για την προτεινόμενη περαιτέρω χημική διεργασία (π.χ., αντίδραση Fischer-Tropsch).
- Να είναι οικονομικοί και να μπορούν εύκολα να αναγεννώνται.

Οι καταλύτες οι οποίοι έχουν με επιτυχία χρησιμοποιηθεί για τη δευτερογενή αποικοδόμηση της πίσσας μπορούν να χωριστούν σε τρεις ομάδες: (α) φυσικά υλικά (πυρωμένοι φυσικοί δολομίτες, ασβεστίτες και ολιβίνες), (β) στηριζόμενοι καταλύτες Ni και (γ) στηριζόμενοι καταλύτες που δεν περιέχουν Ni [32, 33, 53, 84, 122].

Το Σχήμα 1.10 παρουσιάζει μια ολοκληρωμένη και αποδοτική διεργασία εκμετάλλευσης της πίσσας και αναβάθμισης του λαμβανόμενου αερίου κατά την αεριοποίηση της βιομάζας. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της διεργασίας αυτής (Σχ. 1.10) είναι ο ταυτόχρονος καθαρισμός και εμπλουτισμός του λαμβανόμενου αερίου σε καύσιμο μοριακό υδρογόνο χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη τη βιομάζα.



Σχήμα 1.10. Διεργασία αεριοποίησης της βιομάζας με ταυτόχρονη δευτερογενή απομάκρυνση της πίσσας παρουσία στερεών καταλυτικών συστημάτων [147].

1.5.1. Καταλυτική Αποικοδόμηση Πίσσας Παρουσία Φυσικών Μεταλλοξειδίων

Η χρήση πυρωμένων φυσικών μεταλλοξειδίων (φυσικοί δολομίτες, ολιβίνες και ασβεστίτες) με σκοπό τη μείωση της συγκέντρωσης της πίσσας στη διεργασία αεριοποίησης της βιομάζας έχει μελετηθεί από αρκετές ερευνητικές ομάδες [32, 33, 53, 84, 122, 148-149]. Τα φυσικά αυτά μεταλλοξείδια πλεονεκτούν έναντι άλλων καταλυτικών συστημάτων λόγω της υψηλής διαθεσιμότητάς τους στη φύση, του χαμηλού τους κόστους, της μη τοξικότητάς τους, καθώς και της αρκετά καλής δραστηριότητάς τους στις υψηλές θερμοκρασίες [84, 87].

Εκτεταμένες μελέτες χρήσης φυσικών ορυκτών ως καταλυτών για την αποικοδόμηση της πίσσας αφορούν τους πυρωμένους δολομίτες [32, 33, 53, 148-149]. Η χημική σύσταση ενός δολομίτη εξαρτάται από την περιοχή εξόρυξής του. Συνήθως, αποτελείται από 30% κ.β. CaO, 21% κ.β. MgO, 45% κ.β. CO₂ και από πολύ μικρές ποσότητες SiO₂, Fe₂O₃ και Al₂O₃ [32]. Οι δολομίτες στη φυσική τους μορφή δεν είναι ενεργοί καταλύτες για τη μετατροπή της πίσσας. Καθίστανται ενεργοί μετά από πύρωση τους σε υψηλή θερμοκρασία λόγω απελευθέρωσης CO₂ και σχηματισμού του ενεργού μικτού «μερικώς πυρωμένου» οξειδίου CaCO₃.MgO, είτε του «πλήρως πυρωμένου» μικτού οξειδίου CaO.MgO [148]. Ο σχηματισμός του πρώτου μικτού οξειδίου (CaCO₃.MgO) λαμβάνεται κατά την πύρωση του δολομίτη σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 600°C ενώ του δεύτερου σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 900°C [148, 151].

Ο Ορίο και οι συνεργάτες του [152, 153] μελέτησαν τέσσερις τύπους δολομιτών διαφορετικής γεωγραφικής προέλευσης για τη δευτερογενή απομάκρυνση της πίσσας η οποία λαμβάνεται κατά την αεριοποίηση της βιομάζας-ξύλο παρουσία ατμού/οξυγόνου στη θερμοκρασιακή περιοχή 805-875°C. Η κύρια χημική διαφορά των τεσσάρων δολομιτών ήταν το περιεχόμενο τους σε Fe₂O₃. Οι δολομίτες με το υψηλότερο ποσοστό σε Fe₂O₃ παρουσίασαν μετατροπή της πίσσας μέχρι και 95% και αύξηση της συγκέντρωσης του παραγόμενου υδρογόνου στο αέριο μίγμα κατά 4% κ.ό.

Η χρήση πυρωμένου φυσικού δολομίτη (CaO.MgO) χρησιμοποιήθηκε από τους Corella και τους συνεργάτες του [154, 155] για την αναμόρφωση της πίσσας η οποία λαμβάνεται κατά την αεριοποίηση/πυρόλυση της βιομάζας με μίγμα ατμού/οξυγόνου. Η παρουσία δολομίτη κατά την αντίδραση αναμόρφωσης στους 800-900°C βρέθηκε να μειώνει την πίσσα σε ποσοστό μέχρι και 95%, μετατρέποντας την σε χρήσιμα καύσιμα αέρια όπως: H₂, CO, CO₂ και CH₄.

Αρκετοί ερευνητές μελέτησαν την αναμόρφωση πρότυπων ενώσεων αντιπροσωπευτικών της πίσσας [156-162]. Αυτό πραγματοποιήθηκε λόγω της πολυπλοκότητας του προϊόντος της πίσσας, αλλά και των αντικειμενικών δυσκολιών που παρουσιάζονται εξαιτίας του γεγονότος

ότι αποτελείται από μεγάλο αριθμό οργανικών ενώσεων, όσο και των φυσικοχημικών της χαρακτηριστικών (π.χ., υψηλό ιξώδες, πολυμερισμός πάνω από 90°C κ.ά.) [53, 112].

Οι Aldén et al. [156] μελέτησαν την καταλυτική αναμόρφωση του ναφθαλενίου με ατμό παρουσία ενός πυρωμένου δολομίτη. Παρατήρησαν 76% μετατροπή του ναφθαλενίου στους 800°C. Διαπίστωσαν επίσης ότι αύξηση της μερικής πίεσης του ατμού και CO₂ στο μίγμα αεριοποίησης αυξάνει την ικανότητα διάσπασης του ναφθαλενίου, ενώ το αντίθετο συμβαίνει στην περίπτωση παρουσίας H₂ στην τροφοδοσία.

Ο Taralas και οι συνεργάτες του [157-159] χρησιμοποίησαν εμπορικό δολομίτη μετά από πύρωση του (CaO.MgO) με στόχο την αναμόρφωση του επτανίου με ατμό σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης στους 700-800°C. Η εκλεκτικότητα ως προς το παραγόμενο υδρογόνο βρέθηκε να αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης νερού στην τροφοδοσία. Αντίθετα, η παρουσία H₂ ή/και CO₂ στην τροφοδοσία βρέθηκε να λειτουργεί ανασταλτικά στη μετατροπή του επτανίου. Οι ίδιοι ερευνητές εισηγήθηκαν πως η αρνητική επίδραση της παρουσίας του CO₂ στη διάσπαση του επτανίου πιθανότατα να οφείλεται στη μετατροπή της ενεργούς δομής του δολομίτη (CaO.MgO) στη μη ενεργή του μορφή, CaMg(CO₃)₂.

Οι Simell et al. [160-162] χρησιμοποίησαν το τολουόλιο και το βενζόλιο ως αντιπροσωπευτικά μοντέλα-ενώσεις της πίσσας. Η αντίδραση αναμόρφωσης του τολουολίου παρουσία πυρωμένου στους 900°C δολομίτη μελετήθηκε σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης στους 900-1000°C και πίεση 19.7 atm [160, 161]. Παρατηρήθηκαν υψηλές μετατροπές τολουολίου (> 97%) για θερμοκρασίες αναμόρφωσης υψηλότερες των 900°C. Παρόλα αυτά, η ενεργότητα του καταλυτικού συστήματος βρέθηκε να μειώνεται δραματικά όταν η μερική πίεση του CO₂ υπερβεί την πίεση ισορροπίας κατά τη διάσπαση του CaCO₃ (CaO + CO₂ ↔ CaCO₃). Επιπρόσθετα, η παρουσία H₂ στην τροφοδοσία είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού μετατροπής του τολουολίου σε αέρια καύσιμα προϊόντα. Στην περίπτωση της καταλυτικής αναμόρφωσης του βενζολίου στη θερμοκρασιακή περιοχή 750-925°C και σε 1 atm διαπιστώθηκε ότι τα πειραματικά κινητικά αποτελέσματα μπορούν να περιγραφούν πολύ ικανοποιητικά μέσω του μηχανισμού Langmuir-Hinshelwood. Με βάση το μηχανισμό αυτό η προσρόφηση του βενζολίου στην επιφάνεια του CaO.MgO αποτελεί το ρυθμορυθμιστικό βήμα κατά την αντίδραση αναμόρφωσης του με ατμό [162].

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα τα οποία παρουσιάζει η χρήση των πυρωμένων φυσικών δολομιτών είναι η μείωση της μηχανικής τους αντοχής με την πάροδο του χρόνου αντίδρασης, γεγονός που απαιτεί την αντικατάστασή τους με φρέσκο υλικό [76, 89, 92, 163]. Αυτή η μείωση είναι κυρίως εμφανής κατά τη χρήση των πυρωμένων δολομιτών σε

αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης. Η απενεργοποίηση των δολομιτών λόγω της εναπόθεσης ανθρακούχων υπολειμμάτων στην επιφάνεια τους έχει επίσης αναφερθεί [76, 89, 92, 156, 163]. Η χρήση υψηλών συγκεντρώσεων νερού στην τροφοδοσία βρέθηκε να ενισχύει την αντίδραση αναμόρφωσης του εναποτεθειμένου άνθρακα [84, 102].

Ένα εναλλακτικό φυσικό καταλυτικό υλικό σε σχέση με τον πυρωμένο δολομίτη το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δευτερογενή αναμόρφωση της πίσσας είναι ο ολιβίνης (olivine), ορυκτό με το χημικό τύπο $(Mg, Fe)_2SiO_4$ [92]. Η δραστηρότητα του ολιβίνης όσον αφορά την αναμόρφωση της πίσσας βρέθηκε να είναι συγκρίσιμη με αυτή του δολομίτη [92]. Επιπρόσθετα, ο ολιβίνης παρουσιάζει το πλεονέκτημα της αντοχής στη μηχανική τριβή (attrition) κατά τη χρήση του σε αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης.

Οι Devi et al. [61] αναφέρονται στη χρήση μη προκατεργασμένου ολιβίνης για την αναμόρφωση της πίσσας η οποία λαμβάνεται κατά την αεριοποίηση βιομάζας-ξύλο σε ένα αεριοποιητή ρευστοποιημένης κλίνης. Για τη δευτερογενή απομάκρυνση της πίσσας από το αέριο μίγμα της αεριοποίησης χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας σταθερής κλίνης. Παρατηρήθηκε ότι μόνο το 48% της παραγόμενης πίσσας μετατράπηκε σε αέριο προϊόν στους 900°C. Επιπλέον, οι ερευνητές μελέτησαν την αναμόρφωση του ναφθαλενίου (μοντέλο-ένωση) στη θερμοκρασιακή περιοχή 750-900°C παρουσία ολιβίνης μετά την πύρωση του στους 900°C με αέρα [164-166]. Στην περίπτωση αυτή η μετατροπή του ναφθαλενίου έφτασε το 80% στους 900°C. Αναφέρεται επίσης ότι η ενεργότητα ενός ολιβίνης αυξάνεται με αύξηση του χρόνου πύρωσης του, αποδεικνύοντας τις 10 h ως βέλτιστο χρόνο πύρωσης [165]. Επιπρόσθετα, με τη χρήση ενός απλού κινητικού μοντέλου υπολογίστηκε η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης ίση με 213 kJ/mol [166].

Οι Kuhn et al. [167] μελέτησαν τη δραστηρότητα τεσσάρων ολιβινών, διαφορετικής γεωγραφικής προέλευσης, ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης του ναφθαλενίου, του τολουολίου και του μεθανίου με ατμό. Ο ένας από τους τέσσερις ολιβίνες είχε πυρωθεί στους 900°C για 2 h πριν την πραγματοποίηση των καταλυτικών πειραμάτων. Οι μετατροπές του ναφθαλενίου και του τολουολίου βρέθηκαν πολύ υψηλότερες σε σχέση με αυτή του μεθανίου (< 1%) στη θερμοκρασιακή περιοχή 800-900°C παρουσία όλων των υπό μελέτη ολιβινών. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι η προέλευση ενός ολιβίνης και οι συνθήκες προκατεργασίας του διαμορφώνουν τόσο τις φυσικοχημικές όσο και τις καταλυτικές του ιδιότητες.

Ο ολιβίνης χρησιμοποιήθηκε επίσης σαν υπόστρωμα για τη σύνθεση στηριζόμενων καταλυτών Ni [94, 168]. Η αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου και τολουολίου με ατμό μελετήθηκαν από τους Courson et al. [94] και Swierczynski et al. [168], αντίστοιχα, σε

μικρο-αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Στην περίπτωση αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό στους 750°C παρουσία 2.8% κ.β. Ni/ολιβίνη επιτεύχθηκε 75% εκλεκτικότητα ως προς το παραγόμενο H₂ [94]. Παράλληλα, κατά την αναμόρφωση του τολουολίου με ατμό λήφθηκε υψηλότερη μετατροπή τολουολίου (97%) για τον καταλύτη 3.9% κ.β. Ni/ολιβίνη ο οποίος παρασκευάστηκε με διάλυμα νιτρικού νικελίου, πυρώθηκε στους 1100°C και αντέδρασε σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 650°C [168]. Σημαντικό είναι να αναφερθεί επίσης ότι πολύ χαμηλές μετατροπές τολουολίου (5% σε θερμοκρασία 750°C) λήφθηκαν για το ορυκτό ολιβίνη σε σχέση με το στηριζόμενο καταλύτη νικελίου (3.9% κ.β. Ni/ολιβίνη).

Η δυνατότητα χρήσης φυσικών ασβεστιτών (CaCO₃) για την αναμόρφωση της πίσσας με ατμό αποτελεί επίσης μια ελκυστική τεχνολογική λύση. Οι πυρωμένοι ασβεστίτες (CaO) έχουν μελετηθεί λιγότερο σε σχέση με τους δολομίτες και τους ολιβίνες για τη δευτερογενή απομάκρυνση της πίσσας. Η μελέτη διαφόρων πειραματικών παραμέτρων που επιδρούν στην αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό της πίσσας, όπως η θερμοκρασία, ο χρόνος επαφής, και το μέγεθος σωματιδίων του καταλύτη, πραγματοποιήθηκε από τους Delgado et al. [87, 169] παρουσία πυρωμένου δολομίτη (CaO.MgO), μαγνησίτη (MgO) και ασβεστίτη (CaO) στη θερμοκρασιακή περιοχή 800-880°C. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου επαφής αερίου/καταλύτη οδηγεί σε αύξηση της μετατροπής της πίσσας. Όμοια αποτελέσματα λήφθηκαν με αύξηση του μεγέθους των καταλυτικών σωματιδίων. Η σειρά δραστηριότητας των προαναφερθέντων υλικών, στη θερμοκρασιακή περιοχή 800-840°C, βρέθηκε να είναι: δολομίτης > μαγνησίτης > ασβεστίτης [169]. Για θερμοκρασίες υψηλότερες των 840°C ο ασβεστίτης έδειξε υψηλότερη δραστηριότητα σε σχέση με το μαγνησίτη [87].

Ο Garcia και οι συνεργάτες του [170] μελέτησαν την καταλυτική αναμόρφωση της πίσσας με ατμό παρουσία ενός πυρωμένου ασβεστίτη (CaO) στη θερμοκρασιακή περιοχή 720-790°C σε ένα εργαστηριακό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Παρατηρήθηκε ότι με τη χρήση θερμοκρασιών υψηλότερων των 750°C και με λόγο ατμός/πίσσα > 3.5 ήταν δυνατή η ολική μετατροπή της πίσσας σε αέριο προϊόν.

Ο Simell και οι συνεργάτες του [171] συσχέτισαν την καταλυτική ενεργότητα ενός πυρωμένου ασβεστίτη με αυτή ενός δολομίτη και τριών ορυκτών υψηλής συγκέντρωσης σιδήρου (π.χ., Ca(Fe,Mg)(CO₃)₂). Η αντίδραση αναμόρφωσης της πίσσας με ατμό πραγματοποιήθηκε στη θερμοκρασιακή περιοχή 650-1000°C. Διαπιστώθηκε ότι αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης των φυσικών υλικών και του χρόνου παραμονής των αντιδρώντων έχει ως αποτέλεσμα την αυξημένη μετατροπή της πίσσας. Ταυτόχρονα, στους 900°C πραγματοποιήθηκε πλήρης μετατροπή της πίσσας σε αέριο προϊόν παρουσία του πυρωμένου

δολομίτη και ασβεστίτη, ενώ χαμηλότερες μετατροπές βρέθηκαν με τη χρήση των ορυκτών με υψηλή συγκέντρωση σιδήρου.

1.5.2. Αποικοδόμηση Πίσσας Παρουσία Στηριζόμενων Καταλυτών Ni

Από τη βιβλιογραφία προκύπτει ότι οι περισσότερες ερευνητικές ομάδες ασχολήθηκαν με τη χρήση στηριζόμενων καταλυτών νικελίου, όπου αρκετοί από αυτούς είναι και εμπορικά διαθέσιμοι [96-104, 172-176]. Συνήθως οι καταλύτες νικελίου τοποθετούνται σε μια δεύτερη κλίνη της οποίας προηγείται η κλίνη αεριοποίησης με καταλύτη κυρίως πυρωμένο δολομίτη.

Ο Sutton και οι συνεργάτες του [99] μελέτησαν την επίδραση τεσσάρων διαφορετικών υποστρωμάτων (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2) στην ενεργότητα των καταλυτών Ni με φόρτιση μετάλλου 5% κ.β. ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της πίσσας. Επιπλέον, μελέτησαν δύο καταλύτες οι οποίοι παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης με μοριακές αναλογίες Ni/Al=3/17 και 1/7. Οι τελευταίοι καταλύτες έδωσαν υψηλότερες μετατροπές πίσσας σε αέριο προϊόν σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες.

Οι Kinoshita et al. [172] αναφέρονται στη μελέτη της καταλυτικής αναμόρφωσης πίσσας η οποία λαμβάνεται κατά την αεριοποίηση της βιομάζας-ξύλο. Για την εκτέλεση των καταλυτικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε εμπορικός καταλύτης Ni (UC G-90B) στη θερμοκρασιακή περιοχή 650-800°C. Η χρήση υψηλών θερμοκρασιών και μεγάλων χρόνων επαφής των αντιδρώντων βρέθηκε να οδηγεί σε υψηλές μετατροπές πίσσας (97%).

Οι Hornung et al. [173] χρησιμοποιώντας τον εμπορικό καταλύτη 44% κ.β. NiO/Al₂O₃ (Sud-Chemie, C11-PR) μελέτησαν την αναμόρφωση της πίσσα με ατμό στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή των 450-490°C σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Η υπό μελέτη πίσσα ήταν προϊόν της αεριοποίησης βιομάζας-άχυρο η οποία πραγματοποιήθηκε στους 450°C. Οι ερευνητές έδειξαν ότι η παρουσία του στηριζόμενου καταλύτη Ni αυξάνει τόσο το θερμικό περιεχόμενο (~ 2 φορές) του λαμβανόμενου αερίου προϊόντος όσο και το ποσοστό του παραγόμενου H₂ (14% αύξηση).

Διάφορες ενώσεις-μοντέλα της πίσσας όπως το βενζόλιο, το τολουόλιο, το ναφθαλένιο το ανθρακένιο και το πυρένιο μελετήθηκαν από τον Coll et al. [105] αναφορικά με την αντίδραση αναμόρφωσης τους με ατμό παρουσία εμπορικών καταλυτών νικελίου (UCI G90-C και ICI 46-1) στη θερμοκρασιακή περιοχή 700-800°C. Το ναφθαλένιο παρουσίασε το μικρότερο ρυθμό αναμόρφωσης, ενώ το βενζόλιο είχε αντίθετη συμπεριφορά. Η σειρά δραστηριότητας των ενώσεων βρέθηκε να είναι η εξής: βενζόλιο > τολουόλιο >> ανθρακένιο > πυρένιο > ναφθαλένιο. Σημαντική επίσης παρατήρηση της όλης μελέτης ήταν ο σχηματισμός άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη, ο οποίος αυξάνεται με αύξηση του

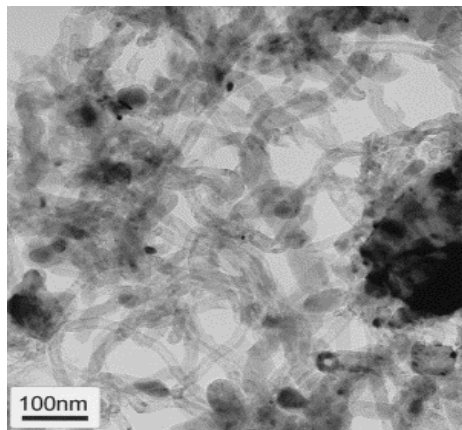
μοριακού βάρους της ένωσης που αναμορφώνεται. Αυτό οφείλεται στη δομή της υπό αναμόρφωση ένωσης η οποία με αύξηση των αρωματικών δακτυλίων πλησιάζει περισσότερο τη δομή του άνθρακα. Η προσθήκη MgO , CaO , K_2O και Fe_2O_3 βρέθηκε να οδηγεί στη μείωση του σχηματισμού άνθρακα.

Η καταλυτική αναμόρφωση του οκτανίου με ατμό μελετήθηκε από τους Yanhui et al. [174] σε καταλύτες Ni και Ni-Pd στηριζόμενους σε Al_2O_3 στη θερμοκρασιακή περιοχή 500-750°C. Τόσο η μετατροπή του οκτανίου όσο και η εκλεκτικότητα ως προς το παραγόμενο H_2 βρέθηκαν να αυξάνονται με τη θερμοκρασία και τη φόρτιση του μετάλλου. Η μέγιστη δραστηριότητα ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης του οκτανίου με ατμό βρέθηκε για φόρτιση 5% κ.β. σε Ni. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη μικρής ποσότητας Pd είναι δυνατό να προκαλέσει σημαντική αύξηση της δραστηριότητας των στηριζόμενων καταλυτών Ni και παράλληλα να επεκτείνει τη σταθερότητά του με το χρόνο αντίδρασης από 40 στις 500 h.

Ο Bangala και οι συνεργάτες του [175] αναφέρονται στη μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης του ναφθαλενίου με ατμό στους 750°C παρουσία στηριζόμενου καταλύτη Ni σε Al_2O_3 ενισχυμένου με MgO , TiO_2 και La_2O_3 . Η επίδραση της φόρτισης του μετάλλου (5-20% κ.β.) μελετήθηκε στην περίπτωση του καταλύτη Ni/ Al_2O_3 και βρέθηκε ότι για φόρτιση 15% κ.β. σε Ni λαμβάνεται η μέγιστη δραστηριότητα ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης του ναφθαλενίου με ατμό. Επιπλέον, αποδείχτηκε ότι η προσθήκη Cr αναστέλλει το σχηματισμό NiC που αποτελεί πρόδρομη ένωση για το σχηματισμό ινιδίων άνθρακα στους κρυσταλλίτες Ni. Επιπρόσθετα, ενίσχυση του στηριζόμενου καταλύτη Ni/ Al_2O_3 με MgO οδηγεί στο σχηματισμό σπινελίου $MgAl_2O_4$, το οποίο προσφέρει στον καταλύτη υψηλή μηχανική αντοχή, ενώ η προσθήκη La_2O_3 δρα αποτελεσματικά στη μείωση του ρυθμού εναπόθεσης άνθρακα. Ο καταλύτης Ni/ Al_2O_3 - La_2O_3 παρουσίασε την υψηλότερη δραστηριότητα ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης του ναφθαλενίου με ατμό, ενώ ο Ni/ Al_2O_3 - TiO_2 τη χαμηλότερη.

Ο Marquench και οι συνεργάτες του [176] μελέτησαν την καταλυτική αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό των κυριότερων συστατικών της πίσσας, η οποία λαμβάνεται κατά την πυρόλυση της βιομάζας. Συγκεκριμένα, διερευνήθηκε η αναμόρφωση της μ-κρεσόλης, του διβενζυλ-αιθέρα, της γλυκόζης και της σουκρόζης με ατμό στη θερμοκρασιακή περιοχή 550-810°C παρουσία εμπορικών καταλυτών Ni. Οι ενώσεις μ-κρεσόλης και διβενζυλ-αιθέρα παρουσίασαν υψηλές μετατροπές (70-90%) για θερμοκρασίες αντίδρασης πάνω από 650°C. Τα σάκχαρα παρουσίασαν πολύ χαμηλότερες μετατροπές και οδήγησαν στο σχηματισμό ανθρακούχων υπολειμμάτων στην επιφάνεια του καταλυτικού συστήματος.

Το κυριότερο μειονέκτημα της χρήσης καταλυτών νικελίου είναι ο σχηματισμός μεγάλων ποσοτήτων άνθρακα, ιδιαίτερα κατά την αναμόρφωση υδρογονανθράκων με μεγάλο μοριακό βάρος ή αρωματικών ενώσεων [105, 106, 114]. Ο άνθρακας σχηματίζεται υπό τη μορφή ινιδίων (carbon whisker, Σχ. 1.11) πάνω στα σωματίδια Ni και μπορεί να οδηγήσει ακόμα και σε κατακρήμνιση του καταλύτη με αποτέλεσμα την απενεργοποίηση του σε μικρούς χρόνους αντίδρασης. Ταυτόχρονα, τα ανθρακούχα υπολείμματα είναι πιθανό να δημιουργήσουν φράξιμο σωληνώσεων, τοπική υπερθέρμανση λόγω παρεμπόδισης της ροής καθώς επίσης και προβλήματα πτώσης πίεσης στον αντιδραστήρα [106, 114, 177].



Σχήμα 1.11. Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM) που λήφθηκε για στηριζόμενο καταλύτη Ni με μεγέθυνση σε κλίμακα 100 nm [178].

1.5.3. Αποικοδόμηση Πίσσας Παρουσία Καταλυτών μη Βασιμμένων στο Ni

Ο σχηματισμός άνθρακα αποτελεί ένα από τους σημαντικότερους λόγους της γρήγορης απενεργοποίησης τόσο των φυσικών μεταλλοξειδίων όσο και των στηριζόμενων καταλυτών Ni. Έχει αναφερθεί ότι η δημιουργία ανθρακούχων υπολειμμάτων μπορεί να μειωθεί σημαντικά με τη χρήση στηριζόμενων καταλυτών στοιχείων μετάπτωσης και ευγενών μετάλλων (π.χ., Fe, Co, Pd, Ru, Rh κ.ά.) [33, 84, 106, 122, 179]. Επιπλέον, η προσθήκη βασικών οξειδίων στο υπόστρωμα ενός στηριζόμενου καταλύτη (προωθητές) προκαλεί μείωση του εναποτεθειμένου άνθρακα. Το τελευταίο οφείλεται στην αυξημένη προσρόφηση του νερού στα βασικά οξειδικά υπόστρωμα, γεγονός που οδηγεί στην αύξηση της αναμόρφωσης των υπολειμμάτων άνθρακα στη μεταλλική επιφάνεια [106, 114, 142, 180]. Σαν τέτοια οξείδια αναφέρονται τα οξείδια των αλκαλικών (π.χ., CaO, MgO, κ.ά.) και σπάνιων γαιών (π.χ., CeO₂, La₂O₃, κ.ά.) καθώς και τα στερεά ομοιογενή διαλύματα του τύπου Ce_xZr_yM_(1-x-y)O₂ (M: Mg, La, κ.ά.) τα οποία διαθέτουν αυξημένη συγκέντρωση ευκίνητων οξυγόνων κατάλληλων για την αεριοποίηση του άνθρακα [180, 181].

Οι Tomishige et al. [182, 183] αναφέρουν τη χρήση στηριζόμενων καταλυτών Rh, Ru, Pt, Pd και Ni σε $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$ για την απομάκρυνση της πίσσας που λαμβάνεται κατά την αεριοποίηση της κυτταρίνης. Η σειρά της καταλυτικής ενεργότητας των στερεών στους 550°C βρέθηκε να είναι: $\text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ni} \approx \text{Ru}$. Η μετατροπή της πίσσας σε αέριο προϊόν έλαβε την τιμή 97% στους 600°C παρουσία καταλύτη $\text{Rh/SiO}_2/\text{CeO}_2$, ο οποίος έδειξε σταθερή ενεργότητα με το χρόνο αντίδρασης.

Ο Asadullah και οι συνεργάτες του [62, 184-189] ανέπτυξαν καταλυτικά συστήματα Rh προκειμένου να μειωθεί η πιθανότητα σχηματισμού υπολειμμάτων άνθρακα αλλά και να προωθηθεί η αντίδραση αεριοποίησης της βιομάζας-ξύλο σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σε μια από τις μελέτες τους [184] συγκρίνουν τη δραστηριότητα στηριζόμενων καταλυτών Rh σε CeO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO και SiO_2 στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή $450\text{-}550^\circ\text{C}$. Ο στηριζόμενος καταλύτης Rh/CeO_2 έδειξε την καλύτερη συμπεριφορά προωθώντας σημαντικά την αντίδραση αναμόρφωση της πίσσας με ατμό. Ωστόσο, μετά από συνεχή λειτουργία (1 h) απενεργοποιήθηκε λόγω της μείωσης της ειδικής του επιφάνειας από 59 σε $13 \text{ m}^2/\text{g}$. Τροποποίηση του τελευταίου καταλυτικού συστήματος (Rh/CeO_2) με προσθήκη 35% κ.β. SiO_2 ($\text{Rh/CeO}_2/\text{SiO}_2$) βρέθηκε να σταθεροποιεί το CeO_2 έναντι θερμικής συσσωμάτωσης. Ο καταλύτης $\text{Rh/CeO}_2/\text{SiO}_2$ χρησιμοποιήθηκε σε μελέτες αναμόρφωσης της κυτταρίνης με ατμό στη θερμοκρασιακή περιοχή $500\text{-}700^\circ\text{C}$, όπου η μετατροπή με βάση τον περιεχόμενο άνθρακα στην κυτταρίνη ήταν 94% [185-189].

Ο Wang και οι συνεργάτες του [190] μελέτησαν την παραγωγή H_2 χρησιμοποιώντας την αντίδραση αναμόρφωσης του τολουολίου με ατμό (ένωση-μοντέλο της πίσσας) παρουσία των καταλυτών Pd/CeO_2 , Pt/CeO_2 και $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ στη θερμοκρασιακή περιοχή $345\text{-}500^\circ\text{C}$. Ο στηριζόμενος καταλύτης Pd/CeO_2 παρουσίασε την καλύτερη καταλυτική ενεργότητα σε αντίθεση με τον καταλύτη $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ που παρουσίασε τη χειρότερη. Σημαντικό αποτελεί επίσης το γεγονός ότι παρόμοια καταλυτική ενεργότητα με αυτή του καταλύτη Pd/CeO_2 παρουσίασε και ο καταλύτης Pt/CeO_2 , οδηγώντας στο συμπέρασμα πως η αντίδραση ελέγχεται περισσότερο από το υπόστρωμα CeO_2 παρά από το μέταλλο. Το CeO_2 έχει την ικανότητα να παρέχει ευκίνητο οξυγόνο προς το στηριζόμενο μέταλλο οξειδώνοντας έτσι τα ανθρακούχα υπολείμματα, ενώ επανοξειδώνεται διαδοχικά λόγω παρουσίας του νερού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση των ειδών άνθρακα και τη διατήρηση της απαιτούμενης συγκέντρωσης ενεργών κέντρων Pd και Pt για τη χημειορόφηση του αρωματικού οργανικού μορίου.

Οι Furusawa et al. [191, 192] χρησιμοποίησαν το ναφθαλένιο σαν αντιπροσωπευτική ένωση-μοντέλο της πίσσας και μελέτησαν την αναμόρφωσή του με ατμό στους 900°C

παρουσία καταλυτών Co/MgO με φόρτιση σε Co στην περιοχή 0-36% κ.β. Το καταλυτικό σύστημα 12%Co/MgO το οποίο είχε πυρωθεί αρχικά στους 600°C παρουσίασε την καλύτερη ενεργότητα και τη μικρότερη ποσότητα εναποθεμιμένου άνθρακα συγκριτικά με τους υπόλοιπους καταλύτες Co όπως και με στηριζόμενο καταλύτη Ni σε MgO. Επιπλέον, ο καταλύτης 12%Co/MgO έδειξε υψηλή και σταθερή ενεργότητα ακόμα και μετά από χρήση υψηλής συγκέντρωσης ναφθαλενίου (3.5% κ.ό.) στην τροφοδοσία αλλά και χαμηλού λόγου ατμός/ναφθαλένιο (0.6).

Αρκετοί ερευνητές ασχολήθηκαν με τη μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης της βιο-αιθανόλης με ατμό παρουσία στηριζόμενων καταλυτών βασικών και ευγενών μετάλλων (π.χ., Rh, Ru, Pd, Co, Pt, κ.ά.) [193]. Ο Auprête και οι συνεργάτες του [194] μελέτησαν τόσο την επίδραση του είδους του μετάλλου όσο και του οξειδικού υποστρώματος κατά την αναμόρφωση της βιο-αιθανόλης με ατμό στους 700°C. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν στηριζόμενοι καταλύτες Rh, Pt, Fe, Zn, Cu και Ni στα οξειδικά υποστρώματα γ -Al₂O₃, 12%CeO₂-Al₂O₃, CeO₂ και Ce_{0.63}Zr_{0.37}O₂. Οι υψηλότερες εκλεκτικότητας ως προς το παραγόμενο H₂ λήφθηκαν παρουσία των στηριζόμενων καταλυτών Rh και Ni στο μικτό μεταλλοξείδιο Ce_{0.63}Zr_{0.37}O₂.

Η επίδραση της σύστασης του υποστρώματος αποτέλεσε επίσης ένα από τα σημαντικότερα αποτελέσματα της έρευνας του Diagne et al. [195, 196] αναφορικά με την αντίδραση αναμόρφωσης της βιοαιθανόλης με ατμό στη θερμοκρασιακή περιοχή 300-500°C. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε παρουσία 2% κ.β. Rh στηριζόμενο σε CeO₂, ZrO₂ και CeO₂-ZrO₂ (Ce/Zr=4, 2, και 1). Το καταλυτικό σύστημα 2% κ.β. Rh/CeO₂-ZrO₂ παρουσίασε την υψηλότερη εκλεκτικότητα ως προς το παραγόμενο H₂. Επίσης, αποδείχτηκε ότι ο λόγος CO/CO₂ της αντίδρασης εξαρτάται από το λόγο Ce/Zr στην περίπτωση των στηριζόμενων καταλυτών Rh/CeO₂-ZrO₂.

1.6. Καταλυτική Αναμόρφωση Φαινόλης με Ατμό

Οι φαινόλες οι οποίες καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα μοριακών βαρών και δομής (φαινόλη, κρεσόλες, διμεθόξυ-πρόπυλο-φαινόλες) απαντώνται συχνά στο υγρό προϊόν της πίσσας το οποίο λαμβάνεται κατά την αεριοποίηση/πυρόλυση ή αεριοποίηση/αναμόρφωση της βιομάζας [67, 79, 142, 144, 176]. Προέρχονται κυρίως από τη θερμική διάσπαση του μορίου της λιγνίνης, ενώ σε μικρότερες ποσότητες έχουν ανιχνευθεί και κατά την πυρόλυση της κυτταρίνης [57, 144, 197, 198].

Η φαινόλη έχει χαρακτηριστεί από αρκετούς ερευνητές ως αντιπροσωπευτικό μόριο της ομάδας των οξυγονούχων αρωματικών ενώσεων το οποίο περιέχεται στο προϊόν της πίσσας

[142, 144, 199-181]. Οι Singh et al. [202] και Mermelstein et al. [203] χρησιμοποίησαν ως μοντέλο-ένωση της πίσσας μίγμα μορίων τολουολίου, ναφθαλενίου, φαινόλης και πυρενίου με τη φαινόλη να αποτελεί το 10% κ.β. Επιπλέον, η φαινόλη βρέθηκε να είναι το συστατικό με το μεγαλύτερο ποσοστό στην πίσσα, όσον αφορά τις οξυγονούχες ενώσεις, στην περίπτωση πραγματοποίησης της αεριοποίησης/αναμόρφωσης βιομάζας-ξύλο σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 800°C [67, 79, 112, 200, 201]. Οι Zhang et al. [200] κατά τη μελέτη της αεριοποίησης βιομάζας-ξύλο με ατμό διαπίστωσαν ότι στους 800°C η φαινόλη ήταν η μόνη οξυγονούχα ένωση που η ποσότητα της στην πίσσα έφτανε τα 11.78 g/kg-ξύλου. Η ποσότητα αυτή ήταν η μεγαλύτερη συγκριτικά με τις υπόλοιπες οξυγονούχες ενώσεις (<3 g/kg-ξύλου) οι οποίες ανιχνεύθηκαν στο προϊόν της πίσσας. Αύξηση της θερμοκρασίας άνω των 800°C είχε σαν αποτέλεσμα τη σταδιακή μείωση της φαινόλης, ενώ πλήρης διάσπαση της παρατηρήθηκε σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 1000°C. Η διάσπαση της φαινόλης με αύξηση της θερμοκρασίας άνω των 900°C αναφέρεται επίσης από τους Brage et al. [69, 78] και Abu El-Rub et al. [204].

Αξίζει να σημειωθεί ότι η φαινόλη είναι ένα από τα σημαντικότερα μόρια του προϊόντος της πίσσας λόγω του ότι αποτελεί την πρόδρομη ένωση για το σχηματισμό ναφθαλενίου, το οποίο ως πολυκυκλική ένωση ανήκει στην συμυκνωμένη τριτογενή πίσσα που είναι και η περισσότερο προβληματική (§ 1.4.2) [205]. Η παρουσία της φαινόλης στο αέριο μίγμα της αεριοποίησης βιομάζας έχει ως αποτέλεσμα τη διάβρωση των μηχανών εσωτερικής καύσης στις οποίες το αέριο καύσιμο προϊόν χρησιμοποιείται ως τροφοδοσία με στόχο την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [205]. Επιπρόσθετα, μεγάλες ποσότητες φαινολών συναντώνται στα υγρά απορρίμματα της διεργασίας αεριοποίησης καθιστώντας έτσι απαραίτητη την υψηλού κόστους επεξεργασία τους πριν την απόρριψη τους στο περιβάλλον [53, 205].

Με βάση τα προαναφερθέντα είναι έκδηλο ότι η απομάκρυνση του μορίου της φαινόλης από το προϊόν της πίσσας κρίνεται αναγκαία. Η καταλυτική αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό αποτελεί μια ελκυστική πρόταση για τη διάσπαση του μορίου της φαινόλης προς αέριο μίγμα CO, CO₂ και H₂, αφού ως γνωστό η τελευταία αντίδραση μπορεί να οδηγήσει σε υψηλότερες συγκεντρώσεις παραγόμενου H₂ σε σχέση με την αναμόρφωση άλλων οργανικών οξυγονούχων μορίων (π.χ., οξικό οξύ, υδρόξυ-αλδεύδη) [145].

Είναι γνωστό ότι η αντίδραση αναμόρφωσης μιας οξυγονούχας ένωσης προς παραγωγή H₂ δίνεται από τη γενική αντίδραση (1.11) η οποία προκύπτει από το άθροισμα των αντιδράσεων (1.9) και (1.12) [84, 117, 142, 144-146] (§ 1.5). Οι αντιδράσεις που ακολουθούν περιγράφουν την αναμόρφωση της φαινόλης με ατμό [105, 144, 206-208]:



Η αναμόρφωση της φαινόλης με ατμό είναι μια ισχυρά ενδόθερμη διεργασία, όπως όλες οι αντιδράσεις αναμόρφωσης με ατμό.

Οι ερευνητικές μελέτες που αφορούν την καταλυτική αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό είναι περιορισμένες. Διάφορες οξυγονούχες ενώσεις ανάμεσα τους και η φαινόλη μελετήθηκαν από τον Wang και τους συνεργάτες του [142] αναφορικά με την αντίδραση αναμόρφωσής τους με ατμό παρουσία εμπορικών καταλυτών νικελίου (π.χ., UCI G-90C). Οι οξυγονούχες ενώσεις που μελετήθηκαν ήταν η μεθανόλη, το οξικό οξύ, η φαινόλη, η κυτταρίνη και η 2,6-δι-μεθύλ-φαινόλη σε θερμοκρασία αντίδρασης 600°C και με λόγους ατμός/άνθρακα ($\text{H}_2\text{O}/\text{C}$) στην περιοχή 4.5-7.5. Η αναμόρφωση των τελευταίων ενώσεων οδήγησε σε υψηλές μετατροπές (~ 99%), καθώς και σε υψηλά ποσά παραγόμενου H_2 (> 86% κ.ό.). Γενικά, αναφέρεται ότι οι φαινολικές ενώσεις οδηγούν με την αναμόρφωση τους σε υψηλότερα ποσά H_2 (99% απόδοση σε H_2) σε σύγκριση με τα οξέα, τις αλκοόλες, τις αλδεΐδες και τις κετόνες (86-96% απόδοση σε H_2) [142, 144]. Επίσης, σημαντικό συμπέρασμα της έρευνας ήταν ότι για να είναι εφικτή η αντίδραση αναμόρφωσης των οξυγονούχων ενώσεων με ατμό απαιτούνται υψηλοί λόγοι ατμού/άνθρακα για το σχηματισμό όσο το δυνατό μικρότερων ποσοτήτων ανθρακούχων υπολειμμάτων [142].

Οι Polychronopoulou et al. [206-208] μελέτησαν την αντίδραση της αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό παρουσία στηριζόμενων καταλυτών ροδίου, σιδήρου, αλλά και μερικών φυσικών υλικών. Στην περίπτωση των καταλυτών ροδίου [206], η εν λόγω αντίδραση μελετήθηκε για μια σειρά καταλυτών του Rh στηριζόμενων σε απλά οξειδία όπως CeO_2 , MgO και ZrO_2 , καθώς και σε μικτά οξειδία, όπως Mg-Ce-O , Mg-Zr-O και Mg-Ce-Zr-O . Η αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης μελετήθηκε στη θερμοκρασιακή περιοχή 575-730°C. Επίσης, εξετάστηκε η επίδραση της φόρτισης της δραστικής φάσης (0.1-0.5% κ.β. Rh), του τρόπου σύνθεσης των καταλυτών (υγρός εμποτισμός, μέθοδος λύματος-πηκτώματος (sol-gel), μηχανική ανάμιξη) καθώς και της συγκέντρωσης του νερού στην τροφοδοσία. Η χημική σύσταση του υποστρώματος και η φόρτιση Rh βρέθηκε να επιδρούν σημαντικά στην καταλυτική συμπεριφορά των υπό μελέτη καταλυτών Rh. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι η αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό ευνοείται σε μικρούς κρυσταλλίτες Rh. Η αύξηση της συγκέντρωσης H_2O στην τροφοδοσία από 20 σε 40% κ.ό. οδήγησε στην αύξηση της παραγόμενης συγκέντρωσης H_2 . Επίσης, οι καταλύτες 0.5% κ.β. Rh/MgO και

0.1% κ.β. Rh/Mg-Ce-Zr-O, το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο sol-gel, έδειξαν καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά σε σύγκριση με εμπορικό καταλύτη νικελίου φόρτισης 44% σε Ni, ο οποίος χρησιμοποιείται για τη διάσπαση αρωματικών μορίων πίσσας.

Οι καταλύτες ροδίου στηριζόμενοι στα μεταλλοξείδια CeO₂, ZrO₂ και SiO₂, καθώς και στα μικτά μεταλλοξείδια CeO₂-SiO₂, ZrO₂-SiO₂ και CeO₂-ZrO₂, μελετήθηκαν επίσης από την Polychronopoulou και τους συνεργάτες της [207] ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό στη θερμοκρασιακή περιοχή 575-730°C. Οι παράμετροι οι οποίοι εξετάστηκαν ήταν ο τρόπος σύνθεσης του καταλύτη (υγρός εμποτισμός, sol-gel), η φόρτιση Rh (0.5-1.5% κ.β.) και η συγκέντρωση του νερού και της φαινόλης στην τροφοδοσία. Ο καταλύτης 1.5% κ.β Rh/Ce-Zr-O, του οποίου το υπόστρωμα παρασκευάστηκε με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος, παρουσίασε την καλύτερη καταλυτική απόδοση σε σύγκριση ακόμα και με εμπορικό καταλύτη νικελίου (44%NiO/γ-Al₂O₃). Η αύξηση της ποσότητας του νερού (20-40 mol%), καθώς και της φαινόλης (0.3-0.5 mol%) στην τροφοδοσία βρέθηκε να ευνοούν την παραγωγή H₂.

Η αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό προς παραγωγή H₂ μελετήθηκε επίσης σε στηριζόμενο καταλύτη σιδήρου (Fe/Mg-Ce-O) σε συνδυασμό με ορυκτό δολομίτη [208]. Στη συγκεκριμένη μελέτη στόχος ήταν η αύξηση της παραγωγής H₂ με τη χρήση φυσικών υλικών, τα οποία λειτουργούν σαν προσροφητές CO₂. Το τελευταίο έχει σαν αποτέλεσμα τη μετατόπιση της αντίδρασης water-gas shift προς τα δεξιά (Εξ. 1.9) και την αύξηση της παραγωγής H₂. Εξετάστηκαν επιπλέον διάφορες παράμετροι ως προς την επίδραση τους στην καταλυτική ενεργότητα, όπως η μέθοδος σύνθεσης του καταλύτη (υγρός εμποτισμός, sol-gel), η φόρτιση του μετάλλου (1-10% κ.β. Fe) καθώς και ο συνδυασμός του καταλύτη με ποσότητα φυσικού υλικού. Τα φυσικά υλικά τα οποία μελετήθηκαν ήταν δολομίτης, ολιβίνης, ασβεστίτης και αιματίτης. Υψηλότερη παραγωγή H₂ λήφθηκε παρουσία δολομίτη στη θερμοκρασιακή περιοχή 600-700°C. Ο καταλύτης 5% κ.β. Fe/Mg-Ce-O, ο οποίος παρασκευάστηκε με τη μέθοδο sol-gel, παρουσίασε την υψηλότερη απόδοση σε H₂ η οποία παρουσία δολομίτη αυξήθηκε ακόμα περισσότερο. Σημαντικό είναι να αναφερθεί πως ο καταλύτης 5% κ.β. Fe/Mg-Ce-O έδωσε υψηλότερη μετατροπή στους 700°C σε σύγκριση με το βιομηχανικό καταλύτη 35% κ.β. Ni/γ-Al₂O₃.

Επιπρόσθετα, οι Polychronopoulou et al. [209, 210] πραγματοποίησαν πειράματα SSITKA, τα οποία αφορούσαν τη μελέτη του μηχανιστικού δρόμου που ακολουθείται για παραγωγή H₂ ("H reaction path") μέσω της εναλλαγής του H₂O με το αντίστοιχο ισότοπό του (D₂O) καθώς και άλλα ισοτοπικά δυναμικά πειράματα (χρήση ¹⁸O₂, ¹³CO). Με βάση τα πειράματα αυτά αποδείχθηκε η ύπαρξη μεγάλης συγκέντρωσης ειδών OH και H στα

υποστρώματα Mg-Ce-Zr-O και MgO. Τα ενδιάμεσα αυτά είδη αναφέρεται ότι συμμετέχουν στο μηχανισμό της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό (ενεργά είδη) οδηγώντας στην παραγωγή H₂ [209]. Επιπλέον, για την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό στους καταλύτες Rh/MgO, Rh/Mg-Ce-Zr-O και Fe/Mg-Ce-O βρέθηκε η ύπαρξη ενός αντίστροφου κινητικού ισοτοπικού φαινομένου για την παραγωγή H₂, CO και CO₂ [210]. Συγκεκριμένα, παρουσία του καταλύτη Fe/Mg-Ce-O αναφέρεται ότι η φαινόλη προσροφάται διασπαστικά στις φάσεις Fe₂O₃ και FeO δημιουργώντας φαινόξυ-ίοντα των οποίων η διάσπαση οδηγεί σε C_xH_y [208]. Τα τελευταία οξειδώνονται από τα είδη OH/H τα οποία διαχέονται από το υπόστρωμα στις οξειδικές φάσεις Fe (φαινόμενο back-spillover οξυγόνου) προς παραγωγή H₂, CO και CO₂ [208, 210].

Ο Rioche και οι συνεργάτες του [211] ασχολήθηκαν με τη μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης διαφόρων ενώσεων-μοντέλων της πίσσας με ατμό παρουσία στηριζόμενων καταλυτών ευγενών μετάλλων. Οι ενώσεις οι οποίες αναμορφώθηκαν ήταν το οξικό οξύ, η φαινόλη, η ακετόνη και η αιθανόλη στη θερμοκρασιακή περιοχή 650-950°C παρουσία στηριζόμενων καταλυτών Pt, Pd και Rh σε εμπορικά υποστρώματα Al₂O₃ και Ce-Zr-O. Οι στηριζόμενοι καταλύτες στο υπόστρωμα Ce-Zr-O οδήγησαν σε υψηλότερη παραγωγή H₂ σε σύγκριση με αυτούς σε αλουμίνα. Οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η φύση του υποστρώματος επηρεάζει την απόδοση του καταλύτη. Η σειρά καταλυτικής ενεργότητας, με βάση την παραγόμενη ποσότητα H₂ στην περίπτωση της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό στη θερμοκρασιακή περιοχή 650-950°C, βρέθηκε να είναι: 1% κ.β. Rh/CeZrO₂ (~ 100) > 1% κ.β. Rh/Al₂O₃ (~ 90) ~ 1% κ.β. Pt/CeZrO₂ (80-90) > 1% κ.β. Pd/CeZrO₂ (~ 80) > 1% κ.β. Pt/Al₂O₃ (60-80) > 1% Pd-Al₂O₃ (20-70).

Τέλος, σε μια πρόσφατη ερευνητική εργασία των Abu El-Rub et al. [204] γίνεται αναφορά στην αναμόρφωση φαινόλης και ναφθαλενίου τα οποία αποτέλεσαν αντιπροσωπευτικά μοντέλα-ενώσεις της πίσσα. Ως καταλυτικό σύστημα χρησιμοποιήθηκε το στερεό προϊόν της πυρόλυσης της βιομάζας-ξύλο το οποίο λήφθηκε στους 500°C (άνθρακας και ανόργανα άλατα, Εξ. 1.2) [149]. Η ενεργότητα του τελευταίου συγκρίθηκε με αυτή πυρωμένου δολομίτη και ολιβίνη, καταλύτη ζεόλιθου (FCC) καθώς και εμπορικού καταλύτη Ni. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αυλωτό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης παρουσία ατμού και διοξειδίου του άνθρακα στους 700°C και 900°C και σε ατμοσφαιρική πίεση. Η σειρά δραστηριότητας των προαναφερθέντων υλικών, αναφορικά με τη μετατροπή της φαινόλης με ατμό στους 700°C βρέθηκε να είναι: εμπορικός καταλύτης Ni > δολομίτης > FCC > στερεό προϊόν πυρόλυσης βιομάζας (char and ash) > ολιβίνης > SiO₂. Στους 900°C

όλοι οι υπό μελέτη καταλύτες οδήγησαν σε πλήρη μετατροπή της φαινόλης λόγω επικράτησης της αντίδρασης θερμικής διάσπασης της φαινόλης σε σχέση με την αντίδραση αναμόρφωσής της.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] W.H.J. Graus, M. Voogt, E. Worrell, *Energy Policy* 35 (2007) 3936.
- [2] K. Adamson, *Energy Policy* 32 (2004) 1231.
- [3] International Energy Agency, IEA, <http://www.eia.doe.gov/>
- [4] J. Goldemberg, *Energy Policy* 34 (2006) 2185.
- [5] C.A. Alvarenga, D. Costa, A.R. Lobo, *Renew. Energy* 9 (1996) 1152.
- [6] Θ. Κουϊμτζή, Κ. Φυτιανού, Κ. Σαμαρά-Κωνσταντίνου, “Χημεία Περιβάλλοντος”, University Studio Press, Θεσσαλονίκη 1998.
- [7] Ι.Β. Γεντεκάκης, “Ατμοσφαιρική Ρύπανση: Επιπτώσεις, Έλεγχος και Εναλλακτικές Τεχνολογίες”, Τζιόλα, Θεσσαλονίκη 1999.
- [8] B. McKibben, “Carbon’s New Math” *National Geographic*, October 2007.
- [9] S. Pacala, R. Socolow, *Science* 305 (2004) 968.
- [10] Hadley Centre for Climate Prediction, data provision (<http://www.cru.uea.ac.uk/>).
- [11] R. Korhonen, I. Savolainen, *Environ. Science. Policy* 2 (1999) 381.
- [12] H. Daly, *Appl. Energy* 47 (1994) 101.
- [13] S. Shafiee, E. Topal, *Energy Policy* 37 (2009) 181.
- [14] P. Roberts, “The End of Oil: The Decline of the Petroleum Economy and the Rise of a New Energy Order”, First Mariner Books, UK 2005.
- [15] D.O. Hall, J.I. House, *Biomass Bioenergy* 6 (1994) 11.
- [16] G.W. Huber, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 7184.
- [17] P. McKendry, *Biores. Technol.* 83 (2002) 37.
- [18] X.-G. Zhu, S.P. Long, D.R. Ort, *Current Opin. Biotech.* 19 (2008) 153.
- [19] http://www.biofuels.gr/biomass_1.html
- [20] D.L. Klass, Entech International, Inc., “Biomass for Renewable Energy and Fuels” (<http://www.beral.org/about.html>).
- [21] H.F.J. Wenzl, “The Chemical Technology of Wood”, Academic Press, New York 1970.
- [22] R. Raveendram, A. Ganesh, K.C. Khilar, *Fuel* 74 (1995) 1812.
- [23] S. Bilgen, K. Kaygusuz, A. Sari, *Energ. Source* 26 (2004) 1119.
- [24] L.P. White, L.G. Plaskett, “Biomass as Fuel”, Academic Press, London UK 1981.
- [25] A.V. Bridgwater, *Fuel* 74 (1995) 631.
- [26] A.V. Bridgwater, *Chem. Eng. J.* 91 (2003) 87.
- [27] S. Yaman, *Energy. Conv. Manag.* 45 (2004) 651.

- [28] G. Grassi, G. Gosse, G. Dos-Santos, "Biomass for Energy and Industry", Elsevier Applied Science, London and New York 1990, p. 341.
- [29] L. Devi, Phd Thesis, University of Technology, Netherlands 2005.
- [30] A. Demirbas, *Energy Convers. Manage.* 50 (2009) 2239.
- [31] L. Wang, C.L. Weller, D.D. Jones, M. A. Hanna, *Biomass Bioenergy* 32 (2008) 573.
- [32] D. Dayton, "A Review of the Literature on the Catalytic Biomass Tar Destruction", NREL/TP-510-32815, National Renewable Energy Laboratory, USA 2002.
- [33] M.M. Yung, W.S. Jablonski, K.A. Magrini-Bair, *Energy Fuels* 23 (2009) 1874.
- [34] S.Q. Turn, R.L. Brain, C.M. Chinisita, *Int. Sugar J.* 104 (2002) 268.
- [35] R.L. Brain, D.C. Dayton, D.L. Carpenter, S.R. Czernik, C.J. Feik, R.J. French, K.A. Magrini-Bair, S.D. Phillips, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 7945.
- [36] J. Arauzo, J. Radlein, J. Piskorz, D.S. Scott, in: "Advances in Thermochemical Biomass Conversion", A.V. Bridgwater, Elsevier Applied Science, London, 1993, p. 201.
- [37] M.J. Antal, JR, "The Effects of Residence Time, Temperature, and Pressure on the Steam Gasification of Biomass", in: *Biomass as a Nonfossil Fuel Source*, ACS Symposium Series 144, American Chemical Society, Washington 1981, p. 313.
- [38] I. De Bari, D. Barisano, M. Cardinal, D. Matera, F. Nanna, D. Viggiano, *Energy Fuels* 14 (2000) 889.
- [39] R. Zhang, R.C. Brown, A. Suby, K. Cummer, *Energy Convers. Manage.* 45 (2004) 995.
- [40] L. Garcia, M.L. Salvador, J. Arauzo, R. Bilbao, *Energy Fuels* 13 (1999) 851.
- [41] A.A.C.M. Beenackers, W.P.M. Van. Swaaij, "Gasification of Biomass, a State of the Art Review", in *Thermochemical Processing of Biomass*, A.V. Bridgwater, London UK: Butterworths 1984, p. 91.
- [42] J.J. Hos, M. J. Groeneveld, "Biomass Gasification" in: *Biomass*, D.O. Hall, R.P. Overend, Chichester, John Wiley & Sons, UK 1987, p. 237
- [43] M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, K. Sumathy, *Fuel Proc. Tech.* 87 (2006) 461.
- [44] V. Kirubakaran, V. Sivaramakrishnan, R. Nalini, T. Sekar, M. Premalatha, P. Subramanian, *Renew. Sust. Energy Rev.* 13 (2009) 179.
- [45] W. Torres, S.S. Pansare, J.G. Goodwin, *Cat. Rev.* 49 (2007) 407.
- [46] J. Gil, J. Corella, M.P. Aznar, M.A. Gaballero, *Biomass Bioenergy* 17 (1999) 389.
- [47] C. Franco, F. Pinto, I. Gulyurtly, I. Gabrita, *Fuel* 82 (2003) 835.
- [48] R.C. Saxena, D. Seal, S. Kumar, H.B. Goyal, *Renew. Sustain. Energy Reviews* 12 (2008) 1909.
- [49] C. Koroneos, A. Dompos, G. Roumbas, *Chem. Engin. Proc.* 47 (2008) 1261.

- [50] F. Orecchini, E. Bocci, *Energy* 32 (2007) 1006.
- [51] R. Warnecke, *Biomass Bioenergy* 18 (2000) 489.
- [52] L. Devi, K.J. Ptasiński, F.J.J.G. Janssen, *Biomass Bioenergy* 24 (2003) 125.
- [53] T.A. Milne, N. Abatzoglou, R.J. Evans, “Biomass Gasifier Tars: Their Nature, Formation and Conversion”, NREL/TP-570-25357, National Renewable Energy Laboratory, USA 1989.
- [54] D.J. Stevens, “Hot Gas Conditioning: Recent Progress with Large-Scale Biomass Gasification Systems”, NREL/SR-510-29952, National Renewable Energy Laboratory, USA 2001.
- [55] J.P.A. Neeft, H.A.M. Knoef, P. Onaji, “Behavior of Tar in Biomass Gasification Systems. Tar Related Problems and Their Solutions”, Novem. report No. 9919. Energy from Waste and Biomass (EWAB), Netherlands 1999.
- [56] K. Maniatis, A.A.C.M. Beenackers, *Biomass Bioenergy* 18 (2000) 1.
- [57] R.J. Evans, T.A. Milne, *Energy Fuels* 1 (1987) 123.
- [58] R.J. Evans, T.A. Milne, *Energy Fuels* 1 (1987) 311.
- [59] R.J. Evans, T.A. Milne, “Chemistry of Tar Formation and Maturation in the Thermochemical Conversion of Biomass” in: *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, D.G.B. Boocock, Blackie Academic & Professional, London UK 1997, p. 803.
- [60] D.C. Elliot, “Relation of Reaction Time and Temperature to Chemical Composition of Pyrolysis Oils”, in: *Pyrolysis Oils from Biomass*, ACS Symposium Series 376, American Chemical Society, Washington 1988, p. 55.
- [61] L. Devi, K.J. Ptasiński, F.J.J.G. Janssen, S.V.B. van Paasen, P.C.A. Bergman, J.H.A. Kiel, *Renewable Energy* 30 (2005) 565.
- [62] M. Asadullah, T. Miyazawa S. Ito, K. Kumimori, M. Yamada, K. Tomishige, *Appl. Catal. A: Gen.* 255 (2003) 169.
- [63] H. Thunman, F. Niklasson, F. Johnsson, B. Leckner, *Energy Fuels* 15 (2001) 1488.
- [64] V. Kothari, M.J. Antal, *Fuel* 64 (1985) 1487.
- [65] D.S. Scott, J. Piskorz, M.A. Bergougnou, R. Graham, R.P. Overend, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 8.
- [66] T.A. Milne, R.J. Evans, N. Abatzoglou, “Biomass Gasifier Tars: Their Nature, Formation, Destruction and Tolerance Limits in Energy Conversion Devices” in: *Proceedings of the 3rd Biomass Conference of the Americas*, R.P. Overend, E. Chornet, Canada 1997, p. 729.

- [67] C.M. Kinoshita, Y. Wang, J. Zhou, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 29 (1994) 169.
- [68] Q. Yu, C. Brage, G. Chen, K. Sjöström, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 40 (1997) 481.
- [69] C. Brage, Q. Yu, G. Chen, K. Sjöström, *Biomass Bioenergy* 18 (2000) 87.
- [70] D.S. Scott, J. Piskorz, M.A. Bergognou, R. Graham, R.P. Overend, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 8.
- [71] R.A. Knight, *Biomass Bioenergy*, 18 (2000) 67.
- [72] Y.W. Wang, Z.C. Ye, N. Padban, G. Olofsson, I. Bjerle, “Gasification of Biomass/Waste Blends in a Pressurized Fluidized-bed Gasifier” in: *Proceedings of the 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry*, S. Kyritsis, AACM. Beenackers, P. Helm, A. Grassi, D. Chiaramonti, Sevilla Spain 2000, p. 1698.
- [73] J. Gil, M.P. Aznar, M.A. Caballero, E. Francés, J. Corella, *Energy Fuels* 11 (1997) 1109.
- [74] L. Garcia, M.L. Salvador, J. Arauzo, R. Bilbao, *Fuel Proc. Tech.* 69 (2001) 157.
- [75] Y. Kalinci, A. Hepbasli, I. Dincer, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 8799.
- [76] I. Narváez, A. Orío, M.P. Aznar, J. Corella, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2110.
- [77] J. Harguido, J. Corella, J. González-Saiz, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1274.
- [78] C. Brage, Q. Yu, K. Sjöström, *Fuel* 75 (2) (1996) 213.
- [79] European Project, 6th FP, No. 5183309 (SES6), “Biomass Fluidized Bed Gasification with In-Situ Hot Gas Cleaning”, 2006-2009.
- [80] M.P. Aznar, J. Corella, J. Gil, A. Martín, M. A. Caballero, A. Olivares, P. Pérez, “Biomass Gasification with Steam and Oxygen Mixtures at Pilot Plant Scale and Catalytic Gas Upgrading”, Part I, in: *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, D.G.B. Boocock, Blackie Academic and Professional, London UK 1997, p. 1194.
- [81] M.P. Aznar, M.A. Caballero, J. Gil, J. A. Martín, J. Corella, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 2668.
- [82] V. Minkova, S.P. Marinov, R. Zansi, E. Björnbom, T. Budinova, M. Stefanova, L. Lakov, *Fuel Proc. Tech.* 62 (2000) 45.
- [83] M.P. Houben, K. Verschuur, H.C. de Lange, J. Neeft and C. Daey Ouwens, “An Analysis and Experimental Investigation of the Cracking and Polymerisation of Tar”, in: *Proceedings of the 12th European Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*, W. Palz, J. Spitzer, K. Maniatis, K. Kwant, P. Helm, A. Grassi Netherlands 2002, p. 581.
- [84] D. Sutton, B. Kelleher, J.R.H. Ross, *Fuel Proc. Tech.* 73 (2001) 155.

- [85] Σ.Μ. Κοζάκου, Διατριβή Μάστερ, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κύπρου, 2009.
- [86] W.P. Walawender, D.A. Hoveland and L.T. Fan, "Steam Gasification of Alpha Cellulose in a Fluid Bed Reactor", in: *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, R.P. Overend, T.A. Milne and L.K. Mudge, Elsevier Applied Science, London 1985, p. 897.
- [87] J. Delgado, M.P. Aznar, J. Corella, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 3637.
- [88] S. Rapagnà, N. Jand, P. U. Foscolo, *Int. J. Hydrogen Energy* 23 (1998) 551.
- [89] J. Corella, J. Herguido, J. Gonzalez-Saiz, F.J.Alday, J.L. Rodriguez-Trujillo, "Fluidized Bed Steam Gasification of Biomass with Dolomite and with a Commercial FCC catalyst", in: *Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, J.L. Kuester, Elsevier, London 1988, p. 754.
- [90] A. Olivares, M.P. Aznar, M.A. Caballero, J. Gil, E. Francés, J. Corella, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 5220.
- [91] W.D. Callister, Jr., "Material Science and Engineering, An Introduction", John Wiley and Sons, Utah 2000.
- [92] S. Rapagnà, N. Jand, A. Kiennemann, P.U. Foscolo, *Biomass Bioenergy* 19 (2000) 187.
- [93] C. Courson, L. Udron, D. Świerczyński, C. Petit, A. Kiennemann, *Catal. Today* 76 (2002) 75.
- [94] C. Courson, E. Makaga, C. Petit, A. Kiennemann, *Catalysis Today* 63 (2000) 427.
- [95] C. Pfeifer, R. Rauch and H. Hofbauer, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 1634.
- [96] J. Corella, A. Orio, M.P. Aznar, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 4617.
- [97] J. Corella, A. Orio, J.M. Toledo, *Energy Fuels* 13 (1999) 702.
- [98] M.A. Caballero, J. Corella, M.P. Aznar, J. Gil, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 1143.
- [99] D. Sutton, B. Kelleher, A. Doyle, J.R.H. Ross, *Bioresource Technology* 80 (2001) 111.
- [100] P.A. Simell, J.B. Bredenberg, *Fuel* 69 (1990) 1219.
- [101] P.A. Simell, E. Kurkela, P. Ståhlberg, J. Hepola, *Catalysis Today* 27 (1996) 55.
- [102] E.G. Baker, L.K. Mudge, M.D. Brown, *Chem. Eng. Proc.* 80 (1984) 43.
- [103] T. Yamaguchi, K. Yamasaki, O. Yoshida, Y. Kanai, A. Ueno, Y. Kotera, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* (1986) 239.
- [104] R. Bilao, L. Garcia, M.L. Salvador, J. Arauso, "Steam Gasification of Biomass in a Fluidized Be. Effect of a Ni-Al catalyst", in: *Proceedings of 10th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy and Industry*, H. Kopetz, T. Weber, W. Palz, P. Chartier, G.L. Ferrero, Germany 1998, p. 1708.
- [105] R. Coll, J. Salvadó, X. Farriol, D. Montané, *Fuel Proc. Technol.* 74 (2001) 19.

- [106] D.L. Trimm, *Catal. Today* 49 (1999) 3.
- [107] S. Rapagná, H. Provendier, C. Petit, A. Kiennemann, P.U. Foscolo, *Biomass Bioenergy* 22 (2002) 377.
- [108] Y. Kalinci, A. Hepbasli, I. Dincer, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 8799.
- [109] J. Corella, J.M. Toledo, G. Molina, *Fuel Proc. Tech.* 87 (2006) 841.
- [110] O. Beaumont, Y. Schwob, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 23 (1984) 637.
- [111] J. Rath, G. Staudinger, *Fuel* 80 (2001) 1379.
- [112] C. Li, K. Suzuki, *Renew. Sust. Energy Rev.* 13 (2009) 594.
- [113] H. Wiinikka, R. Gebart, C. Boman, D. Boström, A. Nordin, M. Öhman, *Comb. Flame* 147 (2006) 278.
- [114] D.L. Trimm, *Chem. Eng. Proc.* 18 (1984) 137.
- [115] Y. Wang, T. Namioka, K. Yoshikawa, *Biosource. Tech.* 100 (2009) 6610.
- [116] D.L. Trimm, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 16 (1977) 155.
- [117] M.V. Twigg, "The Catalyst Handbook", Manson Publishing, UK 1996.
- [118] M. Frenklach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2004) 2028
- [119] T. Bui, R. Loof, S.C. Bhattacharya, *Energy* 19 (1994) 397.
- [120] P. Hasler, T. Nussbaumer, *Biomass Bioenergy* 16 (1999) 385.
- [121] P. Hasler, T. Nussbaumer, R. Buehler, "Evaluation of Gas Cleaning Technologies for Small Scale Biomass Gasifiers", Swiss Federal Office of Energy, Berne 1997.
- [122] J. Han, H. Kim, *Renew. Sust. Energy Rev.* 12 (2008) 397.
- [123] Y.S. Kim, S.U. Jeong, W.L. Yoon, H.K. Yoon, S.H. Kim
- [124] S. Mitsuhiro, S. Katsuhiko, Y. Sakurai, "Reforming of Tar by Plasma Irradiation for Light Componets", Patent number JP 06184546, 1994.
- [125] M. Maltagliati, P. Puccetti, "Process for Upgrading Fuels by Irradiation with Electrons", Patent number WO 95/03374, 1995.
- [126] S.A. Nair, A.J.M. Pemen, K. Yan, F.M. van Gompel, H.E.M. van Leuken, E.J.M. van Heesch, K.J. Ptasinski, A.A.H. Drinkenburg, *Fuel Proc. Tech.* 84 (2003) 161.
- [127] D.B. Colomba, *AIChE J.* 48 (2002) 2386.
- [128] Y. Chen, Y.-H. Luo, W.-G. Wu, Y. Su, *Energy Fuels* 23 (2009) 4659.
- [129] P. Brandt, U. Henriksen, "Decomposition of Tar in Gas from Updraft Gasifier by Thermal Cracking" in: *Proceedings of the 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry*, S. Kyritsis, AACM. Beenackers, P. Helm, A. Grassi, D. Chiaramonti, Sevilla Spain 2000, p. 1756.
- [130] M.P. Houben, H.C. de Lange, A.A. van Steenhoven, *Fuel* 84 (2005) 817.

- [131] W. Wang, N. Padban, Z. Ye, A. Andersson, I. Bjerle, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 4175.
- [132] N.Z. Muradou, T.N. Veziroğlu, *Int J Hyd. Energy* 33 (2008) 6804.
- [133] R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesis, *Appl. Catal. B: Environ.* 56 (2005) 171.
- [134] Y. Kalinci, A. Hepbasli, I. Dincer, *Int J Hyd. Energy* 34 (2009) 8799.
- [135] A.N. Fatsikostas, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Chem. Commun.* (2001) 851.
- [136] A.N. Fatsikostas, D.I. Kondarides and X.E. Verykios, *Catal. Today* 75 (2002) 145.
- [137] J. Marbán, T. Valdés-Solís, *Int. J Hyd. Energy* 32 (2007) 1625.
- [138] C. Koroneos, A. Dompros, G. Roumbas, N. Moussiopoulos, *Int. J Hyd. Energy* 29 (2004) 1443.
- [139] C. Koroneos, A. Dompros, G. Roumbas, N. Moussiopoulos, *Res. Conserv. Recycle.* 44 (2005) 99.
- [140] J. N. Armor, *Appl. Catal. A: Gen.* 176 (1999) 159.
- [141] M. A. Peña, J. P. Gómez, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.* 7 (1996) 144.
- [142] D. Wang, S. Czernik, D. Montané, M. Mann, E. Chornet, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 1507.
- [143] L. Garcia, R. French, S. Czernik, E. Chornet, *Appl. Catal. A: Gen.* 201 (2000) 225.
- [144] D. Wang, D. Montané, E. Chornet, *Appl. Catal. A: Gen.* 143 (1996) 245.
- [145] S. Czernik, R. French, C. Feik, E. Chornet, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4209.
- [146] J. R. Nielsen-Rostrum, “Catalytic Steam Reforming”, Springer-Verlag, Berlin 1984.
- [147] B. Zhao, X. Zhang, L. Sun, G. Meng, L. Chen, Y. Xiaolu, , *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 2606.
- [148] W. Torres, S.S. Pansare, J.G. Goodwin, *Cat. Rev.* 49 (2007) 407.
- [149] Z. Abu El-Rub, E.A. Bramer, G. Brem, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 6911.
- [150] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4044.
- [151] M. Hehl, H. Helmrich, K. Schugerl, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 33A (1983) 12.
- [152] A. Orió, J. Corella and I. Narvaez, *Ind Eng Chem Res* 36 (1997) 3800.
- [153] A. Orió, J. Corella, I. Narvaez, “Characterization and Activity of Different Dolomites for Hot Gas Cleaning in Biomass Gasification”, in: *Development in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, D.G.B. Boocock, Blackie London UK 1997, p. 1144.
- [154] J. Corella, M.P. Aznar, J. Gil, M.A. Caballero, *Energy Fuels* 13 (1999) 1122.

- [155] P. P. Pérez, M.P. Aznar, M.A. Caballero, J. Gil, J.A. Martín, J. Corella, *Energy Fuels* 11 (1997) 1194.
- [156] H. Aldén, E. Björkman, M. Carlsson, A. Waldheim, “Catalytic Cracking of Naphthalene on Dolomite”, in: *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, Blackie Academic & Professional, London 1994, p. 216.
- [157] G. Taralas, V. Vassilatos, K. Sjoestroem, J. Delgado, *Can. J. Chem. Eng.* 69 (1991) 1413.
- [158] G. Taralas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2121.
- [159] G. Taralas, K. Sjöström, E. Björnbom, “Dolomite Catalyzed Cracking of n-Heptane in Presence of Steam”, in: *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, Blackie Academic & Professional, London, UK 1994, p. 233.
- [160] P.A. Simell, J.K. Leppälahti, E.A. Kurkela, *Fuel* 74 (1995) 938.
- [161] P.A. Simell, J. O. Hepola, A. O. I. Krause, *Fuel* 76 (1997) 1117.
- [162] P.A. Simell, E.K. Hirvensalo, V. Smolander, A.O.I. Krause, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 1250.
- [163] V. Vassilatos, G. Taralas, K. Sjöström, E. Björnbom, *Can. J. Chem. Eng.* 70 (1992) 1008.
- [164] L. Devi, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, *Fuel Proc. Tech.* 86 (2005) 707.
- [165] L. Devi, M. Craje, P. Thune, K.J. Ptasinski, F.J.J.B. Janssen, *Appl. Catal. A: Gen.* 294 (2005) 68.
- [166] L. Devi, K.J. Ptasinski, F.J.J.B. Janssen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 9096.
- [167] J.N. Kuhn, Z. Zhao, L.G. Felix, R.B. Slimane, C.W. Choi, U. S. Ozkan, *Appl. Catal. B: Environ.* 81 (2008) 14.
- [168] D. Swierczynski, C. Courson, L. Bedel, A. Kiennemann, J. Guille, *Chem. Mater.* 18 (2006) 4025.
- [169] J. Delgado, M.-P. Aznar and J. Corella, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 1535.
- [170] X. Garcia, N.A. Alarcon, A.L. Gordon, *Fuel Proc. Tech.* 58 (1999) 83.
- [171] P.A. Simell, J.K. Leppälahti, J. B-son Bredenberg, *Fuel* 71 (1992) 211.
- [172] C.M. Kinoshita, Y. Wang, J. Zhou, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 2949.
- [173] U. Hornung, D. Schneider, A. Hornung, V. Tumiatti, Helmut Seifert, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 85 (2009) 145.
- [174] W. Yanhui, W. Diyong, *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 795.
- [175] D.N. Bangala, N. Abatzoglou and E. Chornet, *AIChE J.* 44 (1998) 927.
- [176] M. Markevich, S. Czernik, E. Chornet, D. Montané, *Energy Fuels* 13 (1999) 1160.

- [177] I. Alstrup, M. T. Tavares, *J. Catal.* 135, 147 (1992).
- [178] F. Frusteri, L. Spadaro, F. Arena, A. Chuvilin, *Carbon* 40 (2002) 1063.
- [179] E. Ch. Vagia, A.A. Lemonidou, *J. Catal.* 269 (2010) 388.
- [180] T. Horiuchi, K. Sakuma, T. Fukui, Y. Kubo, T. Osaki, T. Mori, *Appl. Catal. A: Gen.* 144 (1996) 111.
- [181] J.-S. Chang, D.-Y. Hong, X. Li, S.-E. Park, *Catal. Today* 115 (2006) 186.
- [182] K. Tomishige, M. Asadullah, K. Kumimori, *Catal. Today* 89 (2004) 389.
- [183] K. Tomishige, T. Miyazawa, M. Asadullah, S. Ito and K. Kumimori, *Green Chem.* 5 (2003).
- [184] M. Asadullah, K. Tomishige, K. Fujimoto, *Catal. Commun.* 2 (2001) 63.
- [185] M. Asadullah, T. Miyazawa, S. Ito, K. Kumimori, K. Tomishige, *Energy Fuels* 17 (2003) 842.
- [186] M. Asadullah, S. Ito, K. Kumimori, M. Yamada, K. Tomishige, *J. Catal.* 208 (2002) 255.
- [187] M. Asadullah, K. Tomishige, K. Fujimoto, *Appl. Catal. A: Gen.* 25 (2003) 103.
- [188] M. Asadullah, K. Tomishige, K. Fujimoto, *Appl. Catal. A: Gen.* 267 (2004) 95.
- [189] M. Asadullah, K. Tomishige, K. Fujimoto, *Biomass Bioenergy* 26 (2004) 269.
- [190] X. Wang, R. S. Gorte, *Appl. Catal. A: Gen.* 224 (2002) 209.
- [191] T. Furusawa, A. Tsutsumi, *Appl. Catal. A: Gen.* 278 (2005) 195.
- [192] T. Furusawa, A. Tsutsumi, *Appl. Catal. A: Gen.* 278 (2005) 207.
- [193] M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 3238.
- [194] F. Auprête, C. Descorme, D. Duprez, *Catal. Commun.* 3 (2002) 263.
- [195] C. Diagne, H. Idriss, K. Pearson, M.A. Gómez-García, A. Kiennemann, *C.R. Chimie* 7 (2004) 617.
- [196] C. Diagne, H. Idriss, A. Kiennemann, *Catal. Commun.* 3 (2002) 565.
- [197] M.J. Antal, "Biomass Pyrolysis: A review of the Literature, Part II: Lignocellulose pyrolysis", in: *Advances in Solar Energy Vol. 2*, K.W. Boer and J.A. Duffie, American Solar Energy Society, New York 1985, p. 175.
- [198] D.C. Elliot, "Producing, Analyzing and Upgrading", in: *Pyrolysis Oils from Biomass*, ACS Symposium Series 376, American Chemical Society, Washington 1988, p. 290.
- [199] S.C. Gebhard, D. Wang, R.P. Overend, M.A. Paisley, *Biomass Bioenergy* 7 (1994) 307.
- [200] Y. Zhang, S. Kajitani, M. Ashizawa, Y. Oki, *Fuel* 89 (2010) 302.
- [201] H. Spliethoff, "Status of Biomass Gasification for Power Production", *IFRF Combustion J.* (2001) Article No. 200109.

- [202] D. Singh, E. Hernández-Pacheco, P.N. Hutton, N. Patel, M.D. Mann, J. Pow. Sour. 142 (2005) 194.
- [203] J. Mermelstein, M. Millan, N.P. Brandon, Chem. Eng. Sci. 64 (2009) 492.
- [204] Z. Abu El-Rub, E.A. Bramer, G. Brem, Fuel 87 (2008) 2243.
- [205] P. Morf, P. Hasler, T. Nussbaumer, Fuel 81 (2002) 843.
- [206] K. Polychronopoulou, J.L.G. Fierro, A.M. Efstathiou, J. Catal. 228 (2004) 417.
- [207] K. Polychronopoulou, C.N. Costa, A.M. Efstathiou, Appl. Catal. A: Gen. 228 (2004) 417.
- [208] K. Polychronopoulou, A. Bakandritsos, V. Tzitzios, J.L.G. Fierro, A. M. Efstathiou, J. Catal. 241 (2006) 132.
- [209] K. Polychronopoulou, A.M. Efstathiou, Catal. Today 116 (2006) 341.
- [210] K. Polychronopoulou, C.N. Costa, A.M. Efstathiou, Catal. Today 112 (2006) 89.
- [211] C. Rioche, S. Kulkarni, F.C. Meunier, J.P. Breen, R. Burch, Appl. Catal. B: Env. 61 (2005) 130.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

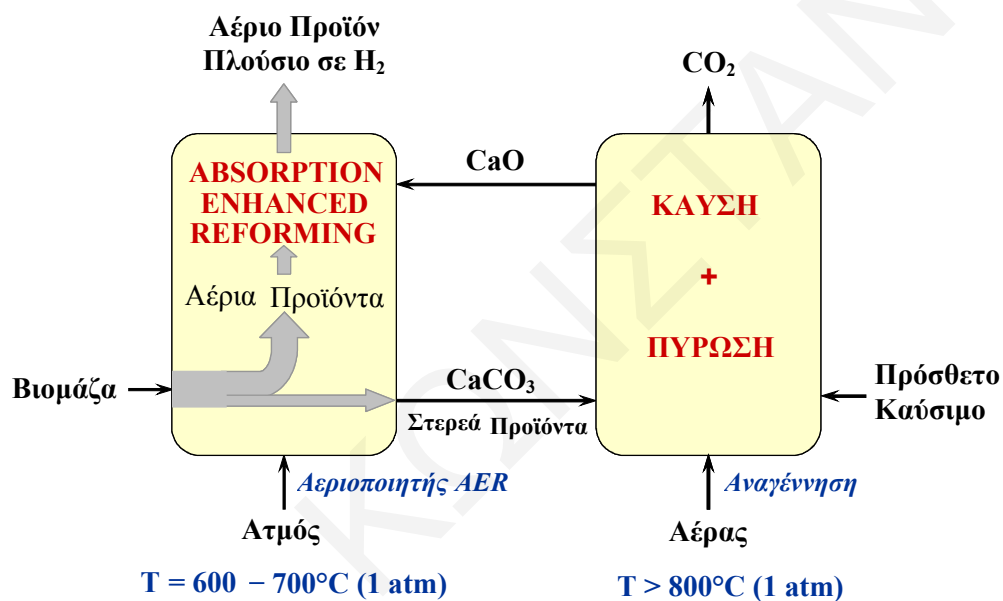
2.1. Αεριοποίηση Βιομάζας με Ταυτόχρονη Προσρόφηση CO₂ (Absorption Enhanced Reforming, AER) προς Παραγωγή H₂

Η βιομάζα αποκτά ιδιαίτερη σημασία σήμερα ως μια μορφή ανανεώσιμης πηγής ενέργειας αφού μπορεί μέσω αυτής να παραχθεί μοριακό H₂ ως καύσιμο. Η καταλυτική αεριοποίηση/αναμόρφωση της βιομάζας για παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων (CO/H₂, H₂, ανώτεροι υδρογονάνθρακες (Fischer-Tropsch μέσω CO/H₂)) παρουσιάζει σημαντικά περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα με κυριότερο αυτό της μηδενικής εκπομπής CO₂ και πολύ χαμηλότερων εκπομπών άλλων αερίων θερμοκηπίου [1-4]. Η τεχνολογία αυτή αποτελεί μια από τις πλέον αναπτυσσόμενες ως προς την αξιοποίηση της βιομάζας για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (π.χ., κελιά καύσιμου H₂) [5, 6].

Αξίζει να αναφερθεί ότι σήμερα στην Ευρώπη (Güssing, Austria) λειτουργεί η πρώτη μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας 1.5 MWe με τη χρήση μιας καινοτόμου αποδοτικής και χαμηλού κόστους διεργασίας αεριοποίησης/αναμόρφωσης της βιομάζας-ξύλο [7]. Το κύριο χαρακτηριστικό της διεργασίας αυτής είναι ότι η αναμόρφωση της βιομάζας πραγματοποιείται παρουσία φυσικών υλικών/προσροφητών διοξειδίου του άνθρακα τα οποία περιέχουν CaO, όπως για παράδειγμα ο πυρωμένος ασβεστίτης (Absorption Enhanced Reforming, AER) [7]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1 ο στερεός προσροφητής κυκλοφορεί μεταξύ δύο αντιδραστήρων ρευστοποιημένης κλίνης. Στον πρώτο αντιδραστήρα η βιομάζα (49.5% C, 7.5% H και 44% O) αναμορφώνεται με ατμό στους 600-700°C σε ατμοσφαιρική πίεση (Εξ. 2.1). Ταυτόχρονα, το παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα δεσμεύεται *in-situ* από το στερεό προσροφητή, οδηγώντας στο σχηματισμό ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃) (Εξ. 2.3). Η προσρόφηση του CO₂ αποτελεί μια αρκετά εξώθερμη διεργασία με αποτέλεσμα τη θερμική συντήρηση και προώθηση της ισχυρά ενδόθερμης διεργασίας της αεριοποίησης της βιομάζας. Επιπλέον, η απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα από τον αεριοποιητή AER (πρώτη κλίνη) ωθεί την αντίδραση water-gas shift (Εξ. 2.2) προς τα δεξιά, αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό τη συγκέντρωση του παραγόμενου H₂.



Μετά από το στάδιο της αεριοποίησης/αναμόρφωσης/προσρόφησης που λαμβάνει χώρα στον αεριοποιητή AER, το φυσικό υλικό προσροφητής εισέρχεται στη δεύτερη κλίνη, όπου γίνεται πύρωσή του υπό ροή αέρα με αποτέλεσμα την απελευθέρωση CO_2 . Η δεύτερη κλίνη ουσιαστικά αποτελεί το στάδιο της αναγέννησης του προσροφητικού υλικού, όπου με τη χρήση αέρα σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 800°C το CaCO_3 διασπάται προς CaO και CO_2 (Εξ. 2.3). Στον ίδιο αντιδραστήρα παρουσία αέρα καίγονται και τα απομένοντα από τον πρώτο αντιδραστήρα στερεά υπολείμματα βιομάζας. Επίσης, η προσθήκη επιπλέον καυσίμου (π.χ., αέριο προϊόν) στην δεύτερη κλίνη είναι αναγκαία για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας της διεργασίας.



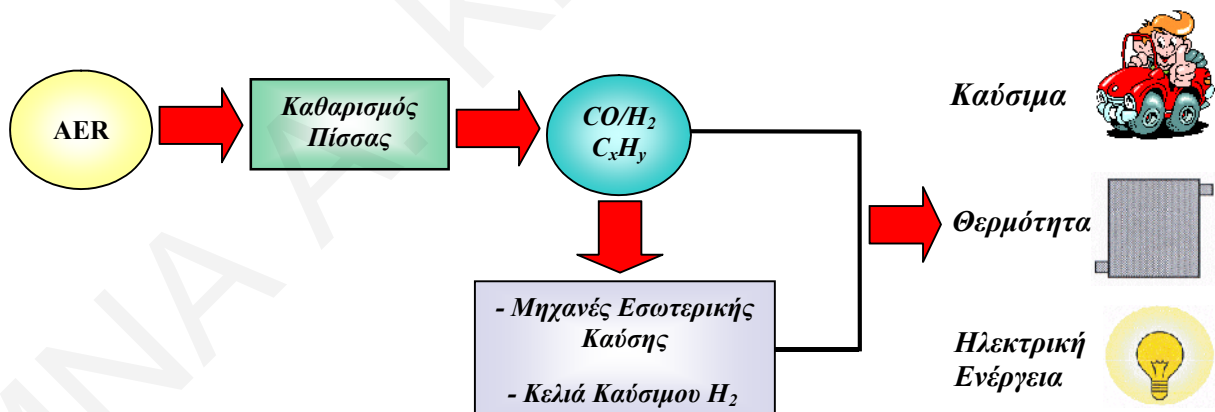
Σχήμα 2.1. Αρχή λειτουργίας της διεργασίας AER. Σύζευξη δυο αντιδραστήρων ρευστοποιημένης κλίνης για τη συνεχόμενη παραγωγή ρεύματος πλούσιου σε H_2 [7].

Επομένως, με βάση την παραπάνω διεργασία η παραγωγή αερίου προϊόντος με υψηλή συγκέντρωση H_2 ($> 80\%$ κ.ό.) λαμβάνει χώρα σε ένα μόνο στάδιο εφαρμόζοντας την αντίδραση αναμόρφωσης της βιομάζας με ατμό παρουσία στερεών προσροφητών CO_2 . Το υλικό προσροφητής το οποίο χρησιμοποιείται στη διεργασία AER πρέπει να χαρακτηρίζεται από υψηλή μηχανική αντοχή (attrition), καλή προσροφητική ικανότητα ως προς το CO_2 για αρκετούς κύκλους προσρόφησης/αναγέννησης, να είναι μη τοξικό, χαμηλού κόστους, και επίσης να διαθέτει καλή καταλυτική ενεργότητα για τη διάσπαση του παραγόμενου προϊόντος της πίσσας. Στην περίπτωση της αναμόρφωσης της βιομάζας-ξύλο και χρησιμοποιώντας τις πειραματικές συνθήκες της τεχνολογίας AER (θερμοκρασία, πίεση,

υλικό/προσροφητής) το κύριο συστατικό της πίσσας βρέθηκε να είναι η *φαινόλη* ($\sim 4 \text{ g/Nm}^3$) η οποία και χαρακτηρίζεται η ένωση-μοντέλο της πίσσας [7]. Σημαντικά υποψήφια υλικά/προσροφητές για αυτή τη διεργασία είναι οι φυσικά διαθέσιμοι ασβεστίτες (CaCO_3), δολομίτες $\text{CaMg}(\text{CO}_3)$, ολιβίνες $((\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4)$ με μικρές ποσότητες CaO καθώς και άλλα ορυκτά τα οποία παρουσιάζουν τις επιθυμητές ιδιότητες που προαναφέρθηκαν.

Συνοψίζοντας, τα κυριότερα πλεονεκτήματα της διεργασίας AER είναι:

- Παραγωγή αερίου προϊόντος πλούσιου σε υδρογόνου σε ποσοστό μεγαλύτερου του 80% κ.ό. (επί ξηρής βάσης),
- Παραγωγή προϊόντος με χαμηλό περιεχόμενο σε πίσσα και θείο,
- Χαμηλού κόστους διεργασία (χαμηλές θερμοκρασίες, χρήση φυσικών υλικών) με υψηλή απόδοση (μέχρι και 75%),
- Θερμικά αυτοσυντηρούμενη διεργασία,
- Ικανότητα ρύθμισης της συγκέντρωσης του παραγόμενου αερίου σύνθεσης (CO , CO_2 , H_2 , C_xH_y) μέσω ελέγχου της ποσότητας του δεσμευμένου CO_2 ,
- Παραγόμενο αέριο σύνθεσης με υψηλό θερμικό περιεχόμενο, και
- Δυνατότητα χρήσης του παραγόμενου αερίου σύνθεσης σε μηχανές εσωτερικής καύσης και κελία καύσιμου H_2 , μετά από δευτερογενή καθαρισμό και αναβάθμιση του προϊόντος της πίσσας. Ως συνεπακόλουθο του τελευταίου, είναι η παραγωγή καυσίμων, θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2.



Σχήμα 2.2. Χρήσεις του αερίου σύνθεσης το οποίο παράγεται κατά τη διεργασία AER [7].

Σύμφωνα με όλα τα προαναφερθέντα ο δευτερογενής καθαρισμός της πίσσας, της οποίας αντιπροσωπευτικό μόριο είναι η φαινόλη, αποτελεί κομβικό σημείο στην παραγωγή ενός πλήρως αναβαθμισμένου αερίου σύνθεσης κατά τη διεργασία AER. Επομένως, η δυνατότητα χρήσης φυσικών ή άλλων χαμηλού-κόστους μη τοξικών υλικών ως καταλυτών για την αναμόρφωση της φαινόλης με ατμό με σκοπό την αποικοδόμηση της πίσσας και την

ταυτόχρονη παραγωγή H_2 παρουσιάζεται ως μια αρκετά ελκυστική τεχνολογική λύση. Εκτεταμένες μελέτες αεριοποίησης/αναμόρφωσης της βιομάζας με ατμό έδειξαν τους πυρωμένους φυσικούς δολομίτες ($CaMg(CO_3)_2$), τους ολιβίνες ($(Mg, Fe)_2SiO_4$) και τους ασβεστίτες ($CaCO_3$) σαν υλικά αρκετά δραστικά για την αναμόρφωση της πίσσας [1-4, 7-11]. Σημαντικό πλεονέκτημα των φυσικών αυτών υλικών είναι το γεγονός ότι εκτός από την καταλυτική τους δράση ενεργούν και σαν προσροφητές CO_2 με αποτέλεσμα την αύξηση του παραγόμενου H_2 . Στην περίπτωση της διεργασίας αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό παρουσία φυσικών υλικών οξειδίου του ασβεστίου (CaO), οι αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν μέρος είναι οι ακόλουθες [12-17]:



Η χρήση φυσικών υλικών/προσροφητών με υψηλές συγκεντρώσεις CaO έχει αναφερθεί για την προώθηση της αντίδρασης αναμόρφωσης υδρογονανθράκων, κυρίως του μεθανίου, με ατμό [15, 17, 18]. Ωστόσο, η έρευνα που αφορά τη χρήση φυσικών μη τοξικών υλικών για την παραγωγή H_2 μέσω αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό είναι πάρα πολύ περιορισμένη [11, 14]. Επιπλέον, οι υφιστάμενοι βιομηχανικοί μεταλλικοί καταλύτες αναμόρφωσης αφορούν κυρίως στηριζόμενους καταλύτες Ni , οι οποίοι όμως παρουσιάζουν σημαντικά προβλήματα τοξικότητας μετά την απόρριψή τους στο περιβάλλον, καθώς και γρήγορης απενεργοποίησης (εναπόθεση άνθρακα στην καταλυτική τους επιφάνεια) [8-11]. Εναλλακτικοί μεταλλικοί καταλύτες για την αναμόρφωση οργανικών μορίων συστατικών της πίσσας αναφέρονται οι καταλύτες ευγενών μετάλλων και στοιχείων μετάπτωσης (π.χ., Fe , Co , Pd , Ru , Rh , κ.ά.) στηριζόμενων σε οξειδικά υποστρώματα αλκαλικών ή σπάνιων γαιών [8-11].

2.2. Χημική Προσρόφηση CO_2 παρουσία CaO

Το CaO το οποίο σχηματίζεται με πύρωση ενός φυσικού ασβεστίτη ($CaCO_3$) καθώς και ο το μικτό οξείδιο $CaO.MgO$ που προκύπτει με πύρωση ενός φυσικού δολομίτη ($CaMg(CO_3)_2$), αποτελούν αντιπροσωπευτικά βασικά μεταλλοξείδια τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί ως καταλύτες για την πυρόλυση αλκανίων και αρωματικών ενώσεων καθώς και για την αεριοποίηση ορυκτών καυσίμων και βιομάζας [9, 19-21]. Η καταλυτική ενεργότητα των πυρωμένων φυσικών ασβεστιτών (CaO) και δολομιτών ($CaO.MgO$) έχει βρεθεί να εξαρτάται

από τη συγκέντρωση του CO₂ στο αέριο ρεύμα τροφοδοσίας ή στο αέριο προϊόν που παράγεται κατά τη διάρκεια της υπό μέλετη καταλυτικής αντίδρασης (πυρόλυση, αεριοποίηση, αναμόρφωση). Συγκεκριμένα, αναφέρεται [17, 22, 23] ότι υψηλές ενεργότητες για τα καταλυτικά συστήματα CaO και CaO.MgO λαμβάνονται μόνο στην περίπτωση που η μερική πίεση του CO₂ δεν υπερβαίνει τη μερική πίεση ισορροπίας που ορίζει η θερμοδυναμική των αντιδράσεων (2.3) και (2.5), οι οποίες αναφέρονται στη διάσπαση του CaCO₃ και του CaMg(CO₃)₂, αντίστοιχα.



Ο υπολογισμός της μερικής πίεσης ισορροπίας του CO₂ στην περίπτωση διάσπασης του CaCO₃ πραγματοποιήθηκε πειραματικά από αρκετές ερευνητικές ομάδες [24-27]. Με τη χρήση αυτών των αποτελεσμάτων βρέθηκε η εξάρτηση της πίεσης ισορροπίας του CO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας [17]. Τα αποτελέσματα αυτά βρέθηκαν σε πολύ καλή συμφωνία με τα προβλεπόμενα από τη θερμοδυναμική της αντίδρασης (2.3). Με βάση το τελευταίο, οι Sandler et al. [28] αναφέρουν την πιο κάτω σχέση (Εξ. 2.6) για τον υπολογισμό της μερικής πίεσης ισορροπίας του CO₂ ως προς τη θερμοκρασία της αντίδρασης (2.3).

$$K_a = P_{\text{CO}_2}^{\text{eq}} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ}(T)}{RT}\right) \quad (2.6)$$

όπου, $P_{\text{CO}_2}^{\text{eq}}$ είναι η μερική πίεση ισορροπίας του CO₂ κατά τη διάσπαση του CaCO₃ η οποία ισοδυναμεί με τη σταθερά θερμοδυναμικής ισορροπίας, K_a , $\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ}(T)$ είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της αντίδρασης (2.3) [29] και R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων (8.314 J/mol.K).

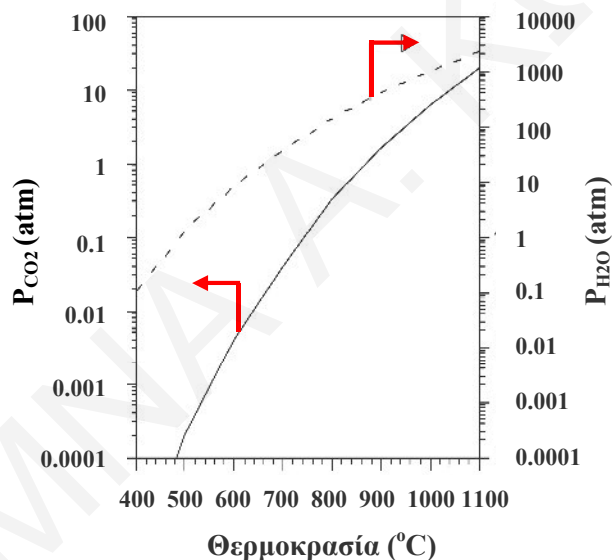
Στο Σχήμα 2.3 δίνεται η μερική πίεση ισορροπίας του CO₂ που υφίσταται κατά τη διάσπαση του CaCO₃ (Εξ. 2.3) στη θερμοκρασιακή περιοχή 400-1100°C. Από την καμπύλη αυτή μπορεί να διακριθεί, σε σταθερή θερμοκρασία, κατά πόσο ένας ασβεστίτης βρίσκεται στην ενεργή του δομή (CaO) και είναι ικανός να προσροφήσει CO₂ ή το αντίθετο (δομή CaCO₃). Για παράδειγμα, στους 650°C η μερική πίεση ισορροπίας του CO₂ είναι περίπου 0.01 atm που ισοδυναμεί με 1% κ.ό. CO₂ για συνολική πίεση συστήματος ίση με 1 atm. Αυτό δείχνει ότι στην περίπτωση που η συγκέντρωση του CO₂ στους 650°C είναι μεγαλύτερη από 1% κ.ό. λαμβάνει χώρα προσρόφηση στο στερεό CaO, με αποτέλεσμα η αντίδραση (2.3) να μετακινείται προς τα δεξιά οδηγώντας στο σχηματισμό CaCO₃. Το τελευταίο υλικό δεν είναι ενεργό ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης/προσρόφησης. Η ενεργοποίηση του

πραγματοποιείται μετά από πύρωση σε υψηλή θερμοκρασία (800-900°C), λόγω απελευθέρωσης του CO₂ και σχηματισμού και πάλι της ενεργού δομής του CaO (Εξ. 2.3) [4, 9, 17]. Επίσης, σύμφωνα με την ίδια καμπύλη, αύξηση της συνολικής πίεσης σε σταθερή θερμοκρασία ή μείωση της θερμοκρασίας σε σταθερή συνολική πίεση ενισχύει την προσρόφηση CO₂ στο στερεό CaO.

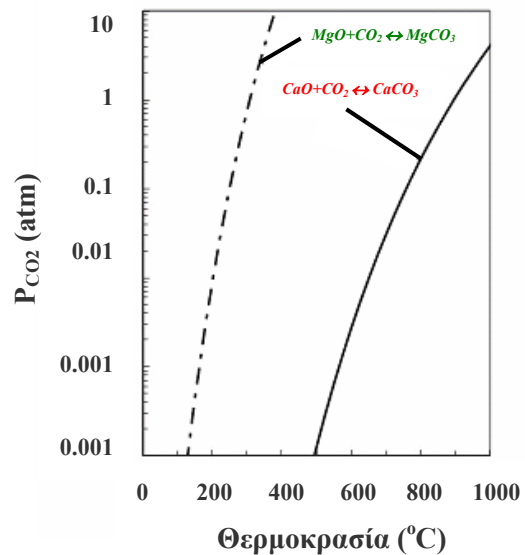
Επιπρόσθετα, είναι γνωστό ότι στην περίπτωση εφαρμογής των αντιδράσεων αναμόρφωσης με ατμό παρουσία CaO είναι πιθανός ο σχηματισμός της δομής του Ca(OH)₂ σύμφωνα με την αντίδραση (2.7) [17].



Το διάγραμμα της μερικής πίεση ισορροπίας του ατμού που λαμβάνεται από τη διάσπαση του Ca(OH)₂ στην περιοχή 400-1100°C φαίνεται επίσης στο Σχήμα 2.3. Είναι έκδηλο ότι η μερική πίεση ισορροπίας του ατμού είναι σημαντικά υψηλότερη σε σχέση με αυτή του CO₂ σε ολόκληρη τη θερμοκρασιακή περιοχή. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η προσρόφηση του CO₂ ευνοείται περισσότερο συγκριτικά με την προσρόφηση του H₂O (g), θεωρώντας φυσικά παρόμοια την κινητική των αντιδράσεων (2.3) και (2.7) [17]. Στην περίπτωση όπου η μερική πίεση του ατμού υπερβεί τη πίεση ισορροπίας τότε λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός του στερεού Ca(OH)₂ (Σχ. 2.3).



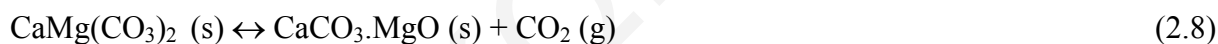
Σχήμα 2.3. Μερική πίεση ισορροπίας CO₂ και H₂O που προκύπτει από τη διάσπαση CaCO₃ και Ca(OH)₂, αντίστοιχα.



Σχήμα 2.4. Μερική πίεση ισορροπίας CO₂ που προκύπτει από τη διάσπαση CaCO₃ και MgCO₃.

Στο Σχήμα 2.4 παρουσιάζονται καμπύλες εξάρτησης της μερικής πίεση ισορροπίας του CO₂ με τη θερμοκρασία κατά την ταυτόχρονη διάσπαση του CaCO₃ και MgCO₃ στη θερμοκρασιακή περιοχή 0-1000°C [23, 30, 31]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4, το MgO δεν προσροφά CO₂ σε θερμοκρασίες αντίδρασης υψηλότερες των 300°C, ενώ αντίθετα το CaO παρουσιάζει υψηλή προσροφητική ικανότητα οδηγώντας στο σχηματισμό CaCO₃. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης αναμόρφωση της φαινόλης με ατμό παρουσία ενός φυσικού στερεού δολομίτη (CaMg(CO₃)₂) στη θερμοκρασιακή περιοχή 500-800°C, το MgCO₃ θα βρίσκεται πάντα στην ενεργή του μορφή (MgO). Αυτός είναι και ένας από τους σημαντικότερους λόγους που οι πυρωμένοι δολομίτες παρουσιάζουν υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα σε σχέση με τους ασβεστίτες ως προς την αναμόρφωση της πίσσας με ατμό [17].

Όπως όλα τα φυσικά υλικά έτσι και ο πυρωμένος δολομίτης (CaO.MgO) μετά την απενεργοποίησή του λόγω της προσρόφησης υψηλών συγκεντρώσεων CO₂ (CaMg(CO₃)₂) είναι δυνατό να ενεργοποιηθεί με πύρωση σε υψηλή θερμοκρασία. Με τη βοήθεια της πύρωσης μπορεί να σχηματιστεί το «μερικώς πυρωμένο» μικτό μεταλλοξείδιο CaCO₃.MgO, είτε το «πλήρως πυρωμένο», CaO.MgO σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 600°C (Εξ. 2.8) και 900°C (Εξ. 2.9), αντίστοιχα [17, 32].



2.3. Επιφανειακή Βασικότητα Μεταλλοξειδίων

Η επιφανειακή βασικότητα ενός στερεού καταλύτη μπορεί να οριστεί με τη βοήθεια της θεωρίας Lewis η οποία χρησιμοποιείται και στην περίπτωση χαρακτηρισμού μιας βάσης και ενός οξέος [33, 34]. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, βάση είναι κάθε είδος το οποίο διαθέτει ένα μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων το οποίο μπορεί να προσφέρει σχηματίζοντας ένα δοτικό δεσμό [33]. Στην περίπτωση λοιπόν μιας στερεής επιφάνειας, ένα βασικό κέντρο αυτής (κατά Lewis) μπορεί να προσφέρει ζεύγος ηλεκτρονίων σε ένα προσροφημένο μοριακό ή ατομικό είδος με αποτέλεσμα τη μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας από τη στερεή επιφάνεια στο προσροφημένο είδος προς μείωση της ενέργειας του συστήματος [34, 35].

Τα μεταλλοξείδια είναι στερεά υλικά τα οποία περιέχουν οξυγόνο και ένα ή περισσότερα μέταλλα ή ημιμέταλλα [36]. Στην πλειοψηφία τους τα στερεά αυτά χαρακτηρίζονται από ιοντικό δεσμό. Ως γνωστό η επιφάνεια ενός στερεού είναι ετερογενής και παρουσιάζει κενά (vacancies), επιπλέον άτομα (adatoms), σε πολλές περιπτώσεις πολλαπλά επίπεδα (terraces)

που διαφέρουν κατά ένα ατομικό βήμα (step) και δεν αναπτύσσονται ομοιόμορφα δημιουργώντας εσοχές (kinks) καθώς και ακμές (edges) (Σχ. 2.5) [35]. Με βάση το τελευταίο, η ένταξη των ιόντων στην επιφάνεια ενός μεταλλοξειδίου είναι ατελής σε σχέση με αυτή της κύριας δομής, δημιουργώντας έτσι ένα βαθμό ακορεστότητας [37-39]. Επομένως, τα κατιόντα (M^{n+}) και ανιόντα (O^{2-}) που βρίσκονται στην επιφάνεια του στερεού μπορούν να αντιδρούν με το υπάρχον κάθε φορά αέριο περιβάλλον με αποτέλεσμα τη μείωση της συνολικής τους ελεύθερης ενέργειας [36, 40]. Τα κατιόντα και ανιόντα δρουν ως οξέα και βάσεις, αντίστοιχα, σύμφωνα με τη θεωρία Lewis. Συνεπώς, όξινες (ακόρεστα κατιόντα ως προς την ένταξη τους) και βασικές (ακόρεστα ανιόντα ως προς την ένταξη τους) θέσεις εμφανίζονται στην επιφάνεια των μεταλλοξειδίων [36].

Τα ακόρεστα ως προς την ένταξη τους ανιόντα οδηγούν σε αύξηση της βασικότητας (κατά Lewis) της επιφάνειας. Το γεγονός αυτό οδηγεί όξινα μοριακά είδη να αλληλεπιδρούν με αυτά τα βασικά κέντρα και να σχηματίζουν δεσμούς καινούργιας ένταξης. Κατ' αυτό τον τρόπο παρουσιάζεται μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας από την καταλυτική επιφάνεια προς τα όξινα προσροφημένα είδη (π.χ., CO_3^{2-}) [37].

2.3.1. Επιφανειακή Βασικότητα Μεταλλοξειδίων Αλκαλικών Γαιών

Λίγες είναι οι επιστημονικές εργασίες που αναφέρονται σε γενικούς κανόνες σχετικά με το είδος των βασικών κέντρων (κατά Lewis) ενός μεταλλοξειδίου [34]. Στην περίπτωση των αλκαλικών γαιών είναι γνωστό ότι η σειρά μείωσης της ισχύς των βασικών κέντρων είναι: $O^{2-} > OH^- > H_2O > H_3O^+$ [41].

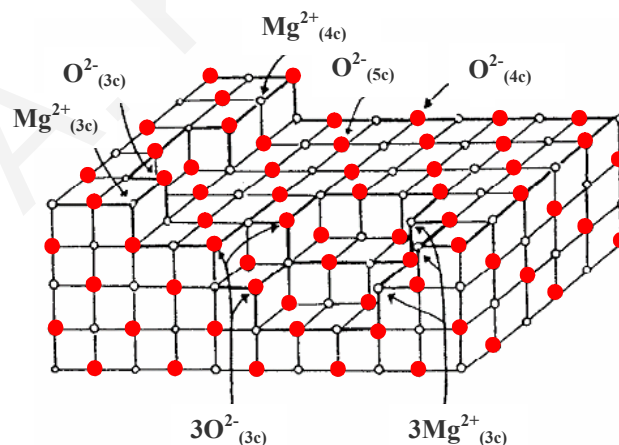
Ο σχηματισμός των βασικών επιφανειακών κέντρων είναι δυνατό να επιτευχθεί με [34]:

- (i) αποκαρβοξυλίωση της επιφάνειας ενός ανθρακικού άλατος,
- (ii) αντικατάσταση των επιφανειακών ιόντων OH/H με κατιόντα,
- (iii) θερμική προκατεργασία της επιφάνειας που αποσκοπεί στην απομάκρυνση διοξειδίου του άνθρακα, νερού (υγρασία) και σε κάποιες περιπτώσεις οξυγόνου, καθώς και
- (iv) αντίδραση ενός αλκαλικού μετάλλου με μια κενή θέση οξυγόνου (\square_s) της επιφάνειας με αποτέλεσμα τη δημιουργία κέντρων M^+ (π.χ., $Na + \square_s \rightarrow Na^+ + \square_s/e^-$).

Αναφορικά με το σημείο (iii) αξίζει να σημειωθεί ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία προκατεργασίας του στερεού τόσο ευνοείται η εκρόφιση των προσροφημένων στην επιφάνεια μορίων, όπως CO_2 , H_2O και O_2 [42, 43]. Τα μόρια τα οποία είναι ασθενώς χημειοροφημένα με την επιφάνεια εκροφούνται στις χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ το αντίθετο συμβαίνει για τα ισχυρά προσροφημένα μόρια [42]. Επομένως, τα βασικά κέντρα της

επιφάνειας τα οποία προκύπτουν κατά την προκατεργασία του στερεού σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι διαφορετικά από αυτά που σχηματίζονται στις υψηλές θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, τα τελευταία είναι ισχυρότερα σε σχέση με τα πρώτα [42]. Ωστόσο, εκτός από την εκρόφιση των προσροφημένων μορίων λαμβάνει χώρα και η αναδιευθέτηση (reconstruction) των επιφανειακών και πλεγματικών ατόμων του στερεού μεταλλοξειδίου.

Οι Coluccia et al. [44] θέλοντας να μελετήσουν την επιφανειακή βασικότητα των μεταλλοξειδίων αλκαλικών γαιών χρησιμοποίησαν σαν μοντέλο-επιφάνεια αυτή του MgO (Σχ. 2.5). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.5, η επιφάνεια του MgO διαθέτει αρκετές ατέλειες και αποτελείται από ζεύγη $Mg^{2+}-O^{2-}$ τα οποία χαρακτηρίζονται από διαφορετικό αριθμό ένταξης. Τα ζεύγη αυτά βρίσκονται σε ατομικά βήματα (steps), σε εσοχές (kinks), σε ακμές (edges), σε επίπεδα (terraces), άκριες (corners) κ.τ.λ., με αποτέλεσμα τη δημιουργία O^{2-} με χαμηλό αριθμό ένταξης. Τα χαμηλής ένταξης O^{2-} ($O^{2-}_{(5c)}$ στο επίπεδο, $O^{2-}_{(4c)}$ στις ακμές, $O^{2-}_{(3c)}$ στις άκριες) είναι υπεύθυνα για τη δημιουργία βασικών επιφανειακών κέντρων με διαφορετική ισχύ. Η ισχύς των βασικών κέντρων O^{2-} αυξάνεται με μείωση του αριθμού ένταξης [42, 43]. Για το λόγο αυτό τα κέντρα $Mg^{2+}_{(3c)}O^{2-}_{(3c)}$ θεωρούνται ενεργά για αντιδράσεις παραγωγής H_2 , προσροφούν το CO_2 ισχυρά και είναι ικανά για τη διάσπαση μορίων τα οποία έχουν σταθερά διάστασης pK_a μεγαλύτερης του 30, όπως για παράδειγμα η αμμωνία, το αιθέριο και το βενζόλιο. Για το σχηματισμό των κέντρων $Mg^{2+}_{(3c)}O^{2-}_{(3c)}$ απαιτείται προκατεργασία του μεταλλοξειδίου MgO σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες ($T > 1000^\circ C$) [43, 44].



Σχήμα 2.5. Μοντέλο επιφάνειας MgO [44].

Σύμφωνα με το Hattori [43], η απαέρωση του MgO σε υψηλές θερμοκρασίες ($400-1000^\circ C$) οδηγεί στο σχηματισμό των τριών παραπάνω διαφορετικών βασικών κέντρων O^{2-} με διαφορετικό αριθμό ένταξης. Η ύπαρξη κέντρων με διαφορετική δομή, και επομένως

διαφορετικό βασικό χαρακτήρα, επιδρά σημαντικά στην καταλυτική ενεργότητα. Συγκεκριμένα, αναφέρεται ότι αύξηση της θερμοκρασίας απαέρωσης έχει ως συνεπακόλουθο την αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας. Η επίτευξη της μέγιστης ενεργότητας εξαρτάται επιπλέον και από το είδος της καταλυτικής αντίδρασης [42, 45]. Η αύξηση της ισχύς των επιφανειακών βασικών κέντρων των μεταλλοξειδίων αλκαλικών γαιών με αύξηση της θερμοκρασίας προκατεργασίας τους υπό κενό αναφέρεται επίσης από τους Take et al. [46]. Η σειρά μείωσης της ισχύς των βασικών κέντρων για τρία μεταλλοξείδια που μελετήθηκαν βρέθηκε να είναι: $\text{SrO}_2 > \text{CaO} > \text{MgO}$.

Με βάση λοιπόν τα παραπάνω στην επιφάνεια των μεταλλοξειδίων αλκαλικών γαιών υπάρχουν διαφορετικά είδη βασικών κέντρων με διαφορετική ισχύ το καθένα. Κατά συνέπεια τα στερεά αυτά παρουσιάζουν ετερογένεια όσον αφορά το είδος των βασικών τους κέντρων και επομένως και της καταλυτικής τους ενεργότητας [34].

Στο σημείο αυτό αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι τα O^{2-} τα οποία διαθέτουν την υψηλότερη βασικότητα στην επιφάνεια των μεταλλοξειδίων MgO και CaO βρίσκονται στις ατέλειες των πρωτογενών (primary) πολυκρυσταλλιτών τους [47]. Το CaO παρουσιάζεται ως πιο βασικό μεταλλοξείδιο σε σχέση με το MgO [48-50]. Το τελευταίο οφείλεται στις διαφορετικές ηλεκτροστατικές αλληλοεπιδράσεις που δημιουργούνται μεταξύ των ανιόντων (O^{2-}) και κατιόντων (M^{n+}) του κάθε στερεού (MgO και CaO) [48, 49]. Παρόλο που και τα δύο μεταλλοξείδια έχουν κυβική δομή, εντούτοις το CaO διαθέτει μεγαλύτερη σταθερά πλέγματος σε σχέση με το MgO [48]. Για το λόγο αυτό το ηλεκτρονιακό νέφος του O^{2-} είναι πιο διάχυτο στο χώρο σε σχέση με το αντίστοιχο στο MgO με αποτέλεσμα την καλύτερη αλληλεπίδραση με το υπό προσρόφηση κάθε φορά μόριο [48, 49]. Εν κατακλείδι, αναφέρεται ότι η βασικότητα ενός πυρωμένου δολομίτη (CaO.MgO) και ενός μίγματος CaO και MgO παρουσιάζεται ως ενδιάμεση αυτής των αντίστοιχων μητρικών μεταλλοξειδίων [51].

2.3.2. Μελέτη Βασικότητας και Χημική Προσρόφηση CO_2

Το διοξείδιο του άνθρακα ως ασθενές οξύ κατά Lewis αλληλεπιδρά με τα βασικά κέντρα που βρίσκονται στην επιφάνεια ή και στη δομή ενός μεταλλοξειδίου. Επομένως, το μόριο του CO_2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της βασικότητας ενός στερεού καταλύτη [37]. Επίσης, είναι ουσιώδες να αναφερθεί ότι το αέριο CO_2 αποτελεί ένα από τα προϊόντα του δικτύου αντιδράσεων αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό (Εξς. 2.2 και 2.4). Η προσρόφηση του CO_2 στην επιφάνεια στερεών μεταλλοξειδίων λαμβάνει χώρα με διαφορετική ισχύ και χημική δομή ανάλογα με το είδος του μεταλλοξειδίου και τις επικρατούσες συνθήκες αντίδρασης (συγκέντρωση CO_2 , θερμοκρασία, παρουσία άλλων ειδών, κ.ά.) [51, 52]. Η ισχύς

προσρόφησης του CO₂ σε μια καταλυτική επιφάνεια μεταλλοξειδίου έχει βρεθεί ότι αυξάνει με αύξηση της επιφανειακής βασικότητας του στερεού [53-55]. Πειραματικές μελέτες υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR) έχουν οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι στα περισσότερα μεταλλοξείδια το CO₂ αλληλεπιδρά με τα είδη O²⁻ και OH⁻ του στερεού οδηγώντας στο σχηματισμό τεσσάρων διαφορετικών στη δομή χημικά προσροφημένων ανθρακικών ειδών: (α) μονοδοντικό (unidentate), (β) διττανθρακικό (bicarbonate), (γ) γεφυρωτό (bridged), και (δ) διδοντικό (bidentate) [51, 52, 56-61]. Στον Πίνακα 2.1 που ακολουθεί δίνονται οι δομές των διαφόρων χημικά προσροφημένων ανθρακικών ειδών τα οποία σχηματίζονται κατά την προσρόφηση CO₂ σε ένα στερεό μεταλλοξείδιο, η περιοχή απορρόφησης IR (κυμματαριθμός, cm⁻¹) που εμφανίζεται το κάθε είδος, καθώς και ο τρόπος δόνησής του.

Πίνακας 2.1. Χημική δομή, περιοχή απορρόφησης IR και είδος δόνησης προσροφημένων ανθρακικών ειδών σε μεταλλοξείδια (M-O-M ή M-O-M').

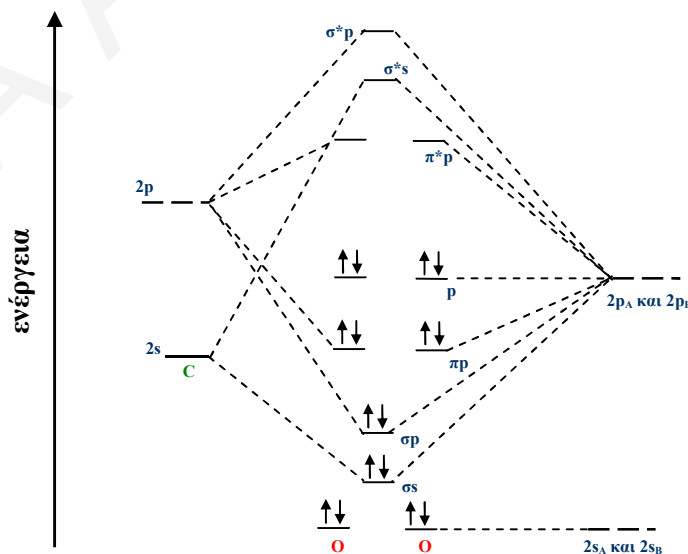
Ανθρακικό Είδος	Δομή Ανθρακικού Είδους	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)	Δόνηση	Βιβλιογραφία
Μονοδοντικό		1540-1580 1350-1390	O _I CO _I as O _I CO _I s	[51, 52, 58-61]
Διττανθρακικό		1630-1680 1410-1480 1213-1226	O _I CO _{II} as O _I CO _{II} s COH κάμψη	[51, 56-60]
Γεφυρωτό		1770-1780 1150-1259	CO _{II} τάση O _I CO _{II} as	[51, 56-58]
Διδοντικό		1560-1629	O _I CO _I as	[56], [58], [61], [64]

M ή M': μεταλλοκατιόν οξειδίου του μετάλλου π.χ., Ca, Mg, Fe, Ce, La.

as: ασύμμετρη δόνηση τάσης, s: συμμετρική δόνηση τάσης.

Αρκετές ερευνητικές εργασίες χαρακτηρίζουν το μονοδοντικό και το διττανθρακικό είδος ως τα κυριότερα ανθρακικά είδη τα οποία σχηματίζονται κατά την προσρόφηση του CO_2 στην επιφάνεια του CaO σε θερμοκρασία δωματίου [51, 58-60, 62]. Ο ταυτόχρονος σχηματισμός του μονοδοντικού και διδοντικού είδους σε μια επιφάνεια μεταλλοξειδίου πραγματοποιείται συνήθως σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς τα είδη αυτά είναι θερμικά σταθερότερα σε σχέση με τα υπόλοιπα [50, 57, 58]. Αντίθετα, το διττανθρακικό είδος χαρακτηρίζεται από μεγάλη θερμική αστάθεια και έχει βρεθεί να είναι το πρώτο είδος το οποίο εκροφάται κατά την εκτέλεση ενός πειράματος θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης με CO_2 στην επιφάνεια ενός στερεού μεταλλοξειδίου [58, 63].

Το διοξείδιο του άνθρακα περιέχει δύο διπλούς δεσμούς και είναι γραμμικό μόριο ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) [65]. Στο Σχήμα 2.6 παρουσιάζονται οι ενεργειακές στάθμες των ατομικών τροχιακών της στοιβάδας σθένους του άνθρακα ($1s^2 2s^2 2p^2$) και των δύο οξυγόνων ($1s^2 2s^2 2p^4$) καθώς και οι ενεργειακές στάθμες των μοριακών τροχιακών που προκύπτουν μετά από συνδυασμό τους [65, 66]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.6, για τη διαμόρφωση του μορίου του CO_2 χρησιμοποιούνται τα $2s$ και $2p$ τροχιακά του άνθρακα, αλλά μόνο τα $2p$ τροχιακά του οξυγόνου. Κατά την επικάλυψη των $2p_z$ τροχιακών των ατόμων οξυγόνου με το $2s$ τροχιακό του άνθρακα δημιουργούνται τα σ μοριακά τροχιακά και οι αντίστοιχοι σ δεσμοί. Οι τελευταίοι δεσμοί προκύπτουν επίσης κατά την επικάλυψη των $2p_z$ τροχιακών των ατόμων οξυγόνου με το $2p_z$ τροχιακό του άνθρακα. Ο συνδιασμός των p_x και p_y τροχιακών πραγματοποιείται με παράλληλη επικάλυψη οδηγώντας στη δημιουργία των δεσμών π . Συνολικά, στο μόριο του CO_2 υπάρχουν δύο δεσμοί σ , δύο π , καθώς και τέσσερα δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων (δύο $2s$ και δύο $2p$) εντοπισμένα στο άτομο του οξυγόνου [66].



Σχήμα 2.6. Διάγραμμα σταθμών ενέργειας των μοριακών τροχιακών του CO_2 [66].

Για το σχηματισμό ενός προσροφημένου ανθρακικού ιόντος, CO_3^{2-} στην επιφάνεια ενός στερεού μεταλλοξειδίου, λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας από το επιφανειακό O^{2-} του στερεού στο μόριο του CO_2 [67-69]. Οι Pacchioni et al. [49, 67] και Ochs et al. [68, 69] μελέτησαν την προσρόφηση CO_2 στο MgO και το CaO χρησιμοποιώντας θεωρητικούς υπολογισμούς. Από τη μελέτη αναφορικά με το στερεό MgO προέκυψε ότι το CO_2 προσροφάται στα χαμηλής ένταξης $\text{O}^{2-}_{(4c)}$ του μεταλλοξειδίου οδηγώντας στο σχηματισμό μονοδοντικού ή/και διδοντικού ανθρακικού είδους [55]. Το μονοδοντικό και διδοντικό είδος ταυτοποιήθηκαν και από άλλους ερευνητές κατά την προσρόφηση CO_2 στο στερεό MgO [53, 55, 64]. Κατά την αλληλεπίδραση του CO_2 με το $\text{O}^{2-}_{(4c)}$ της επιφάνειας του μεταλλοξειδίου, πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας από το $2p_z$ του υψηλότερου κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (HOMO) του O^{2-} του στερεού στο χαμηλότερο κενό αντιδεσμικό π^*_{2p} μοριακό τροχιακό (LUMO) του CO_2 . Στην περίπτωση του CaO η προσρόφηση του CO_2 πραγματοποιείται επίσης σε βασικά κέντρα $\text{O}^{2-}_{(4c)}$ της επιφάνειας του οδηγώντας στο σχηματισμό μονοδοντικού ανθρακικού είδους [53-55, 69]. Η αλληλεπίδραση του O^{2-} του στερεού CaO με το μόριο του CO_2 είναι πιο ισχυρή από την αντίστοιχη στο MgO . Το τελευταίο, οφείλεται στο γεγονός ότι το ηλεκτρονιακό νέφος του O^{2-} στην περίπτωση του CaO είναι πιο διάχυτο στο χώρο σε σχέση με αυτό του MgO [48, 49].

Οι Phillip et al. [51, 58] αναφέρονται εκτενέστατα και με κάθε λεπτομέρεια στα προσροφημένα ανθρακικά είδη που προκύπτουν κατά την προσρόφηση CO_2 στις στερεές επιφάνειες των MgO , CaO και $x\%\text{MgO}/(100-x)\%\text{CaO}$ (όπου $x=0-100\%$ κ.β.). Η συγκέντρωση τόσο του μονοδοντικού όσο και του διτανθρακικού προσροφημένου είδους βρέθηκε να είναι μέγιστη στις επιφάνειες των στερεών $x\%\text{MgO}/(100-x)\%\text{CaO}$ για $x > 50\%$ κ.β. μετά από προσρόφηση CO_2 σε θερμοκρασία δωματίου. Στα στερεά πλούσια σε CaO ($\text{MgO} < 50\%$ κ.β.) εντοπίστηκε επιπρόσθετα και ο σχηματισμός του γεφυρωτού ανθρακικού είδους (Πίν. 2.1).

2.4. Χημική Προσρόφηση Φαινόλης σε Στερεή Επιφάνεια

Αρκετές ερευνητικές εργασίες αφορούν την προσρόφηση του μορίου της φαινόλης σε μεταλλικές επιφάνειες [70-76]. Κατά την προσρόφηση αυτή αναφέρεται ότι είναι πιθανό το γεγονός ένας αριθμός διαφορετικών δεσμών να μπορούν να διασπαστούν, όπως π.χ., οι δεσμοί O-H, C-O, C-H και C-C, λαμβάνοντας τελικά διάφορα είδη προϊόντων όπως CO_2 , CO , H_2 και C_xH_y [70]. Στις περισσότερες επιφάνειες που μελετήθηκαν, όπως για παράδειγμα $\text{Ni}(111)$, $\text{Rh}(111)$, $\text{Pt}(111)$ και $\text{Cu}(110)$, βρέθηκε να ευνοείται η προσρόφηση της φαινόλης

(C₆H₅OH) ή του φαινολικού ιόντος (C₆H₅O⁻). Το τελευταίο προκύπτει μετά από προσρόφηση αέριας φαινόλης στην μεταλλική επιφάνεια, με τον αρωματικό δακτύλιο παράλληλα ή υπό κλίση με την επιφάνεια του μετάλλου [71-74, 76].

Στην περίπτωση προσρόφησης της φαινόλης στο Ni(111) προτάθηκαν δυο πιθανοί μηχανισμοί [70]. Ο πρώτος μηχανισμός αφορά την προσρόφηση στην επιφάνεια Ni(111) μέσω των ηλεκτρονίων του οξυγόνου της φαινόλης (Σχ. 2.7β). Ο δεύτερος μηχανισμός προσρόφησης της φαινόλης αναφέρεται να πραγματοποιείται μέσω του αρωματικού δακτυλίου με προσανατολισμό παράλληλο στην επιφάνεια του μετάλλου [70] (βλ. Σχ. 2.7β).

Οι Ihm και White [71] κατά την μελέτη της προσρόφησης φαινόλης στη θερμοκρασιακή περιοχή -148-827°C αναφέρονται με περισσότερη λεπτομέρεια στους δύο παραπάνω μηχανισμούς προσρόφησης. Το δίκτυο αντιδράσεων το οποίο τελικά προτάθηκε από τους ερευνητές σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία δίνεται παρακάτω:



Με βάση τις παραπάνω αντιδράσεις τα στάδια προσρόφησης της φαινόλης στην επιφάνεια μετάλλου είναι τα ακόλουθα τέσσερα [71]:

1^ο Στάδιο (Εξ. 2.10): Προσρόφηση φαινόλης.

Στους -148°C η φαινόλη (C₆H₅OH (g)) προσροφάται (C₆H₅OH (a)) με τον αρωματικό δακτύλιο προσανατολισμένο παράλληλα στην επιφάνεια του μετάλλου. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι η γεωμετρία της προσρόφησης εξαρτάται από την επιφανειακή κάλυψη του προσροφημένου μορίου. Για μικρές καλύψεις φαινόλης ευνοείται ο παραπάνω προσανατολισμός του δακτυλίου, ενώ για μεγάλες καλύψεις επικρατούν οι μη παράλληλοι προσανατολισμοί.

2^ο Στάδιο (Εξ. 2.11): Διάσπαση φαινόλης και προσρόφηση φαινόξυ-ιόντος στην επιφάνεια.

Με αύξηση της θερμοκρασίας στους -73°C σχηματίζεται το φαινόξυ-ιόν (C₆H₅O (a)) μετά από σχάση του δεσμού O-H της φαινόλης. Οι τρόποι οι οποίοι έχουν προταθεί για την προσρόφηση του φαινόξυ-ιόντος είναι αρκετοί. Υποθέτοντας παρόμοια συμπεριφορά με τις οργανομεταλλικές ενώσεις, τρία είναι τα μοντέλα προσρόφησης που έχουν προταθεί: (α) «σ»-προσρόφηση μέσω του οξυγόνου της φαινόλης (π.χ. στο Ti), (β) «π⁶-π»-προσρόφηση

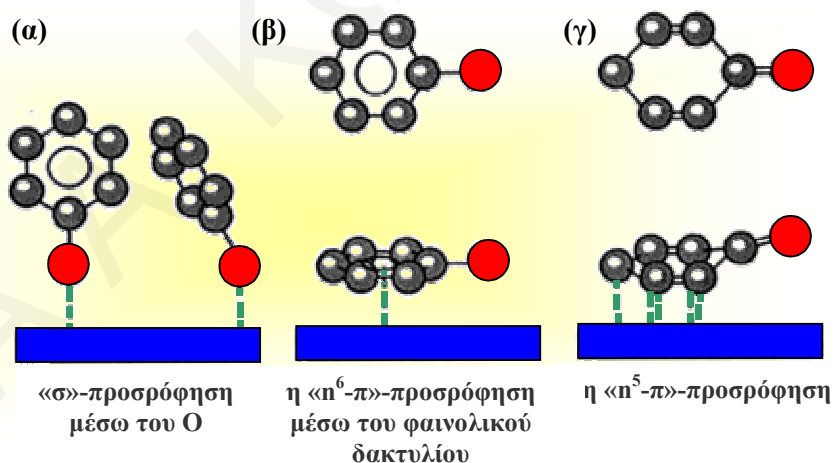
(π.χ., στο Ru), και (γ) « n^5 - π »-προσρόφηση (π.χ., στα Rh, Ir, Ru, Cr), όπου το οξυγόνο δεν είναι ισχυρά συνδεδεμένο με την επιφάνεια του μετάλλου και ο δακτύλιος βρίσκεται σε κλίση 15° από το επίπεδο της επιφάνειας, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.7.

3^ο Στάδιο (Εξ. 2.12 και 2.13): Διάσπαση φαινόξυ-ιόντος.

Όπως φαίνεται και στην αντίδραση (2.12) το φαινόξυ-ιόν διασπάται και δίνει αέρια προϊόντα CO και H₂ καθώς και το είδος <C₅H₃ (a)>. Το τελευταίο, δεν αποτελεί απαραίτητα πραγματικό μοριακά προσροφημένο είδος, αλλά υποδηλώνει μια μέση στοιχειομετρία προσροφημένων ειδών. Οι πρώτοι δεσμοί C-H που διασπώνται είναι αυτοί που βρίσκονται σε όρθο και πάρα θέσεις.

4^ο Στάδιο (Εξ. 2.14): Διάσπαση ειδών <C₅H₃ (a)>.

Με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης η διάσπαση του σχηματιζόμενου φαινόξυ-ιόντος συνεχίζεται. Εάν η κάλυψη της φαινόλης είναι κάτω από 0.5 φαινόξυ-ιόν ανά άτομο μετάλλου, τότε τα τελικά προϊόντα είναι αέριο CO, H₂ και επιφανειακός άνθρακας, C (a). Στην περίπτωση που η κάλυψη της φαινόλης είναι πάνω από 0.7, τότε στους 490K τα προϊόντα που λαμβάνονται είναι CO, H₂, C_(a) και αέριο βενζόλιο σε ποσοστό $85\pm 7\%$, τα οποία σε θερμοκρασία άνω των 277°C μετατρέπονται σε αέριο H₂ και επιφανειακό C_(a) ή μπορούν να ληφθούν C₆H₆ (g) και O (a) στους 107-307 °C σε ποσοστό $15\pm 7\%$.

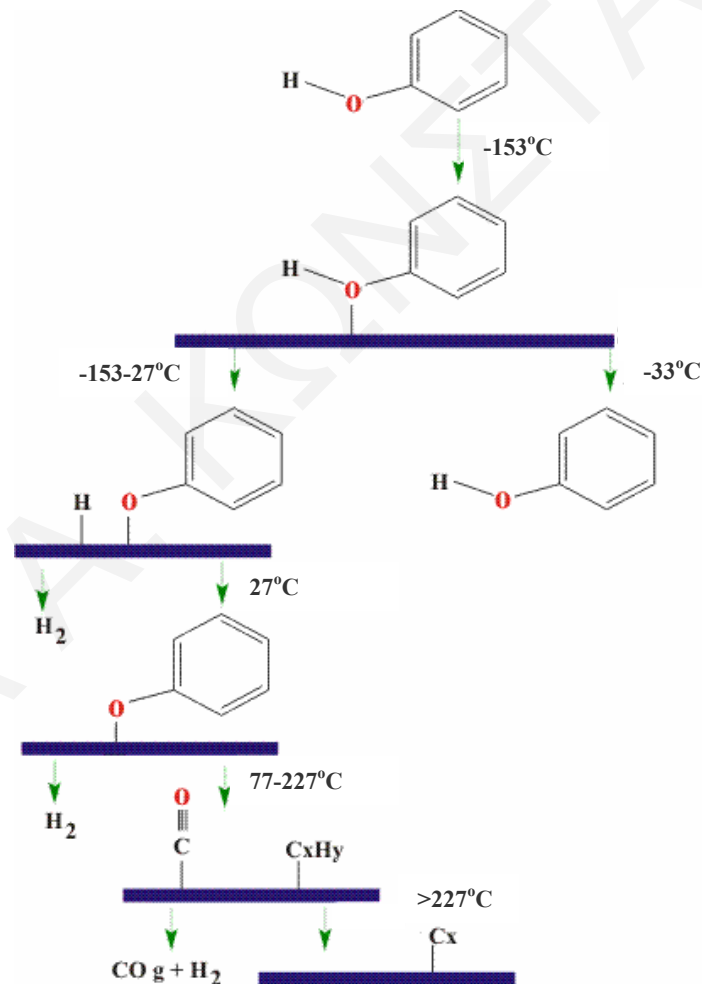


Σχήμα 2.7. Πιθανοί τρόποι προσρόφησης φαινόλης σε μεταλλικές επιφάνειες [71].

Οι Xu et al. [72] μελέτησαν την προσρόφηση της φαινόλης στην επιφάνεια Rh(111). Στο Σχήμα 2.8 παρουσιάζεται ο προτεινόμενος μηχανισμός αυτής της προσρόφησης. Η προσρόφηση της φαινόλης στη μεταλλική επιφάνεια Rh(111) επιτυγχάνεται στους -153°C , όπου αρχίζει η σχάση του δεσμού O-H και η δημιουργία του φαινόξυ-ιόντος. Μέχρι και τους

300K στην επιφάνεια υπάρχει προσροφημένο το φαινόξυ-ión, το οποίο συνυπάρχει με ποσότητα ατομικού υδρογόνου.

Η κινητική διάσπασης του φαινόξυ-iónτος σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι άμεσα συνδεδεμένη με την κάλυψή του. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι για χαμηλές καλύψεις φαινόλης το φαινόξυ-ión διασπάται σε θερμοκρασίες κάτω από 127°C με τη δημιουργία προσροφημένου CO το οποίο και εκροφάται στη συνέχεια στους 227°C . Σε υψηλότερες καλύψεις το φαινόξυ-ión διασπάται σε θερμοκρασίες άνω των 177°C . Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η σχάση του δεσμού C-C για το σχηματισμό CO είναι πιο γρήγορη σε χαμηλές καλύψεις από ότι σε υψηλές. Με τη διάσπαση του φαινόξυ-iónτος λαμβάνονται τα αέρια CO και H_2 , καθώς και επιφανειακός άνθρακας σε όλο το εύρος των καλύψεων του φαινόξυ-iónτος στη μεταλλική επιφάνεια [72].



Σχήμα 2.8. Μηχανισμός προσρόφησης φαινόλης στην επιφάνεια Rh(111) [72].

2.5. Χημική Προσρόφηση H₂O σε Μεταλλοξειδία

Η μελέτη της προσρόφησης του νερού σε μορφή ατμού (H₂O (g)) σε επιφάνειες μεταλλοξειδίων πραγματοποιήθηκε από διάφορες ερευνητικές ομάδες [77-87]. Με τη χρήση διαφόρων πειραματικών τεχνικών (π.χ., μικροκαλοριμετρία, θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση, μετρήσεις αγωγιμότητας και χρήση φασματοσκοπίας ηλεκτρονικού συντονισμού (Electron Spin Resonance, ESR)) βρέθηκε ο τρόπος προσρόφησης του νερού σε επιφάνειες όπως του Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, CaO, MgO, κ.ά.

Οι ερευνητές Fubini et al. [77], υπολόγισαν τις ενθαλπίες προσρόφησης του νερού σε διάφορα μεταλλοξειδία στους 57°C. Η μεταβολή της ενθαλπίας προσρόφησης του νερού στα διάφορα μεταλλοξειδία είναι ένδειξη καθορισμού της επιφάνειας σαν υδρόφιλης ή υδρόφοβης (αύξηση ή μείωση της ενθαλπίας προσρόφησης). Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ενθαλπίας προσρόφησης οι τρόποι προσρόφησης του νερού κατατάσσονται ως εξής [77-80]:

(i) Διασπαστική προσρόφηση όπου η ενθαλπία προσρόφησης του νερού κυμαίνεται μεταξύ 120 και 150 kJ/mol. Ο τρόπος αυτής της προσρόφησης παρατηρήθηκε κυρίως για το CaO και επίσης για προσρόφηση στις επιφάνειες των ZnAl₂O₄ και Al₂O₃ (Σχ. 2.9α). Το είδος αυτής της προσρόφησης απαντάται και στην περίπτωση χρήσης του MgO [78, 79]. Η επιφάνεια προσρόφησης σε αυτή την περίπτωση χαρακτηρίζεται ως υδρόφιλη. Η διασπαστική προσρόφηση του H₂O φαίνεται στο Σχήμα 2.9α.

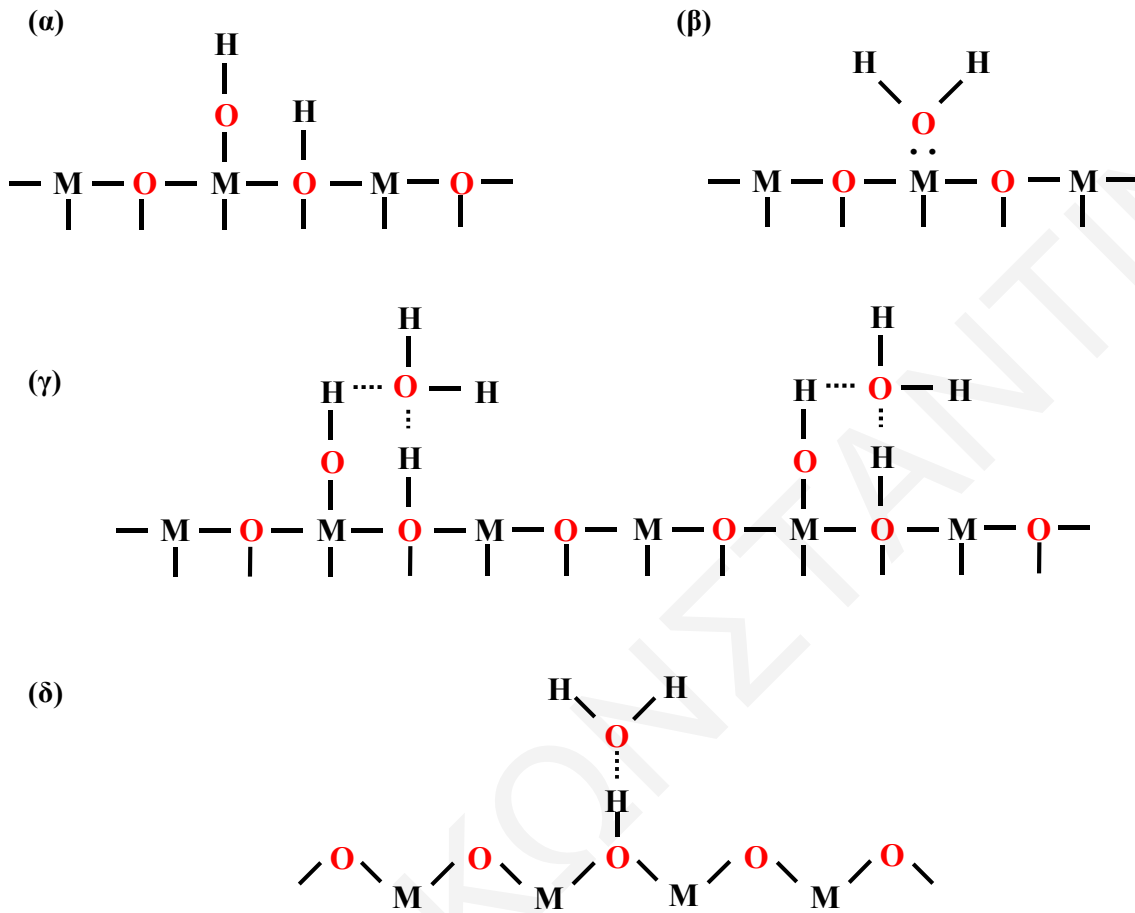
(ii) Μη διασπαστική προσρόφηση με ενθαλπία προσρόφησης στην περιοχή 70-120 kJ/mol. Η παρουσία της προσρόφησης αυτής παρατηρήθηκε κυρίως στο TiO₂ και για τις δύο του μορφές, ανατάση και ρουτιλίου (anatase και rutile). Η προσρόφηση του νερού σε ένα μεταλλοξειδίο με τη μέθοδο της μη διασπαστικής προσρόφησης φαίνεται στο Σχήμα 2.9β.

(iii) Προσρόφηση μέσω δημιουργίας δεσμών υδρογόνου όπου η προσρόφηση του νερού παρουσιάζει ενθαλπίες προσρόφησης μεταξύ 50 και 70 kJ/mol. Αυτό το είδος προσρόφησης βρέθηκε στην περίπτωση του ZnAl₂O₄ (Σχ. 2.9γ) [77].

(iv) Φυσιόρροφηση με ενθαλπία προσρόφησης κοντά στην ενθαλπία υγροποίησης του νερού (44 kJ/mol). Ο συγκεκριμένος τρόπος προσρόφησης παρατηρήθηκε σε άμορφα μεταλλοξειδία SiO₂, TiO₂ (ανατάσης) και Al₂O₃.

(v) Μεμονωμένη προσρόφηση (isolated adsorption) η οποία οφείλεται σε μεμονωμένες επιφανειακές περιοχές όπου βρίσκονται ομάδες -OH. Αυτές οι περιοχές μπορεί να είναι ατέλειες του μεταλλοξειδίου. Αυτού του είδους η προσρόφηση (Σχ. 2.9δ) παρουσιάζει

ενθαλπία κάτω από 44 kJ/mol και η επιφάνεια προσρόφησης χαρακτηρίζεται ως υδρόφοβη [32].



Σχήμα 2.9. Πιθανοί τρόποι προσρόφησης νερού σε επιφάνειες μεταλλοξειδίων [77].

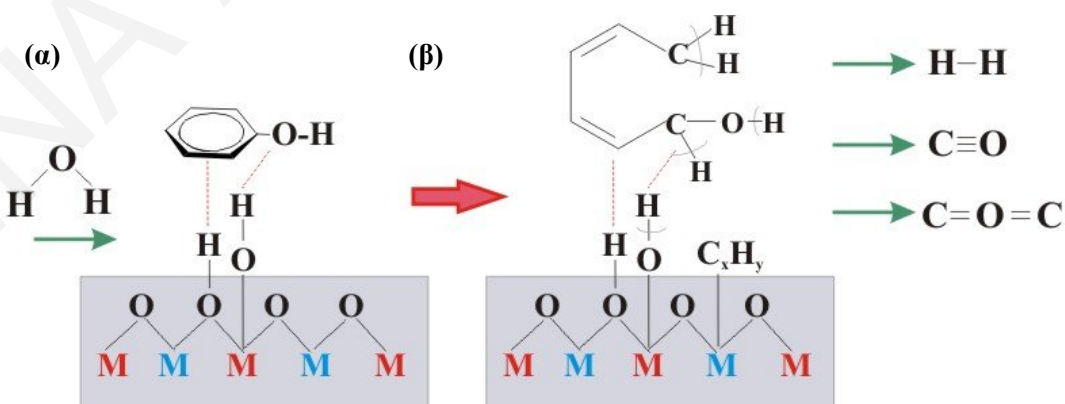
Η αλληλεπίδραση του μορίου του H_2O (g) με το στερεό CaO μελετήθηκε επίσης από τους Zhanpeison et al. [81] οι οποίοι αναφέρουν ότι μεταξύ των τριών τρόπων προσρόφησης (α), (β) και (γ) του Σχήματος 2.9, η διασπαστική προσρόφηση (α) είναι η ενεργειακά πιο πιθανή. Επιπλέον, η προσρόφηση του H_2O ευνοείται στις ατέλειες του στερεού και συγκεκριμένα στα χαμηλής ένταξης κέντρα Ca^{2+} ($\text{Ca}^{2+}_{(3c)}$, $\text{Ca}^{2+}_{(4c)}$, $\text{Ca}^{2+}_{(5c)}$) και O^{2-} ($\text{O}^{2-}_{(3c)}$, $\text{O}^{2-}_{(4c)}$, $\text{O}^{2-}_{(5c)}$). Σε συμφωνία με το τελευταίο βρίσκονται τα αποτελέσματα και άλλων ερευνητικών εργασιών αναφορικά με την προσρόφηση H_2O στο στερεό MgO [82-84]. Η χρήση υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR) έχει οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι στην περίπτωση της προσρόφησης H_2O (g) σε μια επιφάνεια μεταλλοξειδίου οι ζώνες απορρόφησης γύρω στα 3657 και 3756 cm^{-1} αντιστοιχούν στη συμμετρική και ασυμμετρική δόνηση, αντίστοιχα, του είδους -OH, ενώ ταυτόχρονα η κάμψη του μορίου τοποθετείται περίπου στους 1630 cm^{-1} [80-

82, 85-87]. Η πιθανή μετατόπιση των παραπάνω ζωνών απορρόφησης είναι αναμενόμενη ανάλογα με το είδος του μεταλλοξειδίου καθώς και τις επικρατούσες κάθε φορά συνθήκες προσρόφησης (μερική πίεση ατμού, θερμοκρασία, παρουσία άλλων ειδών, κ.ά.) [80-82, 85-87].

2.6. Ταυτόχρονη Χημική Προσρόφηση και Αντίδραση Φαινόλης και Νερού

Μεγάλος αριθμός δημοσιεύσεων αναφέρονται στο μηχανισμό αναμόρφωσης με ατμό οξυγονούχων αρωματικών ενώσεων προς παραγωγή H_2 [14, 88-95]. Ο μηχανισμός αυτός λαμβάνει χώρα λόγω της προσρόφησης του οργανικού μορίου στην επιφάνεια του μετάλλου και την ταυτόχρονη προσρόφηση του νερού (σχηματισμός OH/H) στο υπόστρωμα. Στη συνέχεια, πραγματοποιούνται διαδοχικές αφυδρογονώσεις του οξυγονούχου αρωματικού μορίου που οδηγούν στο σχηματισμό ειδών C_xH_y , τα οποία με την περαιτέρω αντίδραση με τα είδη OH/H του υποστρώματος δίνουν τα προϊόντα H_2 , CO και CO_2 [90-95].

Στο Σχήμα 2.10α δίνεται ο πιθανός μηχανισμός αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό σε επιφάνειες μεταλλοξειδίων (M-O-M ή/και M-O-M'), συμπεριλαμβανομένων και των πυρωμένων φυσικών υλικών (π.χ., CaO, CaO.MgO), με βάση τα όσα είναι γνωστά από τη βιβλιογραφία [14, 90-96]. Η προσρόφηση της φαινόλης στην επιφάνεια ενός μεταλλοξειδίου οδηγεί στην ταυτόχρονη αλληλεπίδραση των π-ηλεκτρονίων του βενζολικού πυρήνα και του ελεύθερου ζεύγους ηλεκτρονίων του φαινολικού οξυγόνου με δύο γειτονικές υδροξυλομάδες του υποστρώματος (Σχ. 2.10α). Οι τελευταίες δημιουργούνται λόγω διασπαστικής χημιορρόφησης του μορίου του νερού [77-84]. Η διάνοιξη του αρωματικού δακτυλίου και η συνεχής αντίδραση με τον ατμό οδηγούν τελικά στην παραγωγή των αερίων H_2 , CO, CO_2 και ανθρακούχων υπολειμμάτων C_xH_y .



Σχήμα 2.10. Μηχανισμός προσρόφησης και αντίδρασης κατά την αναμόρφωση της φαινόλης με ατμό σε επιφάνειες μεταλλοξειδίων (M-O-M ή M-O-M', όπου M, M': Ca, Mg, Ce, La, κ.ά.).

Ο προηγούμενος μηχανισμός προτάθηκε επίσης από τους Corella et al. [93] και τους Morimoto et al. [94] στην περίπτωση της αντίδρασης αναμόρφωσης με ατμό αρωματικών ενώσεων αντιπροσωπευτικών της πίσσας (π.χ., φαιναθρίνη, βενζόλιο, χλωρο-βενζόλιο και τολουόλιο) παρουσία των στερεών CaO και ZnO. Επιπλέον, οι Nakazawa και Somorjai [97] παρατήρησαν ότι ο τρόπος προσρόφησης ενός αρωματικού μορίου σε ένα μεταλλοξείδιο εξαρτάται από την οξύτητα αμφοτέρων. Εάν η οξύτητα ενός μεταλλοξειδίου είναι μεγαλύτερη από αυτή του αρωματικού μορίου, τότε οι αλληλεπιδράσεις γίνονται μέσω του βενζολικού πυρήνα. Στην αντίθετη περίπτωση, (οξύτητα μεταλλοξειδίου μικρότερη από του αρωματικού μορίου), λαμβάνει διασπαστική προσρόφηση του αρωματικού μορίου, όπως για παράδειγμα συμβαίνει στα μεταλλοξείδια ZnO και FeO [97].

Στην περίπτωση της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό παρουσία μεταλλικού στηριζομένου καταλύτη, το υδρόφιλο τμήμα του αρωματικού μορίου προσανατολίζεται προς την επιφάνεια του μετάλλου, ενώ το υδρόφοβο τμήμα μακριά από αυτήν. Το μόριο της φαινόλης προσροφάται διασπαστικά στην επιφάνεια του μετάλλου με το σχηματισμό φαινόξυ-iónτος. Τόσο στην παρουσία του μεταλλοξειδίου ZnO όσο και του FeO αναφέρεται ότι λαμβάνει μέρος διάσπαση του δεσμού O-H της φαινόλης και σχηματισμός φαινόξυ-είδους [98]. Το τελευταίο συμβαίνει ακόμα και παρουσία νερού, αφού ο δεσμός του σχηματιζόμενου φαινόξυ-είδους και του μεταλλοξειδίου είναι πολύ πιο ισχυρός από ότι του νερού με το μεταλλοξείδιο [14, 98].

Οι Polychronopoulou et al. [14, 99] μελέτησαν το μηχανισμό αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό σε καταλύτη Fe/Mg-Ce-O, όπου αναφέρουν ότι η φαινόλη προσροφάται διασπαστικά στις φάσεις Fe₂O₃ και FeO δημιουργώντας φαινόξυ-iónτα των οποίων η διάσπαση οδηγεί σε C_xH_y. Τα τελευταία οξειδώνονται από τα είδη OH/H τα οποία διαχέονται από το υπόστρωμα στις οξειδικές φάσεις Fe (φαινόμενο back-spillover οξυγόνου) προς παραγωγή H₂, CO και CO₂ [99]. Επιπρόσθετα, οι ίδιοι ερευνητές πραγματοποίησαν πειράματα SSITKA με σκοπό τη μελέτη του μηχανιστικού δρόμου που ακολουθείται για την παραγωγή H₂ (“H reaction path”) μέσω της εναλλαγής του H₂O με το αντίστοιχο ισότοπό του (D₂O) καθώς και άλλα ισοτοπικά δυναμικά πειράματα (¹⁸O₂, ¹³CO) παρουσία στηριζόμενων καταλύτων Fe και Rh [99, 100]. Με τη βοήθεια των τελευταίων πειραμάτων αποδείχτηκε το φαινόμενο back-spillover των ειδών OH και H από τα υποστρώματα MgO, Mg-Ce-O και Mg-Ce-Zr-O προς την επιφάνεια των μετάλλων Rh και Fe.

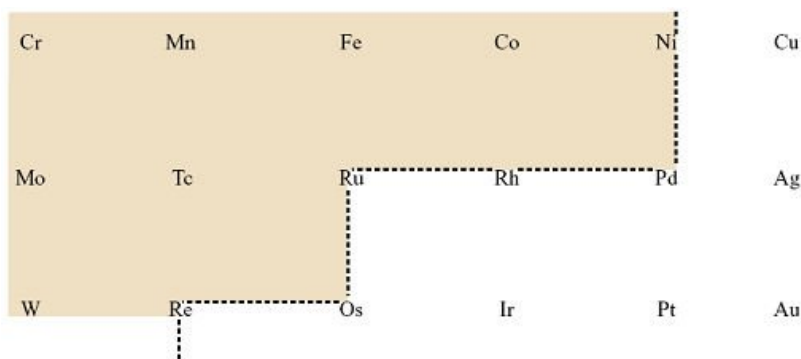
2.7. Χημική Προσρόφηση CO σε Επιφάνειες Μετάλλων Μετάπτωσης

Το μονοξείδιο του άνθρακα αποτελεί ένα αέριο το οποίο συμμετέχει στο δίκτυο αντιδράσεων της αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό. Επομένως, η μελέτη της προσρόφησης του σε καταλυτικές επιφάνειες είναι πολύ σημαντική. Η προσρόφηση του μονοξειδίου του άνθρακα σε επιφάνειες στηριζόμενων μετάλλων μετάπτωσης λαμβάνει χώρα με διαφορετικούς τρόπους και σε διαφορετική έκταση ανάλογα με το είδος του μετάλλου μετάπτωσης [35, 101, 102]. Σε μέτριες θερμοκρασίες το CO προσροφάται είτε μοριακά (Σχ. 2.11α) είτε διασπαστικά (Σχ. 2.11β). Για ένα συγκεκριμένο μέταλλο στο οποίο το CO προσροφάται μοριακά (Σχ. 2.11α), σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε διασπαστική προσρόφηση (Σχ. 2.11β) [35, 101]. Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) και υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR) έχουν οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι σε μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες το CO προσροφάται με τρεις χημικές δομές: (α) γραμμικό (linear, Σχ. 2.11α), (β) γεφυρωτό (bridged, Σχ. 2.11γ), και (γ) δικαυβονυλικό (gem-dicarbonyl, Σχ. 2.11δ) [35, 40, 101-108]. Σε μονοκρυσταλλικές επιφάνειες εμφανίζονται κυρίως τα δύο πρώτα είδη, ενώ σε στηριζόμενους καταλύτες απαντώνται και οι τρεις μορφές προσρόφησης ανάλογα με το είδος του φορέα, το μέγεθος των δευτερογενών σωματιδίων του μετάλλου και την οξειδωτική του κατάσταση, καθώς και τις επικρατούσες συνθήκες (κάλυψη CO, θερμοκρασία, παρουσία άλλων ειδών, κ.ά.) [35, 40, 101-107].



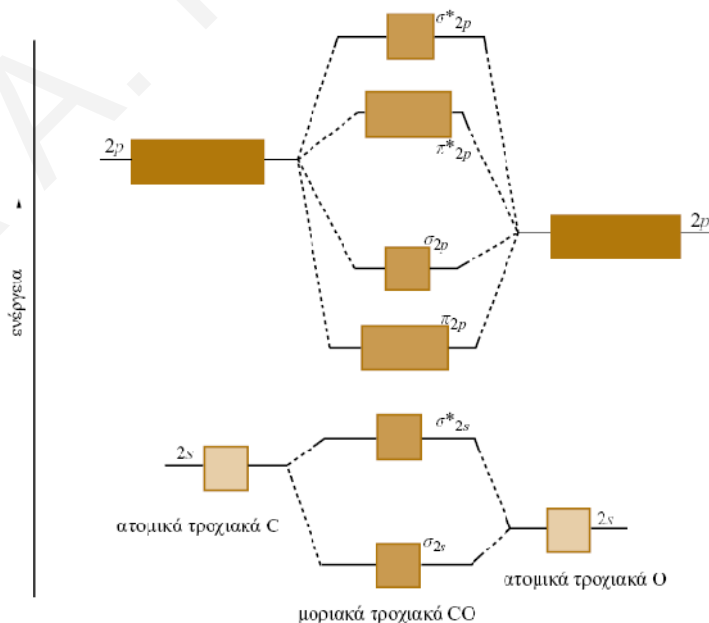
Σχήμα 2.11. Δομές χημικά προσροφημένων ειδών CO σε μεταλλικές επιφάνειες [35].

Ο τρόπος προσρόφησης του CO έχει επίσης συνδυαστεί με τη θέση των μετάλλων στον Περιοδικό Πίνακα, με βάση τον οποίο η τάση διασπαστικής προσρόφησης αυξάνει καθώς κινούμαστε προς τα αριστερά σε μια σειρά και προς τα άνω σε μια στήλη (Σχ. 2.12). Στο Σχήμα 2.12 φαίνεται η διαχωριστική γραμμή που περνάει από τα στοιχεία Ni, Ru και Re και διαχωρίζει τα μέταλλα ανάλογα με τον τρόπο που αυτά προσροφούν το CO. Στα στοιχεία μετάπτωσης (κάτω και δεξιά από τη διαχωριστική γραμμή) το CO προσροφάται μοριακά, με τρόπο που ο άξονας του μορίου να είναι κάθετος στην επιφάνεια του μετάλλου (Σχ. 2.11α). Στα στοιχεία που βρίσκονται επάνω και αριστερά της διαχωριστικής γραμμής, το CO προσροφάται διασπαστικά (Σχ. 2.11β) [35].



Σχήμα 2.12. Μέρος του Περιοδικού Πίνακα που δείχνει το διαχωρισμό των στοιχείων μετάπτωσης ανάλογα με τον τρόπο που προσροφούν το CO (μοριακά ή διασπαστικά) [35].

Στο Σχήμα 2.13 παρουσιάζονται οι ενεργειακές στάθμες των ατομικών τροχιακών της στοιβάδας σθένους του άνθρακα και του οξυγόνου, καθώς και οι ενεργειακές στάθμες των μοριακών τροχιακών που προκύπτουν από το συνδυασμό τους [35, 101]. Από το Σχήμα 2.13 φαίνεται ότι τα 4 ηλεκτρόνια $2s$ των C και O κατανέμονται ανά δύο στο δεσμικό σ_{2s} και στο αντιδεσμικό σ^*_{2s} μοριακό τροχιακό. Η αλληλεπίδραση δύο εκ των τριών p (p_x και p_y) τροχιακών των C και O οδηγεί στο σχηματισμό δύο π_{2p} δεσμικών τροχιακών και δύο π^*_{2p} αντιδεσμικών τροχιακών. Τα 4 από τα 6 συνολικά p ηλεκτρόνια των C και O κατανέμονται ανά δύο στα δύο π_{2p} δεσμικά τροχιακά. Τέλος, η αλληλεπίδραση των p_z τροχιακών του C και του O οδηγεί στο σχηματισμό ενός σ_{2p} μοριακού τροχιακού, στο οποίο “τοποθετούνται” τα δύο επιπλέον p_z ηλεκτρόνια [35, 101, 102].



Σχήμα 2.13. Διάγραμμα σταθμών ενέργειας των μοριακών τροχιακών CO [35].

Κατά την προσρόφηση του CO σε μεταλλικές επιφάνειες στοιχείων μετάπτωσης αναπτύσσονται αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα αντιδεσμικά τροχιακά π^*_{2p} του CO και στα τροχιακά των επιφανειακών ατόμων του μετάλλου. Οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα τροχιακά π^*_{2p} του CO και στα τροχιακά s (ζώνης s) των επιφανειακών ατόμων μετάλλου είναι απαγορευμένες για λόγους συμμετρίας, εκτός και αν η προσροφητική θέση συγκροτείται από 2 έως 4 άτομα μετάλλου, οπότε τα τροχιακά π^*_{2p} του CO αλληλεπιδρούν με γραμμικούς συνδυασμούς των τροχιακών s των επιφανειακών ατόμων [102, 109-111]. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την προσρόφηση του CO παρουσιάζει η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα τροχιακά d (ζώνης d) των επιφανειακών ατόμων μετάλλου και στα κενά αντιδεσμικά τροχιακά π^*_{2p} του CO. Αυτό οδηγεί σ' ένα π_b δεσμικό τροχιακό και σ' ένα π_a αντιδεσμικό τροχιακό [35, 40, 101]. Από τα σχηματιζόμενα τροχιακά π_a και π_b συμπληρώνονται με ηλεκτρόνια κυρίως τα δεύτερα, τα οποία εντοπίζονται κοντά στην επιφάνεια του μετάλλου. Τα ηλεκτρόνια αυτά προέρχονται από το μέταλλο με μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας από το μέταλλο προς το CO, καθώς τα αντιδεσμικά τροχιακά π^*_{2p} είναι κενά [109-111].

Στον Πίνακα 2.2 που ακολουθεί δίνεται η περιοχή απορρόφησης IR (κυμματαριθμός, cm^{-1}) που εμφανίζει το κάθε είδος CO κατά την προσρόφηση του σε στηριζόμενους καταλύτες Rh [103-106, 112-115]. Στο σημείο αυτό αξίζει να επισημανθεί ότι η ζώνη απορρόφησης κάθε είδους CO εξαρτάται τόσο από το μέγεθος των κρυσταλλιτών Rh όσο και από το είδος του οξειδικού υποστρώματος [103-106, 116].

Πίνακας 2.2. Χημικό είδος, περιοχή απορρόφησης IR και είδος δόνησης προσροφημένων ειδών CO σε στηριζόμενους καταλύτες Rh.

Χημικό Είδος CO	Κυμματαριθμός (cm^{-1})	Βιβλιογραφία
Γραμμικό	2030-2076	[112, 113, 115]
Γεφυρωτό	1810-1925	[103, 113-115]
Δικαρβονυλικό	2101-2081 (s) 2014-2000 (as)	[103-106, 112]

s: συμμετρική δόνηση τάσης, as: ασύμμετρη δόνηση τάσης.

2.8. Απενεργοποίηση Καταλυτικών Συστημάτων

Η διατήρηση της δραστηριότητας και του χρόνου ζωής ενός καταλυτικού συστήματος αποτελούν σημαντικούς παράγοντες για την τεχνολογική και οικονομική βιωσιμότητα της καταλυτικής διεργασίας αποικοδόμησης της πίσσας. Για την επίτευξη αρκετά καλά ελεγχόμενης και αποδοτικής βιομηχανικής καταλυτικής διεργασίας είναι αναγκαίο η μείωση της ενεργότητας ενός στερεού καταλύτη να είναι αργή [117]. Γενικά οι σημαντικότερες αιτίες της ανεπιθύμητης απενεργοποίησης των καταλυτικών συστημάτων είναι: (α) μηχανικές, (β) θερμικές, και (γ) χημικές [118]. Ως συνεπακόλουθο των τελευταίων λαμβάνουν χώρα διάφορες δομικές ή μορφολογικές καθώς και χημικές και φυσικές αλλαγές στα ενεργά κέντρα των χρησιμοποιούμενων καταλυτών [11, 118].

Η χρήση αρκετά υψηλών θερμοκρασιών κατά τον καθαρισμό και την αναβάθμιση του προϊόντος της πίσσας μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντική μηχανική και θερμική απενεργοποίηση των καταλυτών. Η αντοχή των στερεών καταλυτικών συστημάτων έναντι της τριβής (attrition) και της συσσωμάτωσης (sintering) αποτελούν σημαντικές παραμέτρους οι οποίες πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά τη βιομηχανική βελτιστοποίηση της καταλυτικής διεργασίας. Επιπλέον, η ανθεκτικότητα έναντι χημικής απενεργοποίησης παίζει ουσιώδη ρόλο στην ανάπτυξη κατάλληλων στερεών καταλυτών. Είναι γνωστό ότι οι επί του παρόντος χρησιμοποιούμενοι βιομηχανικοί καταλύτες είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι στην εναπόθεση άνθρακα [119].

Κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό του μίγματος της πίσσας καθώς και αντιπροσωπευτικών μορίων της πίσσας (π.χ., φαινόλη) είναι δυνατή η δημιουργία άνθρακα. Οι λόγοι που μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό άνθρακα είναι [120-124]:

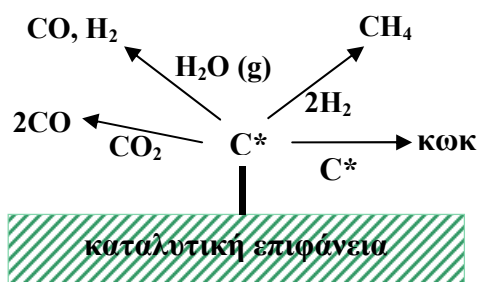
- Ο χαμηλός λόγος ατμού/άνθρακα στην τροφοδοσία
- Η χαμηλή ενεργότητα του καταλύτη ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό
- Η παρουσία υδρογονανθράκων μεγάλου μοριακού βάρους, οι οποίοι καταλαμβάνουν τα ενεργά κέντρα του καταλύτη οδηγώντας στη μείωση του ρυθμού αναμόρφωσης. Καθώς το μοριακό βάρος των υδρογονανθράκων αυξάνεται η δομή τους αρχίζει να προσομοιάζει με αυτή του άνθρακα (γραφίτη) λόγω της αύξησης των αρωματικών δακτυλίων
- Οι υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης, κατά τις οποίες οι υδρογονάνθρακες (είδη C_xH_y , Σχ. 2.10) μπορεί να υποστούν έντονη αφυδρογόνωση η οποία τελικά οδηγεί στο σχηματισμό άνθρακα υπό τη μορφή γραφίτη.

Είναι επομένως σημαντικό να αποφεύγονται οι συνθήκες εκείνες που οδηγούν στην εναπόθεση άνθρακα, καθώς προκαλείται κλείσιμο των πόρων του καταλύτη παρεμποδίζοντας έτσι την εσωτερική διάχυση των αντιδρώντων προς τα ενεργά κέντρα που βρίσκονται στο

εσωτερικό του πορώδους στερεού με τελικό αποτέλεσμα την πρόωρη απενεργοποίησή του [120, 121, 125]. Τα ανθρακούχα υπολείμματα είναι δυνατό να εναποτεθούν υπό τη μορφή άμορφων ινιδίων, προσροφημένων καρβιδίων, καθώς και ελασμάτων κρυσταλλικού γραφίτη. Κάθε διαφορετική μορφή άνθρακα απαιτεί και την κατάλληλη μέθοδο απομάκρυνσης [117, 126].

Ο Rostrup-Nielsen και οι συνεργάτες του [127, 128] μελέτησαν τις μορφές του εναποτεθειμένου άνθρακα οι οποίες είναι δυνατό να σχηματιστούν κατά τις αντιδράσεις αναμόρφωσης υδρογονανθράκων και πίσσας με ατμό. Αναφέρεται ότι η ποσότητα του σχηματιζόμενου άνθρακα εξαρτάται από το είδος του υδρογονάνθρακα ο οποίος αλληλεπιδρά με το στερεό καταλύτη και μειώνεται με βάση τη σειρά: αρωματικοί υδρογονάνθρακες > ολεφίνες > παραφίνες. Οι μορφές άνθρακα που μπορεί κανείς να συναντήσει στην καταλυτική επιφάνεια είναι τρεις: (α) ο πυρολυτικός άνθρακας (pyrolytic carbon), (β) ο άνθρακας που προκαλεί τον εγκλεισμό του μετάλλου (encapsulating coke), και (γ) ο άνθρακας υπό τη μορφή ινιδίων (whisker coke). Ο άνθρακας υπό τη μορφή ινιδίων αναπτύσσεται στους μεταλλικούς καταλύτες και μπορεί να οδηγήσει και στην κατακρήμνισή τους. Ο πυρολυτικός άνθρακας σχηματίζεται μετά από θερμική διάσπαση των υδρογονανθράκων σε υψηλές θερμοκρασίες ($T > 600^{\circ}\text{C}$) και μπορεί να εναποτίθεται ακόμα και στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

Στο Σχήμα 2.14 δίνονται οι πιθανές αντιδράσεις οι οποίες μπορούν να πραγματοποιηθούν στην περίπτωση προσροφημένου άνθρακα (C^*) σε μια καταλυτική επιφάνεια. Αρχικά λαμβάνει χώρα η ενεργοποίηση των υδρογονανθράκων και ο σχηματισμός των ανθρακούχων υπολειμμάτων (C^*). Τα ανθρακούχα αυτά υπολείμματα είναι δυνατό να αντιδράσουν με το CO_2 ($\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$, αντίδραση Boudouard) και τον ατμό (π.χ., $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$) τα οποία βρίσκονται στο προϊόν και αντιδρών, αντίστοιχα, της διεργασίας αναμόρφωσης οδηγώντας στο σχηματισμό CO . Επιπλέον, τα C^* κατά την αντίδραση τους με το παραγόμενο H_2 δίνουν CH_4 ($\text{C} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4$). Επιπρόσθετα, τα C^* μπορούν να αντιδράσουν με άλλα C^* με αποτέλεσμα το σχηματισμό αποθεμάτων κωκ [11].



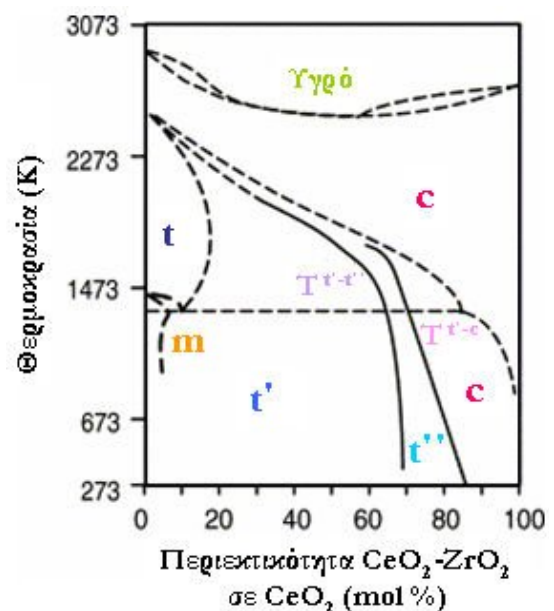
Σχήμα 2.14. Πιθανές αντιδράσεις προσροφημένου άνθρακα (C^*) [11].

Η μείωση της ποσότητας του εναποθεθειμένου άνθρακα μπορεί να επιτευχθεί: (α) με την αύξηση του λόγου ατμού/άνθρακα στην τροφοδοσία κατά την οποία επιτυγχάνεται μείωση της ποσότητας του CO, (β) τη μείωση ποσότητας βαρέων υδρογονανθράκων, και (γ) τη χρήση κατάλληλων μετάλλων (π.χ., Rh, Fe, Ru) και υποστρωμάτων που να ενισχύουν την αντίδραση αναμόρφωσης μέσω της αεριοποίησης του άνθρακα [11, 121, 122]. Τέτοια υποστρώματα είναι αυτά των αλκαλικών (π.χ., CaO, MgO, κ.ά.) και σπάνιων γαιών (π.χ., CeO₂, La₂O₃, κ.ά.) καθώς και τα στερεά ομοιογενή διαλύματα Ce_xZr_{1-x}O₂ και Ce_xZr_{1-x}M_(1-x-y)O₂ (M: Mg, La, κ.ά.) [121, 122, 129, 130].

2.9. Στερεά Διαλύματα Ce_xZr_{1-x}O₂

Η χρήση στερεών διαλυμάτων Ce_xZr_{1-x}O₂ σαν υποστρώματα μεταλλικά στηριζόμενων καταλυτών θεωρείται αρκετά πλεονεκτική έναντι άλλων. Συγκεκριμένα, η παρουσία των στερεών Ce_xZr_{1-x}O₂: (α) βοηθά τη διασπορά των πολύτιμων μετάλλων, (β) αυξάνει τη θερμική σταθερότητα των στερεών καταλυτικών συστημάτων, (γ) αυξάνει την ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου, (δ) ευνοεί την καταλυτική ενεργότητα στα κέντρα της διεπιφάνειας μετάλλου-φορέα, (ε) ευνοεί την απομάκρυνση του CO μέσω της οξείδωσης του με χρήση πλεγματού οξυγόνου, και (στ) ευνοεί την αντίδραση του CO με ατμό (Water-Gas Shift, WGS) [131-137]. Κατά συνέπεια επιτυγχάνεται η διατήρηση τόσο της δραστηρότητας όσο και του χρόνου ζωής ενός καταλυτικού συστήματος, στοιχεία σημαντικά για τη διεργασία της καταλυτικής αποικοδόμησης της πίσσας.

Στο Σχήμα 2.15 παρουσιάζεται το διάγραμμα φάσεων του συστήματος CeO₂-ZrO₂. Το ακριβές διάγραμμα φάσεων του συστήματος αυτού είναι ακόμα υπό διερεύνηση παρόλο που αποτέλεσε αντικείμενο πολλών μελετών [138-142]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.15, για αυξημένες περιεκτικότητες του μικτού οξειδίου σε CeO₂ (> 80 mol%) το Ce_xZr_{1-x}O₂ παρουσιάζει κυβική (cubic, c) δομή. Για περιεκτικότητες του μικτού οξειδίου σε CeO₂ μικρότερες από 10 mol%, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 1473K παρατηρείται ο σχηματισμός τετραγωνικής δομής (tetragonal, t), ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ο σχηματισμός μονοκλινικής δομής (monoclinic, m).



Σχήμα 2.15. Διάγραμμα φάσεων του συστήματος CeO₂-ZrO₂.

Στην ενδιάμεση περιοχή, η ακριβής μορφή του διαγράμματος φάσεων είναι ακόμη σχετικά αδιευκρίνιστη. Σε αυτή την περιοχή παρατηρούνται αρκετές σταθερές και μετασταθείς φάσεις με τετραγωνική συμμετρία [138-142].

Με βάση αποτελέσματα XRD και φασματοσκοπίας Raman, οι Yashima et al. [142, 143] υποστηρίζουν ότι στην περιοχή αυτή μπορούν να διαχωριστούν τρεις διαφορετικές φάσεις, οι t , t' και t'' . Από αυτές, η φάση t είναι σταθερή, η φάση t' είναι μετασταθής, ενώ η φάση t'' είναι ενδιάμεση των φάσεων t' και c (κυβική φάση). Η φάση t'' δεν είναι τετραγωνική και παρουσιάζει διαφορετικό περιβάλλον οξυγόνου από την ιδανική δομή του φθορίτη (CaF_2 , fluorite structure). Η φάση t'' αναφέρεται συνήθως ως κυβική.

Στον Πίνακα 2.3 παρουσιάζονται συνοπτικά οι περιοχές στις οποίες εμφανίζονται οι διάφορες φάσεις ανάλογα με την περιεκτικότητα του μικτού οξειδίου $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ σε CeO_2 [143]. Αναφορικά με τα όρια των περιοχών εντός των οποίων παρατηρούνται οι διάφορες φάσεις (Σχ. 2.15), αυτά δεν έχουν προσδιοριστεί με ακρίβεια λόγω του ότι στην περίπτωση των μετασταθών τετραγωνικών φάσεων το είδος της παραμόρφωσης από τη δομή του φθορίτη εξαρτάται σημαντικά από το μέγεθος των κρυσταλλιτών. Επιπλέον, το ZrO_2 μπορεί να κρυσταλλώνεται σε μονοκλινής, τετραγωνική ή κυβική δομή, ανάλογα με τη θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται. Όπως είναι γνωστό, το ZrO_2 παρουσιάζει μονοκλινική δομή σε ήπιες θερμοκρασίες και πιέσεις, αλλά σε υψηλότερες θερμοκρασίες μπορεί να παρουσιάσει και τετραγωνική (1100-1900°C) ή κυβική δομή (> 1900°C). Αντίθετα, το CeO_2 κρυσταλλώνεται στη δομή του φθορίτη ($\text{Fm}3\text{m}$) [142, 143].

Πίνακας 2.3. Φάσεις μικτού οξειδίου $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ για διάφορες περιεκτικότητες CeO_2 (mol%) για $T < 1200^\circ\text{C}$.

Φάση	Περιεκτικότητα $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ σε CeO_2 (mol%)	Ομάδα Χώρου
Μονοκλινής (m)	0-10	$\text{P}2_1/\text{c}$
Τετραγωνική (t)	10-30	$\text{P}4_2/\text{nmc}$
Τετραγωνική (t')	30-65	$\text{P}4_2/\text{nmc}$
Τετραγωνική (t'')	65-80	$\text{P}4_2/\text{nmc}$
Κυβική (c)	80-100	$\text{Fm}3\text{m}$

Η εισαγωγή του μικρότερου ιόντος Zr^{4+} (0.84 Å) στο πλέγμα του CeO_2 ($\text{Ce}^{4+}=0.97\text{\AA}$) οδηγεί στη μείωση του όγκου του πλέγματος, διευκολύνοντας με αυτό τον τρόπο την αλλαγή σθένους [144, 145]. Για το λόγο αυτό, όσο πιο ομοιογενής είναι η ανάμιξη σε ατομικό επίπεδο των Ce και Zr στα στερεά διαλύματα $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ τόσο σημαντικότερη είναι η

βελτίωση στην ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου (Oxygen Storage Capacity, OSC). Είναι γνωστό ότι η προσθήκη ενός ενισχυτικού κατιόντος (dopant) με μεγαλύτερο σθένος από αυτό του κυρίως οξειδίου (π.χ., CeO_2 , ZrO_2) έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της χημικής δραστηρότητας του τελευταίου μέσω της δημιουργίας κενοτήτων οξυγόνου. Αντίθετα, η προσθήκη κατιόντων με μικρότερο σθένος μπορεί να προκαλέσει δομικές διαταραχές και να διευκολύνει το σχηματισμό ευκίνητων οξυγόνων [146-148].

2.10. Τεχνική Μέτρησης Αποθηκευτικής Ικανότητας Οξυγόνου σε Μεταλλοξειδία

Οι μετρήσεις αποθηκευτικής ικανότητας οξυγόνου συνίστανται στον προσδιορισμό της ποσότητας ($\mu\text{mol-O/g}$) του ατομικού οξυγόνου στην επιφάνεια και την υποεπιφάνεια ενός στερεού μεταλλοξειδίου το οποίο αντιδρά με τη χρήση ενός αναγωγικού αερίου (συνήθως H_2 ή CO). Αφορά δηλαδή τη μελέτη της αντίδρασης αναγωγής του κατιόντος του πλέγματος (π.χ., $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) υπό δυναμικές συνθήκες [140, 149-152].

Η μέθοδος χρήσης παλμών είναι η ευρύτερα εργαστηριακά εφαρμοζόμενη σήμερα για τον υπολογισμό της αποθηκευτικής ικανότητας οξυγόνου ενός στερεού. Πραγματοποιείται με τη βοήθεια συστήματος που περιλαμβάνει δοχείο γνωστού όγκου (loop) το οποίο περιέχει το επιθυμητό αναγωγικό αέριο και σύστημα χρωματογραφικών βαλβίδων για τη δημιουργία παλμών [151, 152].

Οι Yao και Yu Yao [152] ήταν οι πρώτοι ερευνητές που μελέτησαν την αποθηκευτική ικανότητα οξυγόνου στο CeO_2 με την τεχνική παλμών (pulse injection technique), και πρότειναν τη διάκριση δύο διαφορετικών ειδών ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου:

- OSC (Oxygen Storage Capacity), που είναι η ποσότητα που σχετίζεται με τα πιο ενεργά αποθηκευμένα είδη οξυγόνου του καταλύτη και η οποία χαρακτηρίζει τη δυναμική του συστήματος, και
- OSCC (Oxygen Storage Capacity Complete), που αφορά τη συνολική ή μέγιστη αποθηκευτική ικανότητα οξυγόνου κάτω από δεδομένες πειραματικές συνθήκες.

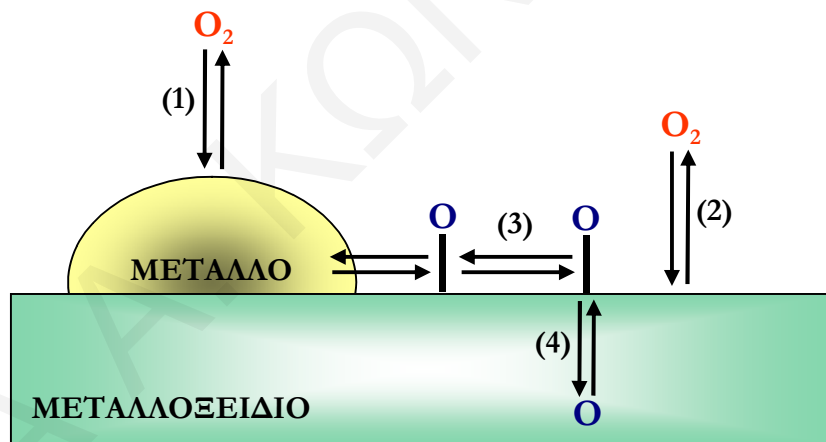
Τα συνηθέστερα συστήματα οξειδωτικού/αναγωγικού που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη του φαινομένου OSC αποτελούν τα συστήματα O_2/H_2 ή O_2/CO [149]. Στις μελέτες αυτές εισάγονται παλμοί H_2 ή CO σε προ-οξειδωμένο καταλύτη σε σταθερή θερμοκρασία μέχρις ότου η κατανάλωση των αερίων αυτών να μηδενιστεί. Η ποσότητα H_2 ($\mu\text{mol-H/g}$) που καταναλώνεται με την εισαγωγή διαδοχικών παλμών H_2 στην καταλυτική κλίνη ή η ποσότητα οξυγόνου ($\mu\text{mol-O/g}$) που καταναλώνεται στη φάση της επανοξειδωσης του στερεού, αντιστοιχεί στην ολική αποθηκευτική ικανότητα οξυγόνου (ποσότητα OSCC). Η

αποθηκευτική ικανότητα οξυγόνου μπορεί επίσης να οριστεί ως το ποσό H_2O ή CO_2 (στην περίπτωση χρήσης παλμών CO) που παράγεται από την αντίδραση του αποθηκευμένου οξυγόνου με το H_2 ή το CO , αντίστοιχα. Για τον προσδιορισμό του πιο ενεργού οξυγόνου (ποσότητα OSC) εισάγεται μόνο ένας παλμός H_2 ή CO [152].

Κατά τη διεργασία της αποθήκευσης οξυγόνου λαμβάνουν χώρα τέσσερα διακριτά στοιχειώδη μηχανιστικά βήματα (Σχ. 2.16) [153, 154]:

- (α) ενεργοποίηση (προσρόφηση) του οξυγόνου πάνω στα μεταλλικά σωματίδια (βήμα 1).
- (β) άμεση ενεργοποίηση του οξυγόνου πάνω στο φορέα (βήμα 2).
- (γ) επιφανειακή διάχυση (spillover) του οξυγόνου (βήμα 3).
- (δ) διάχυση του οξυγόνου από την επιφάνεια στην κυρίως δομή (βήμα 4).

Αντιστρόφως, η μέτρηση του αποθηκευμένου οξυγόνου με εκλεκτική αντίδραση με CO ή H_2 περιλαμβάνει την αντίδραση του αποθηκευμένου οξυγόνου από το μέταλλο ή τη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος, την άμεση αντίδραση του οξυγόνου από την επιφάνεια του υποστρώματος, το φαινόμενο της επιφανειακής διάχυσης του οξυγόνου από το υπόστρωμα στο μέταλλο (oxygen back-spillover) και της εσωτερικής διάχυσης του οξυγόνου από τα κατώτερα (κυρίως δομή) προς τα ανώτερα στρώματα της επιφάνειας [152-154].

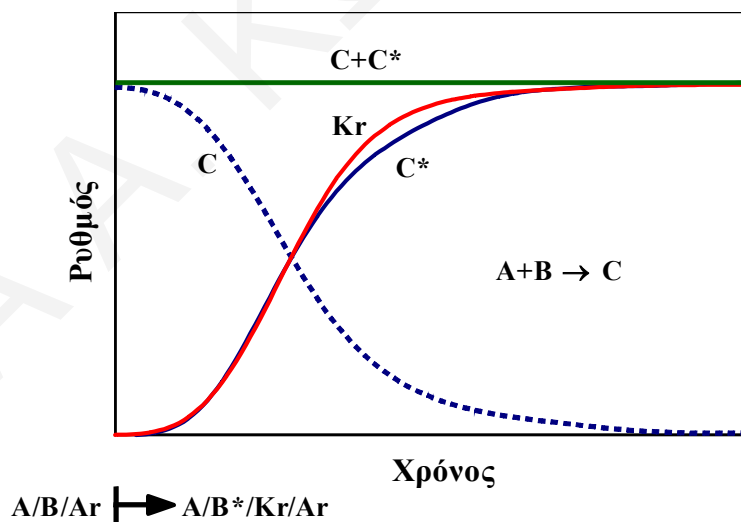


Σχήμα 2.16. Σχηματική παράσταση στοιχειωδών βημάτων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία αποθήκευσης και αποδέσμευσης οξυγόνου.

2.11. Τεχνική Ισοτοπικής Εναλλαγής (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis, SSITKA)

Η τεχνική ισοτοπικής εναλλαγής (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis, SSITKA) αποτελεί την πλέον πιο ακριβή τεχνική για την *in situ* μελέτη της κινητικής και του μηχανισμού ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων [155, 156]. Αναπτύχθηκε από τους ερευνητές Happel [157], Bennett [158] και Biloen [159] και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για

τον υπολογισμό της συγκέντρωσης προσροφημένων ενεργών ειδών και κινητικών σταθερών στοιχειωδών βημάτων του μηχανισμού μιας καταλυτικής αντίδρασης. Η τεχνική SSITKA βασίζεται στην παρακολούθηση της συγκέντρωσης ενός ή περισσοτέρων μορίων (αντιδρών ή προϊόν) σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης, μετά από εναλλαγή στην τροφοδοσία ενός αντιδρώντος με το αντίστοιχο ισότοπό του κάτω από *μόνιμες συνθήκες αντίδρασης* [155, 156, 160]. Σύμφωνα με το Σχήμα 2.17, αφού επιτευχθεί μόνιμη κατάσταση για τους καταλυτικούς ρυθμούς των επί μέρους στοιχειωδών βημάτων της αντίδρασης (A/B/Ar), η τροφοδοσία εναλλάσσεται σε αυτή που περιέχει ακριβώς τα ίδια μοριακά είδη αλλά με την αντικατάσταση ενός ή περισσοτέρων μοριακών ειδών με ισοτοπικά σημασμένα άτομα στο αντιδρών μοριακό είδος (A/B*/Ar) [155, 156, 160]. Στο Σχήμα 2.17 δίνονται επίσης τυπικές καμπύλες απόκρισης του ρυθμού σχηματισμού του προϊόντος C και του ισοτοπικά σημασμένου C* που λαμβάνονται κατά την εναλλαγή. Η βηματική εναλλαγή μεταξύ δύο αντιδρώντων αερίων μιγμάτων, τα οποία διαφέρουν μόνο ως προς την παρουσία του ισότοπου αερίου, γίνεται με τη βοήθεια κατάλληλα σχεδιασμένου συστήματος ροής αερίων με χρήση χρωματογραφικών βαλβίδων μηδενικού όγκου. Η απόκριση του αδρανούς αερίου (Kr) που βρίσκεται στο ισότοπο μίγμα δίνει την υδροδυναμική απόκριση του συστήματος (καμπύλη αναφοράς) από την χρωματογραφική βαλβίδα εναλλαγής των δύο τροφοδοσιών στην καταλυτική κλίνη και τελικά στον αναλυτή (φασματογράφος μάζας, MS) [155, 156].



Σχήμα 2.17. Τυπικές καμπύλες απόκρισης του προϊόντος όπως αυτές λαμβάνονται κατά τη διάρκεια πειράματος SSITKA το οποίο περιλαμβάνει βηματική εναλλαγή στην αέρια τροφοδοσία: $A/B/Ar \rightarrow A/B^*/Kr/Ar$. A, B αντιδρώντα, B* σημασμένο αντιδρών, C προϊόν της αντίδρασης $A+B$, και C* ισοτοπικά σημασμένο προϊόν.

Οι μερικές πιέσεις της τροφοδοσίας παραμένουν σταθερές και στα δυο μίγματα (σύσταση τροφοδοσίας) με αποτέλεσμα η αντίδραση να παραμένει σε *μόνιμη κατάσταση*. Κατά τη διάρκεια της ισοτοπικής εναλλαγής δημιουργείται μια δυναμική μεταβολή μόνο στην συγκέντρωση των σημασμένων και μη ατομικών ειδών τα οποία αποτελούν ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης, που οδηγούν τελικά στο σχηματισμό των προϊόντων της. Το τελευταίο δεν παρατηρείται στην περίπτωση των μη ενεργών ειδών τα οποία ονομάζονται και "θεατές" της αντίδρασης (spectators). Στο γεγονός αυτό οφείλεται η δημιουργία δυναμικών αποκρίσεων των αερίων προϊόντων οι οποίες καταγράφονται με τη βοήθεια ενός φασματογράφου μάζας. Με τη χρήση κατάλληλων ισοζυγίων μάζας και κινητικών μοντέλων είναι εφικτός ο προσδιορισμός των επιφανειακών συγκεντρώσεων των ενεργών ειδών της αντίδρασης καθώς και των κινητικών σταθερών των στοιχειωδών μηχανιστικών βημάτων [155, 156, 160].

Η τεχνική SSITKA παρουσιάζει ένα σημαντικό πλεονέκτημα έναντι των άλλων δυναμικών τεχνικών. Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης, δηλαδή χωρίς τη διατάραξη της κινητικής της υπό μελέτη αντίδρασης. Συνεπώς, οι επιφανειακές συγκεντρώσεις των διαφόρων προσροφημένων ειδών δεν αλλάζουν μετά την ισοτοπική εναλλαγή. Με τον τρόπο αυτό οι συγκεντρώσεις των διαφόρων επιφανειακά προσροφημένων ειδών (άθροισμα ισοτοπικών και μη ισοτοπικών ειδών, $C + C^*$, Σχ. 2.17) δεν μεταβάλλονται μετά την ισοτοπική εναλλαγή [155, 160].

Τα αποτελέσματα τα οποία λαμβάνονται με την εφαρμογή της τεχνικής SSITKA-MS συνήθως εκφράζονται σαν συνάρτηση της αδιάστατης παραμέτρου Z σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης (t). Το Z ορίζεται ως:

$$Z(t) = \frac{(y_t - y_\infty)}{(y_0 - y_\infty)} \quad (2.15)$$

όπου, οι δείκτες 0 και ∞ αναφέρονται στις τιμές των συγκεντρώσεων (y , mol%) των αερίων προϊόντων/αντιδρώντων σε χρόνους $t=0$ και μετά την επίτευξη της νέας μόνιμης κατάστασης, αντίστοιχα, από την εναλλαγή της τροφοδοσίας στο ισοτοπικό μίγμα αντίδρασης [155].

2.11.1 Κινητικό Ισοτοπικό Φαινόμενο (Kinetic Isotopic Effect, KIE)

Ως κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο (Kinetic Isotopic Effect, KIE) ορίζεται η μεταβολή της κινητική σταθεράς (k) μιας αντίδρασης, λόγω της ισοτοπικής αντικατάστασης ενός ή περισσοτέρων χημικών ειδών τα οποία συμμετέχουν στο μηχανισμό της αντίδρασης [161, 162]. Το ισοτοπικό φαινόμενο είναι ανάλογο της τετραγωνικής ρίζας του λόγου των μαζών

των ισοτοπικών και μη ισοτοπικών ειδών. Στις περισσότερες περιπτώσεις η αναλογία αυτή κυμαίνεται στην περιοχή 1-1.1 [162]. Εντούτοις, στην περίπτωση του H και D η αναλογία αυτή διαφέρει αρκετά από τη μονάδα.

Για μια χημική αντίδραση διακρίνονται δύο είδη ισοτοπικού φαινομένου, το πρωτογενές και το δευτερογενές. Το πρωτογενές ισοτοπικό φαινόμενο είναι η παρατηρούμενη μεταβολή στο ρυθμό της αντίδρασης λόγω της ισοτοπικής αντικατάστασης ενός ατόμου (π.χ., H), στο μόριο ενός αντιδρώντος, που συμμετέχει στο ρυθμορυθμιστικό βήμα της αντίδρασης. Αυτό το ισοτοπικό φαινόμενο μπορεί να είναι:

- Κανονικό (Normal KIE) όταν $\frac{k_D}{k_H} < 1$, και
- Αντίστροφο (Inverse) όταν $\frac{k_D}{k_H} > 1$

Στην πρώτη περίπτωση ο ρυθμός της αντίδρασης είναι μικρότερος παρουσία του βαρύτερου χημικού είδους (π.χ., D), ενώ στην δεύτερη ο ρυθμός της αντίδρασης είναι μικρότερος παρουσία του ελαφρότερου χημικού είδους. Το δευτερογενές ισοτοπικό φαινόμενο είναι η παρατηρούμενη μεταβολή στο ρυθμό της αντίδρασης λόγω της ισοτοπικής αντικατάστασης η οποία έχει γίνει σε σημείο του μορίου που σπάει ή δημιουργείται δεσμός κατά το ρυθμορυθμιστικό βήμα της αντίδρασης [161, 162].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] L. Devi, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Jansen, *Biomass Bioenergy* 24 (2003) 125.
- [2] Y. Zhang, S. Kajitani, M. Ashizawa, Y. Oki, *Fuel* 89 (2010) 302.
- [3] J. Han, H. Kim, *Renew. Sust. Energy Rev.* 12 (2008) 397.
- [4] D. Dayton, “A Review of the Literature on the Catalytic Biomass Tar Destruction”, NREL/TP-510-32815, National Renewable Energy Laboratory, USA 2002.
- [5] A.N. Fatsikostas, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Chem. Commun.* (2001) 851.
- [6] A.N. Fatsikostas, D.I. Kondarides and X.E. Verykios, *Catal. Today* 75 (2002) 145.
- [7] European Project, 6th FP, No. 5183309 (SES6), “Biomass Fluidized Bed Gasification with In-Situ Hot Gas Cleaning”, 2006-2009.
- [8] D. Sutton, B. Kelleher, J.R.H. Ross, *Fuel Proc. Tech.* 73 (2001) 155.
- [9] W. Torres, S.S. Pansare, J.G. Goodwin, *Cat. Rev.* 49 (2007) 407.
- [10] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4044.
- [11] M.M. Yung, W.S. Jablonski, K.A. Magrini-Bair, *Energy Fuels* 23 (2009) 1874.
- [12] K. Polychronopoulou, J. L. G. Fierro, A. M. Efstathiou, *J. Catal.* 228 (2004) 417.
- [13] K. Polychronopoulou, C. N. Costa, A. M. Efstathiou, *Appl. Catal. A: Gen.* 228 (2004) 417.
- [14] K. Polychronopoulou, A. Bakandritsos, V. Tzitzios, J. L. G. Fierro, A. M. Efstathiou, *J. Catal.* 241 (2006) 132.
- [15] B. Balasubramanian, A.L. Ortiz, S. Kaytakoglu, D.P. Harrison, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 3443.
- [16] M.R. Mahishi, D.Y. Goswami, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 2803.
- [17] N.H. Florin, A.T. Harris, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 287.
- [18] L. Barelli, G. Bidini, F. Gallorini, S. Servili, *Energy* 33 (2008) 554.
- [19] D.L. Ellig, C.K. Lai, D.W. Mead, J.P. Longwell, W.A. Peters, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 24 (1985) 1080.
- [20] Y. Morita, *Sekiyu Gakkaishi* 21 (1978) 2.
- [21] Y.D. Yeboah, J.P. Longwell, J.B. Howard, W.A. Peters, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 19 (1980) 646.
- [22] A. Donnot, P. Magne, X. Deglise, “Reactions of Dolomite with CO₂ at Gasification Temperature of Wood”, in: *Research in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, J.L. Kuester, Elsevier Applied Science, London 1992, p. 1002.
- [23] P.A. Simell, J.K. Leppälähti, J.B-son Bredenberg, *Fuel* 71 (1992) 211.

- [24] E.H. Baker, *J. Chem. Soc.* (1962) 464.
- [25] K.J. Hill, E.R.S. Winter, *J. Phys. Chem.* 60 (1956) 1361.
- [26] J. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* 32 (1910) 938.
- [27] F.H. Smyth, L.H. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* 45 (1923) 1167.
- [28] S.I. Sandler, "Chemical and Engineering Thermodynamics", 3rd edition, Wiley, New York 1999.
- [29] Jr. Chase, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 9 (1988).
- [30] C. Pfeifer, B. Puchner, H. Hofbauer, *Int. J. Chem. React. Eng.* 5 (2007) A9.
- [31] G. Soukup, C. Pfeifer, A. Kreuzeder, H. Hofbauer, *Chem. Eng. Tech.* 32 (2009) 348.
- [32] M. Hehl, H. Helmrich, K. Schugerl, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 33A (1983) 12.
- [33] J. March, "Advanced Organic Chemistry", Wiley, New York 1985.
- [34] A. Corma, S. Iborra, *Adv. Catal.* 49 (2006) 239.
- [35] Α. Λυκουργιώτης, Χ. Κορδούλης, "Κατάλυση", Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα 2003.
- [36] G. Busca, *Catal. Today* 41 (1998) 191.
- [37] A. Zecchina, C. Lamberti, S. Bordiga, *Catal. Today* 41 (1998) 169.
- [38] A. Zecchina, D. Scarano, S. Bordiga, G. Ricchiardi, G. Spoto, F. Geobaldo. *Catal. Today* 27 (1996) 403.
- [39] A. Zecchina, D. Scarano, S. Bordiga, in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 2, G. Ertl, H. Knötzinger, J. Weitkamp, VCH Weinheim (D), 1997, p. 838.
- [40] G.A. Somorjai, "Surface Chemistry and Catalysis", Wiley, New York 1994.
- [41] H. Hattori, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 21 (1995) 537.
- [42] H. Hattori, *Chem. Rev.* 95 (1995) 537.
- [43] H. Hattori, *Mater. Chem. Phys.* 18 (1988) 533.
- [44] S. Coluccia, A.J. Tench, "New Horizons in Catalysis", in: *Proceedings of 7th International Congress for Catalysis*, T. Seiyama, K. Tanabe, Tokyo 1980, p. 1157.
- [45] K. Tanaba, "Catalysis by Acid and Bases", B. Imelik, Elsevier, Amsterdam 1985.
- [46] J.-I. Take, N. Kikuchi, Y. Yoneda, *J. Catal.* 21 (1971) 164.
- [47] S. Coluccia, A. Barton, A.J. Tench, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 77 (1981) 2203.
- [48] M.C. Paganini, M. Chiesa, P. Martino, E. Giamello, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 12531.
- [49] G. Pacchioni, J.M. Ricart, F. Illas, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 10152.
- [50] J.C. Lavalley, *Catal. Today*, 27 (1996) 377.
- [51] R. Philipp, K. Fujimoto, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9035.

- [52] G. Busca, V. Lorenzelli, *Mater. Chem.* 7 (1982) 89.
- [53] A. Auroux, A. Gervasini, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6371.
- [54] W.F. Schneider, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 273.
- [55] D. Bonenfant, L. Kharoune, S. Sauvé, R. Hausler, P. Niquette, M. Mimeault, M. Kharoune, *Inter. J. Green. Gas Contr.* 3 (2009) 20.
- [56] Y. Xu, L. Yu, C. Cai, J. Huang, X. Guo, *Catal. Lett.* 35 (1995) 215.
- [57] N. Alarcón, X. Garcia, M. Centeno, P. Ruiz, A. Gordon, *Surf. Interf. Anal.* 31 (2001) 1031.
- [58] R. Philipp, K. Omata, A. Aoki, K. Fujimoto, *J. Catal.* 134 (1992) 422.
- [59] M.I. Zaki, H. Knözinger, B. Tesche, G.A. H. Mekhemer, *J. Colloid Interf. Sci.* 303 (2006) 9.
- [60] M.I. Zaki, H. Knözinger, B. Tesche, G.A.H. Mekhemer, H.-J. Bongard, *Langmuir* 24 (2008) 6745.
- [61] M.P. Rosynek, D.T. Magnuson, *J. Catal.* 48 (1977) 417.
- [62] P. Käßner, M. Baerns, *Appl. Catal. A: Gen.* 139 (1996) 107.
- [63] J.A. Lercher, C. Colombier, H. Noller, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 80 (1984) 949.
- [64] Y. Fukuda, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Japan* 46 (1973) 1616.
- [65] Α.Κ. Αναγνωστόπουλου, “Σύγχρονη Ανόργανη Χημεία”, Θεσσαλονίκη 1998.
- [66] Δ. Κατάκη, Γ. Πνευματικάκη, “Πανεπιστημιακή Ανόργανος Χημεία Α”, Οργανισμός Εκδόσεων Διδακτικών Βιβλίων, Αθήνα 1983.
- [67] G. Pacchioni, *Surf. Science* 281 (1993) 201.
- [68] D. Ochs, M. Brause, B. Braun, W. Maus-Friedrich, *Surf. Sci.* 397 (1998) 101.
- [69] D. Ochs, B. Braun, W. Maus-Friedrich, V. Kempter, *Surf. Sci.* 417 (1998) 406.
- [70] A. K. Myers, J. B. Benziger, *Langmuir* 5 (1989) 1270.
- [71] H. Ihm, J. M. White, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 6202.
- [72] X. Xu, C. M. Friend, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 8072.
- [73] N. V. Richardson, P. Hofmann, *Vacuum* 33 (1983) 793.
- [74] X-C. Guo, R. J. Madix, *Surf. Sci.* 314 (1995) L1065.
- [75] J. N. Russell, JR., S.S. Sarvis, R. E. Morris, *Surf. Sci.* 338 (1995) 189.
- [76] J. G. Serafin, C. M. Friend, *Surf. Sci.* 209 (1989) L163.
- [77] B. Fubini, V. Bolis, M. Bailes, F. S. Stone, *Solid State Ionics*, 32/33 (1989) 258.
- [78] Y. D. Kim, J. Stultz, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 1515.
- [79] W. Langel, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 504.
- [80] P.A. Thiel, T.E. Madey, *Surf. Sci. Rep.* 7 (1987) 211.

- [81] N.U. Zhanpeisov, H. Nakatsuji, M. Hada, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 112 (1996) 63.
- [82] E. Knözinger, K.-H. Jacob, S. Singh, P. Hofmann, *Surf. Sci.* 290 (1993) 388.
- [83] S. Russo, C. Noguera, *Surf. Sci.* 262 (1992) 245.
- [84] C.A. Scamehorn, N.M. Harrison, M.I. McCarthy, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 1547.
- [85] M. Foster, M. Furse, D. Passno, *Surf. Sci.* 502 (2002) 102.
- [86] N. Takezawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 3177.
- [87] C.N. Banwell, E.M. McCash, "Fundamentals of Molecular Spectroscopy", McGraw Hill, London 1983.
- [88] S. Czernik, R. French, C. Feik, E. Chornet, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4209.
- [89] F.P. Daly, *J. Catal.* 61 (1980) 528.
- [90] D. Duprez, *Appl. Catal. A: Gen.* 82 (1992) 111.
- [91] D. Duprez, P. Pereira, A. Miloudi, R. Maurel, *J. Catal.* 75 (1982) 151.
- [92] M. Assafi, D. Duprez, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1988) 106.
- [93] J. Corella, M. A. Caballero, M-P. Aznar, C. Brage, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 3001.
- [94] T. Morimoto, Y. Suda and M. Nagaot, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4881.
- [95] W. Pohle, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 78 (1982) 2101.
- [96] E.E. Iojoiu, M.E. Domine, T. Davidian, N. Guilhaume, C. Mirodatos, *Appl. Catal. A: Gen.* 323 (2007) 147.
- [97] M. Nakazawa, G. A. Somorjai, *Appl. Surf. Sci.* 68 (1993) 517.
- [98] M. Nakazawa, G. A. Somorjai, *Appl. Surf. Sci.* 84 (1995) 309.
- [99] K. Polychronopoulou, C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *Catal. Today* 112 (2006) 89.
- [100] K. Polychronopoulou, A.M. Efstathiou, *Catal. Today* 116 (2006) 341.
- [101] F. Zaera, *Progress Surf. Sci.* 69 (2001) 1.
- [102] A.C. Pavão, T.C.F. Guimarães, S.K. Lie, C.A. Taft, W.A. Lester Jr., *J. Mol. Struct. Theochem.* 458 (1998) 99.
- [103] D.I. Kondarides, T. Chafik, X.E. Verykios, *J. Catal.* 191 (2000) 147.
- [104] C.A. Rice, S.D. Worley, C.W. Curtis, J.A. Guin, A.R. Tarrer, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 6487.
- [105] S. Trautmann, M. Baerns, *J. Catal.* 150 (1994) 335.
- [106] Z.L. Zhang, A. Kladi, X.E. Verykios, *J. Mol. Catal.* 89 (1994) 229.
- [107] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 2772.
- [108] L.H. Dubois, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* 91 (1980) 514.
- [109] K. Tamaru, *Appl. Catal. A: Gen.* 151 (1997) 167.

- [110] M.-S. Liao, C.R. Cabrera, Y. Ishikawa, *Surf. Sci.* 445 (2000) 267.
- [111] S. Gonzalez, F. Illas, *Surf. Sci.* 598 (2005) 144.
- [112] M. Haneda, K. Shinoda, A. Nagane, O. Houshito, H. Takagi, Y. Nakahara, K. Hiroe, T. Fujitani, H. Hamada, *J. Catal.* 259 (2008) 223.
- [113] D.I. Kondarides, Z. Zhang, X.E. Verykios, *J. Catal.* 176 (1998) 536.
- [114] C. Larese, M.L. Granados, F.C. Calisteo, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 132.
- [115] C. Force, J.P. Belzunequi, J. Sanz, A. M.-Arias, J. Soria, *J. Catal.* 197 (2001) 192.
- [116] J.N. van Vegten, D. Ferri, M. Maciejewski, F. Krumeich, A. Baiker, *J. Catal.* 249 (2007) 269.
- [117] C. Bartholomew, *Appl. Catal. A: Gen.* 212 (2001) 17.
- [118] M. Spencer, M. Twigg, *Annu. Rev. Mater. Res.* 35 (2005) 427.
- [119] R.L. Bain, D.C. Dayton, D.L. Carpenter, S.R. Czernik, C.J. Feik, R.J. French, K.A. Magrini-Bair, S.D. Phillips, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 7945.
- [120] S. Czernik, R. French, C. Feik, E. Chornet, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4209.
- [121] D.L. Trimm, *Catal. Today* 49 (1999) 3.
- [122] M.V. Twigg, "The Catalyst Handbook", Manson Publishing, UK 1996.
- [123] R.J. Koestner, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 203.
- [124] R. Coll, J. Salvadó, X. Farriol, D. Montané, *Fuel Proc. Technol.* 74 (2001) 19.
- [125] A. Aguayo, A. Gayubo, J. Erena, A. Atutxa, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 3914.
- [126] J. Ginsburg, J. Pina, T. Solh, H. Lasa, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 4846.
- [127] J.R. Rostrup-Nielsen, *Catal. Today* 37 (1997) 225.
- [128] J.R. Rostrup-Nielsen, J. Sehesten, *Adv. Catal.* 47 (2002) 65.
- [129] T. Horiuchi, K. Sakuma, T. Fukui, Y. Kubo, T. Osaki, T. Mori, *Appl. Catal. A: Gen.* 144 (1996) 111.
- [130] J.-S. Chang, D.-Y. Hong, X. Li, S.-E. Park, *Catal. Today* 115 (2006) 186.
- [131] A. Trovarelli, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 38 (1996) 439.
- [132] A. Trovarelli, *Comments Inorg. Chem.* 20 (1999) 263.
- [133] M. Ferrandon, T. Krause, *Appl. Catal. A: Gen.* 311 (2006) 135.
- [134] H. Wang, Y. Chen, Q. Zhang, Q. Zhu, M. Gong, M. Zhao, *J. Natural. Gas Chemist.* 18 (2009) 211.
- [135] M. Ozawa, M. Hattori, T. Yamaguchi, *J. Alloys Comp.* 451 (2008) 621.

- [136] C. Janvier, M. Pijolat, F. Valdivieso, M. Soustelle, C. Zing, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1331.
- [137] Y.F. Yao, *J. Catal.* 87 (1994) 152.
- [138] A. Trovarelli, "Catalysis by Ceria and Related Materials", London 2002, p. 217.
- [139] E. Tani, M. Yoshimura, S. Somiya, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) 506.
- [140] J. Kašpar, P. Fornasiero, *J. Solid State Chem.* 171 (2003) 19.
- [141] S. Meriani, *Mater. Sci. Eng. A* 71 (1985) 365.
- [142] M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 1131.
- [143] M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 1067.
- [144] S. Lemaux, A. Bensaddik, A.M.J. van der Eerden, J.H. Bitter, D.C. Koningsberger, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 4810.
- [145] J. Kašpar, P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, N. Hickey, V. Sergo, *Inorganica Chim. Acta* 349 (2003) 217.
- [146] J.A. Rodrigues, *Catal. Today* 85 (2003) 177.
- [147] D.A.J. Bellido, E.M. Assaf, *Appl. Catal. A: Gen.* 352 (2009) 179.
- [148] I. Pashalidis, C.R. Theocharis, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 128 (2000) 643.
- [149] N. Hickey, P. Fornasiero, J. Kašpar, J. M. Gatica, S. Bernal, *J. Catal.* 200 (2001) 181.
- [150] M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *J. Catal.* 193 (2000) 338.
- [151] H. Vidal, J. Kašpar, M. Pijolat, G. Colon, S. Bernal, A. Cordón, V. Perrichon, F. Fally, *Appl. Catal. B: Env.* 30 (2001) 75
- [152] H.C. Yao, Y.F. Yu Yao, *J. Catal.* 86 (1984) 254.
- [153] M. Boaro, F. Giordano, S. Recchia, V. Dal Santo, M. Giona, A. Trovarelli, *Appl. Catal. B: Env.* 52 (2004) 225.
- [154] S. Bedrane, C. Descorme, D. Duprez, *Catal. Today* 75 (2002) 401.
- [155] A.M. Efstathiou, X.E. Verykios, *Appl. Catal. A: Gen.* 151 (1997) 109.
- [156] P. Szedlacsek, A.M. Efstathiou, *Appl. Catal. A: Gen.* 151 (1997) 59.
- [157] J. Happel, *J. Chem. Eng. Sci.* 33 (1978) 1567.
- [158] C.O. Bennett, in: "Catalysis Under Transient Conditions", ACS Symposium Series 178, American Chemical Society, Washington 1982, p. 1.
- [159] P. Biloen, *J. Mol. Catal.* 21 (1983) 17.
- [160] S.L. Shannon, J.G. Goodwin, *Chem. Rev.* 95 (1995) 677.
- [161] T. Ishida, *J. Nucl. Sci. Technol.* 39 (2002) 407.
- [162] T. Fujii, F. Moynier, F. Albarède, *Chem. Geol.* 267 (2009) 139.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1. Χρήση Στερεών Καταλυτών

3.1.1. Φυσικά Μεταλλοξειδία

Τα φυσικά μεταλλοξειδία τα οποία επιλέχθηκαν για τη μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό με στόχο τον καθαρισμό του αερίου προϊόντος αεριοποίησης/αναμόρφωσης της βιομάζας με ταυτόχρονη παραγωγή H_2 ανήκουν στις ομάδες: (α) ασβεστίτη, (β) δολομίτη, και (γ) ολιβίνη. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε η προμήθεια πέντε φυσικών ασβεστιτών διαφορετικής γεωγραφικής προέλευσης, ενός δολομίτη και ενός ολιβίνη. Οι τρεις ομάδες φυσικών υλικών πλεονεκτούν σημαντικά έναντι άλλων λόγω της μεγάλης διαθεσιμότητάς τους στη φύση, του χαμηλού τους κόστους και της μη τοξικότητάς τους [1]. Στον παρακάτω Πίνακα 3.1 δίνονται η χώρα προέλευσης και ο χημικός τύπος κάθε υπό μελέτη φυσικού στερεού. Πριν από τη διεξαγωγή δυναμικών ή καταλυτικών πειραμάτων τα φυσικά στερεά πυρώθηκαν *in situ* σε αυλωτό αντιδραστήρα υπό ροή $20\%O_2/He$ στους $850^\circ C$ για 2 h με αποτέλεσμα τη λήψη των αντίστοιχων οξειδίων τους (π.χ., CaO , MgO , Fe_2O_3) [1].

Πίνακας 3.1. Χώρα προέλευσης και χημικός τύπος των υπό μελέτη φυσικών υλικών: ασβεστίτες (C1-C5), δολομίτης (D1) και ολιβίνης (O1).

Φυσικά Μεταλλοξειδία	Χώρα Προέλευσης	Χημικός Τύπος
Ασβεστίτης C1	Ελλάδα (Ελευσίνα)	$CaCO_3$
Ασβεστίτης C2	Δανία	$CaCO_3$
Ασβεστίτης C3	Ελλάδα (Μεγαλόπολη)	$CaCO_3$
Ασβεστίτης C4	Πολωνία	$CaCO_3$
Ασβεστίτης C5	Αυστρία	$CaCO_3$
Δολομίτης D1	Νορβηγία	$CaMg(CO_3)_2$
Ολιβίνης O1	Αυστρία	$(Mg,Fe)_2SiO_4$

3.1.2. Εμπορικά Μικτά Μεταλλοξειδία

Τα μικτά εμπορικά μεταλλοξειδία τα οποία επιλέχθηκαν αφορούν στερεά ομοιογενή διαλύματα του τύπου $Ce_xZr_yM_{(1-x-y)}O_2$ (M: Mg ή La). Συγκεκριμένα, έγινε η προμήθεια πέντε μικτών εμπορικών οξειδίων (MEL Chemicals, UK) των οποίων η σύνθεση πραγματοποιήθηκε με την ίδια μέθοδο συγκαταβύθισης (patent granted to MEL Chemicals).

Στον Πίνακα 3.2 δίνονται το pH σύνθεσης και η συγκέντρωση (% κ.β.) του αντίστοιχου απλού οξειδίου στα μικτά μεταλλοξείδια $Ce_xZr_yM_{(1-x-y)}O_2$. Τα εμπορικά μικτά μεταλλοξείδια πυρώθηκαν σε φούρνο στους 750°C για 5 h υπό ροή αέρα πριν την οποιαδήποτε περαιτέρω χρήση τους.

Πίνακας 3.2. pH σύνθεσης και συγκέντρωση (% κ.β.) των μικτών εμπορικών μεταλλοξειδίων $Ce_xZr_yM_{(1-x-y)}O_2$ (M=Mg ή La).

Μικτά Μεταλλοξείδια (atom%)	pH	ZrO ₂ (% κ.β.)	CeO ₂ (% κ.β.)	MgO ₂ (% κ.β.)	LaO ₂ (% κ.β.)
Ce _{0.15} Zr _{0.85} O ₂	4.5	80	20	-	-
Ce _{0.15} Zr _{0.83} Mg _{0.02} O ₂	4.2	79.5	20	0.5	-
Ce _{0.14} Zr _{0.81} Mg _{0.05} O ₂	4.3	79.5	19	1.5	-
Zr _{0.93} La _{0.07} O ₂	4.8	91	-	-	9
Ce _{0.13} Zr _{0.83} La _{0.04} O ₂	4.2	78	17	-	5

3.2. Σύνθεση Μεταλλικών Στηριζόμενων Καταλυτών

3.2.1. Στηριζόμενοι Καταλύτες Rh

Οι μεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες Rh στα πυρωμένα μικτά εμπορικά οξείδια $Ce_xZr_yM_{(1-x-y)}O_2$ (Πίν. 3.2) παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού με ελεγχόμενο pH [2]. Ως πρόδρομη ένωση ροδίου χρησιμοποιήθηκε διάλυμα $Rh(NO_3)_3$ (Aldrich). Για την πραγματοποίηση της σύνθεσης τα στερεά υποστρώματα αναμίχθηκαν σε 50 mL απιονισμένου νερού και τα λαμβανόμενα αιωρήματα θερμάνθηκαν υπό ανάδευση σε θερμοκρασία 60°C. Στη συνέχεια έγινε προσθήκη κατάλληλης ποσότητας διαλύματος $Rh(NO_3)_3$ ώστε να επιτευχθεί 0.5% κ.β. φόρτιση μετάλλου. Το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 9.5 με προσθήκη διαλύματος αμμωνίας (25% v/v) στάγδην. Το pH ρυθμιζόταν στην τιμή αυτή κάθε 0.5 h για τις επόμενες 7 h όπου και εξατμίστηκε πλήρως ο διαλύτης. Ακολούθησε ξήρανση κάθε στερεού καταλύτη στους 120°C για 12 h. Πριν από τη διεξαγωγή δυναμικών ή καταλυτικών πειραμάτων οι στηριζόμενοι καταλύτες πυρώθηκαν *in situ* σε αντιδραστήρα υπό ροή 20%O₂/He στους 600°C για 2 h και στη συνέχεια ενεργοποιήθηκαν με χρήση καθαρού H₂ (1 atm) στους 200°C για 2 h.

3.2.2. Στηριζόμενοι Καταλύτες Fe

Το μικτό εμπορικό μεταλλοξείδιο Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (Πίν. 3.2) χρησιμοποιήθηκε ως

υπόστρωμα για τη σύνθεση αντίστοιχων στηριζόμενων καταλυτών Fe. Οι στηριζόμενοι καταλύτες Fe παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού με ελεγχόμενο pH χρησιμοποιώντας διάλυμα $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (Aldrich) ως πρόδρομη ένωση σιδήρου. Για τον εμποτισμό του στερεού υποστρώματος $\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλες ποσότητες διαλύματος $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ με στόχο τη σύνθεση στηριζόμενων καταλυτών με φορτίσεις 0.5, 2.5 και 5.0% κ.β. σε Fe. Η πορεία η οποία ακολουθήθηκε για τη σύνθεση ήταν ακριβώς η ίδια με αυτή στην περίπτωση των στηριζόμενων καταλυτών Rh (§ 3.2.1).

Στον Πίνακα 3.3 παρουσιάζονται οι οκτώ (8) συνολικά στηριζόμενοι καταλύτες Rh και Fe που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού με ελεγχόμενο pH. Στην παρούσα Διατριβή οι καταλύτες αυτοί μελετήθηκαν ως προς τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά καθώς και την καταλυτική και μηχανιστική τους συμπεριφορά ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό.

Πίνακας 3.3. Στηριζόμενοι καταλύτες Rh και Fe που παρασκευάστηκαν.

a/a	Καταλύτες
1	0.5%Rh/Ce _{0.15} Zr _{0.85} O ₂
2	0.5%Rh/Ce _{0.15} Zr _{0.83} Mg _{0.02} O ₂
3	0.5%Rh/Ce _{0.14} Zr _{0.81} Mg _{0.05} O ₂
4	0.5%Rh/Zr _{0.93} La _{0.07} O ₂
5	0.5%Rh/Ce _{0.13} Zr _{0.83} La _{0.04} O ₂
6	0.5%Fe/Ce _{0.14} Zr _{0.81} Mg _{0.05} O ₂
7	2.5%Fe/Ce _{0.14} Zr _{0.81} Mg _{0.05} O ₂
8	5.0%Fe/Ce _{0.14} Zr _{0.81} Mg _{0.05} O ₂

3.3. Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Καταλυτών

3.3.1. Μελέτη Υφής Στερεών Καταλυτικών Συστημάτων

Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας B.E.T. (m^2/g), του ειδικού όγκου των πόρων (cm^3/g), και της μέσης διαμέτρου των πόρων (nm) των υπό μελέτη φυσικών (Πίν. 3.1) και εμπορικών μεταλλοξειδίων (Πίν. 3.2) πραγματοποιήθηκε με φυσική προσρόφηση-εκρόφηση αερίου N_2 σε θερμοκρασία υγρού N_2 (77 K) με τη χρήση της μεθόδου B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller) [3]. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε το σύστημα Micromeritics Gemini III Surface and Pore Size Analyser [4]. Πριν από κάθε μέτρηση τα υπό μελέτη φυσικά και

εμπορικά μεταλλοξείδια πυρώθηκαν *ex-situ* στους 850°C για 2 h και στους 750°C για 5 h υπό ροή αέρα και ακολούθως *in situ* στους 200°C υπό ροή N₂ για 2 h. Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας B.E.T. πραγματοποιήθηκε σε 7 σχετικές πιέσεις (P/P⁰) αζώτου στην περιοχή 0.05-0.35, περιοχή πιέσεων P/P⁰ όπου ισχύει η γραμμικότητα της εξίσωσης B.E.T. [5]. Το μέγεθος του όγκου και της μέσης διαμέτρου των πόρων των στερεών προέκυψε από τις ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης (40 σημεία στην περιοχή P/P⁰ από 0.0-1.0) με βάση τη μέθοδο BJH [6].

3.3.2. Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD)

Η φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων στα φυσικά μεταλλοξείδια (Πίν. 3.1) πριν και μετά από πύρωση τους στους 850°C για 2 h υπό ροή αέρα καθώς και στα πυρωμένα εμπορικά μίκτα οξειδικά υποστρώματα Ce_xZr_yM_(1-x-y)O₂ (Πίν. 3.2). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο Shimadzu 6000 Series με πηγή ακτινοβολίας CuKα (λ = 1.5418 Å) [7]. Πριν από την ανάλυση τα δείγματα λειοτριβήθηκαν ώστε να ληφθεί σκόνη με μέγεθος κόκκων μικρότερο από 200 mesh. Περίπου 100 mg δείγματος σε μορφή σκόνης τοποθετήθηκαν σε ειδικό γυάλινο υποδοχέα. Η μελέτη της δομής των στερεών έγινε στην περιοχή 10-80° 2θ με ταχύτητα σάρωσης 2°/min. Για την εξακρίβωση των κρυσταλλικών φάσεων που ανιχνεύτηκαν χρησιμοποιήθηκαν κάρτες δεδομένων φασμάτων περίθλασης από τη βάση δεδομένων ASTM (American Society for Testing Materials), αλλά και δημοσιευμένες εργασίες που περιλαμβάνουν μελέτες XRD αναφορικά με τα υπό μελέτη φυσικά και εμπορικά μεταλλοξείδια. Η τεχνική XRD χρησιμοποιήθηκε επίσης για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους d_c των πρωτογενών κρυσταλλιτών (primary crystals) των οξειδικών φάσεων. Το μέγεθος d_c των πρωτογενών κρυσταλλικών σωματιδίων συνδέεται με το πλάτος β (στο μέσο του μέγιστου ύψους της κορυφής) των αντίστοιχων κορυφών περίθλασης στο περιθλασόγραμμα του υλικού μέσω της σχέσης Scherrer [8]:

$$d_c = \frac{K\lambda}{\beta \sin\theta} \quad (3.1)$$

όπου, λ: το μήκος κύματος της προσπίπτουσας μονοχρωματικής δέσμης των ακτίνων-X, K: σταθερά που συνήθως λαμβάνεται ίση με τη μονάδα [8], β: το πλάτος της κορυφής στο μέσο του μέγιστου ύψους της, και θ: η αντίστοιχη γωνία συμβολής των περιθλωμένων ακτίνων-X

από ένα κρυσταλλικό στερεό, η οποία λαμβάνει ακριβώς καθορισμένες τιμές χαρακτηριστικές για κάθε υλικό.

3.3.3. Φασματομετρία Μάζας (*Mass Spectrometry, MS*)

Η φασματομετρία μάζας χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της δραστηριότητας μιας καταλυτικής επιφάνειας σε μόνιμες και δυναμικές συνθήκες μέσω on-line παρακολούθησης και καταγραφής των αποκρίσεων των αντιδρώντων και προϊόντων της υπόψη αντίδρασης (ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός). Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την παραγωγή ιόντων, κυρίως θετικών, στην αέρια φάση από τα μόρια ενός αερίου δείγματος και στη συνέχεια το διαχωρισμό και την ανίχνευσή τους με βάση το λόγο της μάζας m προς το φορτίο z (m/z) κάθε μοριακού είδους [9]. Στην παρούσα Διατριβή χρησιμοποιήθηκε φασματογράφος μάζας (Omnistar Balzers, Quadstar 422) που περιελάμβανε ως αναλυτή τετραπολικό φίλτρο μαζών (Quadrupole Mass Filter) και ως ανιχνευτή ιόντων πολλαπλασιαστή δευτερογενών ηλεκτρονίων (Secondary Electron Multiplier, SEM) [10]. Ο φασματογράφος μάζας έχει τη δυνατότητα ταυτόχρονης παρακολούθησης και καταγραφής μέχρι και 16 μαζικών αριθμών/sec. Μετά την ανάλυση και ανίχνευση των μοριακών ειδών τα δεδομένα καταγράφηκαν και επεξεργάστηκαν με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή. Για την ποσοτικοποίηση των λαμβανόμενων σημάτων (εντάσεων) χρησιμοποιήθηκαν αέρια μίγματα γνωστής συγκέντρωσης (ppm, % κ.ό.) ως προς το επιθυμητό προς ανάλυση αέριο.

3.3.4. Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με Μετασχηματισμό Fourier (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, DRIFTS*)

Η φασματοσκοπία DRIFTS χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση της χημικής δομής και τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας προσροφημένων ειδών που σχηματίζονται στην επιφάνεια των υπό μελέτη στερεών καταλυτικών συστημάτων (Πίν. 3.1 και 3.3) μετά από έκθεσή τους σε αέριο περιβάλλον το οποίο προσομοιάζει με αυτό της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό (π.χ., CO_2/He , CO/He , $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{He}$, $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{He}$, $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}/\text{He}$). Για την καταγραφή των φασμάτων IR χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο FTIR (PerkinElmer Spectrum GX II) με διακριτική ικανότητα 2 cm^{-1} [11]. Τα φάσματα DRIFTS συλλέγονταν με ρυθμό 0.2 scan/s (MCT detector) στην περιοχή $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ και το τελικό φάσμα αποτελούσε το μέσο όρο 50 φασμάτων. Το στερεό δείγμα μάζας περίπου 35 mg τοποθετήθηκε υπό μορφή σκόνης (χωρίς KBr) στον κεραμικό υποδοχέα του κελιού DRIFTS (Harrick, Prating Mantis) το οποίο είναι εξοπλισμένο με παράθυρα IR από ZnSe και έχει δυνατότητα λειτουργίας σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις

[11, 12]. Η ροή των αερίων που χρησιμοποιήθηκε μέσα από το κελί ήταν 50-100 NmL/min. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι στην παρούσα Διατριβή τα φάσματα DRIFTS παρουσιάζονται μετά την αφαίρεση του φάσματος που πάρθηκε από κάθε στερεό υπό ροή Ar (υπόβαθρο) στην επιθυμητή θερμοκρασία. Το φάσμα κάθε στερεού λήφθηκε υπό ροή $x\%H_2O/Ar$ και $y\%H_2/Ar$ στην περίπτωση παρουσίας H_2O και H_2 , αντίστοιχα, στο αέριο μίγμα προσρόφησης. Για την ανάλυση των δεδομένων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Spectrum[®] (PerkinElmer) για Windows. Εξομάλυνση (smoothing) των φασμάτων DRIFTS πραγματοποιήθηκε για απομάκρυνση τυχόν θορύβου και η αποσυνέλιξη των ζωνών απορρόφησης έγινε με προσαρμογή αυτών (curve fitting) σε κορυφές σχήματος Gaussian [13, 14]. Σε αρκετές περιπτώσεις τα φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν στην παρούσα Δ.Δ. παρουσιάζονται μετά από χρήση της συνάρτησης Kubelka-Munk (K-M units) [15]:

$$KM = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \quad (3.2)$$

όπου, R_∞ είναι η ανακλαστικότητα ενός δείγματος άπειρου πάχους, k είναι ο συντελεστής απορρόφησης του προσροφημένου είδους, και s είναι ο παράγοντας σκέδασης.

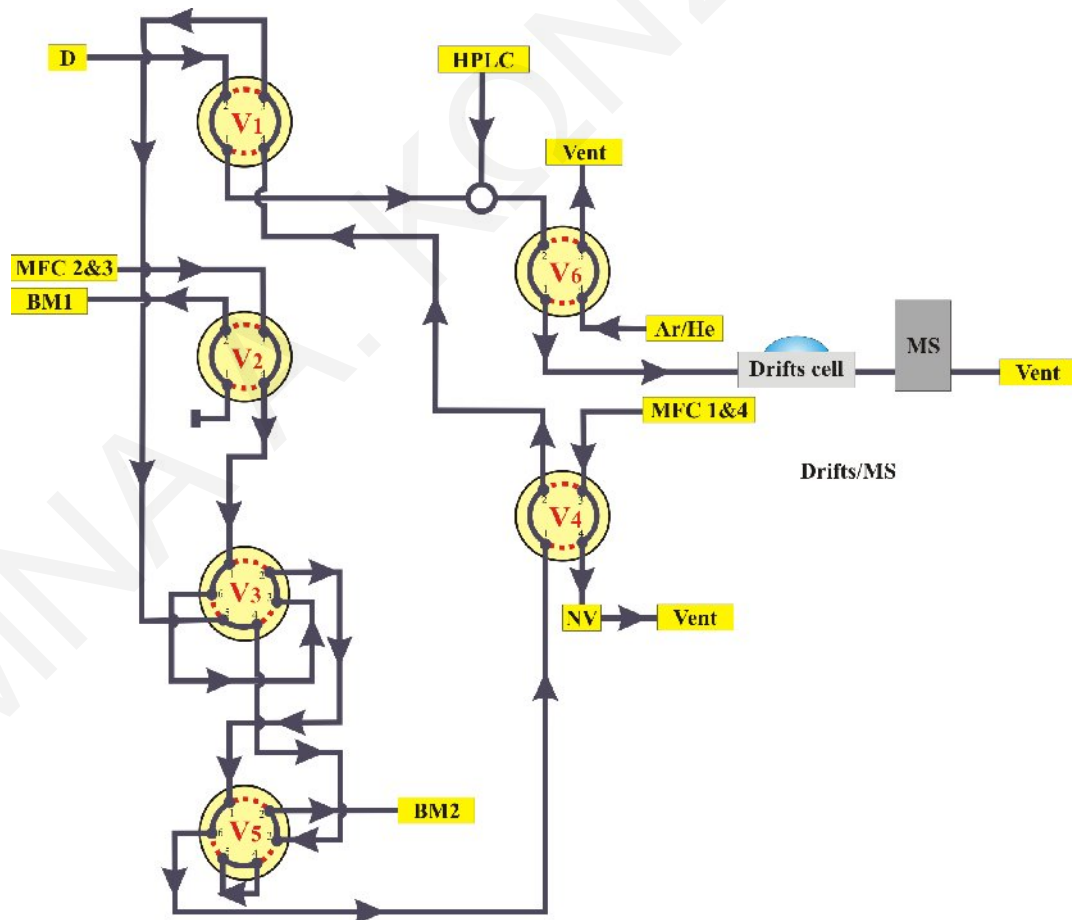
Πριν από την καταγραφή των φασμάτων τα φυσικά μεταλλοξείδια (Πίν. 3.1) πυρώθηκαν *ex situ* στους 850°C για 2 h υπό ροή αέρα και *in situ* στο κελί DRIFTS υπό ροή 20%O₂/He στους 600°C για 2 h, ενώ οι στηριζόμενοι καταλύτες Rh και Fe πυρώθηκαν *in situ* στο κελί DRIFTS υπό ροή 20%O₂/He στους 600°C και στη συνέχεια ενεργοποιήθηκαν με τη χρήση καθαρού H₂ (1 atm) στους 200°C για 2 h.

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων *in situ* DRIFTS χρησιμοποιήθηκε ειδική διάταξη, σχηματικό διάγραμμα της οποίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1. Η πειραματική αυτή διάταξη αποτελείται από ένα σύστημα ελέγχου και μέτρησης ροής των αερίων το οποίο περιλαμβάνει βαλβίδες ελέγχου μαζικής ροής (mass flow controllers, MFC) (MKS Instruments, model 247C) για την *in situ* παρασκευή αερίου μίγματος επιθυμητής σύστασης. Μια HPLC αντλία (Gilson 307) χρησιμοποιήθηκε για την προσθήκη νερού στην τροφοδοσία. Το υγρό περνά πρώτα διαμέσου ενός πηνίου εξάτμισης και μετά αναμιγνύεται με τα υπόλοιπα αέρια σε ένα θάλαμο ανάμιξης (mixing chamber).

Το αέριο μίγμα το οποίο παρασκευάζεται με τη χρήση των βαλβίδων MFC κατευθύνεται σε μια τετράπορτη χρωματογραφική βαλβίδα (V6). Η βαλβίδα αυτή αποτελεί μέρος ενός συμπλέγματος από βαλβίδες τετράπορτες (V1, V2 και V4) και εξάπορτες (V3 και V5) μέσω των οποίων επιλέγεται η κατεύθυνση ροής του αερίου μίγματος με αποτέλεσμα την εφικτή

διεξαγωγή ποικίλων πειραμάτων. Τόσο οι χρωματογραφικές βαλβίδες όσο και ο θάλαμος ανάμιξης βρίσκονται τοποθετημένοι σε κλίβανο σε σταθερή θερμοκρασία ($T \sim 120^{\circ}\text{C}$). Για τη θέρμανση των σωλήνων που βρίσκονται έξω από τον κλίβανο και καταλήγουν στο κελί DRIFTS ή στο φασματογράφο μάζας χρησιμοποιούνται θερμαντικές ταινίες. Σημειώνεται ότι οι βαλβίδες V3 και V4 λειτουργούν με ηλεκτρικούς ενεργοποιητές (electronic actuators). Επίσης, εκτός από τις βαλβίδες MFC υπάρχουν ακόμη δύο γραμμές παροχής αερίων (D, Ar/He) οι οποίες χρησιμοποιούνται για την προκατεργασία του καταλυτικού συστήματος και τον καθαρισμό του συστήματος ροής.

Το αέριο μίγμα εξερχόμενο από τον κλίβανο εισέρχεται στο κελί DRIFTS στο οποίο υπάρχει συνεχής ροή νερού με τη βοήθεια μιας περισταλτικής αντλίας (cooling system) για την αποφυγή υπερθέρμανσης και καταστροφής των παραθύρων του κελιού. Μετά από σάρωση του δείγματος τα φάσματα αποθηκεύονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Αξίζει να σημειωθεί ότι το εξερχόμενο από το κελί αέριο είναι δυνατό να οδηγηθεί για ποιοτική/ποσοτική ανάλυση και σε on-line φασματογράφο μάζας όπως φαίνεται στο πιο κάτω Σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1. Πειραματική διάταξη εκτέλεσης πειραμάτων *in situ* DRIFTS.

3.3.5. Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων-X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS*)

Η φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της ατομικής σύστασης της επιφάνειας και της οξειδικής κατάστασης των επιφανειακών ατόμων των υπό μελέτη στερεών. Τα φάσματα XPS καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας φωτοηλεκτρονικό φασματόμετρο τύπου VG Escalab 200R, εξοπλισμένο με ημισφαιρικό αναλυτή ηλεκτρονίων και πηγή ακτίνων-X Al-K α ($h\nu=1486.6$ eV) [16, 17]. Πριν από τη μεταφορά του δείγματος στο θάλαμο ανάλυσης, το δείγμα σε μορφή σκόνης τοποθετήθηκε αρχικά πάνω σε χάλκινο υποδοχέα διαμέτρου 8 mm στο θάλαμο προκατεργασίας του φασματόμετρου, όπου και απαερώθηκε σε υπερ-υψηλό κενό για 1 h σε θερμοκρασία δωματίου. Στο θάλαμο προκατεργασίας πραγματοποιήθηκε αναγωγή (200°C, 0.5 h) των υπό μελέτη στερεών όταν αυτό ήταν επιθυμητό. Στη συνέχεια σαρώθηκε μια συγκεκριμένη περιοχή του φάσματος XPS αρκετές φορές με στόχο τη βελτίωση του λόγου σήμα/θόρυβος (signal/noise ratio). Η πίεση στο θάλαμο ανάλυσης ήταν $< 4 \times 10^{-9}$ mbar κατά τη συλλογή των φασμάτων. Η ενέργεια εισόδου στον ημισφαιρικό αναλυτή ήταν 50 eV και η διακριτική ικανότητα, η οποία εκτιμήθηκε με βάση το πλάτος στο μέσο του μέγιστου ύψους της κορυφής Au 4f $_{7/2}$ (Full Width at Half Maximum, FWHM), 1.7 eV. Οι καταγραφόμενες τιμές της ενέργειας δεσμού (Binding Energy, BE) αναφέρονται ως προς την κορυφή C 1s (284.9 eV) που χρησιμοποιήθηκε σαν εσωτερικό πρότυπο. Τα εμβαδά των κορυφών υπολογίστηκαν με αποσυνέλιξη των πειραματικών φασμάτων και προσαρμογή σε κορυφές Gaussian/Lorentzian (90/10) μετά από αφαίρεση του υποβάθρου με χρήση της συνάρτησης Shirley [18]. Η ατομική σύσταση της επιφάνειας (atom%) υπολογίστηκε με βάση το εμβαδό κάθε κορυφής το οποίο κανονικοποιήθηκε με τη χρήση των αντίστοιχων ατομικών παραγόντων ευαισθησίας [19]. Το σφάλμα της ποσοτικής/στοιχειακής ανάλυσης της επιφάνειας των στερεών ήταν $\pm 8\%$. Η καταγραφή των φασμάτων XP που παρουσιάζονται στην παρούσα Δ.Δ. πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με το Ερευνητικό Ινστιτούτο Κατάλυσης και Πετροχημικών, ICP/CSIC (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica/Consejo Superior de Investigaciones Científicas) στη Μαδρίτη της Ισπανίας.

3.3.6. Υψηλής Ευκρίνειας Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης-Μικροανάλυση Ακτίνων-X (*High Resolution Transmission Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray Analysis, HRTEM-EDX*)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της μορφολογίας και του μεγέθους των δευτερογενών μικρο-κρυσταλλιτών (secondary crystals)

των υπό μελέτη φυσικών υλικών και της μεταλλικής φάσης των στηριζόμενων καταλυτών. Με συνδυασμό της τεχνικής HRTEM και της μικροανάλυσης ακτίνων-X πραγματοποιήθηκε η στοιχειακή χημική ανάλυση των υπό μελέτη καταλυτικών συστημάτων. Για τις αναλύσεις HRTEM-EDX χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (JEOL 2100F) με πηγή ηλεκτρονίων (FEG) τα οποία επιταχύνονταν με τη βοήθεια υψηλής ηλεκτρικής τάσης (200 kV) [20]. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης είχε διακριτική ικανότητα μέτρησης τα 0.19 nm και ήταν εφοδιασμένο με σύστημα ανίχνευσης και ανάλυσης ακτίνων-X (INCA x-sight, Oxford Instrument) [20]. Πριν την ανάλυση του δείγματος περίπου 10 mg αυτού σε μορφή σκόνης αναμίχθηκαν αρχικά σε ισο-οκτάνιο (5 mL) και τοποθετήθηκαν σε λουτρό υπερήχων για 5 min. Στη συνέχεια σταγόνες του αιωρήματος τοποθετήθηκαν σε χάλκινο υποδοχέα με επίστρωση άνθρακα όπου μετά την πλήρη εξάτμιση του διαλύτη, σε θερμοκρασία δωματίου, εκτέθηκαν στη δέσμη των ηλεκτρονίων. Με τον τρόπο αυτό έλαβε χώρα η ανάλυση και ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης (% κ.β.) του εξωτερικού στρώματος (πάχους περίπου 1 μm) κάθε δείγματος με χρήση παράθυρου μέτρησης 450x500 μm. Με τη βοήθεια της τεχνική HRTEM-EDX λήφθηκαν φωτογραφίες HRTEM υψηλής (μονάδα κλίμακας 5 nm) και χαμηλής (μονάδα κλίμακας 100 και 200 nm) μεγέθυνσης και υπολογίστηκε η χημική σύστασης (% κ.β.) κάθε στερεής φάσης της φωτογραφίας με χρήση κατάλληλου λογισμικού και βαθμονόμησης για κάθε στοιχείο. Ως τελική τιμή της σύστασης κάθε φάσης λήφθηκε ο μέσος όρος των μετρήσεων. Η καταγραφή των εικόνων HRTEM και η ποσοτική ανάλυση EDX που παρουσιάζονται στην παρούσα Διατριβή πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με το Ερευνητικό Ινστιτούτο Κατάλυσης και Πετροχημικών, ICP/CSIC (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica/Consejo Superior de Investigaciones Científicas) στη Μαδρίτη της Ισπανίας.

3.3.7. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης χρησιμοποιήθηκε για την εξακρίβωση της μορφολογίας και του μεγέθους των δευτερογενών κρυσταλλικών (secondary crystal size) σωματιδίων του υποστρώματος των στηριζόμενων καταλυτών Rh. Οι αναλύσεις SEM πραγματοποιήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Hitachi S-3000N) το οποίο ήταν εφοδιασμένο με σύστημα ανίχνευσης και ανάλυσης ακτίνων-X (INCA x-sight, Oxford Instrument) [21]. Τα στερεά δείγματα τοποθετήθηκαν αρχικά σε κατάλληλο υποδοχέα από αλουμίνιο υπό τη μορφή σκόνης μετά την επίστρωσή τους με χρυσό (Au). Στη συνέχεια εκτέθηκαν στη δέσμη των ηλεκτρονίων τα οποία επιταχύνονταν με τη βοήθεια υψηλής ηλεκτρικής τάσης (20.0 kV). Η καταγραφή των φωτογραφιών SEM έγινε μετά την πύρωση

των στηριζόμενων καταλυτών υπό ροή 20%O₂/He στους 600°C και στη συνέχεια ενεργοποίησή τους με H₂ (1 atm) στους 200°C για 2 h. Οι μελέτες SEM που παρουσιάζονται στην παρούσα Διατριβή πραγματοποιήθηκαν σε συνεργασία με το Ερευνητικό Ινστιτούτο Κατάλυσης & Πετροχημικών, ICP/CSIC (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica/Consejo Superior de Investigaciones Científicas) στη Μαδρίτη της Ισπανίας.

3.4. Δυναμικές Μέθοδοι Μελέτης Δραστικότητας Στερεής Καταλυτικής Επιφάνειας

3.4.1. Τεχνική Θερμοπρογραμματιζόμενης Εκρόφησης H₂ (H₂ Temperature-Programmed Desorption, H₂-TPD)

Η τεχνική της εκλεκτικής χημικής προσρόφησης υδρογόνου ακολουθούμενη από θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση υπό ροή He χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της διασποράς και του μέσου μεγέθους (nm) των κρυσταλλιτών Rh στους αντίστοιχους στηριζόμενους καταλύτες. Η μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα αυτά ήταν ίση με 0.5 g και η συνολική ροή 30 Nml/min. Η θερμοκρασία του δείγματος αυξήθηκε με ρυθμό 30°C/min υπό ροή He μέχρι τους 800°C. Με τη βοήθεια του φασματογράφου μάζας παρακολουθείται και καταγράφεται ο μαζικός αριθμός m/z=2 που αντιστοιχεί στο H₂⁺. Η τεχνική αυτή μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για την ετερογένεια της μεταλλικής επιφάνειας και την ύπαρξη χημικής αλληλεπίδρασης μεταξύ του μετάλλου και του υποστρώματος. Παρόλα αυτά, η συγκεκριμένη τεχνική πρέπει να διεξάγεται υπό ειδικές συνθήκες, λόγω πιθανής ύπαρξης των φαινομένων ισχυρών αλληλεπιδράσεων μετάλλου-υποστρώματος (SMSI) [22, 23] και spillover υδρογόνου [24-26] τα οποία μπορεί να οδηγήσουν σε εσφαλμένες μετρήσεις. Για την αποφυγή των προαναφερθέντων φαινομένων είναι απαραίτητη η τήρηση του ακόλουθου πειραματικού πρωτοκόλλου:

H₂-TPD	20%O ₂ /He (600°C, 2 h) → ψύξη υπό ροή He (200°C) → H ₂ (1 atm, 200°C, 2 h) → He (500°C, 30 min) → ψύξη υπό ροή He (100°C) → 1%H ₂ /He (100°C, 30 min) → ψύξη υπό ροή 1%H ₂ /He (25°C) → He (25°C, 15 min) → TPD σε He μέχρι τους 800°C
--------------------------	--

Η τεχνική H₂-TPD χρησιμοποιείται και για τον υπολογισμό της διασποράς της ενεργού μεταλλικής φάσης ενός στηριζόμενου καταλύτη. Η διασπορά D ορίζεται ως εξής:

$$D(\%) = \frac{N_s}{N_{tot}} \cdot 100 \quad (3.3)$$

όπου, N_s ο αριθμός των ενεργών επιφανειακών ατόμων μετάλλου και N_{tot} ο ολικός αριθμός των ατόμων που υπάρχουν στη μεταλλική φάση.

3.4.2. Τεχνική Θερμοπρογραμματιζόμενης Αναγωγής (Temperature-Programmed Reduction, TPR)

Η τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό των φυσικών και εμπορικών μεταλλοξειδίων όπως και των στηριζόμενων καταλυτών Rh και Fe στα εμπορικά οξειδικά υποστρώματα (Πίν. 3.1-3.3) ως προς τις αναγωγικές τους ιδιότητες. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε επίσης για τη μελέτη του καταλυτικού συστήματος 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂-Ασβεστίτης C3 (80:20 w/w). Η μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα αυτά ήταν ίση με 0.5 g στην περίπτωση των φυσικών και εμπορικών οξειδίων και 0.2 g για τους στηριζόμενους καταλύτες Rh και Fe. Η συνολική ροή που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίση με 30 Nml/min. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται ως εξής:

H₂-TPR	20%O ₂ /He (T°C, 2 h) → ψύξη υπό ροή He (25°C) → 2%H ₂ /He (25°C, 5 min) → TPR υπό ροή 2%H ₂ /He μέχρι τους 800°C
--------------------------	---

όπου, T ήταν ίση με 850°C για τη μελέτη των φυσικών υλικών και 600°C στην περίπτωση των εμπορικών μεταλλοξειδίων και των αντίστοιχων στηριζόμενων καταλυτών Fe και Rh. Η θερμοκρασία του δείγματος αυξανόταν με ρυθμό 30°C/min μέχρι τους 800°C.

Η τεχνική H₂-TPR δίνει πληροφορίες σχετικά με τα βήματα που εμπλέκονται στη διεργασία της αναγωγής ενός στερεού καταλύτη [27, 28]. Στο πρώτο στάδιο της οξείδωσης του μεταλλικά στηριζόμενου καταλύτη (Rh ή Fe) ή του μεταλλοξειδίου το μέταλλο μετατρέπεται σε οξείδιο και οξυγόνο αποθηκεύεται στο μεταλλοξείδιο με πλήρωση κενών θέσεων οξυγόνου. Στην πρώτη περίπτωση πραγματοποιείται ο σχηματισμός κρυσταλλιτών Rh₂O₃, κατά τη μελέτη των στηριζόμενων καταλυτών Rh, και κρυσταλλιτών Fe₂O₃ ή/και Fe₃O₄ ή/και FeO κατά τη μελέτη στηριζόμενων καταλυτών Fe. Στη συνέχεια η τροφοδοσία στον αντιδραστήρα εναλλάσσεται σε αδρανές αέριο (He) για την απομάκρυνση του αερίου O₂ από τον αντιδραστήρα και τις σωληνώσεις. Τέλος, διαβιβάζεται αέριο μίγμα H₂/He και παρακολουθείται η αντίδραση του υδρογόνου με το οξυγόνο (επιφανειακό και πλεγματικό) με χρήση on-line φασματογράφου μάζας όπου γίνεται παρακολούθηση και καταγραφή των μαζικών αριθμών (m/z) 2, 32 και 18 που αντιστοιχούν στις δυναμικές αποκρίσεις των H₂, O₂ και H₂O. Στην κατάλληλη θερμοκρασία οι δεσμοί M-O-M (M=Rh, Fe, Ce, Zr, La, Mg)

εξασθενούν, με αποτέλεσμα το οξυγόνο να αντιδρά με το υδρογόνο προς παραγωγή H_2O . Το τελικό αποτέλεσμα είναι η δημιουργία μιας ή περισσότερων κορυφών, ο αριθμός και η μορφή των οποίων εξαρτάται από την ισχύ των χημικών δεσμών M-O-M, την ετερογένεια της επιφάνειας και τις αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ μετάλλου και υποστρώματος. Τα προφίλ H_2 -TPR που λαμβάνονται παρουσιάζουν το ρυθμό κατανάλωσης H_2 , R_{H_2} ($\mu\text{mol/g.s}$), συναρτήσει της θερμοκρασίας του στερεού.

3.4.3. Τεχνική Θερμοπρογραμματιζόμενης Εκρόφησης CO_2 (CO_2 Temperature-Programmed Desorption, CO_2 -TPD)

Η τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης CO_2 χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της επιφανειακής βασικότητας τόσο των φυσικών και μικτών μεταλλοξειδίων όσο και των μεταλλικά στηριζόμενων καταλυτών. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε επίσης για τη μελέτη του καταλυτικού συστήματος $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ -Ασβεστίτης C3 (80:20 w/w). Η μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα αυτά ήταν ίση με 0.5 g και η συνολική ροή 30 NmL/min. Μετά από την ενεργοποίηση των υπό μελέτη οξειδίων (οξειδωση) έγινε η χημειορόφηση του CO_2 (2% ή 3% κ.ό. CO_2/He) σε θερμοκρασία δωματίου και ακολούθησε θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση υπό ροή He. Στην περίπτωση των φυσικών και εμπορικών οξειδίων η αλληλουχία των βημάτων που ακολουθήθηκαν περιγράφεται ως εξής:

CO_2-TPD (οξείδια)	20% O_2/He ($T^\circ C$, 2 h) \rightarrow ψύξη υπό ροή He ($25^\circ C$) \rightarrow 2 ή 3% CO_2/He ($25^\circ C$, 30 min) \rightarrow He ($25^\circ C$, 15 min) \rightarrow TPD σε He μέχρι τους $800^\circ C$
---	---

όπου, T ήταν ίση με $850^\circ C$ και $600^\circ C$ για τη μελέτη των φυσικών και εμπορικών μεταλλοξειδίων, αντίστοιχα. Στην περίπτωση των στηριζόμενων καταλυτών ακολουθήθηκαν τα εξής πειραματικά στάδια:

CO_2-TPD (μεταλλικοί καταλύτες)	20% O_2/He ($600^\circ C$, 2 h) \rightarrow ψύξη υπό ροή He ($200^\circ C$) $\rightarrow H_2$ (1 atm, $200^\circ C$, 2 h) \rightarrow He ($500^\circ C$, 30 min) \rightarrow ψύξη υπό ροή He ($25^\circ C$) \rightarrow 3% CO_2/He ($25^\circ C$, 30 min) \rightarrow He ($25^\circ C$, 15 min) \rightarrow TPD σε He μέχρι τους $700^\circ C$
--	---

Μετά από την ενεργοποίηση των μεταλλικά στηριζόμενων καταλυτών (οξειδωση/αναγωγή) διοχετεύεται He στους $500^\circ C$ για 30 min για την απομάκρυνση προσροφημένου H_2 που δημιουργείται κατά το στάδιο της αναγωγής. Ακολουθεί ψύξη της

καταλυτικής κλίνης υπό ροή He σε θερμοκρασία δωματίου και εναλλαγή της αέριας τροφοδοσίας σε μίγμα 3% κ.ό. CO₂/He για 30 min. Στη συνέχεια η τροφοδοσία στον αντιδραστήρα εναλλάσσεται σε He στους 25°C για 15 min για τον καθαρισμό της αέριας φάσης του αντιδραστήρα και των σωληνώσεων από το CO₂. Τέλος, πραγματοποιείται αύξηση της θερμοκρασίας του στερεού με ρυθμό 30°C/min μέχρι τους 700°C υπό ροή He.

Να σημειωθεί ότι στην περίπτωση των στηριζόμενων καταλυτών Rh τα πειράματα CO₂-TPD πραγματοποιήθηκαν για διαφορετικές θερμοκρασίες αναγωγής (T=200-700°C), με στόχο τη μελέτη της επίδρασης του επακόλουθου σχηματισμού κενοτήτων οξυγόνου (στο υπόστρωμα) στη χημειοροφητική ικανότητα των υπό μελέτη στερεών ως προς το CO₂. Κατά τη διάρκεια των παραπάνω πειραμάτων CO₂-TPD καταγράφονταν οι μαζικοί αριθμοί (m/z) 44 και 28 που αντιστοιχούν στις δυναμικές αποκρίσεις των CO₂ και CO, αντίστοιχα, με τη βοήθεια on-line φασματογράφου μάζας. Για τη βαθμονόμηση του σήματος κάθε αερίου χρησιμοποιήθηκαν αντίστοιχα αέρια 1%CO₂/He και 1%CO/He.

Η παρακολούθηση της θερμοπρογραμματιζόμενης προσρόφησης/εκρόφησης CO₂ έγινε και με τη χρήση της φασματοσκοπίας *in situ* DRIFTS.

3.4.4. Τεχνική Θερμοπρογραμματιζόμενης Εκρόφησης CO (CO Temperature-Programmed Desorption, CO-TPD)

Η μελέτη της αλληλεπίδρασης αερίου CO το οποίο συμμετέχει στο δίκτυο αντιδράσεων της αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό (Εξς. 3.7 και 3.8) πραγματοποιήθηκε με πειράματα εκλεκτικής χημικής προσρόφησης αερίου μίγματος CO σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθούμενη από θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση υπό ροή He στους στηριζόμενους καταλύτες Rh και Fe. Η ποσότητα του στερεού που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίση με 0.5 g και η συνολική ροή 30 Nml/min. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν όμοια με αυτή των πειραμάτων CO₂-TPD για τους μεταλλικούς καταλύτες. Η αλληλουχία των βημάτων που ακολουθήθηκαν περιγράφεται ως εξής:

CO-TPD	20%O ₂ /He (600°C, 2 h) → ψύξη υπό ροή He (200°C) → H ₂ (1 atm, 200°C, 2 h) → He (500°C, 30 min) → ψύξη υπό ροή He (25°C) → 2%CO/He (25°C, 30 min) → He (25°C, 15 min) → TPD σε He μέχρι τους 700°C
---------------	---

Τα προφίλ CO-TPD που λαμβάνονται παρέχουν σημαντικές πληροφορίες που αφορούν τόσο την ισχύ του δεσμού του μοριακά προσροφημένου CO με τα ενεργά κέντρα της

μεταλλικής επιφάνειας (π.χ., Rh-CO) όσο και την ετερογένεια της επιφάνειας [27]. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μέτρηση ποσοτήτων CO₂ και H₂ κατά την εκρόφιση του CO είναι επίσης δυνατή. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στις αντιδράσεις [29, 30]:



Η αντίδραση (3.3) αφορά τη διάσπαση του προσροφημένου CO (αντίδραση Boudouard) που έχει σαν αποτέλεσμα εκτός από την παραγωγή CO₂ το σχηματισμό επιφανειακού άνθρακα. Η αντίδραση (3.4) είναι αποτέλεσμα της οξείδωσης του προσροφημένου CO από υδροξυλομάδες του υποστρώματος και η αντίδραση (3.5) οφείλεται στην οξείδωση του προσροφημένου CO από άτομα οξυγόνου του φορέα (O_L) που οδηγεί στο σχηματισμό CO₂ και μιας κενής θέσης πλεγματικού οξυγόνου (□_L/e⁻). Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων CO-TPD καταγράφονταν οι μαζικοί αριθμοί (m/z) 2, 18, 28, 44 που αντιστοιχούν στις δυναμικές αποκρίσεις των H₂, H₂O, CO και CO₂, με τη βοήθεια *on line* φασματογράφου μάζας. Για τη βαθμονόμηση του σήματος κάθε αερίου χρησιμοποιήθηκαν αντίστοιχα αέρια μίγματα σε He συγκέντρωσης 1% κ.ό. Η παρακολούθηση της θερμοπρογραμματιζόμενης προσρόφησης CO έγινε σε αρκετές περιπτώσεις και τη χρήση της φασματοσκοπίας *in situ* DRIFTS.

3.4.5. Μέτρησης Αποθηκευτικής Ικανότητας Οξυγόνου με Χρήση Παλμών H₂/O₂ (Pulse Injection Technique)

Η τεχνική της χρήσης παλμών H₂/O₂ [31] χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των ποσοτήτων OSC και OSCC των στηριζόμενων καταλυτών Rh σε εμπορικά οξειδικά υποστρώματα του τύπου Ce_xZr_yM_(1-x-y)O₂ (M: Mg ή La) (Πίν. 3.3). Ο κάθε καταλύτης αρχικά προκατεργάστηκε με μίγμα 20%O₂/He στους 600°C για 2 h. Η ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα αυτά ήταν ίση με 50 mg.

Για τη δημιουργία των παλμών H₂ ή O₂ είναι απαραίτητη η χρήση κατάλληλου συστήματος ροής αερίων και χρωματογραφικής βαλβίδας (V5, Σχ. 3.2) η οποία να είναι συνδεδεμένη με δοχείο γνωστού όγκου (loop) που γεμίζει με το επιθυμητό αέριο το οποίο αντιδρά με τον καταλύτη. Στη συνέχεια τροφοδοτείται He μέσα από το loop το οποίο παρασύρει τη συγκεκριμένη ποσότητα αερίου πρώτα στην καταλυτική κλίνη (Σχ. 3.3) για να αντιδράσει και μετά στον φασματογράφο μάζας για μέτρηση του ποσού που δεν αντέδρασε.

Οι βηματικές μεταβολές στη ροή αερίου κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της τεχνικής χρήσης παλμών παρουσιάζονται ως ακολούθως:

OSC	20%O ₂ /He (T _{OSC} , 1 h) → He (T _{OSC} , 5 min) → <u>έναν παλμό</u> 100%H ₂ (50 μmol) → διαδοχικοί παλμοί 20%O ₂ /He μέχρι να μην καταναλώνεται άλλο O ₂
OSCC	20%O ₂ /He (T _{OSC} , 1 h) → He (T _{OSC} , 5 min) → <u>διαδοχικοί παλμοί</u> 100%H ₂ μέχρι να μην καταναλώνεται άλλο H ₂ → διαδοχικοί παλμοί 20%O ₂ /He μέχρι να μην καταναλώνεται άλλο O ₂

Συγκεκριμένα, με βάση τα παραπάνω βήματα κατά το στάδιο της οξειδωσης επιτυγχάνεται ο σχηματισμός κρυσταλλινών Rh₂O₃. Μετά τη διοχέτευση He και τον καθαρισμό της αέριας φάσης από το αέριο O₂ πραγματοποιείται μεταβίβαση ενός παλμού 100%H₂ (μέτρηση ποσότητας OSC) ή διαδοχικών παλμών H₂ (μέτρηση ποσότητας OSCC) [32]. Στο στάδιο αυτό το H₂ από την αέρια φάση ή μετά από προσρόφηση του αντιδρά με τα επιφανειακά οξυγόνα του Rh₂O₃ ή/και του υποστρώματος προς παραγωγή H₂O. Επιπλέον, ευκίνητο επιφανειακό ή υποεπιφανειακό οξυγόνο είναι δυνατό να διαχυθεί προς τους μερικώς ανηγμένους κρυσταλλίτες Rh μέσω του μηχανισμού back-spillover ή την ανηγμένη επιφάνεια του μικτού οξειδίου Ce_xZr_yM_(1-x-y)O₂ και να αντιδράσει με το H₂ [32].

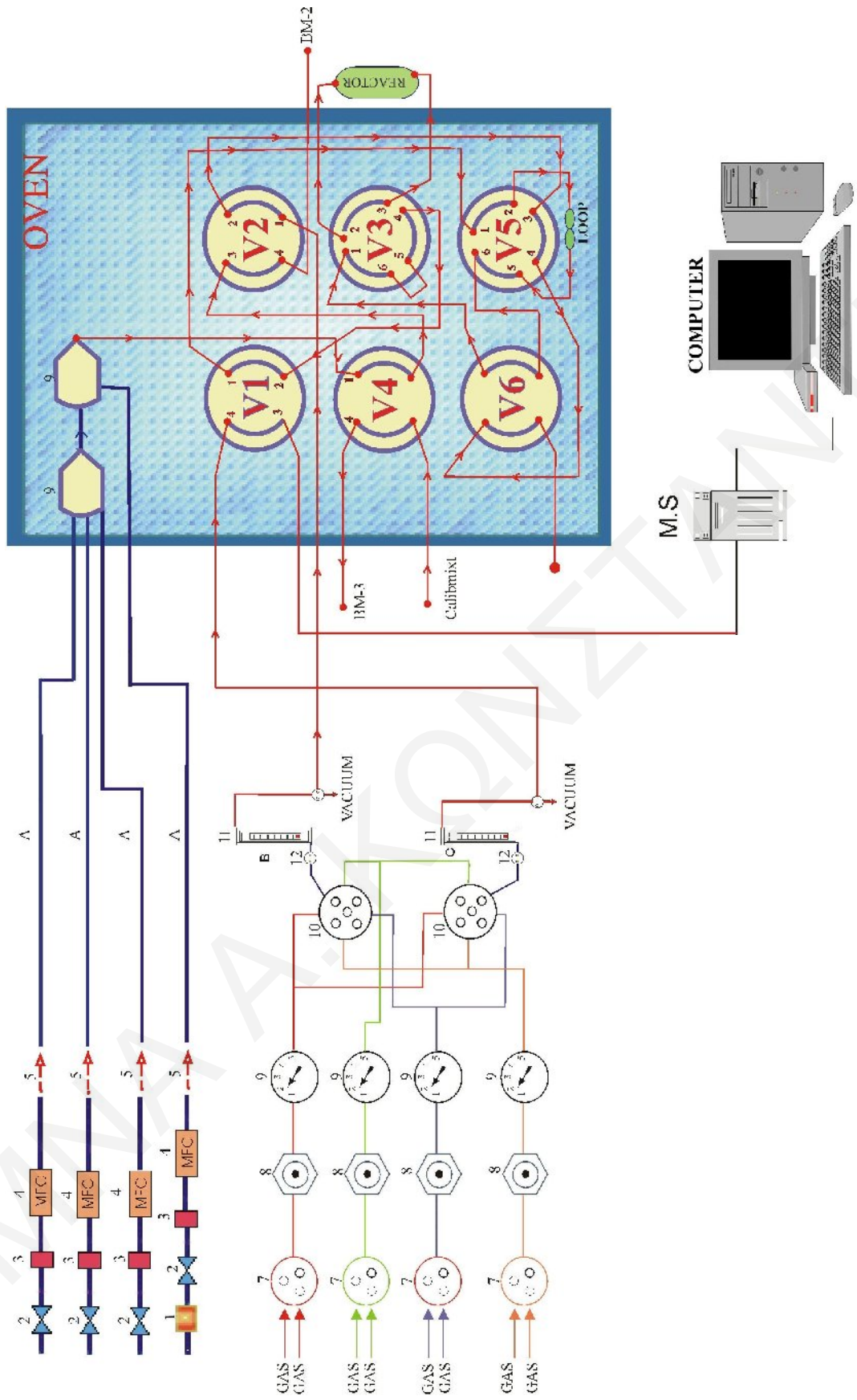
3.4.6. Διάταξη Διεξαγωγής Δυναμικών Πειραμάτων

Η διάταξη η οποία χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των παραπάνω δυναμικών πειραμάτων φαίνεται στο Σχήμα 3.2 και αποτελείται από τα εξής κύρια μέρη:

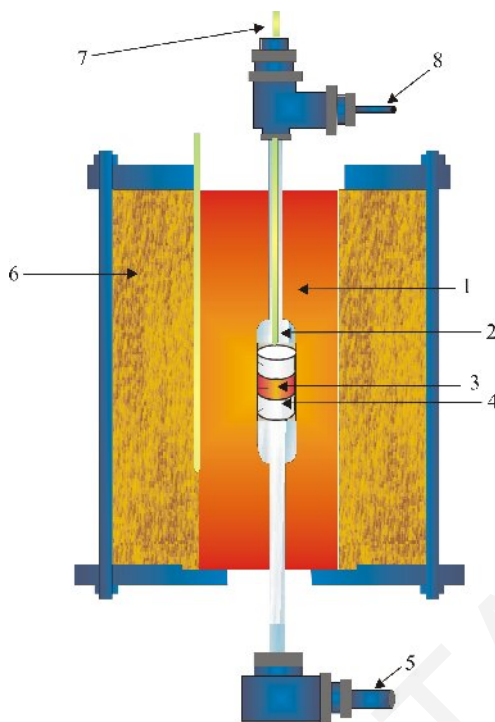
- (1) Σύστημα ελέγχου και μέτρησης της ροής αερίων που περιλαμβάνει βαλβίδες ελέγχου μαζικής ροής (MKS Instruments, Model 247 C) για την *in situ* προετοιμασία του επιθυμητού αερίου μίγματος.
- (2) Θαλάμους ανάμιξης αερίων οι οποίοι είναι τοποθετημένοι με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτυγχάνεται ομοιογενής ανάμιξη.
- (3) Μικρο-αντιδραστήρα σταθερής κλίνης (fixed bed reactor) ο οποίος είναι κατασκευασμένος από χαλαζία και αποτελείται από δύο κυλινδρικές σωληνώσεις εσωτερικής διαμέτρου 4 mm (Σχ. 3.3). Οι σωληνώσεις χρησιμοποιούνται ως είσοδος και έξοδος από και προς το μικρο-αντιδραστήρα που είναι επίσης κατασκευασμένος από χαλαζία και έχει κυλινδρικό σχήμα (L=30 mm, D=6 mm). Μέσα στο μικρο-αντιδραστήρα τοποθετείται η καταλυτική κλίνη. Ο καταλύτης στηρίζεται με τη βοήθεια υαλοβάμβακα (quartz wool) στο άνω και κάτω μέρος της κλίνης. Το συνολικό μήκος του

αντιδραστήρα είναι 20 cm. Για τη μέτρηση της θερμοκρασίας του καταλύτη μέσα στο μικρο-αντιδραστήρα χρησιμοποιείται θερμοστοιχείο (thermocouple) τύπου-K και διαμέτρου 0.5 mm. Το θερμοστοιχείο τοποθετείται σε σωλήνα χαλαζία (thermowell) εσωτερικής διαμέτρου 1 mm που καταλήγει στην είσοδο της καταλυτικής κλίνης.

- (4) Κλίβανο βαλβίδων που διατηρεί τις χρωματογραφικές βαλβίδες, τους σωλήνες πριν και μετά τον αντιδραστήρα και τους θαλάμους ανάμιξης σε σταθερή θερμοκρασία ($T \sim 100^{\circ}\text{C}$). Για τη θέρμανση των σωλήνων που βρίσκονται έξω από τον κλίβανο και καταλήγουν στο φασματογράφο μάζας χρησιμοποιούνται θερμαντικές ταινίες.
- (5) Έξι χρωματογραφικές βαλβίδες από τις οποίες οι τέσσερις είναι τετράπορτες (V1, V2, V4 και V6) και οι δύο εξάπορτες (V3 και V5). Οι βαλβίδες αυτές χρησιμοποιούνται για την επιλογή της κατεύθυνσης ροής των αερίων. Οι βαλβίδες V5 και V6 λειτουργούν με ηλεκτρικούς ενεργοποιητές. Η χρωματογραφική βαλβίδα V6 χρησιμοποιείται για την επιβολή βηματικών μεταβολών στη συγκέντρωση των αερίων στον αντιδραστήρα. Η χρωματογραφική βαλβίδα V5 χρησιμοποιείται για τη δημιουργία παλμών στον αντιδραστήρα. Στο Σχήμα 3.2 φαίνεται ότι η ροή των αερίων που επιλέγονται από τη V6 κατευθύνεται μέσω της εξάπορτης βαλβίδας V3. Ο βρόγχος παράκαμψης του αντιδραστήρα (bypass loop) στη βαλβίδα αυτή έχει το ίδιο ακριβώς μήκος σε σωλήνωση με αυτό που οδηγεί στον αντιδραστήρα. Η δυναμική λειτουργία του συστήματος που οφείλεται σε φαινόμενα διάχυσης έξω από τον αντιδραστήρα περιγράφεται από τη βηματική μεταβολή στο μίγμα τροφοδοσίας διαμέσου της V6 παρακάμπτοντας τον αντιδραστήρα προς το φασματογράφο μάζας.
- (6) Φούρνο αντιδραστήρα κυλινδρικού σχήματος και εσωτερικής διαμέτρου 2.4 cm, μέσα στον οποίο τοποθετείται ο μικρο-αντιδραστήρας (Σχ. 3.3).
- (7) Σύστημα ανάλυσης αερίου μίγματος το οποίο αποτελείται από: (α) φασματογράφο μάζας, (β) ηλεκτρονικό υπολογιστή για τον έλεγχο του φασματογράφου μάζας και την καταγραφή, αποθήκευση και ανάλυση των πειραματικών δεδομένων, και (γ) σύστημα εισόδου του αερίου μίγματος στο θάλαμο κενού του φασματογράφου, το οποίο αποτελείται από θερμαινόμενο τριχοειδή σωλήνα μήκους 2 m κατασκευασμένο από διοξείδιο του πυριτίου. Η μηχανική αντλία οδηγεί το προς ανάλυση αέριο μέσω του τριχοειδούς στον προθάλαμο του συστήματος κενού, όπου η πίεση είναι περίπου 10^{-3} mbar. Στη συνέχεια, το αέριο διαχέεται μέσω ενός διαφράγματος στο θάλαμο κενού του φασματογράφου, όπου η πίεση είναι $1-2 \times 10^{-7}$ mbar (χρήση αντλίας υπερύψηλου κενού, turbo molecular pump) με την υποστήριξη μηχανικής αντλίας.



Σχήμα 3.2. Πειραματική διάταξη εκτέλεσης καταλυτικών και δυναμικών πειραμάτων.



Σχήμα 3.3. Σύστημα αντιδραστήρα-φούρνου: (1) αντιδραστήρας, (2) θερμοστοιχείο, (3) καταλυτική κλίνη, (4) υαλοβάμβακας, (5) έξοδος αερίων, (6) φούρνος αντιδραστήρα, (7) είσοδος θερμοστοιχείου, και (8) είσοδος αερίων.

3.5. Καταλυτικές Μετρήσεις Αντίδρασης Αναμόρφωσης της Φαινόλης με Ατμό

3.5.1. Πειραματική Διαδικασία

Η μελέτη της αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό με στόχο τον καθαρισμό της σύστασης του αερίου προϊόντος πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φυσικών και εμπορικών μεταλλοξειδίων καθώς και στηριζόμενων καταλυτών Rh και Fe (Πίν. 3.1-3.3). Η δραστηρότητα των εργαστηριακά παρασκευασθέντων στηριζόμενων καταλυτών Rh και Fe συσχετίστηκε με αυτήν υφιστάμενου βιομηχανικού στηριζόμενου καταλύτη Ni (44% κ.β. NiO/γ-Al₂O₃, Süd-Chemie, code C11-PR) ο οποίος χρησιμοποιείται σε αντιδράσεις αναμόρφωσης οργανικών μορίων αντιπροσωπευτικών της πίσσας. Καταλυτικές μετρήσεις της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό πραγματοποιήθηκαν και για το σύστημα 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂-Ασβεστίτης C3 (80:20 και 40:60 w/w).

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη διάταξη, σχηματικό διάγραμμα και περιγραφή της οποίας δίνονται παρακάτω (§ 3.5.2). Η μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα αυτά ήταν ίση με 0.3 g και η συνολική ροή 200 Nml/min (GHSV ≈ 54,000 h⁻¹). Η σύσταση τροφοδοσίας σε όλα τα καταλυτικά πειράματα ήταν 0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/He. Να σημειωθεί ότι όμοιες συγκεντρώσεις φαινόλης και νερού

συναντώνται στην έξοδο αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης (fluidized-bed reactor) στον οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση αεριοποίησης της βιομάζας-ξύλο με ατμό [33]. Η ενεργότητα όλων των υπό μελέτη καταλυτικών συστημάτων λήφθηκε μετά από 30 min αντίδρασης, όπου ήταν δυνατή η επίτευξη μόνιμης κατάστασης (steady state). Όλες οι καταλυτικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ατμοσφαιρική πίεση ($P = 1 \text{ atm}$).

Η καταλυτική συμπεριφορά των φυσικών μεταλλοξειδίων μελετήθηκε μετά την *in situ* προκατεργασία τους στον μικρο-αντιδραστήρα με χρήση αερίου μίγματος $20\%O_2/He$ στους $850^\circ C$ για 2 h με αποτέλεσμα τη λήψη των αντίστοιχων οξειδίων τους (π.χ., CaO , MgO , Fe_2O_3). Ενδιάμεση πύρωση ($20\%O_2/He$, $850^\circ C$, 1 h) λάμβανε χώρα μετά την πραγματοποίηση ενός καταλυτικού πειράματος σε κάθε υπό μελέτη θερμοκρασία. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση των ακόλουθων πειραματικών παραμέτρων στη μετατροπή της φαινόλης, την απόδοση ως προς το παραγόμενο H_2 , και το λόγο CO/CO_2 της αντίδρασης:

- θερμοκρασία αντίδρασης ($650-800^\circ C$),
- συγκέντρωση νερού στην τροφοδοσία (40 και 50% κ.ό.),
- παρουσία H_2 (15, 30, και 50% κ.ό.) και CO_2 (2, 5, και 10% κ.ό.) στην τροφοδοσία, και
- ταχύτητα χώρου-χρόνου αντιδραστήρα (GHSV, $50,000-80,000 \text{ h}^{-1}$).

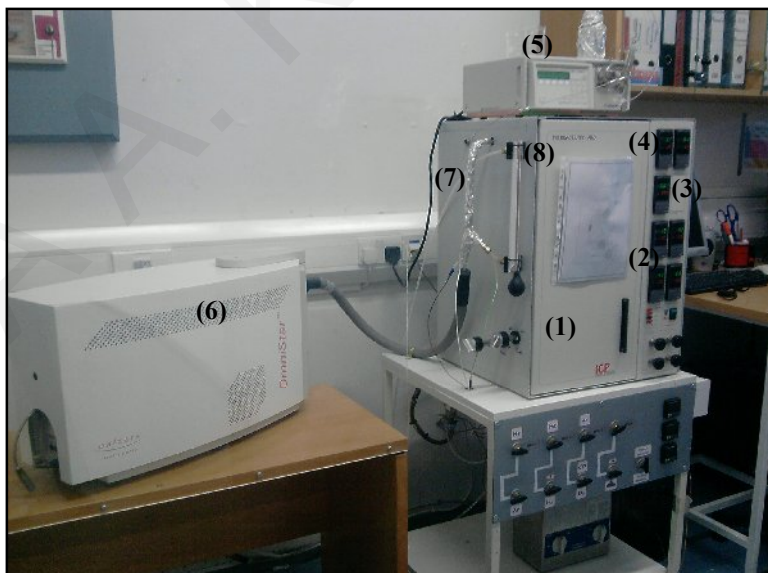
Στην περίπτωση των εμπορικών μεταλλοξειδίων η πύρωση πραγματοποιήθηκε στους $600^\circ C$, ενώ οι στηριζόμενοι καταλύτες Rh και Fe μετά την πύρωσή τους υπό ροή $20\%O_2/He$ στους $600^\circ C$ για 2 h ενεργοποιήθηκαν με τη χρήση H_2 (1 atm) στους $200^\circ C$ για 2 h. Οι μετρήσεις αξιολόγησης της καταλυτικής συμπεριφοράς των εμπορικών υποστρωμάτων καθώς και των αντίστοιχων στηριζόμενων καταλυτών Rh και Fe έγιναν στην περιοχή $350-550^\circ C$ και $350-750^\circ C$, αντίστοιχα. Ενδιάμεση προκατεργασία των υλικών ($20\%O_2/He$, $600^\circ C$, 1 h και H_2 (1 atm, $200^\circ C$, 1 h) λάμβανε χώρα μετά την πραγματοποίηση ενός καταλυτικού πειράματος σε κάθε υπό μελέτη θερμοκρασία.

3.5.2. Πειραματική Διάταξη

Για την εκτέλεση μετρήσεων αξιολόγησης της καταλυτικής συμπεριφοράς των υπό μελέτη στερεών ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό χρησιμοποιήθηκε εξειδικευμένη πειραματική διάταξη η οποία επιτρέπει την εκτέλεση πειραμάτων με ταυτόχρονη χρήση υγρής και αέριας τροφοδοσίας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4. Η εργαστηριακή αυτή διάταξη αποτελείται από το σύστημα Microactivity Pro (ICP/CSIC-Spain) (1), το οποίο διαθέτει:

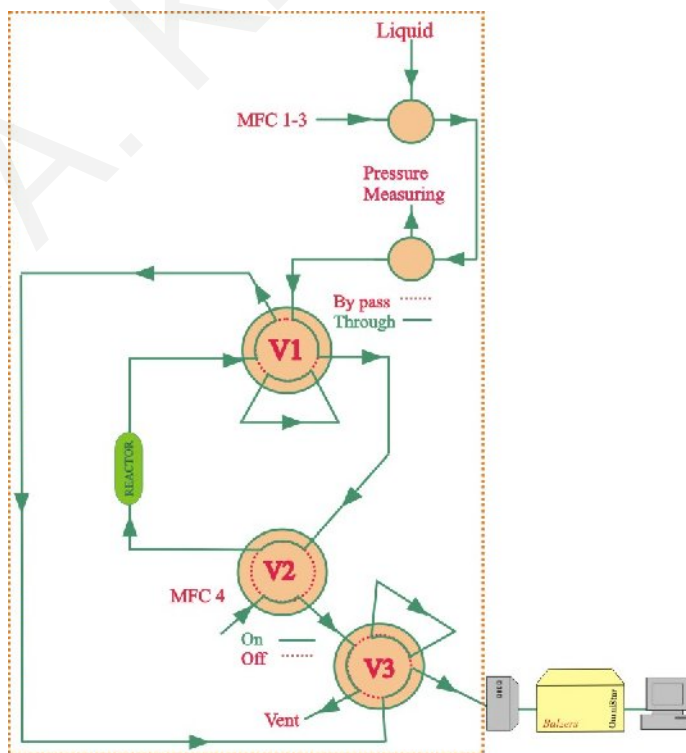
- [i] Τέσσερις βαλβίδες ελέγχου (mass flow controllers, MFC) μαζικής ροής που λειτουργούν με τέσσερις διαφορετικούς ρυθμιστές (2) και χρησιμοποιούνται για την *in situ* προετοιμασία του αερίου μίγματος αντίδρασης.
- [ii] Ένα μετρητή της πίεσης του συστήματος (TTM-125) (3).
- [iii] Δύο ρυθμιστές θερμοκρασίας (TTM-125) (4), όπου ο ένας αφορά τη ρύθμιση της θερμοκρασίας του καταλυτικού αντιδραστήρα και ο άλλος του μεταλλικού περιβλήματος (hot-box) στο οποίο εσωκλείονται όλα τα εξαρτήματα (Σχ. 3.5) του συστήματος (1).
- [iv] Ενσωματωμένο σύστημα ψύξης (peltier, πίσω μέρος της (1)) για την πλήρη αφαίρεση του νερού και άλλων υγρών τα οποία παρουσιάζονται στην έξοδο του καταλυτικού αντιδραστήρα.

Επιπλέον, η πειραματική διάταξη διαθέτει μια αντλία HPLC (Gilson 307) (5), η οποία χρησιμοποιείται για την προσθήκη του διαλύματος φαινόλης στο αντιδρών μίγμα και φασματογράφο μάζας (6) για την *on line* καταγραφή των μαζικών αριθμών (m/z) 2, 28, 44, 18 και 32 που αντιστοιχούν στις δυναμικές αποκρίσεις των H_2 , CO, CO_2 , H_2O και O_2 . Η καταγραφή γίνεται με χρήση λογισμικού στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Για τη θέρμανση των σωλήνων που βρίσκονται έξω από το θερμαινόμενο μεταλλικό περίβλημα και καταλήγουν στο φασματογράφο μάζας χρησιμοποιούνται θερμαντικές ταινίες (7). Η μέτρηση της ροής των αέριων αντιδρώντων ή προϊόντων της αντίδρασης γίνεται με τη χρήση ροόμετρου φυσαλίδας (8).



Σχήμα 3.4. Πειραματική διάταξη συσκευής εκτέλεσης καταλυτικών μετρήσεων.

Στο Σχήμα 3.5 δίνεται το διάγραμμα ροής του συστήματος Microreactivity Pro το οποίο αποτελείται από τρεις χρωματογραφικές βαλβίδες από τις οποίες η μια είναι εξάπορτη (V1) και οι άλλες δύο τετράπορτες (V2, V3). Η εξάπορτη χρωματογραφική βαλβίδα V1 ενεργοποιείται ηλεκτρονικά (χρόνος απόκρισης 0.2 s) ενώ οι τετράπορτες (V2, V3) είναι χειροκίνητες. Όλα τα εξαρτήματα του συστήματος (Σχ. 3.5) εσωκλείονται σε μεταλλικό περίβλημα (hot-box) το οποίο θερμοστατείται στους 200°C. Το αέριο μίγμα αντίδρασης παρασκευάζεται μέσω των τριών βαλβίδων μαζικής ροής (MFC 1-3). Η τέταρτη βαλβίδα μαζικής ροής (MFC 4) χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του συστήματος. Το υγρό διάλυμα της φαινόλης (liquid) το οποίο τροφοδοτείται με τη βοήθεια HPLC αντλίας (Gilson 307) περνά πρώτα διαμέσου ενός πηνίου εξάτμισης και μετά αναμιγνύεται με τα αέρια της αντίδρασης σε ένα θάλαμο ανάμιξης. Το αέριο μίγμα της αντίδρασης κατευθύνεται με κατάλληλο χειρισμό των χρωματογραφικών βαλβίδων (V1-V3) στον καταλυτικό μικροαντιδραστήρα ο οποίος βρίσκεται σε ένα σύστημα αντιδραστήρα-φούρνου (Σχ. 3.3). Για τη μέτρηση της θερμοκρασία της καταλυτικής κλίνης χρησιμοποιείται θερμοζεύγους τύπου K το οποίο τοποθετείται στην είσοδο της κλίνης. Υαλοβάμβακας (quartz wool) τοποθετείται και στις δύο πλευρές της καταλυτικής κλίνης για να κρατά το στερεό στη θέση του (Σχ. 3.3). Το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα οδηγείται στο ενσωματωμένο σύστημα ψύξης (peltier) για πλήρη αφαίρεση των υγρών και στη συνέχεια τα αέρια προϊόντα αναλύονται σε on-line φασματογράφο μάζας.



Σχήμα 3.5. Διάγραμμα ροής συστήματος εκτέλεσης καταλυτικών μετρήσεων.

3.5.3. Μεθοδολογία Ανάλυσης

Το δίκτυο αντιδράσεων το οποίο περιγράφει την καταλυτική αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό προς παραγωγή αέριου H_2 έχει ως ακολούθως [34-36]:



Η χημική εξίσωση (3.8) η οποία ακολουθεί προκύπτει από το άθροισμα των αντιδράσεων (3.7) και (3.8).



Στην περίπτωση χρήσης υλικών/προσροφητών CO_2 τα οποία περιέχουν CaO για την πραγματοποίηση της διεργασίας αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό λαμβάνει επιπρόσθετα χώρα και η ακόλουθη αντίδραση:



Η χρήση των υλικών αυτών παρέχει τη δυνατότητα αύξησης του παραγόμενου H_2 μέσω συνδυασμού των αντιδράσεων της αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό (Εξ. 3.7), του CO με ατμό (WGS, Εξ. 3.8) και της προσρόφησης του CO_2 (Εξ. 3.10) σε ένα μόνο στάδιο της καταλυτικής διεργασίας.

Οι σημαντικότερες παράμετροι οι οποίες χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση της καταλυτικής συμπεριφοράς των υπό μελέτη καταλυτικών συστημάτων είναι η μετατροπή της φαινόλης (X_P , %) και η απόδοση ως προς το παραγόμενο H_2 (Y_{H_2} , %). Για τον υπολογισμό της μετατροπής της φαινόλης (X_P , %) λαμβάνονται υπόψη τα ακόλουθα ισοζύγια μάζας:

$$F_{CO_2}^{exp} = 6F_P^{in} X_P X_{WGS} \quad (3.11)$$

$$F_{CO}^{exp} = 6F_P^{in} X_P (1 - X_{WGS}) \quad (3.12)$$

όπου, F_{CO}^{exp} και $F_{CO_2}^{exp}$ είναι οι πειραματικές μετρούμενες μοριακές ροές (mol/s) των CO και CO_2 , αντίστοιχα, στην έξοδο του αντιδραστήρα, F_P^{in} είναι η μοριακή ροή της φαινόλης στην τροφοδοσία (mol/s), X_P και X_{WGS} οι μετατροπές της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης (Εξ. 3.7) και του CO με ατμό (WGS, Εξ. 3.8), αντίστοιχα.

Με βάση τα παραπάνω ισοζύγια μάζας η μετατροπή της φαινόλης (X_P , %) ορίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$X_P(\%) = \frac{F_{CO}^{exp} + F_{CO_2}^{exp}}{6F_P^{in}} \times 100 \quad (3.13)$$

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι πολύ μικρές ποσότητες μεθανίου και βενζολίου παρατηρήθηκαν στο ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα οι οποίες δεν συνυπολογίστηκαν στον υπολογισμό της μετατροπής της φαινόλης (Εξ. 3.13). Το ισοζύγιο μάζας ως προς τον άνθρακα ελέγχθηκε σε αρκετά πειράματα και βρέθηκε να ικανοποιείται με ένα πειραματικό σφάλμα της τάξης του 10%. Η παράμετρος της απόδοσης ως προς το παραγόμενο H₂ του δικτύου αντιδράσεων (3.7) και (3.8) δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$Y_{H_2}(\%) = \frac{y_{H_2}^{out}}{y_{H_2}^{max}} \times 100 \quad (3.14)$$

όπου, $y_{H_2}^{out}$ είναι το μοριακό κλάσμα H₂ στο ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα (επί ξηρής βάσης) και $y_{H_2}^{max}$ η μέγιστη παραγόμενη ποσότητα H₂ (επί ξηρής βάσης) η οποία λαμβάνεται θεωρώντας πλήρη τη μετατροπή τόσο της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης (Εξ. 3.7) όσο και της αντίδρασης WGS (Εξ. 3.8). Η μέγιστη παραγόμενη συγκέντρωση H₂ χρησιμοποιώντας ως σύσταση τροφοδοσίας 0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/He υπολογίστηκε και βρέθηκε να είναι 11.76 mol%.

3.5.4. Συγκέντρωση Εναποτιθέμενου “Άνθρακα”

Η συγκέντρωση και η δραστικότητα ως προς το οξυγόνο των ενδιάμεσων ειδών τα οποία περιέχουν άνθρακα στο μόριο τους και τα οποία σχηματίζονται στην επιφάνεια των υπό μελέτη φυσικών μεταλλοξειδίων και στηριζόμενων καταλυτών Rh και Fe υπολογίστηκε ισοθερμοκρασιακά χρησιμοποιώντας το ακόλουθο δυναμικό πείραμα. Μετά από την αντίδραση του μίγματος 0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/He σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και χρόνο αντίδρασης (5, 20 min ή 2 h) ακολούθησε εναλλαγή της τροφοδοσίας σε ροή He για τον καθαρισμό της αέριας φάσης από τον αντιδραστήρα μέχρι και το φασματογράφο μάζας από τα προϊόντα H₂, CO και CO₂. Ακολούθησε εναλλαγή της τροφοδοσίας σε 20/%O₂/He (30 NmL/min) στην ίδια θερμοκρασία και συνεχή καταγραφή των δυναμικών αποκρίσεων CO (m/z=28) και CO₂ (m/z=44) με τη χρήση on-line φασματογράφου μάζας. Η βαθμονόμηση των δυναμικών αποκρίσεων CO και CO₂ έγινε με χρήση πρότυπων αερίων (1% κ.ό. CO/He, 1% κ.ό. CO₂/He). Με εφαρμογή κατάλληλων ισοζυγίων μάζας (Εξ. 3.15) έγινε ο υπολογισμός της συγκέντρωσης του εναποτιθέμενου άνθρακα (μmol/g).

$$C(\mu\text{mol} / \text{g}) = \left(\frac{F_T}{W}\right) \int_0^t (y_{\text{CO}_2} + y_{\text{CO}}) dt \quad (3.15)$$

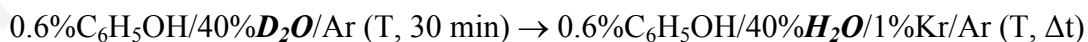
όπου, F_T είναι η συνολική μοριακή ροή (mol/min) του αερίου τιτλοδότησης του άνθρακα (20%O₂/He, 30 NmL/min), W η μάζα του στερεού καταλύτη (g), y_{CO_2} και y_{CO} είναι τα μοριακά κλάσματα (σε ppm) CO₂ και CO στο ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα.

3.6. Μηχανιστικές Μελέτες της Αντίδρασης Αναμόρφωσης της Φαινόλης με Ατμό

3.6.1. Χρήση Τεχνικής SSITKA-MS

Η τεχνική ισοτοπικής εναλλαγής (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis, SSITKA) αποτελεί την πλέον πιο ακριβή τεχνική για την *in situ* μελέτη της κινητικής και του μηχανισμού ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων [37]. Η τεχνική SSITKA βασίζεται στην παρακολούθηση ενός ή περισσοτέρων μορίων (αντιδρών ή προϊόν) σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης, μετά από εναλλαγή της τροφοδοσίας ενός αντιδρώντος με το αντίστοιχο ισότοπό του κάτω από μόνιμες συνθήκες αντίδρασης. Με τον τρόπο αυτό γίνεται παρακολούθηση του μηχανιστικού δρόμου που ακολουθεί το αντιδρών χωρίς καμία διαταραχή του ρυθμού της αντίδρασης.

Τα δυναμικά πειράματα SSITKA τα οποία πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα Δ.Δ. αφορούσαν τη μελέτη του μηχανιστικού δρόμου που ακολουθείται για την παραγωγή H₂ (“H reaction path”) μέσω της εναλλαγής του αντιδρώντος H₂O με το αντίστοιχο ισότοπό του (D₂O, 99.9% σε D, Aldrich), σε μόνιμες συνθήκες αντίδρασης (σταθερός ρυθμός αντίδρασης), παρουσία των δραστικότερων φυσικών υλικών στους 650-750°C. Η μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίση με 0.15 g στοχεύοντας στη διατήρηση της μετατροπής της φαινόλης σε τιμές μικρότερες από 25%. Τα φυσικά υλικά πυρώθηκαν αρχικά υπό ροή 20%O₂/He στους 850°C για 2h. Τα διαδοχικά στάδια εναλλαγής της τροφοδοσίας στον καταλυτικό μικρο-αντιδραστήρα ήταν:



Κατά το στάδιο αυτό γινόταν συνεχής καταγραφή των εντάσεων των σημάτων για τα αέρια H₂ (m/z=2), HD (m/z=3), D₂ (m/z=4) και Kr (m/z=84) στην έξοδο του αντιδραστήρα με τη χρήση on-line φασματογράφου μάζας. Η δυναμική απόκριση του αδρανούς αερίου (Kr) κατά τα πειράματα SSITKA-MS αποδίδει την υδροδυναμική συμπεριφορά του συστήματος ροής από τη χρωματογραφική βαλβίδα που γίνεται η εναλλαγή μέχρι και το φασματογράφο μάζας.

Για τη βαθμονόμηση του σήματος κάθε αερίου χρησιμοποιήθηκαν αντίστοιχα αέρια μίγματα συγκέντρωσης 1% κ.ό. Στην περίπτωση του αερίου HD ως συντελεστής βαθμονόμησης χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος των αντίστοιχων συντελεστών των αερίων H₂ και D₂. Με ολοκλήρωση των δυναμικών αποκρίσεων HD και D₂ και μέσω κατάλληλου ισοζυγίου μάζας (Εξ. 3.16) [38] ήταν εφικτός ο υπολογισμός της συγκέντρωσης N_H (μmol/g) των ενεργών ενδιάμεσων ειδών που περιέχουν H (-H και/ή -OH) και τα οποία σχηματίστηκαν κάτω από συνθήκες αντίδρασης στη θερμοκρασιακή περιοχή 650-750°C με τη συμμετοχή μόνο του H₂O και είναι υπεύθυνα για τη παραγωγή H₂(g).

$$N_H (\mu mol / g) = \left(\frac{F_T}{W} \right) \left[2y_0^{D_2} \int_0^{t_{ss}} (Z_{D_2} - Z_{Kr}) dt + y_0^{HD} \int_0^{t_{ss}} Z_{HD} dt \right] \quad (3.16)$$

όπου, F_T είναι η συνολική μοριακή ροή (mol/min) του αερίου μίγματος τροφοδοσίας, W η μάζα του στερεού καταλύτη (g), Z_{D_2} , Z_{HD} και Z_{Kr} είναι αδιάστατες παραμέτρους συγκέντρωσης για τα αέρια D₂, HD και Kr, αντίστοιχα, η εύρεση των οποίων αναφέρθηκε στη σχέση (2.15), $y_0^{D_2}$ και y_0^{HD} είναι τα μοριακά κλάσματα (σε ppm) των αερίων προϊόντων D₂ και HD τα οποία λαμβάνονται για χρόνο t=0, και t_{ss} είναι ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη νέας μόνιμης κατάστασης μετά την εναλλαγή της τροφοδοσίας.

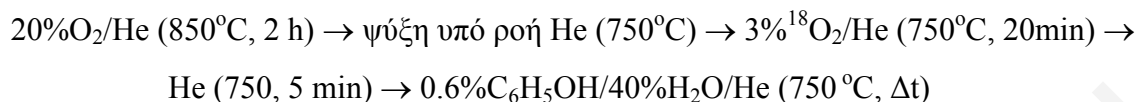
Επίσης, από τα πειράματα SSITKA-MS καθορίστηκε το πρωτογενές ισοτοπικό φαινόμενο (R_{D2}/R_{H2}). Το τελευταίο αναφέρεται στην παρατηρούμενη μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης φαινόλης/ατμού λόγω της ισοτοπικής αντικατάστασης του ατόμου H στο μόριο του H₂O με D (χρήση D₂O) [38].

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι μηχανιστικές μελέτες πραγματοποιήθηκαν σε παρόμοια πειραματική διάταξη με αυτή της αξιολόγησης της καταλυτικής συμπεριφοράς των υλικών (Σχ. 3.4). Στη διάταξη αυτή ήταν δυνατή η χρήση δύο υγρών τροφοδοσιών (C₆H₅OH/H₂O και C₆H₅OH/D₂O, HPLC pumps). Επιπλέον, για τη βηματική εναλλαγή μεταξύ των δύο αερίων ισοτοπικών μιγμάτων χρησιμοποιήθηκε κατάλληλο σύστημα με βάση τα όσα αναφέρονται στο υποκεφάλαιο 3.4.6.

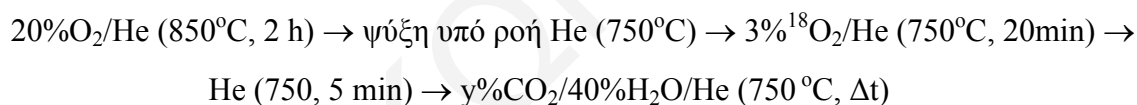
3.6.2. Μελέτη της Συμμετοχής Πλεγματού "O" Στερεού

Μια αρκετά σημαντική μηχανιστική πληροφορία για την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό αποτελεί η πιθανή συμμετοχή των κενών θέσεων οξυγόνου ή των

ευκίνητων ειδών οξυγόνου των υπό μελέτη φυσικών υποστρωμάτων (Πίν. 3.1) στην παραγωγή CO και CO₂. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκε το ακόλουθο ισοτοπικό πείραμα (πείραμα 1) στην περίπτωση των φυσικών μεταλλοξειδίων:



Η συγκέντρωση των ισοτοπικών ειδών C¹⁸O, C¹⁸O¹⁶O και C¹⁸O₂ τα οποία παράγονται κατά την τελευταία εναλλαγή της τροφοδοσίας αντιστοιχεί στη συγκέντρωση των ευκίνητων ειδών οξυγόνου που αντιδρούν με τα υδρογοναθρακικά θραύσματα (C_xH_y) και τα προσροφημένα είδη CO, τα οποία προέρχονται από διάνοιξη του αρωματικού δακτυλίου της φαινόλης ή/και οξείδωση των C_xH_y, οδηγώντας στο σχηματισμό CO και CO₂ [38]. Ωστόσο, μέρος των ισοτοπικά παραγόμενων CO και CO₂ τα οποία λαμβάνονται κατά το προαναφερθέν πείραμα είναι αποτέλεσμα απευθείας εναλλαγής ενός ή δύο ατόμων ¹⁶O του μορίου CO₂ με προσροφημένα είδη ¹⁸O (π.χ., C¹⁶O₂ + ¹⁸O-s → C¹⁸O¹⁶O + ¹⁶O-s). Για τον υπολογισμό της συνεισφοράς της τελευταίας αντίδρασης στη συνολική παραγωγή ισοτοπικού CO₂ σχεδιάστηκε το ακόλουθο πείραμα (πείραμα 2):



όπου, y mol% η μέγιστη παραγόμενη συγκέντρωση CO₂ που λαμβάνεται στο ισοτοπικό πείραμα 1. Η διαφορά στις ποσότητες των ειδών ¹⁸O όπως αυτές υπολογίζονται από τα πειράματα 1 και 2 αποτελεί την ελάχιστη ποσότητα των ειδών ¹⁸O ("O") κάθε υπό μελέτη φυσικού στερεού τα οποία συμμετέχουν στο μηχανισμό της υπόψη αντίδρασης αναμόρφωσης. Η μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα αυτά, τα οποία πραγματοποιήθηκαν στην ίδια πειραματική διάταξη των δυναμικών πειράματα SSITKA, ήταν ίση με 0.15 g.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] D. Dayton, "A Review of the Literature on the Catalytic Biomass Tar Destruction", NREL/TP-510-32815, National Renewable Energy Laboratory, USA 2002.
- [2] Χ.Α. Κορδούλης, Α.Σ. Λυκουργιώτης, "Καταλυτικές Επιφάνειες", Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα 2003.
- [3] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
- [4] Micromeritics Gemini III 2375 Surface Area Analyzer, Operator's Manual V5.01, 2001.
- [5] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
- [6] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373.
- [7] Shimadzu X-Ray Diffraction 6000 Series Instruction Manual, Shimadzu Corporation, Kyoto Japan 2003.
- [8] A.L. Patterson, Phys. Rev. 58 (1939) 978.
- [9] D.A. Marshall, "Fundamentals of Mass Spectroscopy", 1977.
- [10] Balzers Quadstar 422 User's Guide Manual V6.0, 1996.
- [11] FT-IR Spectroscopy, Spectrum Search User's Reference, Perkin-Elmer Ltd, UK 1995.
- [12] <http://www.harricksci.com/praying-mantis>
- [13] B.C. Smith, "Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy", CRC Press, Boca Raton 1996.
- [14] F.M. Hoffmann, Surf. Sci. Rep. 3 (1983) 107.
- [15] P. Kubelka, F. Munk, Z. Tech. Phys. 12 (1931) 593.
- [16] S. Ponce, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Appl. Catal. B: Environ. 24 (2000) 193.
- [17] R.M. Calvente, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, Catal. Commun. 3 (2002) 247.
- [18] D.A. Shirley, Phys. Rev. B55/12 (1972) 4709.
- [19] C.D. Warner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond, L.H. Gale, Surf. Interf. Anal. 3 (1981) 211.
- [20] M. Montiel, S. García, P. Hernández-Fernández, R. Díaz, S. Rojas, J.L.G. Fierro, E. Fatás, P. Ocón, J. Pow. Sour. 195 (2010) 2478.
- [21] J.A. Villoria, M.C. Alvarez-Galvan, R.M. Navarro, Y. Briceño, F. Gordillo Alvarez, F. Rosa, J.L.G. Fierro, Catal. Today 138 (2008) 135.
- [22] T. Ioannides, X. Verykios, J. Catal. 161 (1996) 560
- [23] S. Bernal, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, J.M. Gatica, C. Lopez Cartes, J.A. Perez Omil, J.M. Pintado, Catal. Today 77 (2003) 385.
- [24] W.C. Conner, J.L. Falconer, Chem. Rev. 95 (1995) 759.

- [25] A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 138 (2001) 1.
- [26] F. Benseradj, F. Sadi, M. Chater, *Appl. Catal. A: Gen.* 228 (2002) 135.
- [27] J.M. Thomas, W.J. Thomas, "Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis", VCH, New York 1997.
- [28] J.W. Niemantsverdriet, "Spectroscopy in Catalysis", Second edition, VCH New York 2000.
- [29] T. Ioannides, X. Verykios, *J. Catal.* 140 (1993) 353.
- [30] A.M. Efstathiou, *J. Mol. Catal.* 69 (1991) 41.
- [31] H.C. Yao, Y.F. Yu Yao, *J. Catal.* 86 (1984) 254.
- [32] P.S. Lambrou, C.N. Costa, S.Y. Christou, A.M. Efstathiou, *Appl. Catal. B: Environ.* 54 (2004) 237.
- [33] European Project, 6th FP, No. 5183309 (SES6), "Biomass Fluidized Bed Gasification with In-Situ Hot Gas Cleaning", 2006-2009.
- [34] D. Wang, S. Czernik, D. Montané, M. Monn, E. Chornet, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 1507.
- [35] M.R. Mahishi, D.Y. Goswami, *Int. Hydrogen Energy* 32 (2007) 2803.
- [36] B. Balasubramanian, A.L. Ortiz, S. Kaytakoglu, D.P. Harriso, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 3543.
- [37] A.M. Efstathiou, X.E. Verykios, *Appl. Catal. A: Gen.* 151 (1997) 109.
- [38] K. Polychronopoulou, A.M. Efstathiou, *Catal. Today* 112 (2006) 341.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΕΡΙΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΑΠΟ ΦΑΙΝΟΛΗ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

4.1. Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρατίθενται και συζητούνται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό παρουσία φυσικών στερεών τα οποία περιέχουν οξείδιο του ασβεστίου (CaO), με στόχο τον καθαρισμό αερίου από φαινόλη, το οποίο προκύπτει από αεριοποίηση/αναμόρφωση της βιομάζας, με ταυτόχρονη παραγωγή H₂. Τα φυσικά μεταλλοξείδια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ανήκουν στις ομάδες του ασβεστίτη (CaCO₃), δολομίτη (CaMg(CO₃)₂) και ολιβίνη ((Mg, Fe)₂SiO₄). Συνολικά, μελετήθηκαν πέντε ασβεστίτες (C1-C5) διαφορετικής γεωγραφικής προέλευσης, ένας δολομίτης (D1) και ένας ολιβίνης (O1).

Στην περίπτωση των φυσικών ασβεστιτών πραγματοποιήθηκε ενδεδειγμένος χαρακτηρισμός με σκοπό το συσχέτισμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους με την καταλυτική τους ενεργότητα ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό. Το τελευταίο έγινε με τη χρήση των τεχνικών B.E.T., XRD, EDX, XPS, CO₂-TPD, *in situ* DRIFTS (υπό ροή CO₂/He και CO₂/H₂O/H₂/He), καθώς και με μετρήσεις της καταλυτικής ενεργότητας των στερεών.

Ο δραστικότερος ασβεστίτης μελετήθηκε εκτενέστερα τόσο ως προς τα φυσικοχημικά του χαρακτηριστικά όσο και ως προς την καταλυτική του συμπεριφορά. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση των ακόλουθων πειραματικών παραμέτρων στη μετατροπή της φαινόλης, την απόδοση ως προς το παραγόμενο H₂, και το λόγο CO/CO₂ στο αέριο προϊόν της αντίδρασης:

- θερμοκρασία αντίδρασης (650-800°C),
- συγκέντρωση νερού στην τροφοδοσία (40 και 50% κ.ό),
- παρουσία H₂ (15, 30, και 50% κ.ό.) και CO₂ (2, 5, και 10% κ.ό) στην τροφοδοσία, και
- ταχύτητα χώρου-χρόνου αντιδραστήρα (GHSV=50,000-80,000 h⁻¹).

Ο χαρακτηρισμός του δραστικότερου φυσικού ασβεστίτη πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των τεχνικών B.E.T., XRD, XPS, HRTEM, EDX και CO₂-TPD. Η τεχνική *in situ* DRIFTS υπό ροή CO₂/He, CO₂/H₂O/He και CO₂/H₂O/H₂/He έδωσε επίσης σημαντικές πληροφορίες για την καλύτερη δυνατή κατανόηση της υπό μελέτη καταλυτικής αντίδρασης αναμόρφωσης.

Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκε εκτενής σύγκριση και συσχέτιση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων και της καταλυτικής ενεργότητας/εκλεκτικότητας του δραστικότερου φυσικού ασβεστίτη με το δολομίτη και ολιβίνη ως προς την αντίδραση της φαινόλης με ατμό. Οι τεχνικές B.E.T., XRD, HRTEM, EDX, XPS, H₂-TPR, CO₂-TPD και *in situ* DRIFTS υπό ροή CO₂/He, CO₂/H₂O/He, CO₂/H₂O/H₂/He και H₂O/H₂/He χρησιμοποιήθηκαν για την παραπάνω μελέτη. Η καταλυτική συμπεριφορά των τριών στερεών μελετήθηκε για διάφορες πειραματικές συνθήκες (π.χ., θερμοκρασία αντίδρασης, συνολική ροή τροφοδοσίας, παρουσία H₂ στην τροφοδοσία), ενώ ταυτόχρονα υπολογίστηκε και η συγκέντρωση των ανθρακούχων υπολειμάτων. Διεξήχθησαν επίσης μηχανιστικές μελέτες της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό στα φυσικά στερεά οξειδίου του ασβεστίου με τη χρήση ισοτόπων D₂O και ¹⁸O₂.

4.2. Μελέτη Φυσικών Ασβεστιτών C1-C5

4.2.1. Χαρακτηρισμός Φυσικών Ασβεστιτών

4.2.1.1. Χρήση των Τεχνικών XRD και DRIFTS

Το CaO αποτελεί ένα από τα αντιπροσωπευτικά βασικά μεταλλοξείδια το οποίο χρησιμοποιείται ως καταλύτης για την πυρόλυση αλκανίων και αρωματικών ενώσεων, ενώ διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην απευθείας προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα κατά τη διεργασία αεριοποίησης της βιομάζας [1-5]. Ο Rostrup-Nielsen [6] ήταν ο πρώτος ερευνητής ο οποίος αναφέρθηκε στην καταλυτική διάσπαση υδρογονανθράκων με τη χρήση ατμού και ενός στερεού προσροφητή CO₂.

Ο σχηματισμός του CaO επιτυγχάνεται με πύρωση του ασβεστίτη (CaCO₃) σε υψηλές θερμοκρασίες (800-900°C), λόγω απελευθέρωσης CO₂ [3-5, 7, 8]. Επομένως, στην παρούσα περίπτωση είναι ουσιώδες να διερευνηθεί αρχικά κατά πόσο λαμβάνεται η ενεργή φάση του CaO, μετά από πύρωση των πέντε υπό μελέτη ασβεστιτών διαφορετικής γεωγραφικής προέλευσης (C1-C5, Κεφ. 3) στους 850°C για 2 h υπό ροή αέρα. Το τελευταίο διερευνήθηκε με τη χρήση των τεχνικών XRD και DRIFTS.

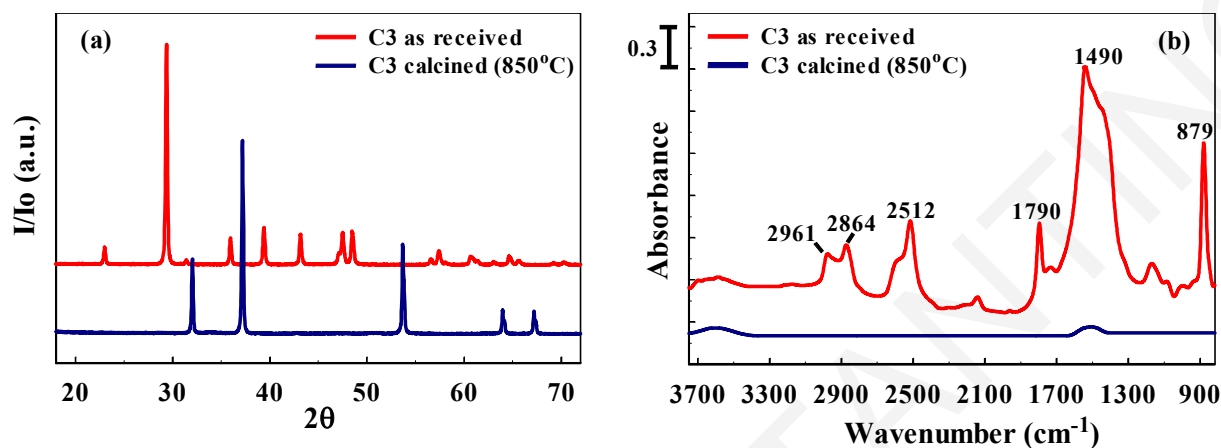
Στο Σχήμα 4.1α παρουσιάζονται τα περιθλασογράμματα ακτίνων-X που λήφθηκαν για το φυσικό ασβεστίτη C3 πριν (*as received*) και μετά από πύρωση του (*calcined* 850°C). Σύμφωνα με τη βάση δεδομένων XRD/ASTM, μετά από πύρωση οι θεμελιώδεις κορυφές περίθλασης του CaCO₃ (29.4, 39.4, και 48.5 °, 2θ) (JCPDS file 86-174) αντικαθίστανται με αυτές της κυβικής δομής του CaO (32.04, 37.2, και 53.72 °, 2θ) (JCPDS file 77-2376) [9-12]. Τα ευρήματα αυτά λήφθηκαν και για τους άλλους τέσσερεις υπό μελέτη ασβεστιτές (C1, C2,

C4, C5), υποδηλώνοντας έτσι ότι η πύρωση των ασβεστιτών στους 850°C για 2 h υπό ροή αέρα είναι ικανοποιητική για τη λήψη της καταλυτικά ενεργής φάσης του CaO.

Στο Σχήμα 4.1β παρουσιάζονται φάσματα DRIFTS τα οποία λήφθηκαν υπό ροή Ar σε θερμοκρασία δωματίου για το φυσικό ασβεστίτη C3 πριν (as received) και μετά από πύρωση του (calcined 850°C). Το υπόβαθρο (background) του στερεού το οποίο αφαιρέθηκε από το κάθε φάσμα DRIFTS λήφθηκε με KBr υπό ροή Ar στην ίδια θερμοκρασία. Η πύρωση του ασβεστίτη πραγματοποιήθηκε *ex-situ* στους 850°C για 2 h υπό ροή αέρα και στην συνέχεια *in situ* στο κελί DRIFTS στους 600°C για 2 h υπό ροή 20%O₂/Ar. Από το Σχήμα 4.1β φαίνεται ότι το στερεό πριν την πύρωσή του παρουσιάζει ευδιάκριτες κορυφές απορρόφησης στους 2961, 2864, 2512, 1790, 1490 και 879 cm⁻¹. Είναι γνωστό ότι οι παραπάνω ζώνες απορρόφησης αναφέρονται στις χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης του ασβεστίτη καθώς και στους διαφορετικούς τρόπους δόνησης και προσαρμογής του ανθρακικού ιόντος (CO₃²⁻) [13-16]. Το ανθρακικό ιόν ανήκει στην ομάδα χώρου D_{3h} και παρουσιάζει τέσσερις θεμελιώδεις τρόπους δόνησης: (α) συμμετρική δόνηση τάσης, (β) δόνηση κάμψης, (γ) ασύμμετρη συνδυασμένη δόνηση τάσης (doubly degenerate asymmetric stretching), και (δ) συνδυασμένη δόνηση κάμψης (doubly degenerate planar bending) [13-17]. Από αυτούς τους τρόπους δόνησης η συμμετρική δόνηση τάσης είναι ανενεργή στην ακτινοβολία IR. Με βάση τα προλεγόμενα οι κορυφές απορρόφησης οι οποίες εμφανίζονται στους 2961 και 2864 cm⁻¹ είναι χαρακτηριστικές στερεού ασβεστίτη [15, 16]. Ταυτόχρονα, οι ζώνες απορρόφησης οι οποίες εντοπίζονται στους 2512 και 1790 cm⁻¹ βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με αντίστοιχες που αφορούν το CO₃²⁻ στο κρυσταλλικό πλέγμα του CaCO₃ [15, 18]. Το γεγονός αυτό αποτελεί σημαντική ένδειξη ότι το υλικό πριν την πύρωσή του είναι στη μορφή CaCO₃. Επίσης, οι έντονες κορυφές απορρόφησης στους 1490 και 879 cm⁻¹ ανήκουν στην ασύμμετρη συνδυασμένη δόνηση τάσης και τη δόνηση κάμψης του ανθρακικού ιόντος (CO₃²⁻), αντίστοιχα [8, 15, 17, 19]. Η ευρεία ζώνη απορρόφησης που εμφανίζεται στην περιοχή 3700-3400 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση τάσης των ειδών -OH τα οποία σχηματίζονται λόγω της διασπαστικής προσρόφησης του νερού στην επιφάνεια του CaO [17].

Στην περίπτωση του πυρωμένου φυσικού ασβεστίτη (calcined (850°C)), οι ασθενείς κορυφές απορρόφησης οι οποίες εντοπίζονται αφορούν το προσροφημένο μονοδοντικό ανθρακικό είδος (~ 1500 cm⁻¹) καθώς και τα είδη -OH (~ 3550 cm⁻¹) [17, 20]. Η ύπαρξη των τελευταίων σχετίζεται με τη μικρή χρονικά έκθεση του πυρωμένου φυσικού υλικού σε ατμόσφαιρα περιβάλλοντος κατά τη μεταφορά του από το φούρνο πύρωσης στο κελί DRIFTS.

Όμοια με τα παραπάνω αποτελέσματα DRIFTS καταγράφηκαν και για τους υπόλοιπους υπό μελέτη ασβεστίτες (C1, C2, C4, C5). Επομένως, η χρήση των τεχνικών XRD και DRIFTS επιβεβαίωσε τη λήψη του CaO μετά από πύρωση των πέντε υπό μελέτη φυσικών ασβεστιτών (C1-C5).



Σχήμα 4.1. Περιθλασογράμματα ακτίνων-X (α) και φάσματα *in-situ* DRIFTS (β) που λήφθηκαν για τον ασβεστίτη-C3 πριν και μετά από πύρωση του (850°C, 2 h, υπό ροή αέρα).

4.2.1.2. Μέτρηση Ειδικής Επιφάνειας (B.E.T.) και Μέσου Μεγέθους Πρωτογενών Κρυσταλλικών Σωματιδίων

Οι τεχνικές B.E.T. και XRD χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας και του μέσου μεγέθους των πρωτογενών κρυσταλλικών σωματιδίων (primary crystal size), αντίστοιχα. Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι τιμές της επιφάνειας B.E.T. (m^2/g) και του μέσου μεγέθους των πρωτογενών κρυσταλλιτών CaO (d_c , nm) για τους πέντε υπό μελέτη πυρωμένους φυσικούς ασβεστίτες (C1-C5).

Πίνακας 4.1. Ειδικές επιφάνειες B.E.T. (m^2/g) και μέσο μέγεθος πρωτογενών κρυσταλλικών σωματιδίων των ασβεστιτών C1-C5 μετά από πύρωση στους 850°C για 2 h υπό ροή αέρα.

Φυσικός Ασβεστίτης	B.E.T. (m^2/g)	d_c (nm)
Ασβεστίτης-C1	9.2	44.5
Ασβεστίτης-C2	9.4	46.0
Ασβεστίτης-C3	8.0	51.3
Ασβεστίτης-C4	8.4	44.4
Ασβεστίτης-C5	15.6	45.1

Όπως διαπιστώνεται από τον Πίνακα 4.1, η ειδική επιφάνεια των πέντε στερεών CaO (μετά από πύρωση του CaCO₃) κυμαίνεται στην περιοχή 8-16 m²/g. Ο ασβεστίτης C5 φαίνεται να έχει περίπου διπλάσια επιφάνεια B.E.T. από τους υπόλοιπους υπό μελέτη πυρωμένους φυσικούς ασβεστίτες (C1-C4). Με εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer [21] υπολογίστηκε το μέγεθος των πρωτογενών κρυσταλλιτών CaO (d_c , nm). Με βάση τις τιμές του Πίνακα 4.1 παρατηρείται ότι το στερεό C3 (CaO) διαθέτει ελαφρώς μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλιτών CaO σε σχέση με τα άλλα στερεά τα οποία μελετήθηκαν (~ 45 nm). Περισσότερες λεπτομέρειες αναφορικά με τη συσχέτιση της καταλυτικής ενεργότητας των πέντε πυρωμένων φυσικών ασβεστιτών με την επιφάνεια B.E.T. και το μέσο μέγεθος των πρωτογενών κρυσταλλικών σωματιδίων CaO δίνονται στο υποκεφάλαιο 4.2.2.

4.2.1.3. Μετρήσεις Χημικής Ανάλυσης EDX

Η τεχνική χημικής ανάλυσης EDX χρησιμοποιήθηκε για τον ποσοτικό στοιχειακό προσδιορισμό των υπό μελέτη φυσικών ασβεστιτών. Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζεται η συγκέντρωση (% κ.β.) των μεταλλικών προσμίξεων (Si, Mg, Fe, Al, K, Sn και Sb) η οποία ανιχνεύθηκε για κάθε στερεό.

Πίνακας 4.2. Συγκέντρωση (% κ.β.) μεταλλικών προσμίξεων των C1-C5 φυσικών ασβεστιτών όπως προσδιορίστηκε με χρήση της τεχνικής EDX.

Μεταλλικές Προσμίξεις (% κ.β.)	Ασβεστίτης C1	Ασβεστίτης C2	Ασβεστίτης C3	Ασβεστίτης C4	Ασβεστίτης C5
Si	1.3	0.3	0.1	0.3	0.4
Mg	0.4	-	0.4	0.3	0.5
Fe	0.2	1.4	1.4	0.6	0.1
Al	0.4	-	-	0.3	-
K	0.1	-	-	-	-
Sn	-	-	0.8	0.8	-
Sb	-	-	1.5	1.6	-

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 4.2, στις περισσότερες περιπτώσεις η συγκέντρωση των μεταλλικών προσμίξεων είναι μικρότερη από 0.8% κ.β. Εξάιρεση αποτελεί η ποσότητα του Si στον ασβεστίτη C1 (1.29% κ.β.), του Fe στον ασβεστίτη C2 (1.4% κ.β.) και του Sb στους ασβεστίτες C3 (1.5% κ.β.) και C4 (1.6% κ.β.). Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι η

επιφανειακή ατομική σύσταση (atom%) όλων των μεταλλικών προσμίξεων, η οποία βρέθηκε με τη χρήση της τεχνικής XPS, ήταν σημαντικά χαμηλή (< 0.60 atom%). Με βάση τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύεται ότι τόσο η ικανότητα προσρόφησης των πυρωμένων φυσικών ασβεστιτών (CaO) ως προς το CO₂ όσο και η καταλυτική τους ενεργότητα ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό δεν μπορούν να αποδοθούν στην παρουσία μεταλλικών προσμίξεων, αλλά στη διαφορετική μορφολογία και ετερογένεια κάθε επιφάνειας CaO (§ 4.2.1.4 και 4.2.2).

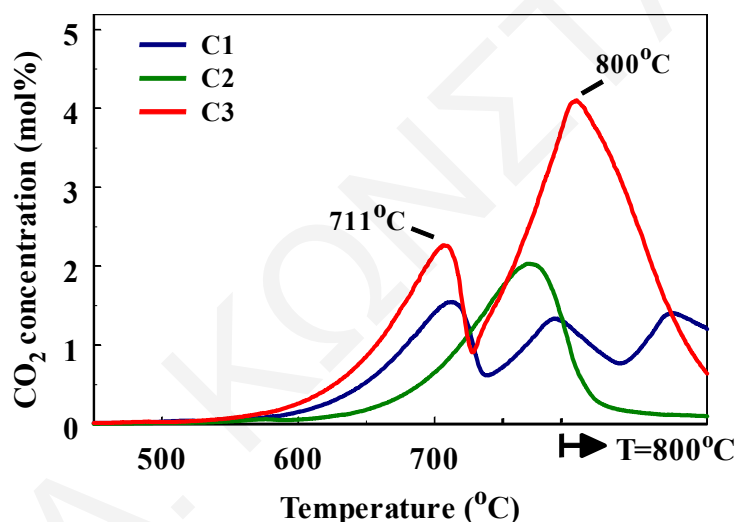
4.2.1.4. Αποτελέσματα Θερμοπρογραμματιζόμενης Εκρόφησης CO₂ (CO₂-TPD)

Στο Σχήμα 4.2 παρουσιάζονται τα θερμοκρασιακά προφίλ εκρόφησης CO₂-TPD που λήφθηκαν για τους ασβεστίτες C1, C2, C3 μετά από πύρωση τους στους 850°C για 2 h υπό ροή 20%O₂/He. Από το Σχήμα 4.3 διαπιστώνεται ότι η εκρόφηση του CO₂ λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες άνω των 500°C, επιβεβαιώνοντας έτσι την υψηλή ισχύ των βασικών κέντρων των υπό μελέτη πυρωμένων ασβεστιτών (CaO) [22]. Το προφίλ CO₂-TPD του πυρωμένου ασβεστίτη C1 παρουσιάζει τρεις ευδιάκριτες κορυφές στους 715, 790 και 800°C. Η τελευταία κορυφή λήφθηκε σε συνθήκες ισοθερμοκρασιακής εκρόφησης στους 800°C (Σχ. 4.2) και είναι πιθανό να σχετίζεται με τη μερική μετατροπή του μονοδοντικού σε διδοντικό ανθρακικό είδος, σύμφωνα και με αποτελέσματα *in situ* CO₂-DRIFTS (§ 4.2.3.2 και 4.3.5.1). Μια κορυφή εκρόφησης CO₂ εντοπίζεται στην περίπτωση του ασβεστίτη C2 με μέγιστο στους 774°C, ενώ ο ασβεστίτης C3 εμφανίζει δύο καλά διαχωρισμένες κορυφές εκρόφησης στους 711 και 800°C. Οι κορυφές εκρόφησης CO₂ που προκύπτουν για τους τρεις πυρωμένους ασβεστίτες υποδηλώνουν το σχηματισμό δύο τουλάχιστον ανθρακικών προσροφημένων ειδών στην επιφάνεια του CaO, γεγονός το οποίο βρίσκεται σε αρμονία με τα αποτελέσματα *in situ* CO₂-DRIFTS (§ 4.2.3.2)

Η βασικότητα των υλικών CaO (C1-C5) με βάση την ποσότητα εκροφούμενου CO₂ είναι: C3 (60.1 μmol/m²) >> C1 (30.0 μmol/m²) > C5 (19.3 μmol/m²) ~ C2 (18.0 μmol/m²) ~ C4 (18.6 μmol/m²). Η σειρά αυτή βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με τη σειρά καταλυτικής δραστηριότητας ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό (§ 4.2.2). Θα μπορούσε επομένως να λεχθεί ότι αύξηση της συγκέντρωσης των επιφανειακών βασικών κέντρων του CaO (O²⁻) οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού μετατροπής της φαινόλης. Είναι γνωστό ότι η ύπαρξη των βασικών κέντρων είναι απαραίτητη για την προσρόφηση και διάσπαση του H₂O, το οποίο συμμετέχει ως αντιδρών κατά την αναμόρφωση της φαινόλης (Εξς. 3.7 και 3.8) [23-25]. Ταυτόχρονα, η ενισχυμένη βασικότητα ενός μεταλλοξειδίου

προάγει την αντίδραση αεριοποίησης του άνθρακα (Εξ. 1.5) μέσω της αυξημένης χημειορρόφησης του νερού, άρα και της αυξημένης συγκέντρωσης σχηματιζόμενων ενεργών ειδών -OH [26, 27]. Η παραπάνω συζήτηση θα πρέπει να ληφθεί υπόψη προκειμένου να εξηγηθεί η καταλυτική συμπεριφορά των πέντε υπό μελέτη πυρωμένων φυσικών ασβεστιτών (Σχ. 4.3).

Στο σημείο αυτό αξίζει να επισημανθεί ότι εκτός από τη συγκέντρωση των επιφανειακών βασικών κέντρων, εξίσου σημαντική είναι και η ισχύς του δεσμού του προσροφημένου CO₂ με την καταλυτική επιφάνεια. Είναι απαραίτητο ο δεσμός αυτός να είναι ασθενής ώστε το προσροφημένο CO₂ να εκροφάται εύκολα από τη στερεή επιφάνεια οδηγώντας στη δημιουργία διαθέσιμων ελεύθερων ενεργών κέντρων για την προσρόφηση/αντίδραση της φαινόλης και του νερού, προωθώντας έτσι την αντίδραση των ενδιάμεσων παραγόμενων ειδών (C_xH_y) προς σχηματισμό των τελικών προϊόντων H₂ και CO₂.



Σχήμα 4.2. Προφίλ CO₂-TPD που λήφθηκαν για τους πυρωμένους ασβεστιτές C1-C3 (CaO). Συνθήκες προσρόφησης: 2%CO₂/He, 25°C, 30 min, W=0.5 g, F=30 NmL/min.

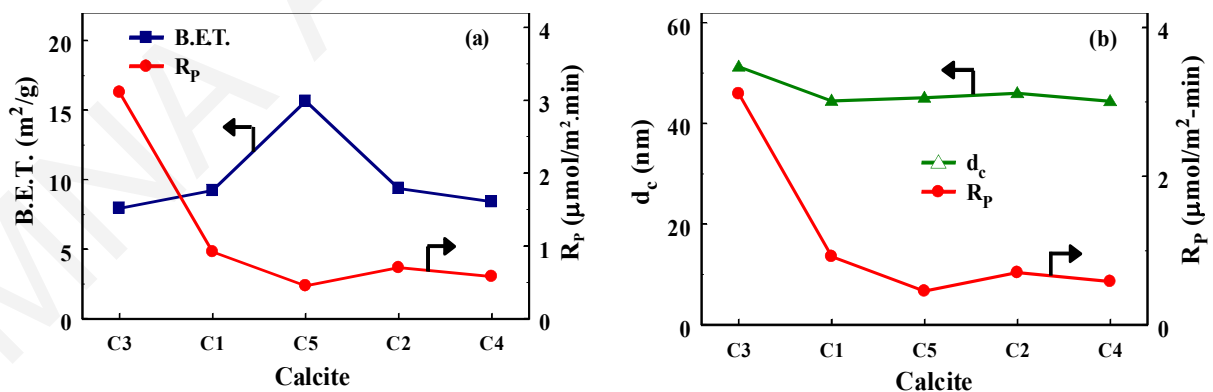
4.2.2. Καταλυτική Συμπεριφορά Φυσικών Ασβεστιτών

4.2.2.1. Συσχέτιση Καταλυτικής Ενεργότητας με Ειδική Επιφάνεια (B.E.T.) και Μέγεθος Σωματιδίων

Η αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό (0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/30%H₂/He) μελετήθηκε στους 680°C παρουσία των πέντε φυσικών ασβεστιτών (C1-C5) μετά από πύρωση τους στους 850°C για 2 h υπό ροή 20%O₂/He. Στα Σχήματα 4.3α και 4.3β παρουσιάζονται συγκριτικά τιμές του ειδικού ολοκληρωτικού ρυθμού μετατροπής της φαινόλης (R_p, μmol C₆H₅OH/m².min) και της επιφάνειας B.E.T., όπως και του μέσου

μεγέθους των πρωτογενών κρυσταλλικών σωματιδίων (d_c , nm) του CaO, αντίστοιχα, για τα πέντε υπό μελέτη φυσικά στερεά. Όπως διαπιστώνεται από τα Σχήματα 4.3α και 4.3β, ο ασβεστίτης C3 παρουσιάζει τον υψηλότερο ειδικό ολοκληρωτικό ρυθμό μετατροπής της φαινόλης σε σχέση με τα υπόλοιπα στερεά (C1, C2, C4, C5). Η σειρά καταλυτικής ενεργότητας για τα πέντε υπό μελέτη στερεά είναι: C3 >> C1 > C2 > C4 > C5.

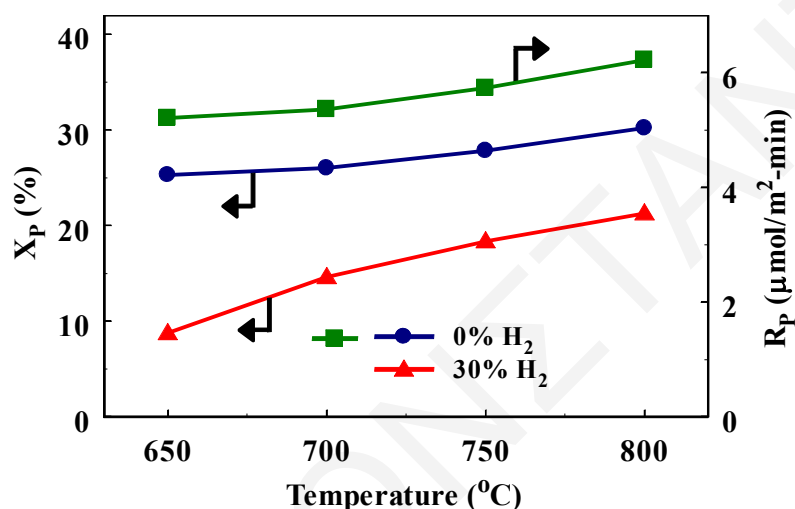
Επιπλέον, παρατηρείται ότι δεν προκύπτει κάποια συσχέτιση της καταλυτικής ενεργότητας με την επιφάνεια B.E.T. (Σχ. 4.3α) όπως και με το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών CaO (Σχ. 4.3β) των πέντε υλικών. Τα αποτελέσματα αυτά ενισχύουν την άποψη ύπαρξης διαφορετικής εγγενούς ενεργότητας (intrinsic reactivity) των καταλυτικών κέντρων κάθε επιφάνειας CaO. Αυτό οφείλεται στη διαφορετική μορφολογία και ετερογένεια (αναλογία κρυσταλλογραφικών επιπέδων, ατέλειες) των πρωτογενών κρυσταλλικών σωματιδίων CaO. Το γεγονός αυτό οδηγεί στη δημιουργία ενός μεταλλοξειδίου (CaO) το οποίο διαθέτει κέντρα $\text{Ca}^{2+}\text{-O}^{2-}$ με διαφορετικό αριθμό ένταξης [28, 29]. Σύμφωνα με το Danvydon και τους συνεργάτες του [30], κάθε επιφανειακό οξυγόνο ενός τέτοιου μεταλλοξειδίου έχει διαφορετικό "ενεργό" φορτίο με αποτέλεσμα το σχηματισμό βασικών κέντρων με διαφορετική ισχύ και καταλυτική ενεργότητα. Επιπρόσθετα, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι εάν και ο πυρωμένος φυσικός ασβεστίτης C5 διαθέτει διπλάσια περίπου συγκέντρωση επιφανειακών ενεργών κέντρων σε σχέση με το στερεό C3 (Σχ. 4.3α), εντούτοις έδωσε πολύ χαμηλές τιμές ειδικού ολοκληρωτικού ρυθμού μετατροπής της φαινόλης. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι ο ασβεστίτης C3 διαθέτει τα κατάλληλα μορφολογικά χαρακτηριστικά στην επιφάνεια του τα οποία ευνοούν περισσότερο την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό σε σχέση με τα άλλα τέσσερα υπό μελέτη στερεά.



Σχήμα 4.3. Συσχέτιση του ειδικού ολοκληρωτικού ρυθμού μετατροπής της φαινόλης, R_p ($\mu\text{mol C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{m}^2\cdot\text{min}$) με την επιφάνεια B.E.T. (α) και το μέσο μέγεθος πρωτογενών κρυσταλλιτών CaO (β) για τους πυρωμένους ασβεστίτες (CaO), C1-C5. Συνθήκες αντίδρασης: 0.6% $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/40\%\text{H}_2\text{O}/30\%\text{H}_2/\text{He}$, $T=680^\circ\text{C}$, $W=0.3$ g, $F=200$ NmL/min.

4.2.2.2. Καταλυτική Ενεργότητα Πυρωμένου Ασβεστίτη C3 (CaO)

Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζονται αποτελέσματα της μετατροπής της φαινόλης (X_P , %) και του ειδικού ολοκληρωτικού ρυθμού μετατροπής της φαινόλης (R_P , $\mu\text{mol C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$) τα οποία λήφθηκαν στη θερμοκρασιακή περιοχή 650-800°C με χρήση τροφοδοσίας 0.6% $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/40\%\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ για τον πυρωμένο ασβεστίτη C3. Ο τελευταίος επέδειξε την υψηλότερη δραστηριότητα από τη σειρά των ασβεστιτών (Σχ. 4.3). Στο ίδιο Σχήμα 4.4 δίνεται επίσης η επίδραση της παρουσίας 30% κ.ό. H_2 στην τροφοδοσία στη μετατροπή της φαινόλης.



Σχήμα 4.4. Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της φαινόλης (X_P , %) και τον ειδικό ολοκληρωτικό ρυθμό μετατροπής της φαινόλης (R_P , $\mu\text{mol C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$) για το στερεό C3-CaO. Συνθήκες αντίδρασης: 0.6% $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/40\%\text{H}_2\text{O}/x\%\text{H}_2/\text{He}$, όπου $x=0$ ή 30% κ.ό., $W=0.3$ g, $F=200$ NmL/min.

Από το Σχήμα 4.4 παρατηρείται ότι τόσο η μετατροπή της φαινόλης όσο και ο ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός μετατροπής της φαινόλης αυξάνονται με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης. Στην περίπτωση της παρουσίας H_2 στην τροφοδοσία η μείωση της μετατροπής της φαινόλης φτάνει μέχρι και το 50% στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 650-700°C. Η συμπεριφορά αυτή βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με τα όσο είναι γνωστά από το βιβλιογραφία [31-35]. Συγκεκριμένα, ο Taralas [31] μελέτησε την καταλυτική αντίδραση αναμόρφωσης του επτανίου με ατμό παρουσία εμπορικού ασβεστίτη, δολομίτη και $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ο ερευνητής διαπίστωσε ότι η χρήση H_2 στην τροφοδοσία της αντίδρασης αναμόρφωσης είχε σαν αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της μετατροπής του επτανίου σε παραγόμενο H_2 , ενώ ταυτόχρονα παρατήρησε αύξηση της συγκέντρωσης των

σχηματιζόμενων ακόρεστων υδρογονανθρακικών προϊόντων. Επίσης, οι Simell et al. [32] και οι Aldén et al. [33] χρησιμοποίησαν δολομίτη μετά από πύρωση του (CaO.MgO) με στόχο την αναμόρφωση του βενζολίου και του ναφθαλενίου με ατμό. Οι ερευνητές εισηγήθηκαν ότι το υδρογόνο προσροφάται διασπαστικά στα ενεργά κέντρα του πυρωμένου δολομίτη (π.χ., $Mg^{2+}-O^{2-}$ και $Ca^{2+}-O^{2-}$) εμποδίζοντας τη διάσπαση του βενζολίου και του ναφθαλενίου. Επιπρόσθετα, ο Jess [34] μελέτησε τη θερμική αποσύνθεση του βενζολίου και του τολουολίου στους 700-1400°C και οι Garcia et al. [35] την ομογενή αναμόρφωση ναφθαλενίου με ατμό παρουσία H_2 , όπου αμφότεροι εξακρίβωσαν τη μείωση του παραγόμενου CO με αντίστοιχη αύξηση του H_2 στην τροφοδοσία.

Τα παραπάνω αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι μετά την ετερολυτική σχάση του μοριακού H_2 , ατομικό υδρογόνο προσροφάται στα O^{2-} της επιφάνειας του CaO. Ως συνεπακόλουθο του τελευταίου είναι η δέσμευση ενεργών κέντρων της καταλυτικής επιφάνειας, απαραίτητων για τη διάσπαση/αντίδραση της φαινόλης και του νερού. Το γεγονός ότι μόνο πολύ μικρές ποσότητες βενζολίου ανιχνεύθηκαν στο υγρό προϊόν της παρούσας αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό υποδηλώνουν ότι πιθανή υδρογόνωση της φαινόλης σε λιγότερο δραστικά παραπροϊόντα δεν πρέπει να υφίσταται.

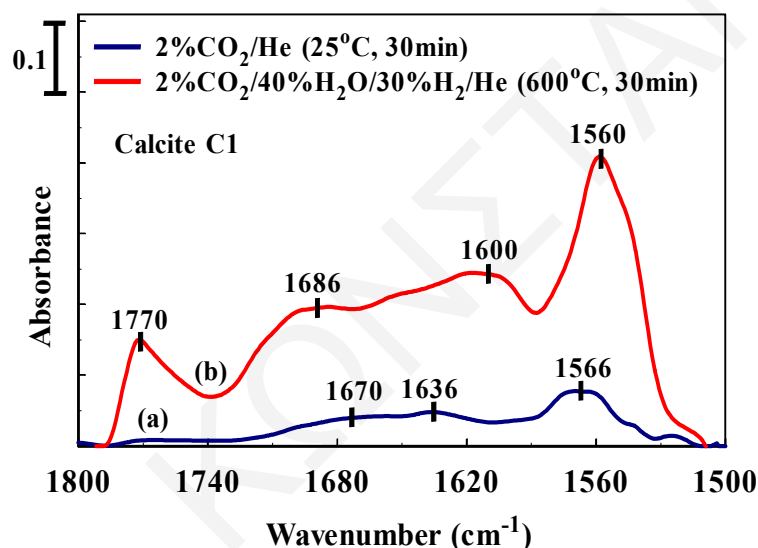
4.2.3. *In situ* DRIFTS

4.2.3.1. Χημική Δομή Προσροφημένων Ανθρακικών Ειδών στις Επιφάνειες των Πυρωμένων Ασβεστιτών (CaO) C1 και C3

Η τεχνική *in situ* DRIFTS χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό των χημικά προσροφημένων ανθρακικών ειδών τα οποία σχηματίζονται στις επιφάνειες των δύο καταλυτικά δραστικότερων στερεών CaO (C1 και C3) μετά από 30 min έκθεσης τους στα αέρια μίγματα 2%CO₂/He και 2%CO₂/40%H₂O/30%H₂/He στους 25 και 600°C, αντίστοιχα. Είναι γενικά γνωστό ότι το CO₂ αλληλεπιδρά με τα O^{2-} και OH⁻ ενός στερεού μεταλλοξειδίου οδηγώντας στο σχηματισμό τεσσάρων προσροφημένων ανθρακικών ειδών: (α) μονοδοντικό (unidentate), (β) διτανθρακικό (bicarbonate), (γ) γεφυρωτό (bridged), και (δ) διδοντικό (bidentate) [20, 36-40]. Έχει αναφερθεί ότι το μονοδοντικό αποτελεί το κύριο ανθρακικό είδος το οποίο σχηματίζεται με προσρόφηση CO₂ στην επιφάνεια στερεών καταλυτικών συστημάτων CaO [20, 37, 40, 41].

Στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζονται φάσματα *in situ* DRIFTS που καταγράφηκαν στην περιοχή 1800-1500 cm⁻¹ κατά την αλληλεπίδραση των αερίων μιγμάτων 2%CO₂/He (Σχ. 4.5α) και 2%CO₂/40%H₂O/30%H₂/He (Σχ. 4.5β) στους 25 και 600°C, αντίστοιχα, με την επιφάνεια του πυρωμένου ασβεστίτη C1. Στην περίπτωση που η αλληλεπίδραση του CO₂

πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου (Σχ. 4.5α), οι δύο ευρείες κορυφές απορρόφησης στους 1670 και 1636 cm^{-1} ανήκουν στην ασύμμετρη δόνηση τάσης (OCO_{as}) δύο διαφορετικών διττανθρακικών ειδών (HCO_3^-), ενώ η κορυφή IR στους 1566 cm^{-1} η οποία διαθέτει ώμο στην περιοχή των μικρότερων κυματαριθμών αποδίδεται στην παρουσία διαφορετικών προσροφημένων μονοδοντικών ανθρακικών ειδών (τύπος δόνησης OCO_{as}) [37, 39, 40]. Το παραπάνω φάσμα απορρόφησης βρίσκεται σε συμφωνία με ανάλογα τα οποία καταγράφηκαν από τους ερευνητές Zaki et al. [39] και Philipp et al. [40] σε στερεά τα οποία περιέχουν CaO. Στο σημείο αυτό είναι ουσιάδες να σημειωθεί ότι η επιφανειακή συγκέντρωση κάθε σχηματιζόμενου ανθρακικού είδους εξαρτάται τόσο από τη θερμοκρασία που πραγματοποιείται η προσρόφηση όσο και από τη μερική πίεση του CO_2 [38, 39-42].

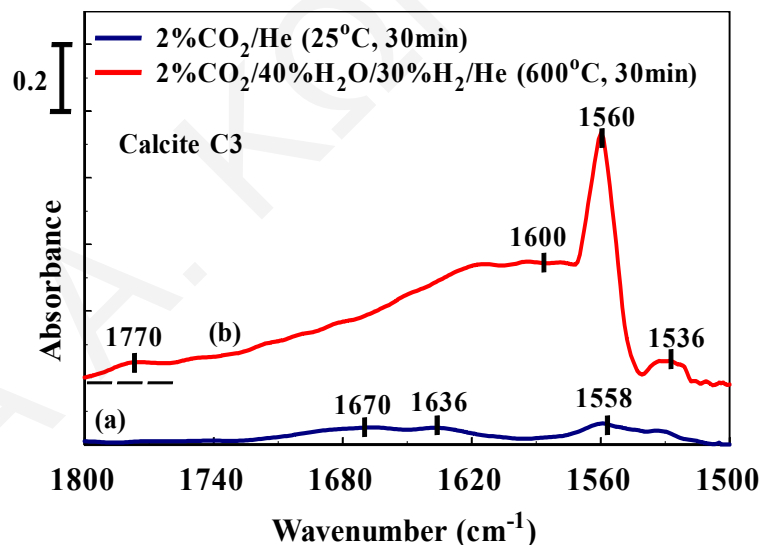


Σχήμα 4.5. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 1800-1500 cm^{-1} μετά από 30 min αλληλεπίδραση 2% CO_2/He στους 25°C (α) και 2% $\text{CO}_2/40\% \text{H}_2\text{O}/30\% \text{H}_2/\text{He}$ στους 600°C (β) με την επιφάνεια του πυρωμένου ασβεστίτη C1.

Από το φάσμα *in situ* DRIFTS του στερεού C1 το οποίο λήφθηκε με αλληλεπίδραση του αερίου μίγματος 2% $\text{CO}_2/40\% \text{H}_2\text{O}/30\% \text{H}_2/\text{He}$ στους 600°C (Σχ. 4.5β) παρατηρείται ότι όλες οι ζώνες απορρόφησης που αφορούν τα μονοδοντικά (1560 cm^{-1}) και διττανθρακικά είδη (1686 και 1636 cm^{-1}) ενισχύονται έντονα σε σχέση με τις αντίστοιχες ζώνες απορρόφησης που εμφανίστηκαν σε θερμοκρασία δωματίου (Σχ. 4.5α). Η κορυφή απορρόφησης στους 1636 cm^{-1} είναι πιθανό να ανήκει και στη δόνηση κάμψης του προσροφημένου μορίου του νερού, στην περίπτωση χρήσης του αερίου μίγματος 2% $\text{CO}_2/40\% \text{H}_2\text{O}/30\% \text{H}_2/\text{He}$ στους 600°C [43]. Επιπλέον, παρατηρείται μια νέα κορυφή απορρόφησης στους 1770 cm^{-1} η οποία

αναφέρεται στη δόνηση τάσης C=O του γεφυρωτού ανθρακικού είδους [20, 37, 40]. Η αρκετά πλατιά κορυφή απορρόφησης που εντοπίζεται στους 1600 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση OCO_{as} των φορμικών ειδών ($-\text{COOH}$). Τα είδη αυτά έδωσαν κορυφές και στην περιοχή $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ οι οποίες οφείλονται στο συνδυασμού των δονήσεων νCH και $\delta\text{CH} + \nu\text{OCO}_{\text{as}}$ (π.χ., διδοντικών (bidentate) ή γεφυρωτών (bridged) φορμικών ειδών) [20, 44, 45].

Τα προαναφερθέντα *in situ* DRIFTS πειράματα (Σχ. 4.5) πραγματοποιήθηκαν επίσης και για τον πυρωμένο ασβεστίτη C3 (Σχ. 4.6). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.6α, η προσρόφηση του CO_2 στους 25°C οδήγησε στη λήψη ενός φάσματος απορρόφησης το οποίο είναι παρόμοιο με του C1 στερεού (Σχ. 4.5α). Η παρουσία τόσο των μονοδοντικών (1558 και 1536 cm^{-1}) όσο και διτανθρακικών ειδών (1670 και 1636 cm^{-1}) είναι εμφανής. Παρόλα αυτά, το στερεό C3 (Σχ. 4.6β) παρουσιάζει εντελώς διαφορετική συμπεριφορά σε σχέση με το C1 (Σχ. 4.5β) κατά την αλληλεπίδραση του με το αέριο μίγμα $2\%\text{CO}_2/40\%\text{H}_2\text{O}/30\%\text{H}_2/\text{He}$ στους 600°C . Στην τελευταία περίπτωση επιτυγχάνεται σημαντική αύξηση της επιφανειακής συγκέντρωσης των μονοδοντικών και διτανθρακικών ειδών και ταυτόχρονα μείωση της συγκέντρωσης του γεφυρωτού είδους για το C3 (Σχ. 4.6β) σε σχέση με το C1 στερεό (Σχ. 4.5β).



Σχήμα 4.6. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ μετά από 30 min αλληλεπίδραση $2\%\text{CO}_2/\text{He}$ στους 25°C (α) και $2\%\text{CO}_2/40\%\text{H}_2\text{O}/30\%\text{H}_2/\text{He}$ στους 600°C (β) με την επιφάνεια του πυρωμένου ασβεστίτη C3.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα Σχήματα 4.5 και 4.6 είναι δυνατό να ειπωθεί ότι τα προσροφημένα ανθρακικά είδη τα οποία σχηματίζονται στις επιφάνειες των

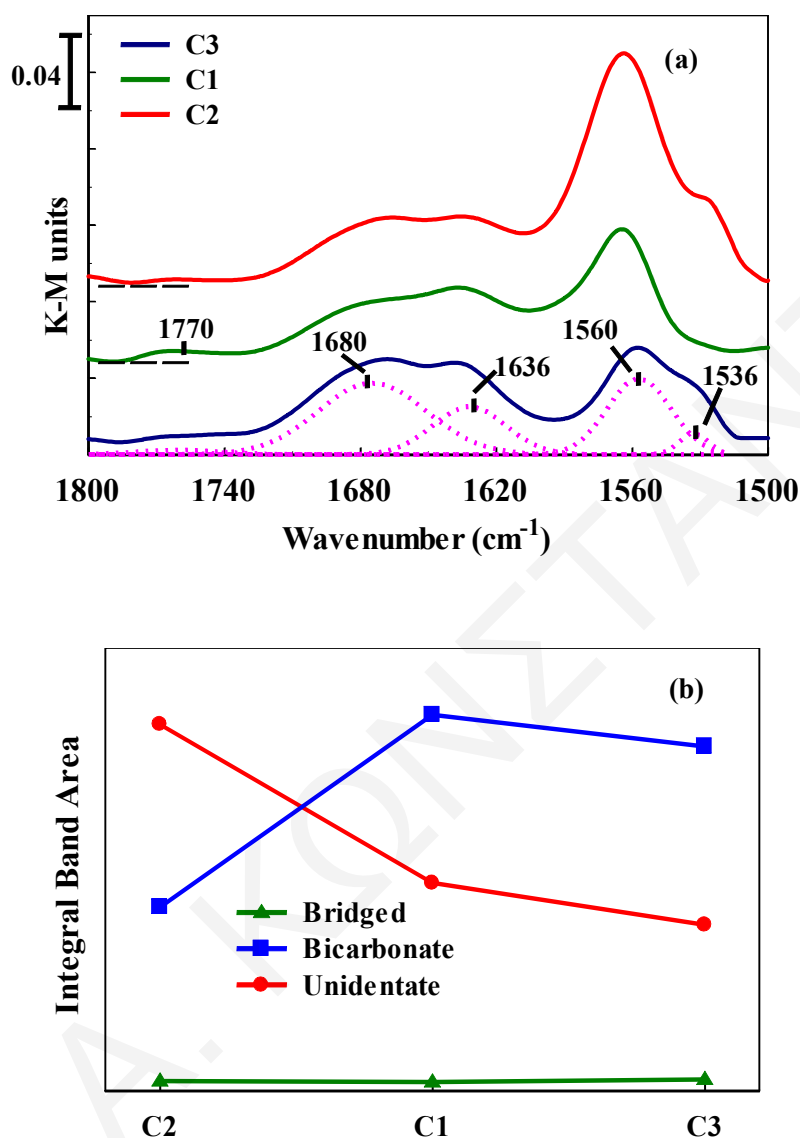
πυρωμένων ασβεστιτών C1 και C3, μετά την έκθεσή τους σε αέρια ατμόσφαιρα που περιέχει CO₂, είναι ίδια (μονοδοντικό, διττανθρακικό, γεφυρωτό). Η μόνη διαφορά εντοπίζεται στη σχετική επιφανειακή κάλυψη του κάθε σχηματιζόμενου ανθρακικού είδους.

4.2.3.2. Σύγκριση Χημικά Προσροφημένων Ανθρακικών Ειδών στις Επιφάνειες των Πυρωμένων Ασβεστιτών (CaO) C1, C2 και C3

Στο Σχήμα 4.7α παρουσιάζονται φάσματα *in situ* DRIFTS (K-M units) που λήφθηκαν στην περιοχή 1800-1500 cm⁻¹ μετά από 5 min κατεργασίας των τριών καταλυτικά δραστικότερων πυρωμένων ασβεστιτών (C1, C2 και C3) με μίγμα 2%CO₂/He στους 25°C. Στο ίδιο σχήμα (Σχ. 4.7α) δίνονται επίσης οι κορυφές απορρόφησης που προκύπτουν μετά από αποσυνέλιξη (§ 3.3.4) του συνολικού φάσματος για το C3 στερεό. Από το Σχήμα 4.7α παρατηρείται η εμφάνιση δύο διαφορετικών διττανθρακικών, HCO₃⁻ (1680 και 1636 cm⁻¹) και μονοδοντικών ανθρακικών ειδών, CO₃²⁻ (1560 και 1536 cm⁻¹) και στα τρία υπό μελέτη στερεά (C1, C2 και C3) [20, 36-40]. Η μικρή κορυφή απορρόφησης στους 1770 cm⁻¹ η οποία είναι ευδιάκριτη στην περίπτωση του C1 στερεού αποδίδεται στο γεφυρωτό ανθρακικό είδος. Να σημειωθεί ότι η επιφανειακή κάλυψη όλων των ανθρακικών ειδών αυξήθηκε ελαφρώς με αύξηση του χρόνου κατεργασίας με το αέριο μίγμα 2%CO₂/He από 5 σε 30 min.

Στο Σχήμα 4.7β συγκρίνεται η επιφανειακή συγκέντρωση των τριών κύριων ανθρακικών ειδών (μονοδοντικό, διττανθρακικό και γεφυρωτό) τα οποία ταυτοποιήθηκαν (Σχ. 4.7α) στην επιφάνεια των τριών υπό μελέτη στερεών (C1, C2 και C3). Το τελευταίο πραγματοποιήθηκε μετά από υπολογισμό του εμβαδού των κορυφών απορρόφησης κάθε ανθρακικού είδους με βάση την αποσυνέλιξη των φασμάτων *in situ* DRIFTS στο Σχήμα 4.7α. Συγκεκριμένα, η επιφανειακή συγκέντρωση των μονοδοντικών υπολογίστηκε αθροίζοντας τα εμβαδά των κορυφών απορρόφησης στους 1560 και 1536 cm⁻¹, ενώ για τα διττανθρακικά είδη χρησιμοποιήθηκε το εμβαδό των κορυφών στους 1680 και 1636 cm⁻¹. Η επιφανειακή συγκέντρωση του γεφυρωτού ανθρακικού είδους υπολογίστηκε από το εμβαδό της ζώνης απορρόφησης στους 1770 cm⁻¹. Από το Σχήμα 4.7α είναι έκδηλο ότι η επιφανειακή συγκέντρωση που αντιστοιχεί στα μονοδοντικά ανθρακικά είδη είναι υψηλότερη για το C2 σε σχέση με τα C1 και C3 στερεά. Επιπλέον, η επιφανειακή συγκέντρωση των διττανθρακικών είναι υψηλότερη για το C1 σε σχέση με τα C2 και C3, ενώ δεν παρατηρείται καμία σημαντική διαφορά στην επιφανειακή συγκέντρωση των γεφυρωτών ειδών. Η συσχέτιση της καταλυτικής ενεργότητας (Σχ. 4.3) με τα ανθρακικά είδη που σχηματίζονται στην επιφάνεια κάθε ασβεστίτη (Σχ. 4.7β) οδηγεί στο συμπέρασμα ότι όσο υψηλότερη είναι η επιφανειακή

συγκέντρωση του μονοδοντικού ανθρακικού είδους (1560 cm^{-1}) τόσο χαμηλότερη η ενεργότητα ενός πυρωμένου ασβεστίτη (CaO).

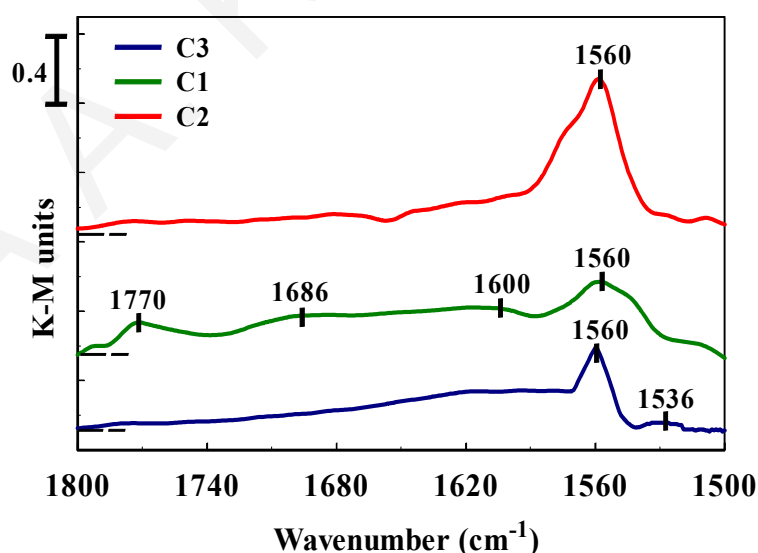


Σχήμα 4.7. (α) Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ μετά από 5 min προσρόφησης $2\%\text{CO}_2/\text{He}$ στους 25°C για τους ασβεστίτες C1, C2, C3. (β) Εμβαδό των κορυφών που αντιστοιχεί στα τρία κύρια είδη ανθρακικών που σχηματίζονται στην επιφάνεια των ασβεστιτών μετά από αποσυνέλιξη του φάσματος (Σχ. 4.7α).

Η επιφανειακή συγκέντρωση του μονοδοντικού ανθρακικού είδους (1560 cm^{-1}) βρέθηκε να αυξάνεται μετά την αλληλεπίδραση του μίγματος $2\%\text{CO}_2/\text{He}$ στους 600°C για 30 min με τη στερεή επιφάνεια CaO. Αντίθετα, η επιφανειακή συγκέντρωση των διττανθρακικών ειδών ήταν μηδενική (Σχ. 4.21). Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στη σχετικά χαμηλότερη θερμική

σταθερότητα του τελευταίου σε σχέση με το πρώτο προσροφημένο ανθρακικό είδος, γεγονός το οποίο βρίσκεται σε αρμονία με ανάλογες μελέτες IR [37, 38, 40]. Η παρουσία του μονοδοντικού και διδοντικού ανθρακικού είδους κατά την προσρόφηση/εκρόφηση CO₂ σε υψηλές θερμοκρασίες ($T > 600^{\circ}\text{C}$) σε στερεά CaO έχει επίσης αναφερθεί [30, 40]. Ερευνητές έχουν εισηγηθεί ότι αυτό πιθανό να συνδέεται με τη μερική μετατροπή του μονοδοντικού σε διδοντικό ανθρακικό είδος λόγω αύξησης της ισχύς των επιφανειακών βασικών κέντρων O⁻ με αύξηση της θερμοκρασίας [40, 46, 47]. Αναφέρεται ότι η βασικότητα των επιφανειακών κέντρων στα οποία ευνοείται ο σχηματισμός του διδοντικού είναι μικρότερη από τη βασικότητα των κέντρων εμφάνισης του μονοδοντικού είδους [30, 48]. Τα παραπάνω δικαιολογούν απόλυτα την παρουσία δύο κορυφών εκρόφησης CO₂-TPD (Σχ. 4.2) στη στενή θερμοκρασιακή περιοχή 720-800°C για το στερεό C1.

Στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζονται φάσματα *in situ* DRIFTS (K-M units) που λήφθηκαν στην περιοχή 1800-1500 cm⁻¹ μετά από 30 min κατεργασίας των πυρωμένων ασβεστιτών C1, C2 και C3 με το αέριο μίγμα 2%CO₂/40%H₂O/30%H₂/He στους 600°C. Από το Σχήμα 4.8 είναι εμφανές ότι η πραγματοποίηση της προσρόφησης CO₂ παρουσία H₂O και H₂ οδηγεί στην έντονη αύξηση όλων των προσροφημένων ανθρακικών ειδών (μονοδοντικό, διττανθρακικό, γεφυρωτό) σε σχέση με την κατεργασία του στερεού με το αέριο μίγμα 2%CO₂/He (Σχ. 4.7α). Το μονοδοντικό ανθρακικό είδος (1560 cm⁻¹) παρουσιάζει τη σημαντικότερη αύξηση σε σχέση με το διττανθρακικό και γεφυρωτό είδος.



Σχήμα 4.8. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 1800-1500 cm⁻¹ μετά από 30 min κατεργασία των στερεών ασβεστιτών C1, C2 και C3 με το αέριο μίγμα 2%CO₂/40%H₂O/30%H₂/He στους 600°C.

Έχοντας λοιπόν υπόψη τα αποτελέσματα της καταλυτικής δραστηριότητας των στερεών πυρωμένων ασβεστιτών (Σχ. 4.3) και τα αποτελέσματα τα οποία λήφθηκαν από τα πειράματα *in situ* CO₂-DRIFTS (Σχ. 4.5-4.8), καθίσταται εμφανές ότι η ενεργότητα των ασβεστιτών σχετίζεται άμεσα με τη χαμηλότερη δυνατή συγκέντρωση προσροφημένου CO₂ στη μονοδοντική του μορφή (ζώνη απορρόφησης 1560 cm⁻¹). Ο πυρωμένος ασβεστίτης C3, ο οποίος έδειξε την υψηλότερη δραστηριότητα ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό (Σχ. 4.3) παρουσίασε τη χαμηλότερη επιφανειακή κάλυψη μονοδοντικών ανθρακικών ειδών. Επομένως, το στερεό αυτό διαθέτει υψηλότερη συγκέντρωση ελεύθερων ενεργών επιφανειακών καταλυτικών κέντρων τα οποία είναι απαραίτητα για τη διάσπαση/αντίδραση της φαινόλης και του νερού. Επιπλέον, συμπεραίνεται ότι η παρουσία του CO₂ κατά την αναμόρφωση της φαινόλης με ατμό στις επιφάνειες CaO είναι ανασταλτική, αφού η προσρόφηση του μονοδοντικού είδους πραγματοποιείται στα κέντρα O²⁻ της επιφάνειας, ενώ ταυτόχρονα γειτονικά κέντρα Ca²⁺-O²⁻ απαιτούνται για τη διασπαστική προσρόφηση του αντιδρώντος νερού.

4.3. Μελέτη Φυσικού Ασβεστίτη C3

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι ο φυσικός ασβεστίτης C3 αποτελεί το δραστηρότερο καταλύτη της σειράς των ασβεστιτών C1-C5 που μελετήθηκαν ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκε εκτενέστερη μελέτη των φυσικοχημικών του χαρακτηριστικών και της επίδρασης διαφόρων πειραματικών παραμέτρων ως προς την υπόψη αντίδραση αναμόρφωσης.

4.3.1. Χαρακτηρισμός Φυσικού Ασβεστίτη C3

4.3.1.1. Μελέτες B.E.T., XRD και XPS

Στον Πίνακα 4.3 δίνονται η ειδική επιφάνεια B.E.T. (m²/g), ο ειδικός όγκος πόρων (cm³/g) και η μέση διάμετρος πόρων (nm) του στερεού ασβεστίτη C3 πριν (CaCO₃) και μετά από πύρωση του (CaO). Το τελευταίο πραγματοποιήθηκε με τοποθέτηση του υλικού σε φούρνο στους 850°C για 2 h υπό ροή αέρα και ακολούθως με *in situ* κατεργασία στους 200°C για 2h υπό ροή N₂. Στην περίπτωση όπου το στερεό μελετήθηκε χωρίς πύρωση πραγματοποιήθηκε μόνο *in situ* κατεργασία στους 200°C για 2 h υπό ροή N₂.

Όπως διαπιστώνεται από τον Πίνακα 4.3, η ειδική επιφάνεια B.E.T. και ο ειδικός όγκος πόρων του στερεού C3 αυξάνονται μετά από πύρωση του (CaO). Η αντίθετη συμπεριφορά παρατηρείται για τη μέση διάμετρο πόρων του ασβεστίτη. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία τη βιβλιογραφία [49-52].

Με χρήση της τεχνικής XRD ταυτοποιήθηκαν οι κρυσταλλικές φάσεις του στερεού C3 πριν και μετά από πύρωση, όπου και λήφθηκε η δομή CaCO_3 και η κυβική δομή CaO , αντίστοιχα. Τα περιθλασογράμματα ακτίνων-X τα οποία καταγράφηκαν έχουν ήδη παρουσιαστεί και περιγραφεί στο Σχήμα 4.1α. Με εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer [21] υπολογίστηκε το μέσο μέγεθος των πρωτογενών κρυσταλλιτών (d_c , nm) CaCO_3 και CaO , όπου και βρέθηκε ίσο με 40.0 και 51.3 nm, αντίστοιχα (Πίν. 4.3). Επομένως, συμπεραίνεται ότι κατά την πύρωση του στερεού C3 λαμβάνει χώρα αύξηση του μεγέθους των πρωτογενών κρυσταλλιτών του.

Πίνακας 4.3. Τιμές ειδικής επιφάνειας B.E.T., ειδικού όγκου πόρων, μέσης διαμέτρου πόρων και πρωτογενών κρυσταλλικών σωματιδίων του στερεού C3 πριν και μετά από πύρωση του.

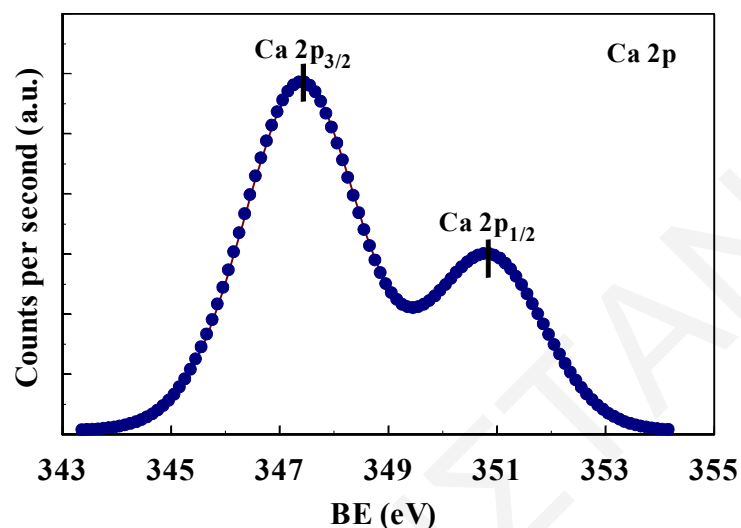
Φυσικές Ιδιότητες Στερεού C3	Πριν από Πύρωση (200°C)	Μετά από Πύρωση (850°C)
B.E.T. (m^2/g)	0.4	8.0
Ειδικός Όγκος Πόρων (cm^3/g)	0.001	0.019
Μέση Διάμετρος Πόρων (nm)	14.4	7.5
d_c (nm)	40	51.3

Ο υπό μελέτη ασβεστίτης C3 βρέθηκε επίσης να έχει υψηλή επιφανειακή συγκέντρωση Ca (16.60 atom%) και ταυτόχρονα πολύ χαμηλή επιφανειακή συγκέντρωση (< 0.40 atom%) μεταλλικών προσμίξεων (Mg, Si, Sn και Sb) μετά από χρήση της τεχνικής XPS. Τα αποτελέσματα αυτά φαίνονται στον Πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.4. Ατομική επιφανειακή σύσταση (atom%) του φυσικού ασβεστίτη C3 όπως προσδιορίστηκε με χρήση της τεχνικής XPS.

Χημικό Στοιχείο	Συγκέντρωση (atom %)
Ca	16.60
O	50.94
C	32.00
Mg	0.35
Si	0.04
Sn	0.03
Sb	0.04

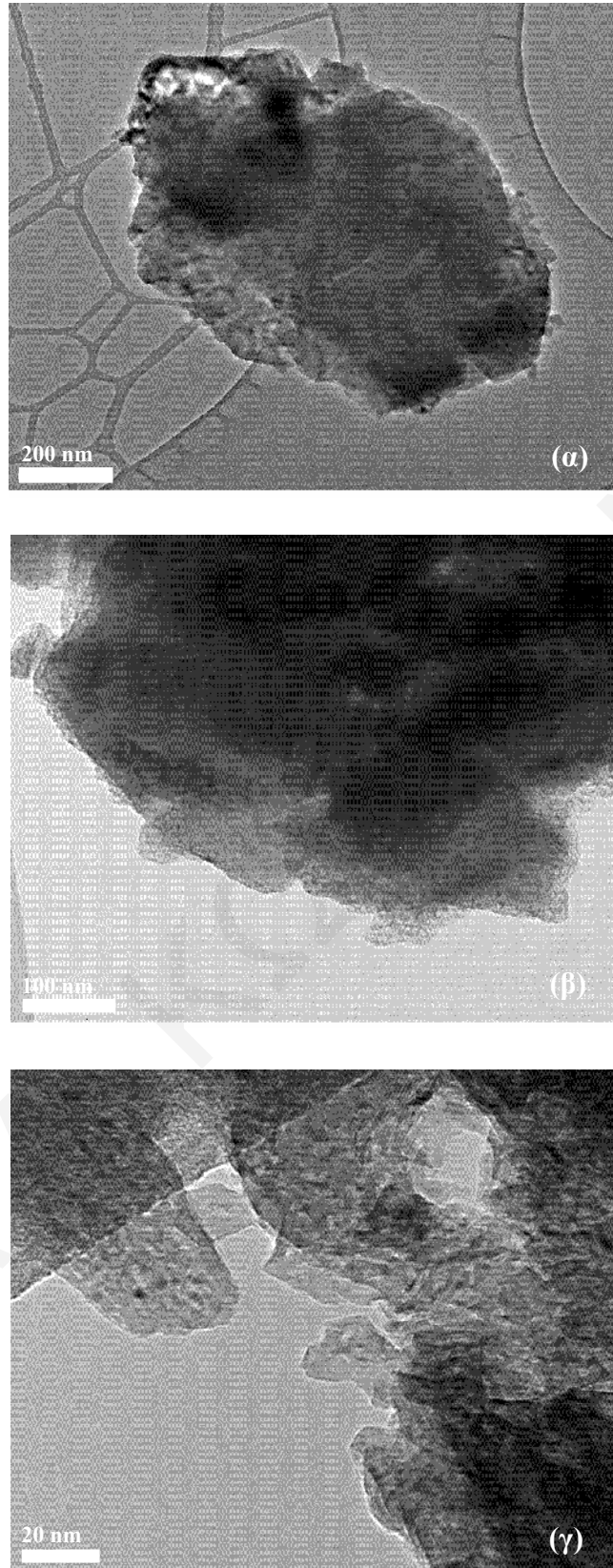
Στο Σχήμα 4.9 παρουσιάζεται το φάσμα XPS του Ca 2p που λήφθηκε για το φρέσκο ασβεστίτη. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.9, το φάσμα αποτελείται από δύο κορυφές στις ενέργειες σύνδεσης 347.1 eV (Ca 2p_{3/2}) και 350.4 eV (Ca 2p_{1/2}). Η κορυφή του C1s καταγράφηκε στα 289.7 eV. Οι παραπάνω κορυφές είναι χαρακτηριστικές στερεών CaCO₃ [53, 54]. Ο επιφανειακός ατομικός λόγος CO₃²⁻/Ca²⁺ βρέθηκε περίπου ίσος με 1.14.



Σχήμα 4.9. Φάσμα XPS του Ca 2p που λήφθηκε στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 343-355eV για το φρέσκο ασβεστίτη C3.

4.3.1.2. Μελέτες με τη Χρήση Υψηλής Ευκρίνειας Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης-Μικροανάλυση Ακτίνων-X (HRTEM-EDX)

Στα Σχήματα 4.10α, β και γ παρουσιάζονται φωτογραφίες υψηλής ευκρίνειας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (HRTEM) που λήφθηκαν για το φρέσκο ασβεστίτη C3 σε τρεις διαφορετικές μεγεθύνσεις (μονάδα κλίμακας 200, 100 και 20 nm). Στις φωτογραφίες HRTEM χαμηλής μεγέθυνσης (Σχ. 4.10α και β) παρατηρείται η παρουσία σωματιδίων ακανόνιστου σχήματος και τυχαίου προσανατολισμού. Η κατανομή μεγέθους των κρυσταλλιτών CaCO₃ φαίνεται να είναι ανομοιόμορφη. Επίσης, στην φωτογραφία HRTEM υψηλής μεγέθυνσης (Σχ. 4.10γ) είναι εμφανές ότι τα μικρότερα σωματίδια συσσωματώνονται για το σχηματισμό μεγαλύτερων, ενώ ταυτόχρονα διακρίνονται πόροι ακανόνιστου σχήματος. Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό να επισημανθεί και πάλι ότι η επιφανειακή μορφολογία και οι ατέλειες των πρωτογενών κρυσταλλικών σωματιδίων πυρωμένου ασβεστίτη (CaO) είναι οι ιδιότητες οι οποίες διαμορφώνουν την ενεργότητα του ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό (§ 4.2.2).



Σχήμα 4.10. Φωτογραφίες υψηλής ευκρίνειας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (HRTEM) που λήφθηκαν για τον ασβεστίτη C3 σε τρεις μεγεθύνσεις. Μονάδα κλίμακας κάθε φωτογραφίας: (α) 200 nm, (β) 100 nm, και (γ) 20 nm.

Με συνδυασμό της τεχνικής HRTEM και μικροανάλυσης ακτίνων-X (EDX) πραγματοποιήθηκε η στοιχειακή χημική ανάλυση του στερεού ασβεστίτη C3. Στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις (% κ.β. και atom%) όλων των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν στο φρέσκο στερεό. Από τις τιμές του Πίνακα 4.5 είναι έκδηλο ότι ο υπό μελέτη ασβεστίτης C3 περιέχει πολύ χαμηλή συγκέντρωση (< 0.8% κ.β.) μεταλλικών προσμίξεων (Mg, Si και Sn). Εξαίρεση αποτελεί η συγκέντρωση του Sb (1.5% κ.β.). Επίσης, οι τιμές της ατομικής σύστασης (atom%) όλων των μεταλλικών προσμίξεων είναι σημαντικά χαμηλές (< 0.4 atom%). Τα ευρήματα αυτά βρίσκονται σε πλήρη αρμονία με το γεγονός ότι κατά τις μελέτες XRD (Σχ. 4.1α) η μόνη κρυσταλλική φάση η οποία ταυτοποιήθηκε στην περίπτωση του πυρωμένου ασβεστίτη ανήκει στο CaO. Δεν παρατηρήθηκε καμία κρυσταλλική φάση μεταλλοξειδίου η οποία να οφείλεται στις παρούσες ανιχνεύσιμες μεταλλικές προσμίξεις (Πίν. 4.5).

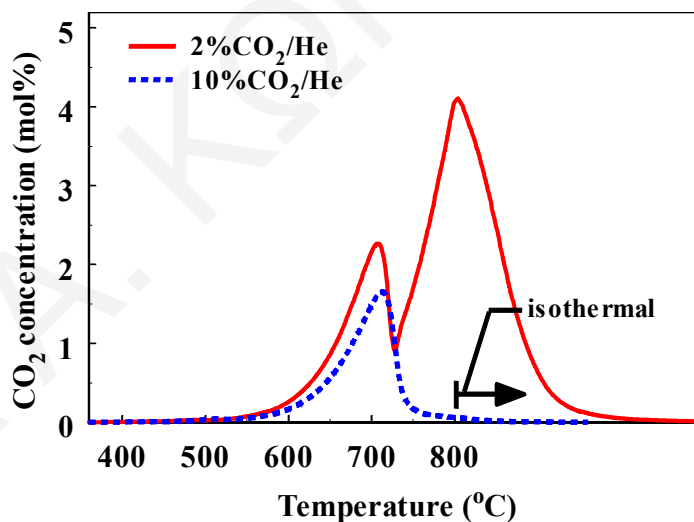
Πίνακας 4.5. Στοιχειακή χημική ανάλυση (% κ.β. και atom%) του φυσικού ασβεστίτη C3 όπως προσδιορίστηκε με χρήση της τεχνικής EDX.

Χημικό Στοιχείο	Συγκέντρωση (% κ.β.)	Συγκέντρωση (atom %)
Ca	48.3	25.8
O	31.6	42.3
C	17.3	30.9
Mg	0.4	0.4
Si	0.1	0.1
Sn	0.8	0.2
Sb	1.5	0.3

4.3.1.3. Μελέτες CO₂-TPD

Τα πειράματα CO₂-TPD πραγματοποιήθηκαν μετά από εκλεκτική χημική προσρόφηση από τα αέρια μίγματα 2%CO₂/He και 10%CO₂/He στους 25°C ακολουθούμενη από θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση υπό ροή He. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.11, όπου παρουσιάζονται τα θερμοκρασιακά προφίλ CO₂-TPD που λήφθηκαν για τον πυρωμένο ασβεστίτη C3 (CaO), η εκρόφηση CO₂ λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες (T > 500°C). Η συμπεριφορά αυτή συνάδει με το γεγονός ότι το υπό μελέτη στερεό διαθέτει ισχυρά βασικά κέντρα [22, 55]. Με χρήση του αερίου μίγματος 2%CO₂/He λαμβάνονται δύο καλά

διαχωρισμένες οξείες και έντονες κορυφές εκρόφησης με μέγιστο στους 711 και 800°C (Σχ. 4.11). Αντίθετα, στην περίπτωση χρήσης του αερίου μίγματος 10%CO₂/He παρατηρείται μόνο μια μικρή κορυφή στους 715°C. Με βάση τις κορυφές εκρόφησης του CO₂ μπορεί να λεχθεί ότι είναι πιθανός ο σχηματισμός δύο τουλάχιστο προσροφημένων ανθρακικών ειδών στην επιφάνεια του CaO. Το τελευταίο επιβεβαιώθηκε και με την πραγματοποίηση πειραμάτων *in situ* CO₂-DRIFTS (§ 4.3.5.1). Επιπρόσθετα, τα αποτελέσματα που προκύπτουν από το Σχήμα 4.11 υποδηλώνουν ότι η προσρόφηση του CO₂ είναι δυνατό να λάβει χώρα στην επιφάνεια/υποεπιφάνεια του στερεού CaO (χαμηλότερη θερμοκρασία εκρόφησης) καθώς επίσης και στο πλέγμα του (υψηλότερη θερμοκρασία εκρόφησης) [38, 56, 57]. Είναι αναμενόμενο ότι τα ανθρακικά είδη τα οποία σχηματίζονται στην επιφάνεια/υποεπιφάνεια του στερεού να διασπώνται ευκολότερα σε σχέση με τα πλεγματικά ανθρακικά είδη, τα οποία είναι θερμικά σταθερότερα. Με βάση την παραπάνω διαθέσιμη συζήτηση διαπιστώνεται ότι κατά την κατεργασία του CaO με το αέριο μίγμα 10%CO₂/He ευνοείται ο σχηματισμός θερμικά σταθερότερων πλεγματικών ανθρακικών ειδών (T > 800°C, Σχ. 4.11), σε σχέση με τα αντίστοιχα που λαμβάνονται με χρήση χαμηλότερης συγκέντρωσης αερίου CO₂ προσρόφησης (2%CO₂/He).



Σχήμα 4.11. Προφίλ CO₂-TPD που λήφθηκαν για τον πυρωμένο ασβεστίτη C3 (CaO). Συνθήκες προσρόφησης: x%CO₂/He, όπου x=2 ή 10% κ.ό., 25°C, 30 min, W=0.5 g, F=30 NmL/min.

Η συνολική συγκέντρωση CO₂ (μmol/g) η οποία εκροφάται μέχρι και τους 800°C από την επιφάνεια του στερεού CaO βρέθηκε να μειώνεται με αύξηση της συγκέντρωσης CO₂ στο μίγμα κατεργασίας (2%CO₂/He σε σχέση με 10%CO₂/He). Συγκεκριμένα, με χρήση του

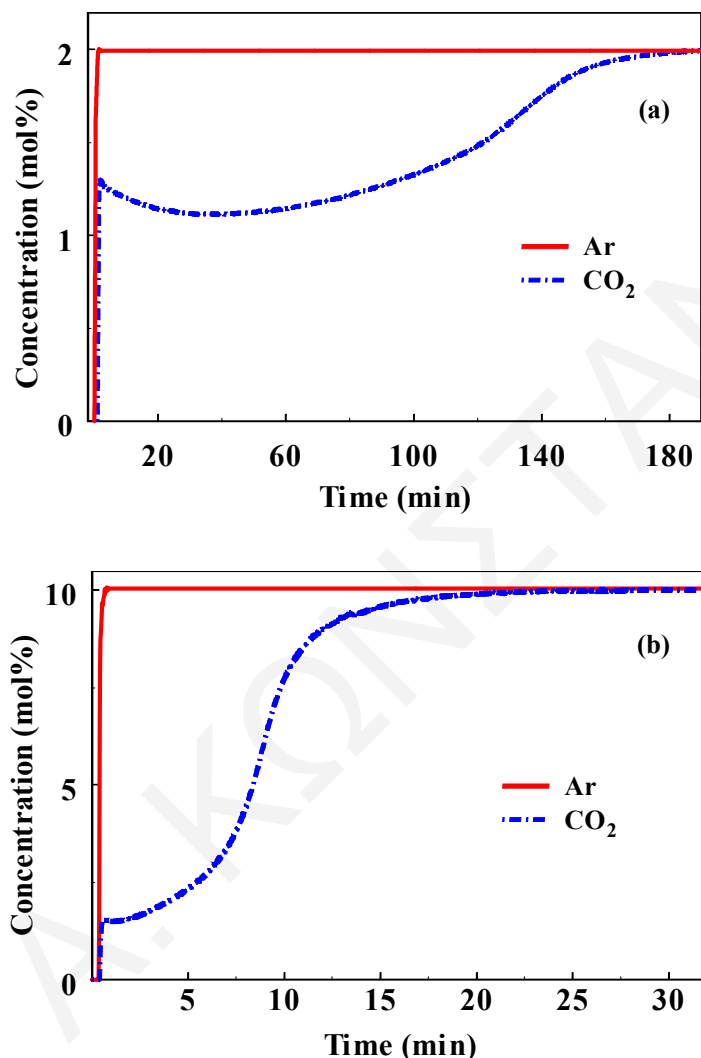
μίγματος 2%CO₂/He υπολογίζεται η συγκέντρωση των 481 μmol/g CO₂, που ισοδυναμεί με 60.1 μmol/m², η οποία είναι σημαντικά υψηλότερη από τη συγκέντρωση των 108.1 μmol/g CO₂, ή 13.5 μmol/m², που λαμβάνεται κατά την προσρόφηση CO₂ από το μίγμα 10%CO₂/He. Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε αρμονία με το γεγονός ότι στην τελευταία περίπτωση σχηματίζονται θερμικά σταθερότερα πλεγματικά ανθρακικά είδη τα οποία εκροφούνται σε θερμοκρασίες άνω των 800°C. Επιπλέον, ενισχύεται η άποψη ότι ο ρυθμός των αντιδράσεων αναμόρφωσης με ατμό είναι αντιστρόφως ανάλογος της μερικής πίεσης του τροφοδοτούμενου CO₂ [56]. Περισσότερες λεπτομέρειες αναφορικά με το τελευταίο παρατίθενται και στο υποκεφάλαιο 4.3.2.4.

4.3.1.4. Ισόθερμη Προσρόφηση CO₂

Η προσροφητική ικανότητα του υπό μελέτη στερεού CaO διερευνήθηκε επίσης με τη χρήση δυναμικών πειραμάτων. Συγκεκριμένα, ακολουθήθηκε το εξής πειραματικό πρωτόκολλο: 20%O₂/He (850°C, 2 h) → He (650°C, 15 min) → x%CO₂/x%Ar/He (650°C, t min), όπου το x αντιστοιχεί σε συστάσεις 2 (Σχ. 4.12α) και 10% κ.ό. (Σχ. 4.12β). Η συγκέντρωση του ισοθερμοκρασιακά προσροφημένου CO₂ (μmol/g) στο υπό μελέτη στερεό CaO υπολογίστηκε με αφαίρεση του εμβαδού της δυναμικής καμπύλης του CO₂ από το αντίστοιχο εμβαδό της καμπύλης Ar (αδρανές). Με βάση τις δυναμικές αποκρίσεις στο Σχήμα 4.12α, η συγκέντρωση του προσροφημένου CO₂ (2% κ.ό. CO₂/He) βρέθηκε ίση με 8470 μmol/g, ενώ μετά από προσρόφηση με χρήση του μίγματος 10%CO₂/He (Σχ. 4.12β) η συγκέντρωση αυτή μειώθηκε σε 6710 μmol/g. Συγκρίνοντας τις δυναμικές καμπύλες στα Σχήματα 4.12α και β παρατηρείται ότι ο χρόνος προσρόφησης μέσω του αερίου μίγματος 2%CO₂/He είναι σημαντικά μεγαλύτερος (~ 3 h) από αυτόν της προσρόφησης του 10%CO₂/He (~ 25 min). Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο διαφορετικό μηχανισμό που ακολουθείται για τη δημιουργία των επιφανειακών/υποεπιφανειακών και των πλεγματικών ανθρακικών ειδών στο στερεό CaO, παρουσία των μιγμάτων 2%CO₂/He και 10%CO₂/He. Όπως διαπιστώθηκε στο Σχήμα 4.11, ο σχηματισμός των πλεγματικών ανθρακικών ειδών ευνοείται κατά την προσρόφηση CO₂ μέσω του μίγματος 10%CO₂/He ακολουθώντας μια αργή διάχυση του CO₂ από τα ανώτερα στρώματα της επιφάνειας CaCO₃ στα κατώτερα (κυρίως δομή).

Η σύγκριση των Σχημάτων 4.11 και 4.12 οδηγεί επιπρόσθετα στο συμπέρασμα ότι η προσροφητική ικανότητα του στερεού CaO εξαρτάται τόσο από τη συγκέντρωση CO₂ στο αέριο μίγμα προσρόφησης όσο και από τη θερμοκρασία προσρόφησης. Είναι έκδηλο ότι η

προσροφητική ικανότητα του στερεού ως προς το CO₂ αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας προσρόφησης, σε συμφωνία τόσο με δημοσιευμένα αποτελέσματα [38] όσο και με αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν στην παρούσα Δ.Δ. με χρήση πειραμάτων *in situ* CO₂-DRIFTS (§ 4.3.5).



Σχήμα 4.12. Δυναμικές αποκρίσεις CO₂ και Ar που λήφθηκαν στους 650°C για το στερεό C3-CaO με χρήση των εναλλαγών της αέριας τροφοδοσίας: 20%O₂/He (850°C, 2 h) → He (650°C, 15 min) → x%CO₂/x%Ar/He (650°C, t min), όπου x=2% κ.ό. (α) ή 10% κ.ό. (β).

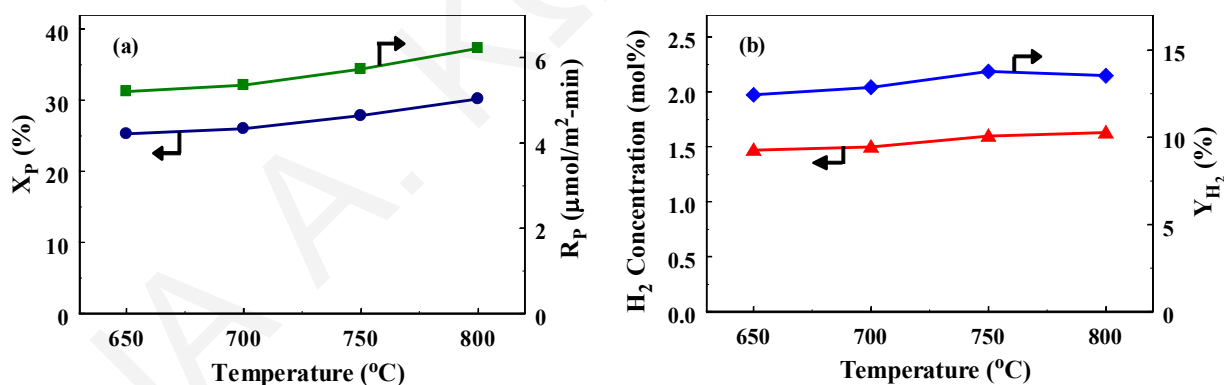
4.3.2. Μελέτες Καταλυτικής Συμπεριφοράς

4.3.2.1. Επίδραση Θερμοκρασίας Αντίδρασης

Η αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό (0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/He) μελετήθηκε στη θερμοκρασιακή περιοχή 650-800°C παρουσία του πυρωμένου ασβεστίτη C3 (CaO). Στο Σχήμα 4.13α παρουσιάζονται η μετατροπή της φαινόλης (X_p, %) και ο ειδικός

ολοκληρωτικός ρυθμός μετατροπής της φαινόλης (R_p , $\mu\text{mol C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{m}^2\cdot\text{min}$), όπου αμφότερα υπολογίστηκαν με βάση τις πειραματικές τιμές συγκέντρωσης των αερίων προϊόντων CO και CO₂ σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης (steady-state). Παρατηρείται ότι τόσο η μετατροπή της φαινόλης όσο και ο ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός μετατροπής της φαινόλης αυξάνονται ελαφρώς με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης. Συγκεκριμένα, η μετατροπή της φαινόλης αυξάνεται περίπου 16% με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης από τους 650 στους 800°C.

Οι τιμές της παραγόμενης συγκέντρωσης H₂ (mol%, ξηρή βάση) και της απόδοσης ως προς το παραγόμενο H₂ (Y_{H_2} , %), οι οποίες λήφθηκαν στη θερμοκρασιακή περιοχή 650-800°C, παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.13β. Όπως προκύπτει από το Σχήμα 4.13β η αύξηση των δύο παραμέτρων αξιολόγησης της καταλυτικής συμπεριφοράς του στερεού C3-CaO (συγκέντρωση H₂ και Y_{H_2}) είναι μικρή με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης. Στους 750°C λαμβάνεται η μέγιστη τιμή απόδοσης ως προς το παραγόμενο H₂ (~ 14%). Στο σημείο αυτό είναι ουσιώδες να αναφερθεί ότι η μέγιστη θεωρητικά αναμενόμενη συγκέντρωση παραγόμενου H₂ με βάση το δίκτυο των αντιδράσεων (3.7) και (3.8) για σύσταση τροφοδοσίας 0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/He είναι 11.76 mol% (επί ξηρής βάσης). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.13β, η μέγιστη συγκέντρωση του παραγόμενου H₂ έλαβε την τιμή 1.6 mol%, η οποία είναι σημαντικά μικρότερη από τη θεωρητικά αναμενόμενη.



Σχήμα 4.13. Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της φαινόλης (X_p , %) και τον ειδικό ολοκληρωτικό ρυθμό μετατροπής της φαινόλης (R_p , $\mu\text{mol C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{m}^2\cdot\text{min}$) (α) και στην συγκέντρωση παραγόμενου H₂ (mol%, ξηρή βάση) και την απόδοση ως προς το παραγόμενο H₂ (Y_{H_2} , %) (β) για το στερεό C3 (CaO).

Συνθήκες αντίδρασης: 0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/He, W=0.3 g, F=200 NmL/min.

Συμπερασματικά, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι το στερεό C3-CaO δεν παρουσιάζει αξιόλογη ενεργότητα στη θερμοκρασιακή περιοχή 650-800°C και ταχύτητα χώρου-χρόνου

αντιδραστήρα (GHSV) περίπου $54,000 \text{ h}^{-1}$ (200 NmL/min). Το τελευταίο φαίνεται να είναι σε καλή συμφωνία με τη βιβλιογραφία [49, 50, 58, 59]. Συγκεκριμένα, οι Delgado et al. [49, 50] μελέτησαν την αναμόρφωση πίσσας, η οποία λήφθηκε κατά την αεριοποίηση βιομάζας-ξύλο σε ένα αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης, παρουσία πυρωμένου δολομίτη (CaO.MgO), μαγνησίτη (MgO) και ασβεσίτη (CaO) στη θερμοκρασιακή περιοχή $800\text{-}880^\circ\text{C}$. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης οδηγεί σε αύξηση της μετατροπής της πίσσας σε παραγόμενο H_2 . Οι υψηλότερες τιμές σύστασης παραγόμενου H_2 επιτεύχθηκαν για θερμοκρασίες αντίδρασης άνω των 840°C . Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η χρήση χαμηλών ταχυτήτων χώρου-χρόνου αντιδραστήρα ($\text{GHSV} < 54,000 \text{ h}^{-1}$) είχε ως συνεπακόλουθο την αποτελεσματικότερη διάσπαση της πίσσας παρουσία των μαγνησίτη και ασβεσίτη [49].

Επιπλέον, ο Simell και οι συνεργάτες του [58] συσχέτισαν την καταλυτική ενεργότητα ενός πυρωμένου ασβεσίτη, με ένα δολομίτη και με τρία ορυκτά υψηλής συγκέντρωσης σιδήρου (π.χ., $\text{Ca(Fe,Mg)(CO}_3)_2$) στη θερμοκρασιακή περιοχή $650\text{-}1000^\circ\text{C}$. Η πλήρης μετατροπή της πίσσας σε αέρια προϊόντα (H_2 , CO και CO_2) επιτεύχθηκε στους 900°C παρουσία του πυρωμένου δολομίτη και ασβεσίτη. Επιπρόσθετα, οι Garcia et al. [59] κατά την μελέτη της αναμόρφωσης της πίσσας με ατμό παρουσία πυρωμένου ασβεσίτη (CaO) στην περιοχή $720\text{-}790^\circ\text{C}$ διαπίστωσαν ότι για θερμοκρασίες υψηλότερες των 750°C και με χρήση λόγου ατμός/πίσσα > 3.5 ήταν δυνατή η ολική μετατροπή της πίσσας σε αέρια προϊόντα.

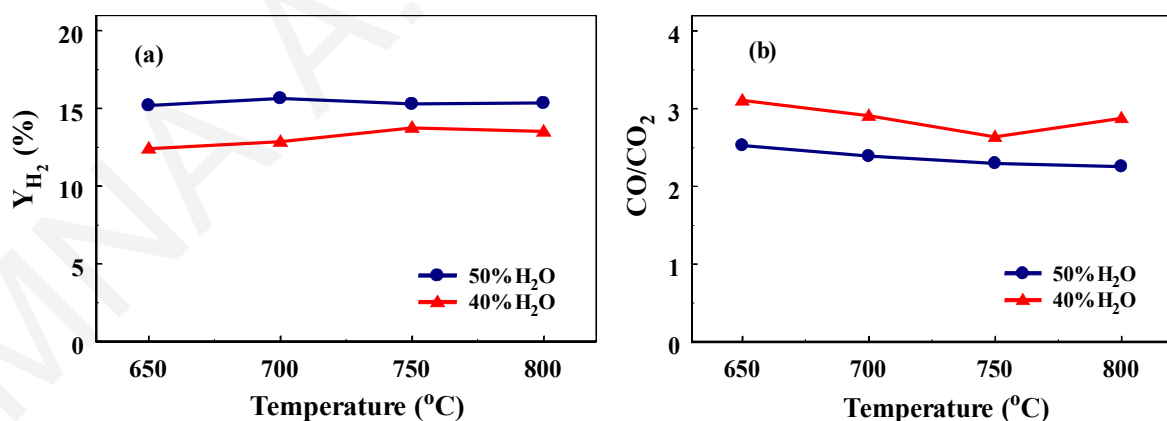
4.3.2.2. Επίδραση Συγκέντρωσης H_2O στο Ρεύμα Τροφοδοσίας

Στο Σχήμα 4.14 παρουσιάζεται η απόδοση ως προς το παραγόμενο H_2 (Y_{H_2} , %) (Σχ. 4.14α) και ο λόγος CO/CO_2 (Σχ. 4.14β) της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό στη θερμοκρασιακή περιοχή $650\text{-}800^\circ\text{C}$ για δύο διαφορετικές συστάσεις νερού στην τροφοδοσία (40 και 50% κ.ό.). Η συγκέντρωση της φαινόλης στο ρεύμα τροφοδοσίας και η ταχύτητα χώρου-χρόνου αντιδραστήρα GHSV διατηρήθηκαν ίσες με 0.6% κ.ό. και $\sim 54,000 \text{ h}^{-1}$, αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.14α, η απόδοση ως προς το παραγόμενο H_2 (Y_{H_2} , %) αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης H_2O στην τροφοδοσία σε ολόκληρη την υπό μελέτη θερμοκρασιακή περιοχή ($650\text{-}800^\circ\text{C}$). Η αύξηση της απόδοσης επιτυγχάνεται σε ποσοστό 22% στους 650°C με αύξηση της συγκέντρωσης του H_2O από 40 σε 50% κ.ό. Το αποτέλεσμα αυτό υποδηλώνει ότι η παρουσία υψηλής συγκέντρωσης νερού στην τροφοδοσία επιδρά θετικά στην παραγωγή H_2 . Από την άλλη, η επίδραση της θερμοκρασίας στην παραγωγή H_2

βρέθηκε να είναι πολύ μικρή. Το γεγονός αυτό σχετίζεται με την αντίστοιχα μικρή μεταβολή της μετατροπής της φαινόλης με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης όπως προέκυψε από το Σχήμα 4.13α, καθώς επίσης και με τη μειωμένη παραγωγή H_2 που επιτυγχάνεται σε υψηλές θερμοκρασίες μέσω της αντίδρασης water-gas shift (Εξ. 3.8), η οποία είναι εξώθερμη [60, 61]. Ταυτόχρονα, η αρνητική επίδραση του παραγόμενου CO_2 στην λαμβανόμενη ποσότητα H_2 μέσω της αντίδρασης WGS επηρεάζει επίσης την Y_{H_2} . Τα παραπάνω αποτελέσματα οδηγούν επιπλέον στο συμπέρασμα ότι η συγκέντρωση των ενεργών ειδών -OH, τα οποία σχηματίζονται σε συνθήκες σταθερής κατάστασης στην επιφάνεια του στερεού CaO λόγω της διασπαστικής προσρόφησης του H_2O [43], επηρεάζονται ελαφρώς από τη θερμοκρασία αντίδρασης, ενώ επηρεάζονται σε σημαντικότερο βαθμό από τη συγκέντρωση του H_2O στην τροφοδοσία.

Από το Σχήμα 4.14β διαπιστώνεται ότι ο λόγος CO/CO_2 στο αέριο προϊόν της αντίδρασης μειώνεται με την αύξηση της σύστασης του H_2O από 40 σε 50% κ.ό., υποδεικνύοντας ταυτόχρονα την προώθηση της αντίδρασης water-gas shift (Εξ. 3.8) προς τα δεξιά. Επιπλέον, η επίδραση της θερμοκρασίας στο λόγο CO/CO_2 φαίνεται να εξαρτάται από τη συγκέντρωση του νερού στο ρεύμα τροφοδοσίας. Το αποτέλεσμα αυτό συνάδει με το γεγονός ότι η παρουσία H_2O ενισχύει την ικανότητα διάσπασης των οργανικών μορίων [33, 62] οδηγώντας στην αύξηση της Y_{H_2} και του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα [31]. Ταυτόχρονα, σύμφωνα με τους Wang et al. [63] η χρήση υψηλών λόγων H_2O/C κατά την καταλυτική αναμόρφωση οξυγονούχων αρωματικών μορίων με ατμό ελαχιστοποιεί την πιθανότητα σχηματισμού εναποτεθειμένου άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια.



Σχήμα 4.14. Επίδραση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης H_2O στην τροφοδοσία στην απόδοση ως προς το παραγόμενο H_2 (Y_{H_2} , %) (α) και στο λόγο CO/CO_2 (β) για το στερεό C3 (CaO). Συνθήκες αντίδρασης: $0.6\%C_6H_5OH/x\%H_2O/He$, όπου $x=40$ ή 50% κ.ό., $W=0.3$ g, $F=200$ NmL/min.

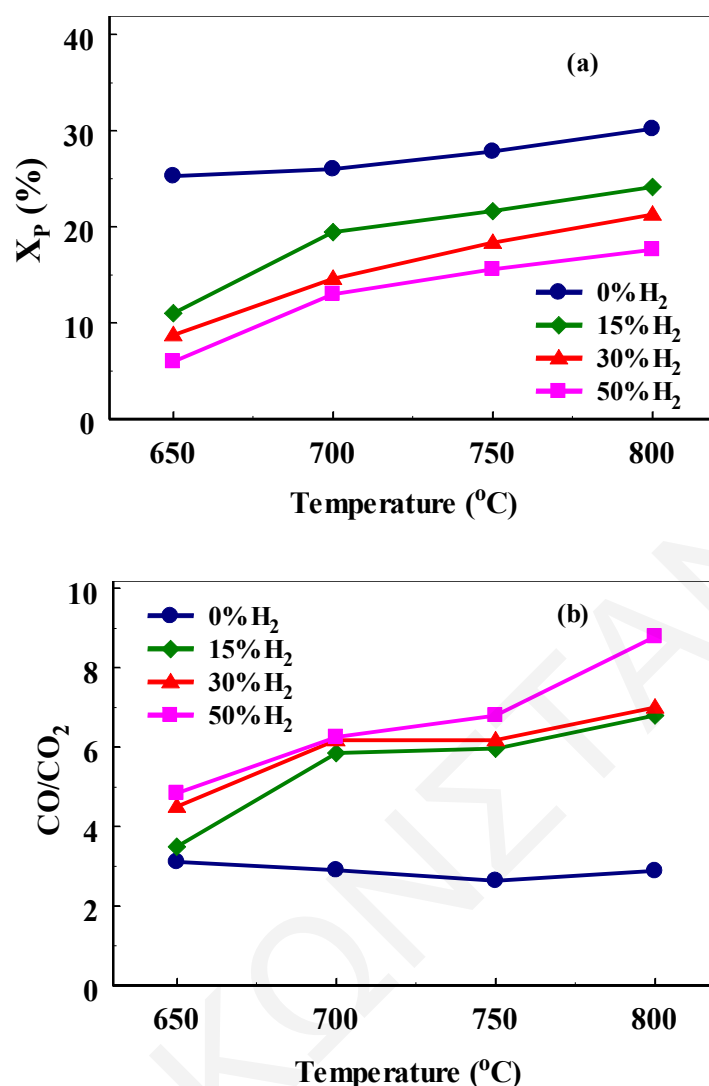
4.3.2.3. Επίδραση Παρουσίας H_2 στο Ρεύμα Τροφοδοσίας στην Καταλυτική Συμπεριφορά

Στο Σχήμα 4.15 παρουσιάζονται αποτελέσματα της μετατροπής της φαινόλης (X_P , %) (Σχ. 4.15α) και του λόγου των προϊόντων CO/CO_2 (Σχ. 4.15β) στη θερμοκρασιακή περιοχή 650-800°C για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις H_2 (15, 30 και 50% κ.ό.) στο ρεύμα τροφοδοσίας της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό. Οι τιμές των συγκεντρώσεων φαινόλης και νερού στην τροφοδοσία καθώς και η ταχύτητα χώρου-χρόνου αντιδραστήρα (GHSV) διατηρήθηκαν ίσες με 0.6% κ.ό., 40% κ.ό. και $\sim 54,000 \text{ h}^{-1}$, αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.15α, η αύξηση της συγκέντρωσης H_2 από 0 σε 50% κ.ό. στο ρεύμα τροφοδοσίας οδηγεί σε σημαντική μείωση της μετατροπής της φαινόλης σε όλη την υπό μελέτη θερμοκρασιακή περιοχή (650-800°C). Συγκεκριμένα, η μετατροπή της φαινόλης μειώνεται μέχρι και 60% στην περίπτωση παρουσίας 50% κ.ό. H_2 στην τροφοδοσία στη θερμοκρασιακή περιοχή 650-700°C. Το τελευταίο έχει ως συνεπακόλουθο τη μετατόπιση της αντίδρασης water-gas shift (Εξ. 3.8) προς χαμηλότερες ποσότητες παραγόμενου H_2 και ταυτόχρονα αύξηση του λόγου CO/CO_2 όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.15β. Σημαντική μείωση της μετατροπής της φαινόλης παρατηρείται επίσης στους 650°C με αύξηση της συγκέντρωσης H_2 στην τροφοδοσία από 15 σε 30% κ.ό. (Σχ. 4.15α). Η μείωση αυτή είναι μικρότερη στις υψηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης (700-800°C).

Τα πειραματικά αποτελέσματα τα οποία παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.15α και β υποδηλώνουν την ισχυρά ανασταλτική επίδραση της παρουσίας H_2 στην ενεργότητα του CaO ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό. Συνεπώς, η τάξη της αντίδρασης αναμόρφωσης (Εξ. 3.7) ή της αντίδρασης WGS (Εξ. 3.8) ή αμφοτέρων των αντιδράσεων παρουσιάζεται αρνητική ως προς το H_2 .

Σύμφωνα με τους Hattori et al. [64] και Kobayashi et al. [65], το H_2 προσροφάται διασπαστικά στα κέντρα $Mg^{2+}-O^{2-}$ του στερεού MgO καθώς και σε επιφάνειες άλλων παρόμοιων μεταλλοξειδίων με τα ζεύγη μεταλλοκατιόν-ανιόν οξυγόνου να αποτελούν τα ενεργά κέντρα προσρόφησης. Επομένως, στην παρούσα περίπτωση το H_2 μετά την ετερολυτική του σχάση προσροφάται στα ανιόντα O^{2-} της υπό μελέτης επιφάνειας CaO δεσμεύοντας ενεργά επιφανειακά κέντρα του καταλύτη τα οποία είναι απαραίτητα για τη διάσπαση των αντιδρώντων (φαινόλη και νερό) και την πραγματοποίηση των περαιτέρω μηχανιστικών βημάτων τόσο της αντίδρασης αναμόρφωσης (Εξ. 3.7) όσο και της WGS (Εξ. 3.8). Αυτός φαίνεται να είναι και ο κυριότερος λόγος της ισχυρά αρνητικής επίδρασης της παρουσίας H_2 στο ρεύμα της τροφοδοσίας φαινόλης/ατμού. Η συμπεριφορά αυτή θα συζητηθεί εκτενέστερα στο υποκεφάλαιο 4.3.5 (πειράματα *in situ* DRIFTS).

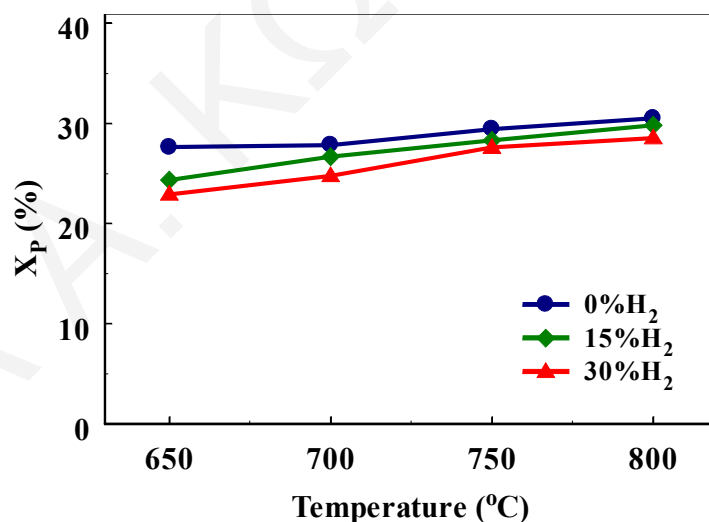


Σχήμα 4.15. Επίδραση της θερμοκρασίας και συγκέντρωσης H₂ στην τροφοδοσία στη μετατροπή της φαινόλης (X_p , %) (α) και στο λόγο CO/CO₂ (β) για το στερεό C3 (CaO). Συνθήκες αντίδρασης: 0.6% C₆H₅OH/40% H₂O/x% H₂/He, όπου x=0, 15, 30 ή 50 % κ.ό., W=0.3 g, F=200 NmL/min.

Η αρνητική επίδραση της παρουσίας H₂ στην τροφοδοσία καταλυτικών αντιδράσεων αναμόρφωσης ενώσεων-μοντέλων της πίσσας με ατμό έχει αναφερθεί και στη βιβλιογραφία [31-33, 56]. Η αντίδραση αναμόρφωσης βενζολίου και τολουολίου με ατμό μελετήθηκε από τον Simell και τους συνεργάτες του [32, 56] παρουσία πυρωμένου δολομίτη. Οι ερευνητές διαπίστωσαν ότι το H₂ προσροφάται διασπαστικά στα ενεργά κέντρα Mg²⁺-O²⁻ και Ca²⁺-O²⁻ του στερεού, οδηγώντας στη μείωση του ρυθμού μετατροπής του βενζολίου και τολουολίου σε αέρια προϊόντα. Η μείωση του ρυθμού διάσπασης του επτανίου [31] και ναφθαλενίου [33] αναφέρθηκαν επίσης στην περίπτωση αναμόρφωσης τους με ατμό παρουσία αέριας

τροφοδοσίας με H_2 σε πυρωμένο δολομίτη. Ταυτόχρονα, κατά την αναμόρφωση επτανίου με ατμό παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης του παραγόμενου CO_2 [31]. Η αρνητική επίδραση της παρουσίας H_2 έχει επιπλέον αναφερθεί και κατά την μελέτη των ομοιογενών αντιδράσεων αναμόρφωσης τολουολίου, βενζολίου και ναφθαλενίου [34, 35].

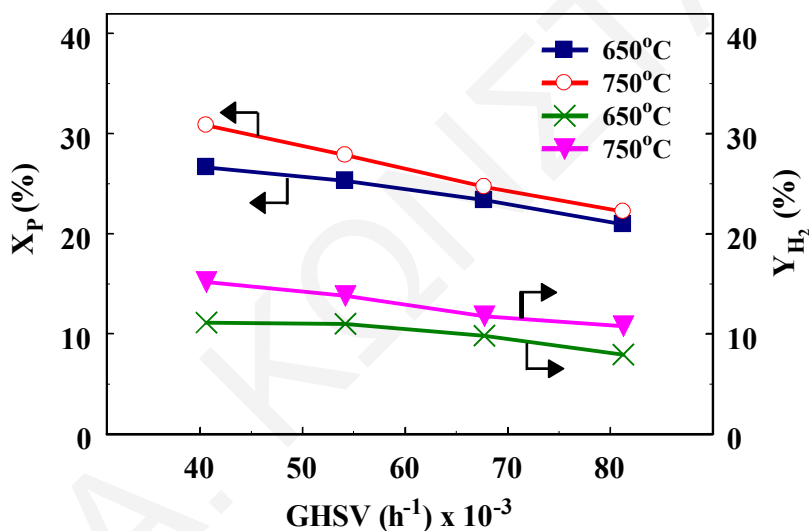
Στο Σχήμα 4.16 παρουσιάζεται η εξάρτηση της μετατροπής της φαινόλης (X_P , %) από τη θερμοκρασία αντίδρασης (650-800°C) παρουσία δύο διαφορετικών συγκεντρώσεων H_2 (15, 30 mol%) στην τροφοδοσία και 50% κ.ό. H_2O . Η συγκέντρωση της φαινόλης στην τροφοδοσία ήταν 0.6% κ.ό. Από το Σχήμα 4.16 παρατηρείται ότι με αύξηση της συγκέντρωσης του τροφοδοτούμενου H_2 από 0 σε 30% κ.ό. λαμβάνει χώρα σταδιακή μείωση της μετατροπής της φαινόλης. Το τελευταίο είναι ιδιαίτερα εμφανές στη θερμοκρασιακή περιοχή 650-700°C. Ωστόσο, η μείωση της μετατροπής της φαινόλης με αύξηση της συγκέντρωσης H_2 στο ρεύμα τροφοδοσίας της αντίδρασης είναι μικρότερη αυξανόμενης της συγκέντρωσης H_2O στην τροφοδοσία (Σχ. 4.15α και 4.16). Η συμπεριφορά αυτή έγκειται στο γεγονός ότι τόσο το H_2O όσο και το H_2 προσροφούνται στα ενεργά κέντρα $Ca^{2+}-O^{2-}$ του στερεού CaO [31-33, 43]. Ο ρυθμός προσρόφησης τους εξαρτάται από την κινητική της καθεμιάς αντίδρασης προσρόφησης, καθώς και από τη συγκέντρωση του H_2 και H_2O στο ρεύμα τροφοδοσίας.



Σχήμα 4.16. Επίδραση της θερμοκρασίας και συγκέντρωσης H_2 στην τροφοδοσία στη μετατροπή της φαινόλης (X_P , %) για το στερεό C3 (CaO). Συνθήκες αντίδρασης: 0.6% $C_6H_5OH/50\%H_2O/x\%H_2/He$, όπου $x=0, 15$ ή 30% κ.ό., $W=0.3$ g, $F=200$ NmL/min.

4.3.2.4. Επίδραση Ταχύτητας Χώρου-Χρόνου Αντιδραστήρα (GHSV, h⁻¹)

Στο Σχήμα 4.17 παρουσιάζεται η επίδραση της ταχύτητας χώρου-χρόνου GHSV στη μετατροπή της φαινόλης (X_P, %) και την απόδοση της αντίδρασης ως προς το παραγόμενο H₂ (Y_{H₂}, %) για τις θερμοκρασίες αντίδρασης 650 και 750°C. Όπως προκύπτει από το Σχήμα 4.17, η μετατροπή της φαινόλης και η Y_{H₂} (%) μειώνονται με αύξηση της ταχύτητας χώρου-χρόνου αντιδραστήρα από 40,000 σε 80,000 h⁻¹. Στους 750°C παρατηρείται μείωση περίπου κατά 30% των δύο πειραματικών παραμέτρων (X_P και Y_{H₂}) αξιολόγησης της καταλυτικής συμπεριφοράς του CaO. Ταυτόχρονα, παρατηρείται ότι αμφότερες οι παράμετροι αυξάνονται με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης, όπως επίσης διαφάνηκε και στο Σχήμα 4.13. Η αύξηση της συγκέντρωσης του παραγόμενου H₂ και της απόδοσης ως προς το παραγόμενο H₂ με μείωση της ταχύτητας χώρου-χρόνου GHSV είναι γνωστή και από τη βιβλιογραφία [63, 66].



Σχήμα 4.17. Επίδραση της θερμοκρασίας και της ταχύτητας χώρου-χρόνου αντιδραστήρα (GHSV, h⁻¹) στη μετατροπή της φαινόλης (X_P, %) και την απόδοση της αντίδρασης ως προς το παραγόμενο H₂ (Y_{H₂},%) για το στερεό C3-CaO.

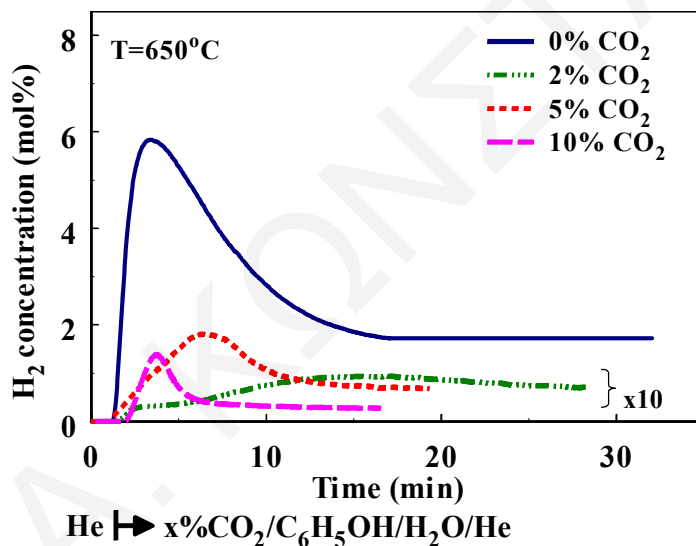
Συνθήκες αντίδρασης: 0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/He, W=0.3 g, T=650 και 750°C.

4.3.2.5. Επίδραση Παρουσίας CO₂ στο Ρεύμα Τροφοδοσίας στην Καταλυτική Συμπεριφορά

Στο Σχήμα 4.18 παρουσιάζονται οι δυναμικές καμπύλες απόκρισης H₂ που λήφθηκαν κατά την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό παρουσία CO₂ (0-10% κ.ό.) στους 650°C. Τόσο η συγκέντρωση της φαινόλης (0.6% κ.ό.) όσο και του νερού (40% κ.ό.) στην τροφοδοσία κρατήθηκαν σταθερές. Από το Σχήμα 4.18 παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του παραγόμενου H₂ μειώνεται σημαντικά με αύξηση της συγκέντρωσης CO₂ στην τροφοδοσία

από 0 σε 10% κ.ό. Είναι αξιόλογο να αναφερθεί ότι μετά από κατεργασία του CaO με μίγμα 10%CO₂/He στους 650°C για 1 h η ενεργότητα του στερεού ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό μηδενίστηκε λόγω της μετατροπής της ενεργούς φάσης του CaO σε CaCO₃. Το τελευταίο επιβεβαιώθηκε με τη χρήση της τεχνικής XRD όπου και λήφθηκαν περιθλασογράμματα ακτίνων-X ανάλογα με αυτά τα οποία δόθηκαν στο Σχήμα 4.1. Παρόμοια με τα παραπάνω αποτελέσματα (Σχ. 4.18) λήφθηκαν και στους 700°C.

Επιπλέον, διερευνήθηκε η πιθανότητα πραγματοποίησης της αντίδρασης μεθανίου με το τροφοδοτούμενο CO₂ (ξηρή αναμόρφωση), αφού κατά την αναμόρφωση της φαινόλης με ατμό (0 % κ.ό. CO₂) μετρήθηκαν μικρές ποσότητες μεθανίου (~ 0.1 % κ.ό.). Η μελέτη αυτή οδήγησε σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις παραγόμενου H₂ (< 100 ppm), γεγονός το οποίο δεν δικαιολογεί τα ευρήματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.18. Συνεπώς, η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου δεν υφίσταται στην παρούσα περίπτωση.



Σχήμα 4.18. Επίδραση της συγκέντρωσης CO₂ στην τροφοδοσία στη συγκέντρωση του παραγόμενου H₂ στους 650°C για το στερεό C3-CaO. Συνθήκες αντίδρασης: 0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/x%CO₂/He, όπου x=0, 2, 5 ή 10% κ.ό., W=0.3 g, F=200 NmL/min.

Η πιθανή δέσμευση ενεργών κέντρων του καταλύτη CaO από το τροφοδοτούμενο CO₂ όσο και η μετατόπιση της αντίδρασης WGS (Εξ. 3.8) προς χαμηλότερες συγκεντρώσεις παραγόμενου H₂ λόγω της παρουσίας CO₂ δικαιολογούν εν μέρει τα λαμβανόμενα αποτελέσματα του Σχήματος 4.18. Ταυτόχρονα, ενισχύεται η άποψη ότι η παρουσία CO₂ επιδρά αρνητικά στην ενεργότητα του CaO ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της

φαινόλης με ατμό (Σχ. 4.18), όπως επίσης αντίστοιχα βρέθηκε στην περίπτωση του H_2 (Σχ. 4.15 και 4.16).

Ένα επιπλέον σημαντικό χαρακτηριστικό το οποίο παρατηρείται σε όλες τις δυναμικές αποκρίσεις στο Σχήμα 4.18 αφορά το χρόνο εμφάνισης του μέγιστου παραγόμενου H_2 , ο οποίος ουσιαστικά αντανακλά και το μέγιστο ρυθμό της αντίδρασης αναμόρφωσης. Παρατηρείται ότι με αύξηση της συγκέντρωσης CO_2 στο ρεύμα τροφοδοσίας επέρχεται μετατόπιση στην εμφάνιση του μέγιστου παραγόμενου H_2 προς μικρότερους χρόνους αντίδρασης. Αυτό υποδηλώνει έμμεσα ότι ο ρυθμός της αντίδρασης επηρεάζεται κινητικά από την προσρόφηση του CO_2 (παρουσία ανθρακικών ειδών) στην επιφάνεια του CaO , υποδηλώνοντας έτσι ότι η μείωση στο ρυθμό της αντίδρασης δεν οφείλεται μόνο στη δέσμευση ενεργών κέντρων του καταλύτη από το CO_2 . Στην τελευταία περίπτωση θα αναμένεται απλά μόνο μείωση στο μέγιστο ρυθμό της αντίδρασης.

Η αρνητική επίδραση της παρουσίας CO_2 στην τροφοδοσία καταλυτικών αντιδράσεων αναμόρφωσης με ατμό άλλων οργανικών μορίων αντιπροσωπευτικών της πίσσας έχει αναφερθεί και στη βιβλιογραφία [31, 56, 67]. Συγκεκριμένα, κατά την αντίδραση αναμόρφωσης του επτανίου με ατμό παρουσία πυρωμένου δολομίτη [31] παρατηρήθηκε μείωση στο ρυθμό μετατροπής του επτανίου και του παραγόμενου H_2 . Οι ερευνητές εισηγήθηκαν ότι αυτό οφείλεται στη μετατροπή της ενεργούς φάσης του πυρωμένου δολομίτη ($CaO.MgO$) σε $CaCO_3.MgO$ [68]. Μείωση του ρυθμού αναμόρφωσης του ναφθαλενίου και τολουολίου με ατμό παρουσία πυρωμένου ασβεστίτη (CaO) και δολομίτη ($CaO.MgO$), αντίστοιχα, βρέθηκε επίσης να λαμβάνει χώρα κατά την προσθήκη CO_2 στο ρεύμα τροφοδοσίας [56, 67]. Η δέσμευση ενεργών κέντρων του CaO από το τροφοδοτούμενο CO_2 και ο σχηματισμός ανθρακικών ειδών στην επιφάνεια του στερεού αναφέρθηκαν ως οι σημαντικότεροι λόγοι για την τελευταία συμπεριφορά [38, 56].

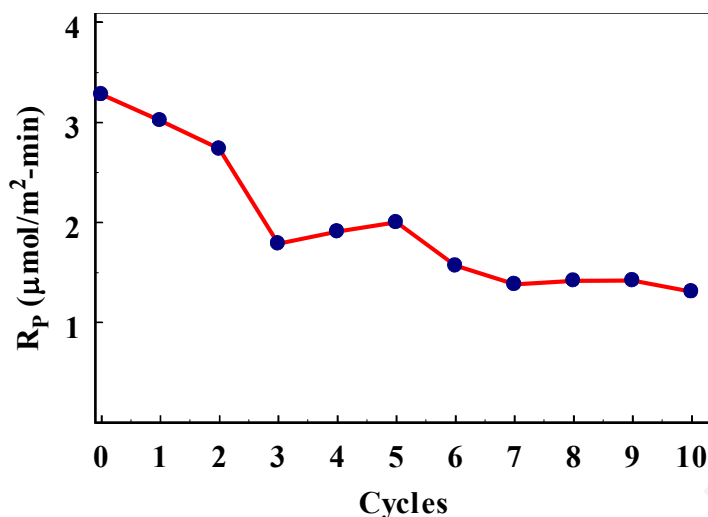
Αξίζει να σημειωθεί ότι υψηλές ενεργότητες για τα καταλυτικά συστήματα CaO και $CaO.MgO$ λαμβάνονται μόνο στην περίπτωση που η μερική πίεση του CO_2 δεν υπερβαίνει τη μερική πίεση ισορροπίας που ορίζει η θερμοδυναμική των αντιδράσεων διάσπασης του $CaCO_3$ (Εξ. 2.3) και του $CaMg(CO_3)_2$ (Εξ. 2.5), αντίστοιχα [7, 58, 69-71]. Σύμφωνα με την καμπύλη της μερικής πίεσης ισορροπίας του CO_2 κατά τη διάσπαση $CaCO_3$ ως προς τη θερμοκρασία αντίδρασης, είναι δυνατό να διακριθεί κατά πόσο ένας ασβεστίτης βρίσκεται στην ενεργή του δομή (CaO) και είναι ικανός να προσροφήσει CO_2 ή το αντίθετο (δομή $CaCO_3$) (Κεφ. 2) [58, 69-71]. Συγκεκριμένα, στους $650^\circ C$ η μερική πίεση ισορροπίας του CO_2 είναι περίπου 0.01 atm (1% κ.ό. CO_2) για συνολική πίεση ίση με 1 atm [58, 69-71]. Αναμένεται λοιπόν ότι στην παρούσα μελέτη (Σχ. 4.16) το στερεό βρίσκεται στην μορφή

CaCO₃, αφού οι συγκεντρώσεις τροφοδοσίας του CO₂ που χρησιμοποιήθηκαν ήταν μεγαλύτερες από 1 % κ.ό. (2, 5 και 10 % κ.ό.).

4.3.3. Μελέτη Καταλυτικής Σταθερότητας

Σε μια πραγματική διεργασία αεριοποίησης/αναμόρφωσης της βιομάζας-ξύλο με ατμό, ο στερεός καταλύτης/προσροφητής διοξειδίου του άνθρακα ο οποίος περιέχει CaO κυκλοφορεί μεταξύ δύο αντιδραστήρων ρευστοποιημένης κλίνης [72, 73]. Στον πρώτο αντιδραστήρα η βιομάζα αναμορφώνεται με ατμό και το παραγόμενο CO₂ δεσμεύεται *in situ* από το στερεό προσροφητή CaO, ενώ στο δεύτερο αντιδραστήρα το στερεό αναγεννάται παρουσία αέρα απελευθερώνοντας CO₂ και H₂O (διάσπαση ανθρακικών και καύση προσροφημένου άνθρακα C_xH_y). Επομένως, η μελέτη της καταλυτικής σταθερότητας του στερεού CaO μετά από διαδοχικούς κύκλους οξείδωσης/αντίδρασης είναι σημαντική για μια βιομηχανική διεργασία αεριοποίησης/αναμόρφωσης της βιομάζας με ατμό. Στην παρούσα έρευνα η αντίδραση αναμόρφωσης πραγματοποιήθηκε για 10 min στους 680°C χρησιμοποιώντας τη σύσταση τροφοδοσίας 0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/30%H₂/He, ενώ η οξείδωση έγινε με το αέριο μίγμα 2%CO₂/12%H₂O/2%O₂/N₂ για 5 min στους 850°C, συνθήκες οι οποίες συναντώνται στην είσοδο του αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης κατά την αεριοποίηση της βιομάζας-ξύλο με ατμό [72].

Στο Σχήμα 4.19 παρουσιάζονται οι τιμές του ειδικού ολοκληρωτικού ρυθμού μετατροπής της φαινόλης, R_P (μmol C₆H₅OH/m².min) που λήφθηκαν για δέκα διαδοχικούς κύκλους οξείδωσης/αντίδρασης. Ο κύκλος μηδέν (0) αναφέρεται στην αρχική ενεργότητα του στερεού CaO πριν τη διεξαγωγή του πρώτου κύκλου οξείδωσης/αντίδρασης. Στο Σχήμα 4.19 παρατηρείται μείωση του ειδικού ολοκληρωτικού ρυθμού μετατροπής της φαινόλης με αύξηση του αριθμού των υπό μελέτη διαδοχικών κύκλων. Η ενεργότητα ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό μειώνεται μετά από τον πρώτο κύκλο οξείδωσης/αντίδρασης με σταδιακή μείωση μέχρι και τον έκτο κύκλο. Η αρχική ενεργότητα του στερεού CaO βρέθηκε να μειώνεται κατά 40% μετά από την πραγματοποίηση των έξι πρώτων διαδοχικών κύκλων οξείδωσης/αντίδρασης. Για κύκλους οξείδωσης/αντίδρασης μεγαλύτερους από έξι (6) δεν παρατηρείται ουσιαστική μείωση της καταλυτικής ενεργότητας.



Σχήμα 4.19. Εξάρτηση του ειδικού ολοκληρωτικού ρυθμού μετατροπής της φαινόλης, R_p ($\mu\text{mol C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{m}^2\cdot\text{min}$) από τον αριθμό διαδοχικών κύκλων οξείδωσης/αντίδρασης στους 680°C για το στερεό C3-CaO.

Συνθήκες αντίδρασης: $0.6\%\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/40\%\text{H}_2\text{O}/30\%\text{H}_2/\text{He}$ για 10 min, $F=200$ NmL/min.

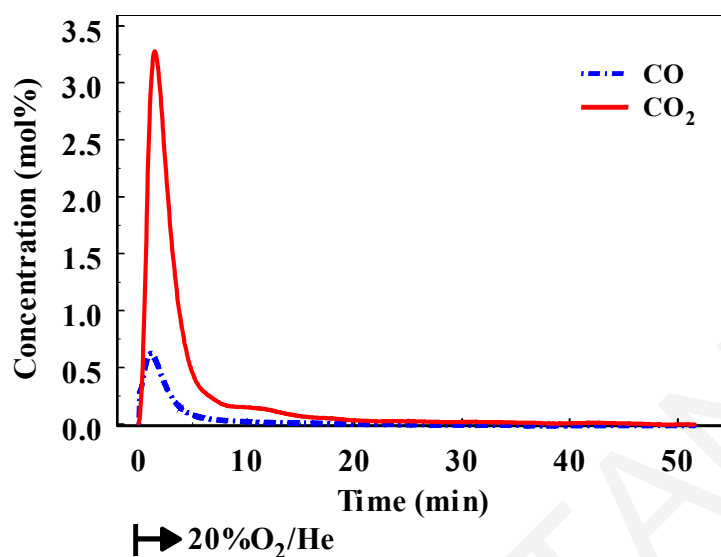
Συνθήκες οξείδωσης: $2\%\text{CO}_2/12\%\text{H}_2\text{O}/2\%\text{O}_2/\text{N}_2$ για 5 min στους 850°C , $F=30$ NmL/min.

4.3.4. Μελέτη Ανθρακούχων Ενδιάμεσων Προϊόντων

Η συγκέντρωση ($\mu\text{mol}/\text{g}$) και η δραστηριότητα ως προς το οξυγόνο ($20\%\text{O}_2/\text{He}$, 30 NmL/min) των ενδιάμεσων ειδών τα οποία περιέχουν άνθρακα στη δομή τους και τα οποία συσσωρεύονται στην επιφάνεια του στερεού CaO υπολογίστηκε ισοθερμοκρασιακά μετά από διεξαγωγή της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό ($0.6\%\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/40\%\text{H}_2\text{O}/\text{He}$) (Κεφ. 3). Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν στους 650 και 800°C μετά από 5 και 20 min αντίδρασης.

Στο Σχήμα 4.20 παρουσιάζονται οι καμπύλες δυναμικής απόκρισης των αερίων CO και CO_2 που λήφθηκαν υπό ροή $20\%\text{O}_2/\text{He}$ στους 800°C μετά από 20 min αντίδρασης. Μια έντονη κορυφή για το CO_2 (444 $\mu\text{mol}/\text{g}$) ενώ μια μικρότερη για το CO (111 $\mu\text{mol}/\text{g}$) διαφαίνονται στο Σχήμα 4.20 από τα πρώτα λεπτά ροής του αερίου μίγματος O_2/He . Μετά από περίπου 10 min οξείδωσης του εναποτεθειμένου “άνθρακα” στην καταλυτική επιφάνεια CaO παρατηρείται και μια δεύτερη ευρεία μικρή κορυφή CO_2 (Σχ. 4.20). Η κορυφή αυτή πιθανότατα σχετίζεται με την παρουσία ενός δεύτερου είδους ανθρακούχων υπολειμμάτων τα οποία είναι λιγότερο ενεργά παρουσία οξυγόνου. Παρόμοιες με τις παραπάνω δυναμικές καμπύλες απόκρισης των CO και CO_2 (Σχ. 4.20) λήφθηκαν και για άλλες πειραματικές συνθήκες (650°C για 5 και 20 min και 800°C για 5 min). Η βαθμονόμηση των δυναμικών αποκρίσεων CO και CO_2 έγινε με χρήση πρότυπων αντίστοιχων αερίων (1% κ.ό. CO/He,

1% κ.ό. CO₂/He), όπου μετά από εφαρμογή κατάλληλων ισοζυγίων μάζας έγινε ο υπολογισμός της ποσότητας του παραγόμενου ανθρακούχου υπολείμματος (Εξ. 3.15).



Σχήμα 4.20. Ισόθερμες καμπύλες δυναμικής απόκρισης CO και CO₂ οι οποίες λήφθηκαν υπό ροή 20%O₂/He μετά από αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό στους 800°C για 20 min παρουσία του στερεού CaO. Συνθήκες αντίδρασης: 0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/He, W=0.3 g, F=200 NmL/min.

Στον Πίνακα 4.6 παρουσιάζονται οι ποσότητες (μmol C/g_{CaCO₃}) των εναποτεθειμένων ειδών C_xH_y, οι οποίες υπολογίστηκαν μετά την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό στην επιφάνεια του στερεού CaO για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (650 και 800°C) και χρόνους αντίδρασης (5 και 20 min). Από τις τιμές του Πίνακα 4.6 γίνεται αντιληπτό ότι αύξηση του χρόνου αντίδρασης αναμόρφωσης οδηγεί σε αύξηση της ποσότητας των ανθρακούχων ειδών C_xH_y. Το τελευταίο είναι ιδιαίτερα εμφανές στους 800°C. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η ποσότητα ανθρακούχων υπολειμμάτων είναι μεγαλύτερη στη χαμηλή θερμοκρασία (650°C) αντίδρασης. Η ποσότητα των 583 μmol C/g (ισοδύναμο με 7 mgC/g), η οποία υπολογίστηκε μετά από αντίδραση της φαινόλης και του νερού στους 650°C για 20 min, αναμένεται να είναι και η μέγιστη η οποία εναποτίθεται στην επιφάνεια του CaO αφού περίπου μετά από 20 min αντίδρασης επιτυγχάνεται ψευδο-μόνιμη κατάσταση (pseudo-steady-state).

Πίνακας 4.6. Ποσότητα ανθρακούχων ειδών C_xH_y ($\mu\text{mol C/gCaCO}_3$)^{*} τα οποία συσσωρεύονται στην επιφάνεια του στερεού CaO μετά από αντίδραση 0.6% $C_6H_5OH/40\%H_2O/He$ στους 650 και 800°C για 5 και 20 min.

Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Αντίδρασης (min)	Ποσότητα Ανθρακούχων Υπολειμμάτων C_xH_y ($\mu\text{mol C/g}$)
650	5	532 (6.4) ^{**}
	20	583 (7.0)
800	5	396 (4.7)
	20	555 (6.7)

* Ανά γραμμάριο στερεού $CaCO_3$ (στερεός ασβεστίτης πριν την πύρωσή του).

** Ο αριθμός στην παρένθεση αντιπροσωπεύει mg/g $CaCO_3$ (στερεός ασβεστίτης πριν την πύρωσή του).

4.3.5. Μελέτες *in situ* DRIFTS

4.3.5.1. Χημική Δομή και Θερμική Σταθερότητα Προσροφημένων Ανθρακικών Ειδών

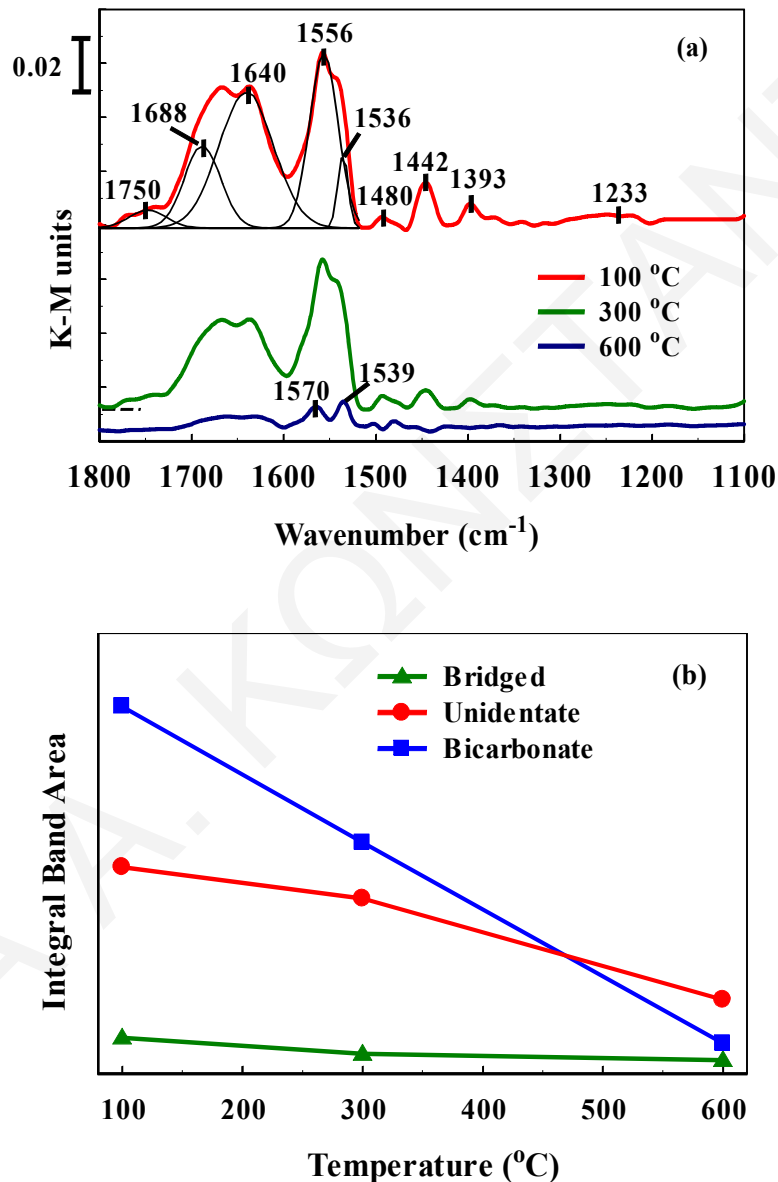
Στο Σχήμα 4.21α παρουσιάζονται φάσματα *in situ* DRIFTS (K-M units) που καταγράφηκαν στην περιοχή 1800-1100 cm^{-1} υπό ροή Ar με αύξηση της θερμοκρασίας του CaO στους 100, 300 και 600°C, η οποία ακολούθησε κατεργασία του στερεού με αέριο μίγμα 2% CO_2/Ar για 30 min στους 25°C. Μετά από αποσυνέλιξη (§ 3.3.4) των κυριότερων κορυφών απορρόφησης οι οποίες λήφθηκαν στους 100°C στην περιοχή 1800-1500 cm^{-1} (Σχ. 4.21α) φαίνεται η ύπαρξη μιας μικρής ευρείας κορυφής απορρόφησης στους 1750 cm^{-1} η οποία οφείλεται στη δόνηση τάσης C=O του γεφυρωτού ανθρακικού είδους [37, 38, 40, 74]. Οι έντονες κορυφές απορρόφησης στους 1688 και 1640 cm^{-1} ανήκουν στην ασύμμετρη δόνηση τάσης, OCO_{as} , δύο διαφορετικών διττανθρακικών ειδών (HCO_3^-). Η συμμετρική δόνηση (OCO_s) των τελευταίων ειδών αντιπροσωπεύεται από τις κορυφές στους 1480 και 1442 cm^{-1} [37-40, 75]. Οι ευδιάκριτες κορυφές απορρόφησης που εμφανίζονται στους 1556, 1536 (όχι καλά διαχωρισμένες) και 1393 cm^{-1} αφορούν τη δόνηση OCO_{as} δύο διαφορετικών μονοδοντικών ειδών (CO_3^{2-}) καθώς και τη δόνηση OCO_s του μονοδοντικού είδους, αντίστοιχα [20, 37-40]. Η ευρεία και ασθενής κορυφή IR στους 1233 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση κάμψης COH των διττανθρακικών ειδών [37, 40].

Με βάση τις παραπάνω κορυφές IR (Σχ. 4.21α) γίνεται αντιληπτό ότι στους 100°C το μονοδοντικό και διττανθρακικό είδος αποτελούν τα επικρατέστερα προσροφημένα ανθρακικά είδη τα οποία προκύπτουν μετά από προσρόφηση του CO_2 στο στερεό CaO σε

θερμοκρασία δωματίου. Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [36]. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η μείωση της επιφανειακής συγκέντρωσης όλων των ανθρακικών ειδών με αύξηση της θερμοκρασίας του CaO από τους 25 στους 100°C υπό ροή Ar είναι πολύ μικρή συγκριτικά με αυτή που λήφθηκε κατά το στάδιο της προσρόφησης (Σχ. 4.7α). Με αύξηση της θερμοκρασίας του στερεού στους 300°C υπό ροή Ar παρατηρείται μείωση της έντασης όλων των κορυφών IR (Σχ. 4.21α). Η πιο εμφανής μείωση εντοπίζεται στις κορυφές απορρόφησης 1688 και 1640 cm^{-1} . Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει ότι στους 300°C αρχίζει εκρόφιση των διττανθρακικών ειδών, τα οποία ως γνωστό είναι θερμικά λιγότερο σταθερά από τα μονοδοντικά [37-40]. Στους 600°C (Σχ. 4.21α) η κορυφή στους 1750 cm^{-1} και όλες οι κορυφές στην περιοχή 1500-1100 cm^{-1} εξαφανίζονται, ενώ οι ισχυρές κορυφές απορρόφησης που αντιστοιχούν στα μονοδοντικά ανθρακικά είδη (1556, 1536 cm^{-1}) μειώνονται σημαντικά και στη θέση τους εμφανίζονται δύο νέες καλά διαχωρισμένες κορυφές (1570 και 1539 cm^{-1}). Η τελευταία συμπεριφορά υποδηλώνει ότι μικρή ποσότητα μονοδοντικού ανθρακικού είδους μετατρέπεται σε διδοντικό (1570 cm^{-1}), το οποίο ως γνωστό είναι θερμικά σταθερότερο [74, 76] και σχηματίζεται σε επιφανειακά κέντρα $\text{O}^{\cdot-}$ μειωμένης βασικότητας [30, 37, 40, 74]. Συμπερασματικά, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η εκρόφιση των ανθρακικών ειδών, τα οποία σχηματίζονται κατά την προσρόφιση του CO_2 (25°C) στο στερεό CaO, λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες ($T > 500^\circ\text{C}$) σε αρμονία με τα αποτελέσματα CO_2 -TPD (Σχ. 4.11).

Στο Σχήμα 4.21β παρουσιάζονται συγκριτικά αποτελέσματα της επιφανειακής συγκέντρωσης των τριών κύριων ανθρακικών ειδών (μονοδοντικό, διττανθρακικό και γεφυρωτό) τα οποία ανιχνεύθηκαν στην επιφάνεια του στερεού CaO στις τρεις θερμοκρασίες εκρόφησης (Σχ. 4.21α). Ο υπολογισμός της επιφανειακής συγκέντρωσης πραγματοποιήθηκε με εύρεση του εμβαδού των κορυφών απορρόφησης κάθε ανθρακικού είδους μετά από αποσυνέλιξη της περιοχής απορρόφησης 1800-1500 cm^{-1} των φασμάτων DRIFTS του Σχήματος 4.21α. Το άθροισμα του εμβαδού των κορυφών στην περιοχή 1600-1500 cm^{-1} και 1700-1600 cm^{-1} αποτέλεσε την επιφανειακή συγκέντρωση των μονοδοντικών και διττανθρακικών ειδών, αντίστοιχα. Όσον αφορά την επιφανειακή συγκέντρωση του γεφυρωτού ανθρακικού είδους αυτή αντιπροσωπεύτηκε από το εμβαδό της ζώνης απορρόφησης στους 1750 cm^{-1} . Όπως διαπιστώνεται από το Σχήμα 4.21β, η επιφανειακή κάλυψη η οποία αντιστοιχεί στα διττανθρακικά είδη είναι υψηλότερη σε σχέση με τα μονοδοντικά και γεφυρωτά είδη στους 100 και 300°C. Σημειώνεται ότι τα πρώτα είδη είναι τα ασθενέστερα προσροφημένα ανθρακικά σε επιφάνεια CaO [37-40]. Το τελευταίο αποδεικνύεται επίσης από τη σημαντική μείωση της επιφανειακής κάλυψης αυτών των ειδών

σε σχέση με τα μονοδοντικά και γεφυρωτά ανθρακικά είδη μετά από αύξηση της θερμοκρασίας εκρόφησης από τους 100 στους 600°C (Σχ. 4.21α). Στην υψηλότερη θερμοκρασία εκρόφησης (600°C) η επιφανειακή συγκέντρωση των μονοδοντικών ειδών παρατηρείται να είναι υψηλότερη σε σχέση με τα άλλα σχηματιζόμενα ανθρακικά είδη (διττανθρακικό και γεφυρωτό), γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει τη σταθερότητά τους σε υψηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 4.21. (α) Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 1800-1100 cm⁻¹ μετά από 30 min προσρόφηση 2%CO₂/Ar CO₂ στους 25°C στο στερεό CaO ακολουθούμενη από εκρόφηση υπό ροή Ar μέχρι και τους 600°C. (β) Εμβαδό των κορυφών που αντιστοιχεί στα τρία κύρια είδη ανθρακικών που σχηματίζονται στην επιφάνεια του CaO μετά από αποσυνέλιξη (Σχ. 4.21α).

4.3.5.2. Χημική Δομή και Θερμική Σταθερότητα Προσροφημένων Ανθρακικών Ειδών με έκθεση του στερεού CaO σε Αέρια Μίγματα CO₂/H₂O/H₂

Η εύρεση της δομής και η μελέτη της θερμικής σταθερότητας των προσροφημένων ανθρακικών ειδών τα οποία σχηματίζονται στην επιφάνεια του υπό μελέτη στερεού C3-CaO μετά από κατεργασία με αέριο μίγμα CO₂/H₂O/H₂ πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της τεχνικής *in-situ* DRIFTS. Στο Σχήμα 4.22 παρουσιάζονται φάσματα *in situ* DRIFTS (K-M units) που λήφθηκαν στην περιοχή 1800-1100 cm⁻¹ μετά από 30 min έκθεσης του πυρωμένου ασβεστίτη (CaO) σε τέσσερα διαφορετικά αέρια μίγματα στους 600°C: 2%CO₂/He, 2%CO₂/40%H₂O/He και 2%CO₂/40%H₂O/30 ή 50%H₂/He.

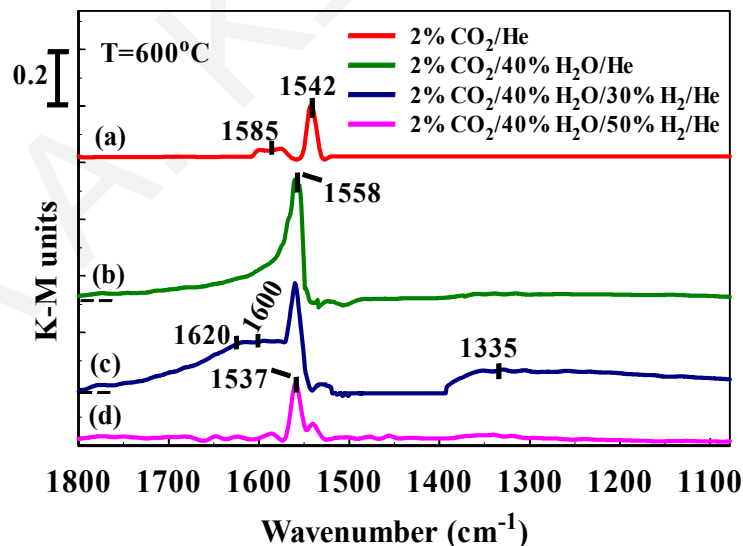
Μετά από κατεργασία του υπό μελέτη στερεού με το αέριο μίγμα 2%CO₂/He στους 600°C (Σχ. 4.22α) επιτυγχάνεται ο σχηματισμός μιας ευρείας μικρής ζώνης απορρόφησης στους 1585 cm⁻¹ και μιας ισχυρής οξείας ζώνης στους 1542 cm⁻¹ που οφείλονται στο διδοντικό και μονοδοντικό ανθρακικό είδος, αντίστοιχα [37, 40, 74]. Η εμφάνιση του διδοντικού και μονοδοντικού ανθρακικού είδους κατά την προσρόφηση CO₂ σε υψηλές θερμοκρασίες (T > 600°C) σε στερεά που περιέχουν CaO έχει επίσης αναφερθεί στη βιβλιογραφία [20, 37, 40, 77]. Επίσης, είναι αξιόλογο να σημειωθεί ότι η επιφανειακή κάλυψη των ανθρακικών ειδών είναι υψηλότερη στην παρούσα περίπτωση (Σχ. 4.22α) σε σχέση με αυτήν η οποία λήφθηκε κατά την προσρόφηση του CO₂ σε θερμοκρασία δωματίου (Σχ. 4.7α). Το τελευταίο συνάδει τόσο με βιβλιογραφικά αποτελέσματα [38] όσο και με αποτελέσματα τα οποία παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.11 και 4.12, όπου αποδείχτηκε ότι η προσροφητική ικανότητα του στερεού CaO ως προς το CO₂ αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας προσρόφησης.

Η χρήση αερίου μίγματος 2%CO₂/40%H₂O/He (Σχ. 4.22β) φαίνεται να οδηγεί στην ενίσχυση όλων των κορυφών απορρόφησης οι οποίες εντοπίζονται στην περιοχή 1800-1550cm⁻¹ και ταυτόχρονα σε ελαφριά μετατόπιση της κορυφής IR η οποία αντιστοιχεί στα μονοδοντικά ανθρακικά είδη προς μεγαλύτερο κυματαριθμό (1558 cm⁻¹), σε σχέση με το φάσμα του Σχήματος 4.22α. Η κορυφή όμως η οποία εμφανίστηκε στην περιοχή 1800-1550 cm⁻¹ αφορά πιθανή συνύπαρξη διττανθρακικών (1680-1620 cm⁻¹), φορμικών (OCOas, ~1600 cm⁻¹) και/ή διδοντικών (~1580 cm⁻¹) ειδών [20]. Η έντονη ενίσχυση της προσρόφησης του CO₂ παρουσία H₂O (g) σε σχέση με αυτή απουσία H₂O (g) έχει επίσης αναφερθεί από τους Medvinskii et al. [78] σε επιφάνεια MgO.

Στην περίπτωση προσρόφησης του CO₂ παρουσία 40% κ.ό. H₂O και 30% H₂ (Σχ. 4.21γ), η ζώνη απορρόφησης του μονοδοντικού ανθρακικού είδους (1560 cm⁻¹) φαίνεται να εξακολουθεί να είναι έντονη, επιβεβαιώνοντας έτσι τον ισχυρό χημικό δεσμό του με την

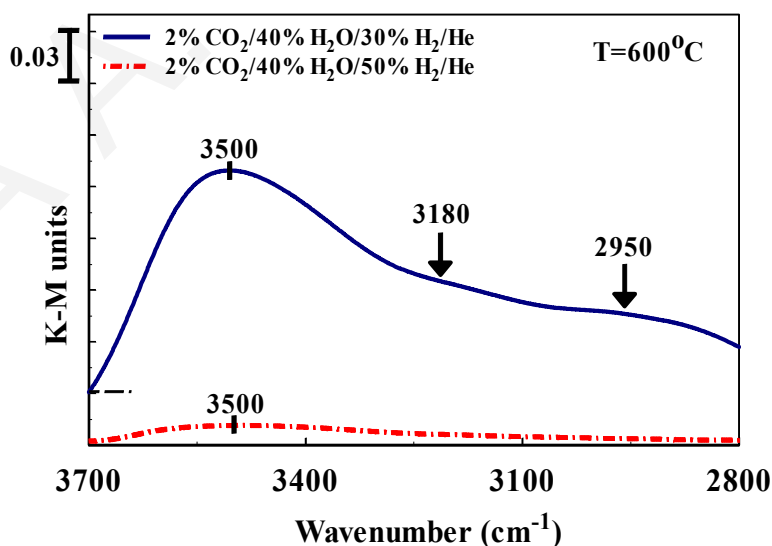
επιφάνεια του CaO καθώς και την υψηλή θερμική σταθερότητά του. Με σύγκριση των φασμάτων DRIFTS τα οποία παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.22β και γ διαπιστώνεται αύξηση της έντασης των κορυφών IR στους 1600 και 1335 cm^{-1} οι οποίες ανήκουν στις δονήσεις OCO_{as} και OCO_{s} , αντίστοιχα, των φορμικών ειδών [20]. Αναφέρεται ότι ο σχηματισμός των τελευταίων είναι πιθανός λόγω ταυτόχρονης προσρόφησης CO_2 και H_2 [20]. Έντονη επίσης αύξηση παρατηρήθηκε και στην περιοχή 1680-1620 cm^{-1} η οποία αφορά τα διττανθρακικά είδη. Συνεπώς, η παρουσία 30% H_2 (Σχ. 4.22γ) στο μίγμα προσρόφησης 2% CO_2 /40% H_2O /He (Σχ. 4.22β) οδήγησε σε αύξηση της επιφανειακής συγκέντρωσης των ανθρακικών και φορμικών ειδών στην επιφάνεια του CaO, μειώνοντας έτσι τα διαθέσιμα ενεργά επιφανειακά κέντρα για προσρόφηση/αντίδραση της φαινόλης και νερού.

Με αύξηση της συγκέντρωσης H_2 στο αέριο μίγμα $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{He}$ από 30 (Σχ. 4.22γ) σε 50% κ.ό. (Σχ. 4.22δ) παρατηρείται μια σημαντική μείωση της επιφανειακής συγκέντρωσης των διττανθρακικών και φορμικών ειδών σε σχέση με αυτή των μονοδοντικών (1558 και 1537 cm^{-1}), όπου πρακτικά παραμένει αμετάβλητη. Η συμπεριφορά αυτή φαίνεται να σχετίζεται άμεσα με την ταυτόχρονα σημαντική μείωση της συγκέντρωσης των επιφανειακών ειδών -OH (Σχ. 4.23), τα οποία σχηματίζονται μέσω αλληλεπίδραση του H_2O με την επιφάνεια του CaO. Το τελευταίο επιβεβαιώθηκε μετά από προσεκτική εξέταση της περιοχής 3700-2800 cm^{-1} η οποία αφορά τη δόνηση τάσης των ειδών -OH (Σχ. 4.23).



Σχήμα 4.22. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 1800-1100 cm^{-1} μετά από προσρόφηση: (α) 2% CO_2 /He, (β) 2% CO_2 /40% H_2O /He, (γ) 2% CO_2 /40% H_2O /30% H_2 /He και (δ) 2% CO_2 /40% H_2O /50% H_2 /He στο στερεό C3-CaO για 30 min στους 600°C.

Στο Σχήμα 4.23 παρατηρείται μια ευδιάκριτη και αρκετά ευρεία ζώνη απορρόφησης στην περιοχή $3700\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ με κορυφή στους 3500 cm^{-1} . Είναι γνωστό ότι στην περιοχή αυτή ($3700\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$) τοποθετούνται αρκετά είδη -OH ($\nu\text{-OH}$ δόνηση τάσης) τα οποία διαφέρουν ως προς τη φύση των κέντρων Ca^{2+} και O^{2-} του στερεού CaO (διαφορετικός αριθμός ένταξης) στα οποία σχηματίζονται [79]. Αυτά τα είδη -OH δημιουργούνται μέσω της διασπαστικής χημικής προσρόφησης του H_2O στην επιφάνεια του CaO . Εκτός από τη διασπαστική προσρόφηση του H_2O και η μοριακή προσρόφηση, στην οποία ευνοείται ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου με κάθε επιφανειακό βασικό κέντρο ($\text{O}^{\text{b-}}$) του CaO θεωρείται ενεργειακά πιθανή [79]. Επιπρόσθετα, η πολυστρωματική προσρόφηση μορίων νερού τα οποία συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου έχει προταθεί να λαμβάνει χώρα, ειδικότερα στις περιπτώσεις όπου χρησιμοποιείται υψηλή μερική πίεση H_2O (g) [43]. Συγκεκριμένα, οι Foster et al. [80] μελέτησαν την πολυστρωματική προσρόφηση H_2O (g) σε επιφάνεια $\text{MgO}(100)$ και έλαβαν αντίστοιχο φάσμα με αυτό που παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.23. Επομένως, η εκτεταμένη παρουσία δεσμών υδρογόνου μεταξύ μορίων νερού κατά την πολυστρωματική προσρόφηση προκαλεί τη διαπλάτυνση της περιοχής $3700\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$. Σημειώνεται ότι οι ζώνες απορρόφησης γύρω στα 3657 και 3756 cm^{-1} αντιστοιχούν στη συμμετρική και ασύμμετρη δόνηση τάσης, αντίστοιχα, του είδους -OH [43], ενώ η $\nu\text{-OH}$ για το στερεό $\text{Ca}(\text{OH})_2$ εμφανίζεται στους 3600 cm^{-1} [81]. Ο όμως ο οποίος παρατηρείται στην περιοχή $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ αφορά το συνδυασμού των δονήσεων $\delta\text{CH} + \nu\text{OCO}_{\text{as}}$ στο φορμικό είδος [20, 44, 45].

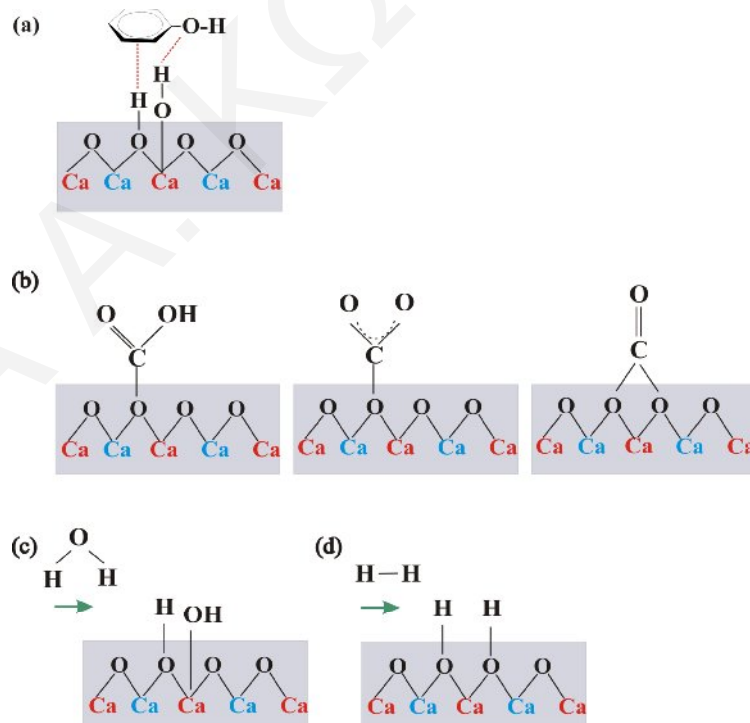


Σχήμα 4.23. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή $3700\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ μετά από προσρόφηση $2\%\text{CO}_2/40\%\text{H}_2\text{O}/30$ ή $50\%\text{H}_2/\text{He}$ στο στερεό C3-CaO για 30 min στους 600°C .

Με βάση τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι με έκθεση του CaO σε αέριο μίγμα CO₂/H₂O/H₂ το οποίο περιέχει υψηλή συγκέντρωση H₂ (π.χ., 50% κ.ό.) μειώνεται η ικανότητα προσρόφησης του νερού στο στερεό. Ως αποτέλεσμα μειώνεται σημαντικά ο σχηματισμός των επιφανειακών ειδών -OH (Σχ. 4.23), τα οποία είναι απαραίτητα για την αναμόρφωση της φαινόλης. Έχοντας ταυτόχρονα υπόψη τα καταλυτικά αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν από τα Σχήματα 4.15 και 4.16, γίνεται περισσότερο από εμφανές ότι η αρνητική επίδραση του H₂ (15-50% κ.ό.) στη μετατροπή της φαινόλης είναι μικρότερη στην περίπτωση χρήσης 50 (Σχ. 4.16) αντί 40% κ.ό. H₂O (Σχ. 4.15α), ενισχύοντας έτσι τον καθοριστικό ρόλο της παρουσίας των ειδών -OH στην αντίδραση φαινόλης/ατμού.

4.3.6. Προτεινόμενος Μηχανισμός Προσρόφησης C₆H₅OH, CO₂, H₂O και H₂ σε επιφάνεια CaO

Στο Σχήμα 4.24 παρουσιάζεται ο τρόπος προσρόφησης της φαινόλης και του νερού σε επιφάνεια CaO (Σχ. 4.24α), η χημική δομή των κυριότερων ανθρακικών ειδών που σχηματίζονται λόγω της αλληλεπίδρασης του αερίου CO₂ με το CaO (Σχ. 4.24β), καθώς και τα είδη τα οποία λαμβάνονται κατά τη διασπαστική προσρόφηση του νερού (Σχ. 4.24γ) και του H₂ (Σχ. 4.24δ).



Σχήμα 4.24. Προτεινόμενος μηχανισμός προσρόφησης: (α) φαινόλης και νερού κατά την αντίδραση αναμόρφωσης, (β) ανθρακικών ειδών, (γ) νερού και (δ) υδρογόνου στην επιφάνεια στερεού CaO.

Στο Σχήμα 2.24α δεικνύεται ότι κατά την αναμόρφωση της φαινόλης με ατμό σε επιφάνεια CaO λαμβάνει χώρα η ταυτόχρονη αλληλεπίδραση των π-ηλεκτρονίων του βενζολικού πυρήνα, ο οποίος τοποθετείται παράλληλα με τη στερεή επιφάνεια, και του ελεύθερου ζεύγους ηλεκτρονίων του φαινολικού οξυγόνου με δύο γειτονικές υδροξυλομάδες (-OH) του υποστρώματος CaO (bi-functional mechanism). Η διάχυση των ειδών -OH και η συνεχής αντίδραση τους με τη φαινόλη έχει ως αποτέλεσμα τη διάνοιξη του αρωματικού δακτυλίου και σταδιακά την παραγωγή των αερίων H₂, CO, CO₂ και ανθρακούχων υπολλειμάτων (C_xH_y). Ο μηχανισμός αυτός προτάθηκε και από άλλους ερευνητές [82-84] στην περίπτωση αντίδρασης αναμόρφωσης με ατμό αρωματικών ενώσεων-μοντέλων της πίσσας (π.χ., φαιναθρίνη, βενζόλιο, χλωρο-βενζόλιο και τολουόλιο) παρουσία των στερεών CaO και ZnO.

Επιπλέον, όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.24β, το μόριο του αερίου CO₂ αλληλεπιδρά με τα O²⁻ και OH⁻ της επιφάνειας του στερεού CaO ευνοώντας το σχηματισμό κυρίως των μονοδοντικών και διττανθρακικών ειδών, ενώ σε μικρότερο ποσοστό των γεφυρωτών ανθρακικών ειδών, γεγονός το οποίο αποδείχτηκε με πειράματα *in situ* CO₂-DRIFTS (Σχ. 4.21-4.23). Το μονοδοντικό ανθρακικό είδος βρέθηκε να είναι το ισχυρότερα προσδεμένο στην επιφάνεια του CaO και ο σχηματισμός του να ευνοείται ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσία μίγματος CO₂/H₂O/H₂. Η επιφανειακή συγκέντρωση των παραπάνω ανθρακικών ειδών παρατηρήθηκε να μεταβάλλεται τόσο με τη θερμοκρασία όσο και με τη σύσταση του αερίου προσρόφησης (CO₂/H₂O/H₂).

Το νερό προσροφάται διασπαστικά στην επιφάνεια του CaO οδηγώντας στο σχηματισμό των ειδών -OH στα ενεργά κέντρα O²⁻-Ca²⁺-O²⁻, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.24γ [64, 65, 82]. Τα είδη -OH λαμβάνονται επίσης κατά την ετερολυτική σχάση του H₂ λόγω προσρόφηση στα είδη O^{π-} του CaO (Σχ. 4.24δ) [64, 65]. Συνεπώς, η συνεχής αλληλεπίδραση του H₂ (μη αντιστρεπτή, § 4.4.4.2) με την επιφάνεια του CaO εμποδίζει το ρυθμό διάσπασης του νερού, με αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσης ενεργών ειδών -OH τα οποία είναι απαραίτητα για την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης. Η συμπεριφορά αυτή φαίνεται να εξαρτάται από τη θερμοκρασία προσρόφησης, τη μερική πίεση αμφοτέρων των υπό προσρόφηση μορίων (H₂ και H₂O) και τη θερμότητα προσρόφησης τους (ΔH^o_{ads}). Επιπρόσθετες πληροφορίες αναφορικά με τον πιθανό μηχανισμό της αντίδρασης φαινόλης/ατμού παρουσία H₂ στην τροφοδοσία θα αναφερθούν και στη συνέχεια (§ 4.4.4).

4.4. Μελέτη Φυσικού Ασβεστίτη, Δολομίτη και Ολιβίνη

Η συσχέτιση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών και της καταλυτικής ενεργότητας πραγματοποιήθηκε επιπλέον για ένα φυσικό πυρωμένο δολομίτη (D1) και ολιβίνη (O1) με ταυτόχρονη σύγκριση με το στερεό C3-CaO.

4.4.1. Χαρακτηρισμός Φυσικού Ασβεστίτη, Δολομίτη και Ολιβίνη

4.4.1.1. Ειδική Επιφάνεια B.E.T., Ειδικός Όγκος και Διάμετρος Πόρων

Στον Πίνακα 4.7 καταγράφονται οι τιμές της ειδικής επιφάνειας B.E.T. (m^2/g), του ειδικού όγκου πόρων (cm^3/g) και της μέσης διαμέτρου πόρων (nm) του φυσικού ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνη O1 μετά από πύρωση τους στους 850°C για 2 h και ακολούθως *in situ* κατεργασίας στους 200°C για 2 h υπό ροή N_2 . Από τον Πίνακα 4.7 διαπιστώνεται ότι ο πυρωμένος δολομίτης (CaO.MgO) παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας, ειδικού όγκου πόρων και μέσης διαμέτρου πόρων, γεγονός το οποίο βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με ανάλογα δημοσιευμένα αποτελέσματα [51, 85]. Αντίθετα, ο πυρωμένος ολιβίνης παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας ($0.9 \text{ m}^2/\text{g}$) και ειδικού όγκου πόρων ($0.001 \text{ cm}^3/\text{g}$) καθώς και μέση διάμετρο πόρων (4.3 nm) κοντά στη βιβλιογραφικά αναφερόμενη (3-4 nm) [62, 86].

Πίνακας 4.7. Τιμές ειδικής επιφάνειας B.E.T., ειδικού όγκου πόρων, μέσης διαμέτρου πόρων και πρωτογενών κρυσταλλικών σωματιδίων του φυσικού στερεού ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνη O1 μετά από πύρωση τους.

Φυσικά Μεταλλοξείδια	Φυσικές Ιδιότητες	Μετά από Πύρωση (850°C)
Ασβεστίτης C3	B.E.T. (m^2/g)	8.0
	Ειδικός Όγκος Πόρων (cm^3/g)	0.019
	Μέση Διάμετρος Πόρων (nm)	7.5
Δολομίτης D1	B.E.T. (m^2/g)	12.6
	Ειδικός Όγκος Πόρων (cm^3/g)	0.035
	Μέση Διάμετρος Πόρων (nm)	9.0
Ολιβίνης O1	B.E.T. (m^2/g)	0.9
	Ειδικός Όγκος Πόρων (cm^3/g)	0.001
	Μέση Διάμετρος Πόρων (nm)	4.3

4.4.1.2. Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X

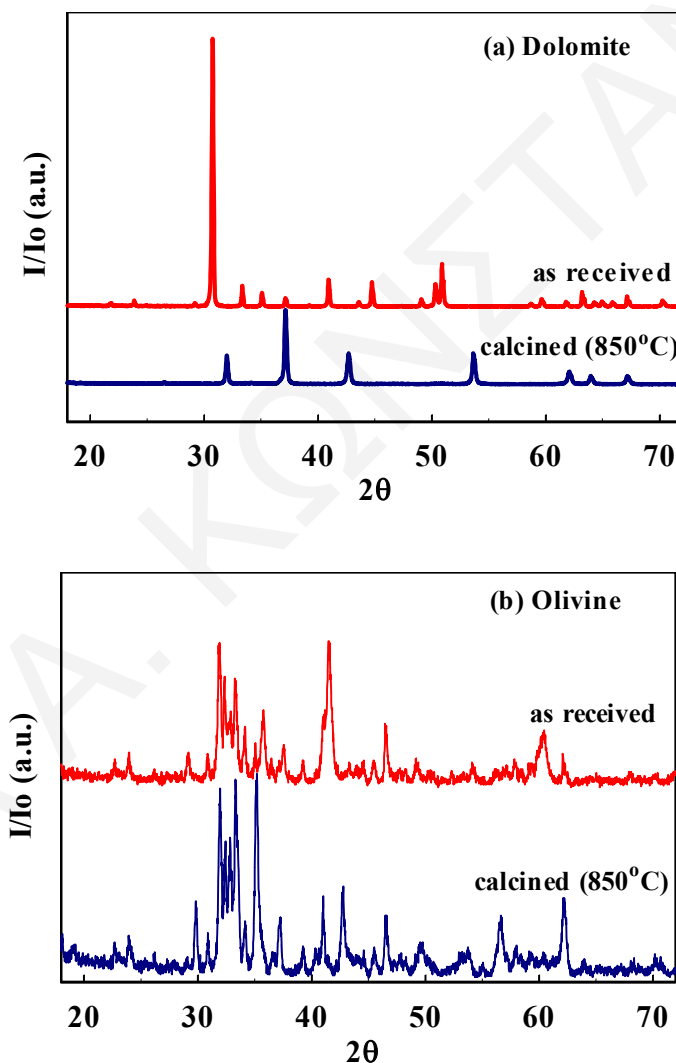
Στο Σχήμα 4.25 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X που λήφθηκαν για τον υπό μελέτη φυσικό δολομίτη (Σχ. 4.25α) και ολιβίνη (Σχ. 4.25β) πριν (as received) και μετά την πύρωσή τους (calcined 850°C). Όπως προκύπτει από τα περιθλασογράμματα του Σχήματος 4.25α, ο φυσικός δολομίτης εμφανίζει ευδιάκριτες κορυφές περίθλασης στις γωνίες $2\theta=30.76$, 50.9 , και 41° οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της δομής στερεού $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (JCPDS file 36-0426). Μετά από πύρωση του δολομίτη οι τελευταίες κορυφές αντικαθίστανται με αυτές της κυβικής δομής του MgO (42.74 και 62.16° , 2θ) (JCPDS file 4-0829) και CaO (32.04 , 37.20 και 53.72° , 2θ) (JCPDS file 77-2376) [87, 88].

Στην περίπτωση του φρέσκου ολιβίνης (Σχ. 4.25β), οι κορυφές περίθλασης οι οποίες εντοπίζονται μπορούν να αποδοθούν στην παρουσία του κίροτενίτη, CaFeSiO_4 (32.38 , 33.32 , 35.78 και 49.2° , 2θ) [89] και του φορστερίτη, Mg_2SiO_4 (23.98 , 32.84 , 37.62 και 54.18° , 2θ), οι οποίοι ανήκουν στην ομάδα των φυσικών ολιβινών και διαθέτουν ορθορομβική δομή [88-91]. Τα παραπάνω αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο υπό μελέτη ολιβίνης περιέχει ποσότητα Ca [92], γεγονός το οποίο συνάδει με τις μετρήσεις χημικής ανάλυσης EDX και επιφανειακής συγκέντρωσης XPS (Πίν. 4.8 και 4.10). Επιπλέον, στο Σχήμα 4.25β παρατηρούνται κορυφές περίθλασης $2\theta=35.08$, 35.78 , 41.6 και 60.64° , οι οποίες οφείλονται στην παρουσία του βουσίτη, FeO (JCPDS file 46-1312) [93, 94]. Μελέτες XPS επιβεβαίωσαν την ύπαρξη της δομής του FeO στο φρέσκο ολιβίνη (§ 4.4.1.4).

Μετά από πύρωση του φυσικού ολιβίνης οι κορυφές περίθλασης του FeO αντικαθίστανται με αυτές της δομής του αιματίτη, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (35.24 , 41.04 , 49.76 , 53.8° , 2θ , JCPDS file 33-0664) και μαγνητίτη, Fe_3O_4 (29.84 , 42.8 , 56.72 , 62.2 , JCPDS file 65-3107) [90, 91, 93-95]. Η παρατήρηση αυτή αναφέρεται επίσης και από τους Devi et al. [89] κατά τη μελέτη της ενεργότητας ενός ολιβίνης ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης ναφθαλενίου (ένωση-μοντέλο της πίσσας) με ατμό. Επιπλέον, οι Liu et al. [96] μελέτησαν τα περιθλασογράμματα στερεών μεμβρανών $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_y$ και Fe_3O_4 και διαπίστωσαν ότι κατά την εισαγωγή Mg^{2+} στη δομή του σπινελίου Fe_3O_4 λαμβάνει χώρα μείωση της έντασης των κύριων κορυφών περίθλασης της τελευταίας δομής, ενώ ταυτόχρονα για τιμές $x > 0.5$ οι κορυφές αυτές εξαφανίζονται. Με βάση τα προλεγόμενα και τα αποτελέσματα τα οποία παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.25β η ύπαρξη της δομής σπινελίου $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_y$ είναι επίσης πιθανή στον υπό μελέτη φυσικό ολιβίνης. Επιπρόσθετα, οι Sharma et al. [97] και Hirabayashi et al. [98] αναφέρουν δεδομένα περίθλασης ακτίνων-X για το στερεό $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ με τις πιο έντονες κορυφές περίθλασης να βρίσκονται στην περιοχή 2θ $32\text{-}35^\circ$. Συνεπώς, το ενδεχόμενο ύπαρξης της τελευταίας δομής στο φυσικό ολιβίνης, η οποία μπορεί να σχηματιστεί με αντίδραση του CaO

(§ 4.4.1.4) και $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ στους 850°C δεν μπορεί επίσης να αποκλειστεί. Να σημειωθεί ότι ο στερεός ασβεστίτης (CaCO_3) μετά από πύρωση του εμφάνισε χαρακτηριστικές κορυφές της κυβικής δομής CaO όπως διεξοδικά έχει περιγραφεί στο υποκεφάλαιο 4.2.1.1 (Σχ. 4.1α.).

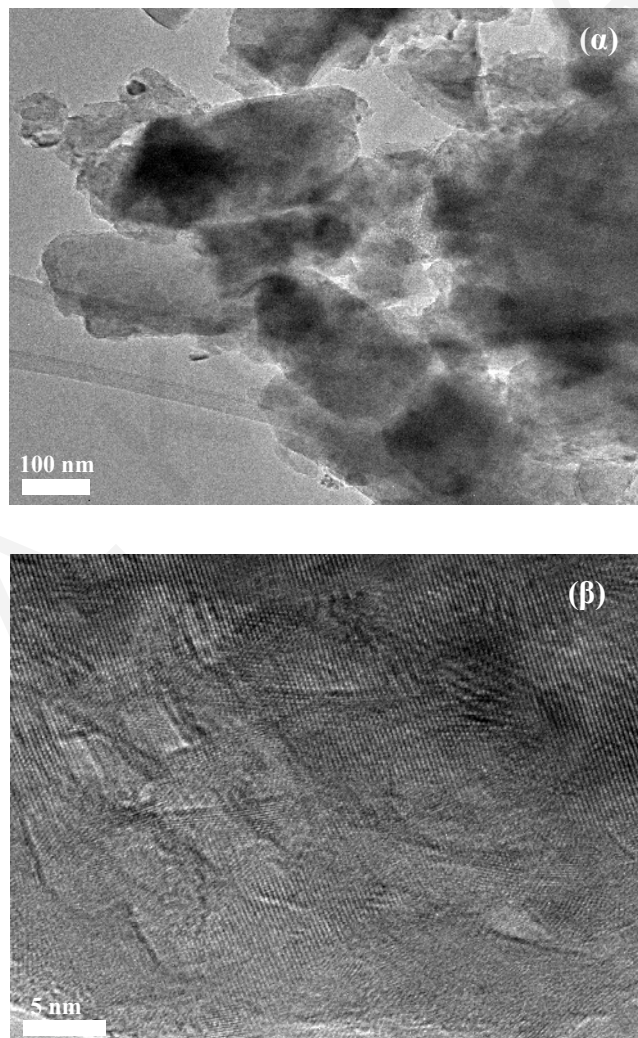
Με εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer [21] υπολογίστηκε το μέγεθος των πρωτογενών κρυσταλλιτών του πυρωμένου δολομίτη και ολιβίνης, όπου και βρέθηκε ίσο με 39.9 και 26.6 nm, αντίστοιχα. Για τον πυρωμένο φυσικό ασβεστίτη η τιμή αυτή βρέθηκε ίση με 51.3 nm (Πίν. 4.3). Τα ευρήματα αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το μέγεθος των πρωτογενών κρυσταλλιτών του στερεού C3-CaO είναι σημαντικά μεγαλύτερο από αυτό του ολιβίνης, ενώ σε μικρότερο βαθμό μεγαλύτερο από αυτό του δολομίτη (CaO.MgO).



Σχήμα 4.25. Περιθλασογράμματα ακτίνων-X φυσικού δολομίτη D1 (α) και ολιβίνης O1 (β) που λήφθηκαν μετά από πύρωση τους στους 850°C για 2 h υπό ροή αέρα.

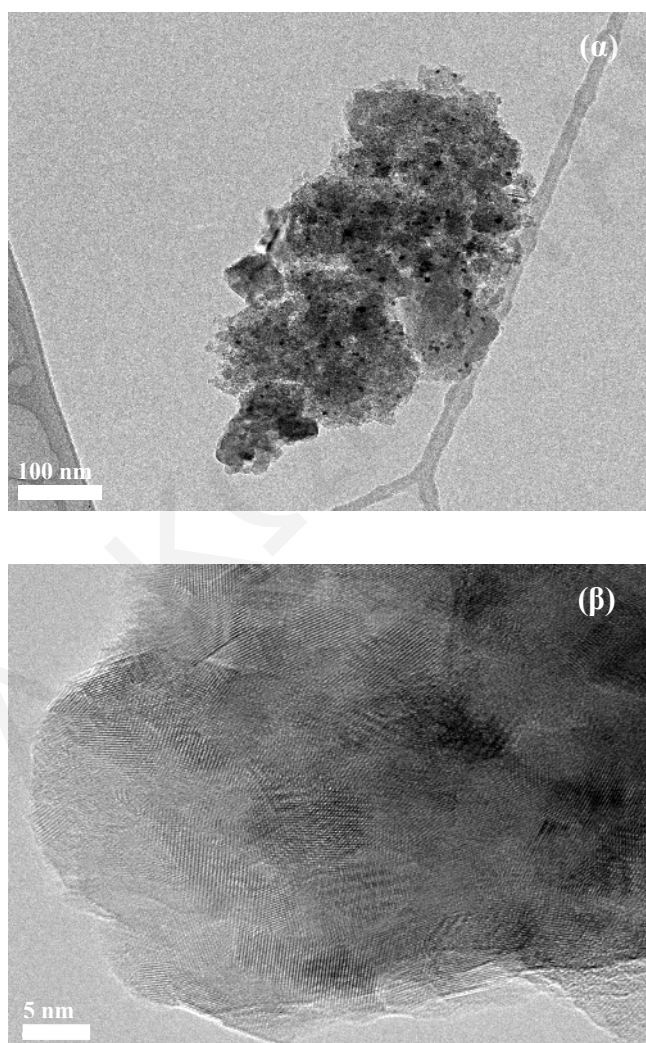
4.4.1.3. HRTEM-EDX

Στα Σχήματα 4.26α και β παρουσιάζονται φωτογραφίες υψηλής ευκρίνειας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (HRTEM) με μεγέθυνση σε κλίμακα 100 και 5 nm, αντίστοιχα, που λήφθηκαν στο φρέσκο δολομίτη. Στο Σχήμα 4.26α παρατηρείται η παρουσία σωματιδίων τα οποία αποτελούν συνονθύλευμα μικρότερων σωματιδίων ανομοιόμορφου σχήματος και τυχαίου προσανατολισμού. Στο Σχήμα 4.26β δίνεται μια πολύ καλής ποιότητας φωτογραφία HRTEM από την οποία φαίνεται ότι ο φυσικός δολομίτης περιέχει κρυσταλλικές ανθρακικές φάσεις (Ca,Mg) οι οποίες κατανέμονται τυχαία. Επιπλέον, από τη φωτογραφία υψηλής μεγέθυνσης (Σχ. 4.26β) είναι εφικτός ο υπολογισμός της ενδοατομικής απόστασης του δολομίτη. Η απόσταση αυτή υπολογίστηκε περίπου ίση με 0.3 nm και βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με τη βιβλιογραφικά αναφερόμενη τιμή των 0.288 nm [99].



Σχήμα 4.26. Φωτογραφίες υψηλής ευκρίνειας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (HRTEM) που λήφθηκαν για το δολομίτη D1 με μεγέθυνση σε κλίμακα: (α) 100 nm, και (β) 5 nm.

Όμοιες με τις παραπάνω φωτογραφίες HRTEM (Σχ. 4.26α και β) δίνονται στα Σχήματα 4.27α (μονάδα κλίμακας 100 nm) και β (μονάδα κλίμακας 5nm) για το φυσικό ολιβίνη. Συγκεκριμένα, στη χαμηλής μεγέθυνση φωτογραφία (Σχ. 4.27α) εμφανίζονται μεγάλα σκουρόχρωμα σωματίδια τα οποία συνυπάρχουν με την κυρίως δομή του στερεού ολιβίνη και οφείλονται στην παρουσία οξειδίου του σιδήρου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα τα οποία λήφθηκαν με τη χρήση των τεχνικών XRD (§4.4.1.2) και XPS (§4.4.1.4) τα σωματίδια αυτά ανήκουν στο βουσίτιτ (FeO). Η υψηλής μεγέθυνσης φωτογραφία HRTEM παρουσιάζει περιοχές όπου είναι δυνατή η εύρεση της ενδοατομικής απόστασης του ολιβίνη η οποία είναι περίπου 0.29 nm.



Σχήμα 4.27. Φωτογραφίες υψηλής ευκρίνειας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (HRTEM) που λήφθηκαν για τον ολιβίνη O1 για μεγέθυνση με κλίμακα: (α) 100 nm, και (β) 5 nm.

Η στοιχειακή χημική ανάλυση των υπό μελέτη φυσικών υλικών πραγματοποιήθηκε με χρήση της τεχνικής μικροανάλυσης ακτίνων-X (EDX). Στον Πίνακα 4.8 δίνονται οι συγκεντρώσεις (% κ.β.) όλων των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν για το φρέσκο στερεό ασβεστίτη C3, το δολομίτη, και τον ολιβίνη. Από τον Πίνακα 4.8 είναι εμφανές ότι ο ασβεστίτης περιέχει πολύ χαμηλή συγκέντρωση (< 0.8% κ.β.) μεταλλικών προσμίξεων (Mg, Si και Sn) και ελαφρώς υψηλότερη συγκέντρωση Sb. Στην περίπτωση του δολομίτη ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), το Si με σύσταση 0.7% κ.β. φαίνεται να αποτελεί τη μόνη μεταλλική πρόσμιξη. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με το γεγονός ότι κατά τις μελέτες XRD (Σχ. 4.25α) δεν ταυτοποιήθηκε άλλη κρυσταλλική φάση εκτός από αυτή του $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Ο φυσικός ολιβίνης περιέχει μικρές ποσότητες Mn (0.7% κ.β.) και Al (1.4% κ.β.) και πολύ μεγαλύτερες ποσότητες Ca (32.8% κ.β.), Fe (20.2% κ.β.), Mg (10.4% κ.β.) και Si (6.5% κ.β.), επιβεβαιώνοντας έτσι τις κορυφές περίθλασης ακτίνων-X οι οποίες προσδιορίστηκαν (Σχ. 4.25β).

Πίνακας 4.8. Στοιχειακή χημική ανάλυση (% κ.β.) των φυσικού ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνης O1 όπως προσδιορίστηκε με χρήση της τεχνικής EDX.

Χημικό Στοιχείο	Συγκέντρωση Ασβεστίτη C3 (% κ.β.)	Συγκέντρωση Δολομίτη D1 (% κ.β.)	Συγκέντρωση Ολιβίνης O1 (% κ.β.)
Ca	48.3	28.5	32.8
O	31.6	44.3	18.7
C	17.3	9.6	9.3
Mg	0.4	16.9	10.4
Si	0.1	0.7	6.5
Sn	0.8	-	-
Sb	1.5	-	-
Fe	-	-	20.2
Mn	-	-	0.7
Al	-	-	1.4

4.4.1.4. Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων-X (XPS)

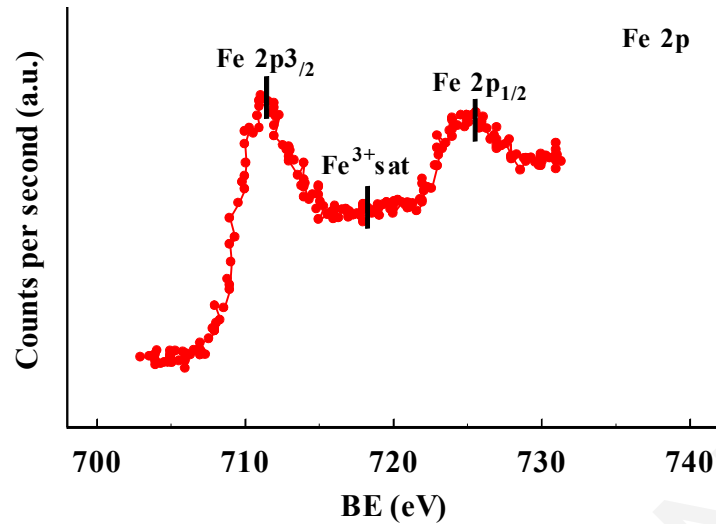
Στον Πίνακα 4.9 παρουσιάζονται οι ενέργειες σύνδεσης (binding energies, eV) των ηλεκτρονίων s και p των Ca, C, O, Mg, Fe και Si για τα τρία υπό μελέτη φρέσκα

μεταλλοξειδία (ασβεστίτης C3, δολομίτης D1 και ολιβίνης O1). Στην περίπτωση του φυσικού ασβεστίτη C3 λήφθηκαν κορυφές XP των Ca 2p_{3/2} (347.1 eV), Ca 2p_{1/2} (350.4 eV), O 1s (531.6 eV), και C 1s (289.7 eV), οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για στερεό φυσικό ασβεστίτη (CaCO₃) [54, 100, 101]. Ο φυσικός δολομίτης εμφανίζει επιπλέον κορυφές στις ενέργειες σύνδεσης 50.1 και 102.8 eV οι οποίες αποδίδονται στο Mg 2p και Si 2p, αντίστοιχα. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η τιμή της ενέργειας σύνδεσης η οποία αντιστοιχεί στην κορυφή Ca 2p_{3/2} (346.7 eV) του φυσικού δολομίτη είναι ελαφρώς μικρότερη από τη βιβλιογραφικά αναφερόμενη [102], πιθανότατα λόγω παρουσίας πολύ μικρής ποσότητας πυριτικού ασβεστίου. Το τελευταίο διακρίνεται επίσης στο φυσικό ολιβίνη (Πίν. 4.9).

Πίνακας 4.9. Ενέργειες σύνδεσης (eV) ηλεκτρονίων s και p που μετρήθηκαν με φωτοηλεκτρονική μικροσκοπία ακτίνων-X (XPS) στο φυσικό ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνη O1.

Φυσικά Μεταλλοξειδία	Ca 2p _{3/2}	Ca 2p _{1/2}	O 1s	C 1s	Mg 2p	Fe 2p _{3/2}	Fe 2p _{1/2}	Si 2p
Ασβεστίτης C3	347.1	350.4	531.6	289.7	-	-	-	-
Δολομίτης D1	346.7	350.3	531.5	289.6	50.1	-	-	102.8
Ολιβίνης O1	346.6	350.3	531.8	289.5	50.2	710.8	725.1	102.9

Οι μετρήσεις οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στο φρέσκο ολιβίνη με χρήση της τεχνικής XPS έδειξαν ότι μικρό ποσοστό (~ 30%) του ασβεστίου βρίσκεται στη μορφή CaO, ενώ το υπόλοιπο (~ 70%) αποτελείται από μίγμα ανθρακικού και πυριτικού ασβεστίου. Στο Σχήμα 4.28 παρουσιάζεται το φάσμα XPS του Fe 2p που λήφθηκε για το φρέσκο ολιβίνη. Οι ενέργειες σύνδεσης των ενεργειακών επιπέδων Fe 2p_{3/2} και Fe 2p_{1/2} εμφανίζονται στα 710.8 και 725.1 eV, αντίστοιχα. Το φάσμα αυτό είναι χαρακτηριστικό σκόνης FeO η οποία βρίσκεται εκτεθειμένη σε ατμόσφαιρα περιβάλλοντος [103]. Είναι γνωστό ότι η ύπαρξη μιας δορυφορικής κορυφής στο φάσμα XPS του Fe 2p (Σχ. 4.28), η οποία εντοπίζεται περίπου 8.0 eV άνω της κορυφή του Fe 2p_{3/2}, αποτελεί ένδειξη της παρουσίας ειδών Fe^{III} [103, 104]. Αυτό οφείλεται στην επικάλυψη του FeO με ένα στρώμα α-Fe₂O₃. Το τελευταίο αναφέρεται να λαμβάνει χώρα σε σκόνες των FeO και Fe₃O₄ καθότι αμφότερα τα στερεά είναι θερμοδυναμικά ασταθή στον αέρα με αποτέλεσμα να βρίσκονται πάντα καλυμμένα με στρώμα α-Fe₂O₃ [103].



Σχήμα 4.28. Φάσμα XPS του Fe 2p που λήφθηκε στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 700-740eV για το φρέσκο ολιβίνη O1.

Στον Πίνακα 4.10 δίνεται η επιφανειακή ατομική σύσταση (atom%) για τα τρία υπό μελέτη φυσικά στερεά. Όπως διαπιστώνεται από τον Πίνακα 4.10 ο ασβεστίτης περιέχει χαμηλή επιφανειακή συγκέντρωση (< 0.40 atom%) μεταλλικών προσμίξεων (Mg, Si, Sn και Sb). Ανάλογα αποτελέσματα προκύπτουν για το φυσικό δολομίτη, ο οποίος παρουσιάζει μικρή συγκέντρωση Si (0.70 atom%). Επιπλέον, παρατηρείται ότι ο φρέσκος ολιβίνης είναι πλούσιος σε Ca, γεγονός το οποίο βρίσκεται σε συμφωνία με τις μελέτες XRD (§ 4.4.1.2).

Πίνακας 4.10. Ατομική επιφανειακή σύσταση (atom%) φυσικού ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνη O1 όπως προσδιορίστηκε με χρήση της τεχνικής XPS.

Χημικό Στοιχείο	Συγκέντρωση Ασβεστίτη C3 (atom%)	Συγκέντρωση Δολομίτη D1 (atom%)	Συγκέντρωση Ολιβίνη O1 (atom%)
Ca	16.60	9.70	14.10
O	50.90	60.80	63.00
C	32.00	20.60	10.80
Mg	0.40	8.20	1.20
Si	0.04	0.70	6.20
Sn	0.03	-	-
Sb	0.03	-	-
Fe	-	-	4.70

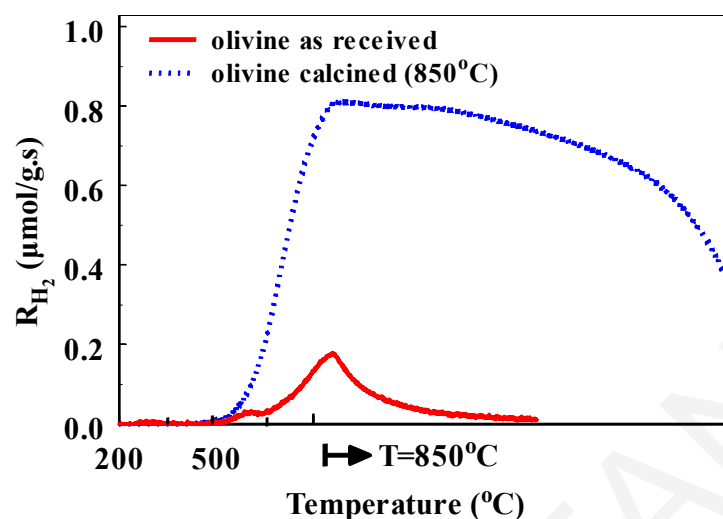
4.4.1.5. Θερμοπρογραμματιζόμενη Αναγωγή (H_2 -TPR)

Είναι γενικά γνωστό ότι η καταλυτική ενεργότητα των υλικών τα οποία περιέχουν Fe ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό οργανικών μορίων αντιπροσωπευτικών της πίσσας εξαρτάται από την οξειδωτική κατάσταση του Fe (Fe^{2+} ή Fe^{3+}) [86, 90, 91]. Ο φυσικός ολιβίνη ο οποίος μελετάται στην παρούσα Δ.Δ. περιέχει υψηλή συγκέντρωση επιφανειακού και πλεγματού σιδήρου (Πίν. 4.8 και 4.10). Συνεπώς, είναι σημαντικό να διερευνηθούν οι αναγωγικές ιδιότητες του ολιβίνη, αφού το H_2 αποτελεί προϊόν της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό. Τα θερμοκρασιακά προφίλ H_2 -TPR του φρέσκου (as received) και του πυρωμένου (calcined $850^\circ C$) φυσικού ολιβίνη παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.29. Τα προφίλ H_2 -TPR παρουσιάζουν το ρυθμό κατανάλωσης υδρογόνου, R_{H_2} ($\mu mol/g.s$), συναρτήσει της θερμοκρασίας του στερεού. Από το Σχήμα 4.29 παρατηρείται ότι μετά από πύρωση του στερεού καταναλώνεται σημαντικά μεγαλύτερη ποσότητα H_2 . Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του φρέσκου ολιβίνη καταναλώνεται περίπου δώδεκα φορές μικρότερη ποσότητα H_2 σε σχέση με αυτήν η οποία υπολογίζεται μετά από πύρωση του στους $850^\circ C$.

Αναφέρεται ότι η αναγωγή του βουσίτη (FeO) λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες άνω των $200^\circ C$ και είναι ανεξάρτητη από το είδος του αερίου το οποίο χρησιμοποιείται, π.χ., αδρανές He ή υδρογόνο [94]. Επιπλέον, έχει προταθεί ότι η αναγωγή του FeO μπορεί να πραγματοποιηθεί σε ένα στάδιο: $Fe^{II}O \rightarrow Fe^0$ ή σε δύο στάδια: $3Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe_3O_4 \rightarrow 6Fe$ μέχρι και τους $570^\circ C$, ή και σε τρία στάδια: $3Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe_3O_4 \rightarrow 6FeO \rightarrow 6Fe$ μέχρι και τους $880^\circ C$ [94]. Για θερμοκρασίες αναγωγής υψηλότερες των $570^\circ C$ το τελευταίο στάδιο βρέθηκε να είναι το επικρατέστερο [94]. Επιπρόσθετα, οι Jozwiak et al. [94] διαπίστωσαν ότι κατά την αναγωγή του βουσίτη (FeO) προκύπτει ένα συμμετρικό στο σχήμα προφίλ H_2 -TPR, αντίστοιχο με αυτό το οποίο φαίνεται στο Σχήμα 4.29 για το φρέσκο (as received) ολιβίνη. Εντελώς διαφορετικό προφίλ H_2 -TPR διακρίνεται (Σχ. 4.29) μετά από πύρωση του ολιβίνη (calcined $850^\circ C$), το οποίο εμφανίζει μια πολύ έντονη και ευρεία κορυφή που σχηματίζεται ισοθερμοκρασιακά στους $850^\circ C$.

Με βάση τα αποτελέσματα τα οποία λήφθηκαν με χρήση της τεχνικής XRD (§ 4.4.1.2), μετά από πύρωση του φρέσκου ολιβίνη ($CaFeSiO_4$, Mg_2SiO_4 και FeO) οι κορυφές περίθλασης του FeO αντικαταστάθηκαν με αυτές της δομής αιματίτη, α - Fe_2O_3 και μαγνητίτη, Fe_3O_4 . Το γεγονός ότι η ποσότητα του σιδήρου η οποία είναι ικανή να αναχθεί αυξάνεται σημαντικά κατά την πύρωση του ολιβίνη (Σχ. 4.29), είναι δυνατό να υποδεικνύει επίσης ότι η ποσότητα του σιδήρου στον κίροτενίτη, $CaFeSiO_4$ μετατρέπεται μερικώς σε οξειδία του

σιδήρου (FeO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ή Fe_3O_4). Η αύξηση της έντασης της κορυφής περίθλασης στη γωνία $2\theta = 35.8^\circ$ (Σχ. 4.25β) επιβεβαιώνει την τελευταία εισήγηση.



Σχήμα 4.29. Προφίλ H_2 -TPR που λήφθηκαν για το φυσικό ολιβίνη O1 πριν (as received) και μετά από πύρωση του (olivine calcined 850°C). Συνθήκες αναγωγής: $2\%\text{H}_2/\text{He}$, $W=0.5\text{ g}$, $F=30\text{ NmL/min}$.

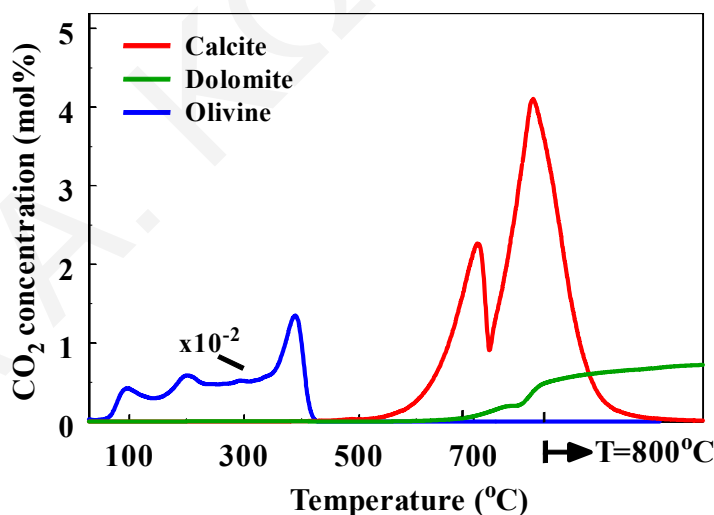
4.4.1.6. Επιφανειακή Βασικότητα Φυσικών Στερεών

Στο Σχήμα 4.30 παρουσιάζονται τα θερμοκρασιακά προφίλ CO_2 -TPD που λήφθηκαν για τον πυρωμένο ασβεστίτη C3 (CaO), δολομίτη D1 και ολιβίνη μετά από εκλεκτική χημική προσρόφηση CO_2 ($2\%\text{CO}_2/\text{He}$) σε θερμοκρασία δωματίου. Στην περίπτωση του στερεού C3- CaO παρατηρούνται δύο οξείες κορυφές εκρόφησης CO_2 με μέγιστο στους 711 και 800°C όπως συζητήθηκε και στα Σχήματα 4.2 και 4.11. Υπενθυμίζεται ότι τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν το σχηματισμό δύο τουλάχιστο προσροφημένων ανθρακικών ειδών στην επιφάνεια του CaO (§ 4.3.5).

Το προφίλ CO_2 -TPD του πυρωμένου δολομίτη CaO.MgO (Σχ. 4.30) αποτελείται από δύο ευρείες κορυφές (Πίν. 4.11), από τις οποίες η δεύτερη εμφανίζεται ισοθερμοκρασιακά στους 800°C . Είναι αντιληπτό ότι το προφίλ εκρόφησης CO_2 εξαρτάται από την παρουσία των CaO και MgO τα οποία σχηματίζονται μετά από πύρωση του στερεού δολομίτη ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Είναι γνωστό ότι τα βασικά κέντρα του MgO είναι λιγότερο ισχυρά από αυτά του CaO [22], με αποτέλεσμα το CO_2 το οποίο προσροφάται στα ενεργά κέντρα του πρώτου να εκροφάται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με το CO_2 το οποίο προσροφάται στα κέντρα του CaO [22, 93]. Επιπλέον, σύμφωνα με δημοσιευμένα αποτελέσματα [22, 57, 105] η εκρόφηση του CO_2 από επιφάνεια MgO ολοκληρώνεται μέχρι και τους 600°C . Στην παρούσα μελέτη ο

φυσικός δολομίτης παρουσίασε πολύ μικρή ποσότητα εκροφούμενου CO₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 160-515°C, η οποία πιθανότατα αντιστοιχεί σε προσροφημένο CO₂ στο MgO. Επομένως, μπορεί να ειπωθεί ότι το μόριο του CO₂ προσροφάται κυρίως στο CaO. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρά την υψηλότερη συγκέντρωση CaO σε σχέση με MgO (Πίν. 4.8) ανά γραμμάριο στερεού πυρωμένου δολομίτη, ο αριθμός των βασικών κέντρων προσρόφησης CO₂ θα εξαρτάται επίσης και από την ειδική επιφάνεια της κάθε μιας στερεής οξειδικής φάσης.

Όσον αφορά τον πυρωμένο ολιβίνη, στο Σχήμα 4.30 εντοπίζονται τέσσερις αρκετά καλά διαχωρισμένες κορυφές εκρόφησης CO₂ με μέγιστα στους 98, 201, 297, και 390°C. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει την παρουσία βασικών κέντρων με διαφορετική ισχύ. Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με την επιφανειακή στοιχειακή ανάλυση του στερεού ολιβίνη (Πίν. 4.10), όπου η παρουσία των Ca, Mg, Si και Fe (M ή M') παρέχει τη δυνατότητα ύπαρξης διαφορετικού χημικού περιβάλλοντος M-O-M', δημιουργώντας έτσι διαφορετικής ισχύος επιφανειακά βασικά κέντρα. Επιπλέον, από το Σχήμα 4.30 προκύπτει ότι τα επιφανειακά βασικά κέντρα του πυρωμένου ολιβίνη είναι ασθενέστερα από τα επιφανειακά βασικά κέντρα του ασβεστίτη και δολομίτη, σε αρμονία με ήδη δημοσιευμένα αποτελέσματα [102] καθώς και τα αποτελέσματα *in situ* CO₂-DRIFTS (§ 4.4.4.3).



Σχήμα 4.30. Προφίλ CO₂-TPD που λήφθηκαν για τον πυρωμένο ασβεστίτη C3 (CaO), δολομίτη D1 και ολιβίνη O1. Συνθήκες προσρόφησης: 2%CO₂/He, 25°C, 30 min, W=0.5 g, F=30 NmL/min.

Στον Πίνακα 4.11 δίνονται η συνολική ποσότητα CO₂ (μmol/g) που εκροφήθηκε μέχρι και τους 800°C από την επιφάνεια των τριών υπό μελέτη φυσικών στερεών. Με βάση τη

ποσότητα εκροφούμενου CO₂ (μmol/g) συμπεραίνεται ότι ο ολιβίνης διαθέτει πολύ χαμηλότερη συγκέντρωση επιφανειακών βασικών κέντρων ανά m² επιφάνειας (1.7 μmol/m²) σε σχέση με το δολομίτη (12.4 μmol/m²) και ασβεστίτη (60.1 μmol/m²).

Πίνακας 4.11. Θερμοκρασίες εμφάνισης μέγιστου (T_{max}) και ποσότητα εκροφούμενου CO₂ (μmol/g) όπως προσδιορίστηκαν με χρήση της τεχνικής CO₂-TPD για τον πυρωμένο ασβεστίτη C3 (CaO), δολομίτη D1 και ολιβίνη O1.

Φυσικά Μεταλλοξείδια	T _{max} ⁽¹⁾ (°C)	T _{max} ⁽²⁾ (°C)	T _{max} ⁽³⁾ (°C)	T _{max} ⁽⁴⁾ (°C)	Ποσότητα Εκροφούμενου CO ₂ (μmol/g)
Ασβεστίτης C3	711	800	-	-	481
Δολομίτης D1	768	800	-	-	156.5
Ολιβίνης O1	98	201	297	390	1.53

4.4.2. Καταλυτική Συμπεριφορά Φυσικού Ασβεστίτη, Δολομίτη και Ολιβίνης

4.4.2.1. Επίδραση Θερμοκρασίας Αντίδρασης

Στα Σχήματα 4.31α και β παρουσιάζονται η εξάρτηση της μετατροπής της φαινόλης (X_P, %) και απόδοση ως προς το παραγόμενο H₂ (Y_{H₂}, %), αντίστοιχα, από τη θερμοκρασία αντίδρασης (650-800°C) με χρήση της τροφοδοσίας 0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/He παρουσία του πυρωμένου ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνης O1. Αμφότερες οι παράμετροι αξιολόγησης της καταλυτικής συμπεριφοράς (X_P και Y_{H₂}, %) των φυσικών υλικών υπολογίστηκαν μετά από επίτευξη μόνιμης κατάστασης στο ρυθμό της αντίδρασης (30 min αντίδρασης). Στο σημείο αυτό είναι ουσιώδες να αναφερθεί ότι η πραγματοποίηση της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό παρουσία υαλοβάμβακα (quartz wool) οδήγησε σε μηδενική ενεργότητα στους 650°C, ενώ στη θερμοκρασιακή περιοχή 700-800°C η μετατροπή της φαινόλης βρέθηκε μικρότερη από 3%. Με βάση λοιπόν τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.31α συμπεραίνεται ότι η συνεισφορά ομογενούς αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό για θερμοκρασίες αντίδρασης στην περιοχή 700-800°C με ταχύτητα χώρου-χρόνου αντιδραστήρα (GHSV) περίπου ίση με 54,000 h⁻¹ είναι μικρότερη από 10%.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.31α, ο πυρωμένος φυσικός ολιβίνης είναι σημαντικά δραστικότερος (40% αύξηση της X_P) από τον πυρωμένο φυσικό δολομίτη (CaO.MgO) στους 650°C, ενώ το αντίθετο παρατηρείται στις υψηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης (750 και 800°C). Στους 700°C και τα δύο φυσικά στερεά παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές μετατροπής φαινόλης. Επιπλέον, φαίνεται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης στην περιοχή

650-800°C αυξάνεται η ενεργότητα τόσο του ασβεστίτη όσο και του δολομίτη. Η αντίθετη συμπεριφορά παρατηρείται στο φυσικό ολιβίνη. Συγκεκριμένα, με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 650 στους 800°C επιτυγχάνεται αύξηση της μετατροπή της φαινόλης (X_p , %) σε ποσοστό 70 και 20%, για το δολομίτη και ασβεστίτη, αντίστοιχα.

Οι διαφορές οι οποίες εντοπίζονται στην ενεργότητα των τριών φυσικών μεταλλοξειδίων, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.31α, είναι πιθανό να οφείλονται στα διαφορετικά φυσικά χαρακτηριστικά της κάθε υπό μελέτη στερεής επιφάνειας καθώς και στη διαφορετική στοιχειακή συγκέντρωση τόσο της επιφάνειας όσο και της κυρίως δομής. Το τελευταίο υπογραμμίζεται από τους Devi et al. [62] σε μια προσπάθεια τους να δικαιολογήσουν την συμπεριφορά ενός δολομίτη και ενός ολιβίνη ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης του ναφθαλενίου με ατμό στην περιοχή 800-900°C. Επίσης, οι Simell et al. [58] και Borgwardt et al. [106] αναφέρουν ότι οι φυσικές ιδιότητες, όπως για παράδειγμα το μέγεθος των πόρων και των κρυσταλλικών σωματιδίων, επηρεάζουν την καταλυτική δραστηριότητα των ανθρακικών πετρωμάτων (π.χ., ασβεστίτης και δολομίτης). Επιπρόσθετα, η συγκριτική μελέτη διαφόρων πυρωμένων φυσικών μεταλλοξειδίων (ασβεστίτες, δολομίτες και ορυκτά υψηλής συγκέντρωσης σιδήρου, π.χ., $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$) οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η ικανότητα των στερεών για διάσπαση ενώσεων μοντέλων της πίσσας αυξάνεται με μείωση του λόγου Ca/Mg [58]. Αυτό συνάδει απόλυτα με την υψηλότερη δραστηριότητα την οποία παρουσιάζει ο δολομίτης συγκριτικά με τον ασβεστίτη στο θερμοκρασιακό εύρος 750-800°C (Σχ. 4.31α).

Η σταδιακή μείωση της ενεργότητας του πυρωμένου ολιβίνη με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης (Σχ. 4.31α) θεωρείται ότι είναι πιθανό να οφείλεται στην αναγωγή τόσο του αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) όσο και του μαγνητίτη (Fe_3O_4), μεταλλοξειδία τα οποία ταυτοποιήθηκαν κατά τις μελέτες XRD (Σχ. 4.25β). Αναφορικά με το τελευταίο, η αναγωγή της δομής των $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_y$ και $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ θα πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη (Σχ. 4.25β). Συμπερασματικά, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η αναγωγή των παραπάνω, ενδεχόμενα ενεργών φάσεων, σε FeO (λιγότερο δραστική φάση), όπως αποδείχτηκε και από τα αποτελέσματα H_2 -TPR (Σχ. 4.30), συνεισφέρει στη μείωση της μετατροπής της φαινόλης με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης. Να σημειωθεί ότι η διεργασία αναγωγής του ολιβίνη είναι δυνατή λόγω της παρουσίας αναγωγικής αέριας ατμόσφαιρας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της φαινόλης με ατμό.

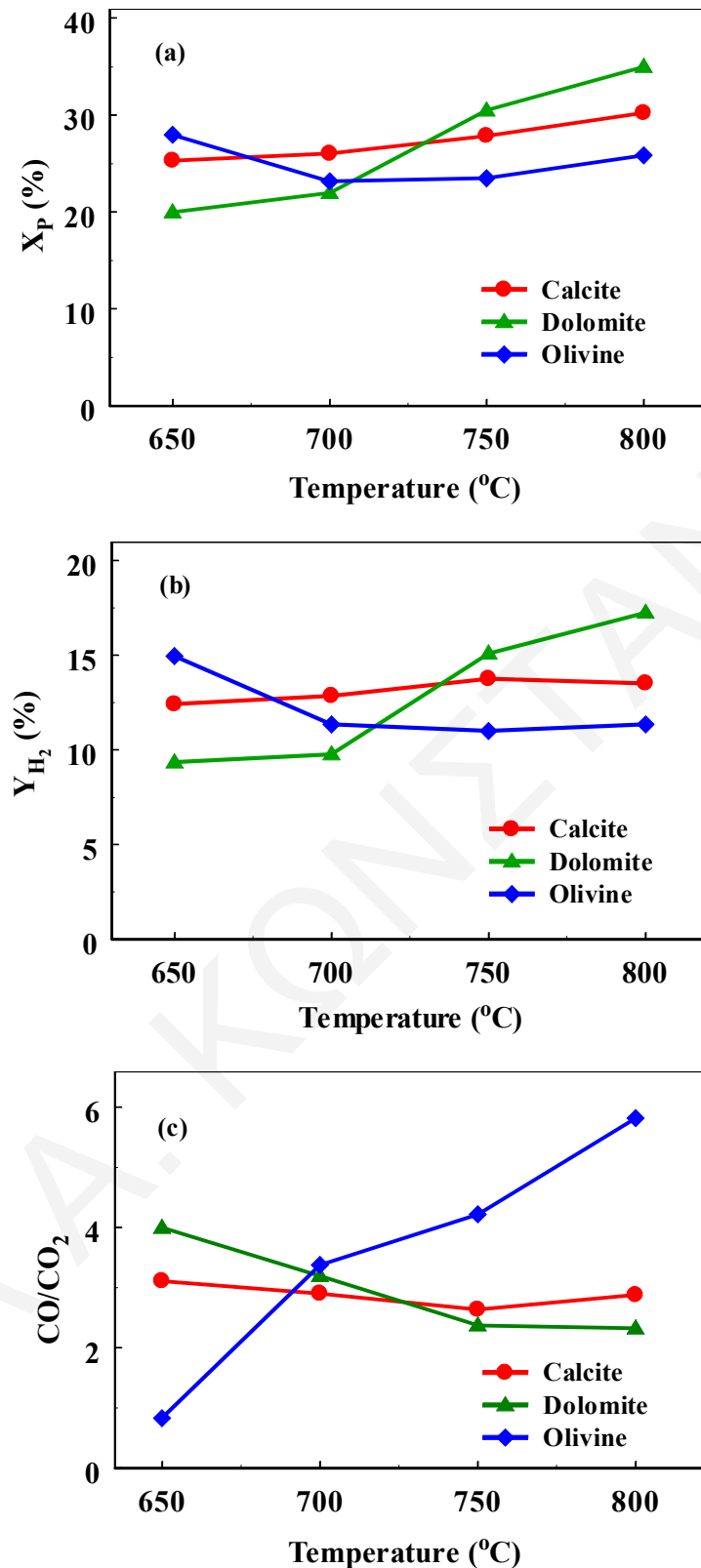
Με στόχο την ενίσχυση των προαναφερόμενων εισηγήσεων πραγματοποιήθηκαν τα παρακάτω πειράματα. Ο στερεός ολιβίνης πυρώθηκε αρχικά *in situ* στον μικρο-αντιδραστήρα υπό ροή 20% O_2/He στους 850°C για 2 h. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό (0.6% $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/40\%\text{H}_2\text{O}/\text{He}$) στους 650°C για 20 min

και η θερμοκρασία του στερεού αυξήθηκε στους 700°C υπό τη ροή του μίγματος αντίδρασης όπου και αφέθηκε για ακόμα 20 min. Έπειτα, η θερμοκρασία του στερεού μειώθηκε ξανά στους 650°C υπό ροή του μίγματος αντίδρασης και αφέθηκε για 20 min. Η τιμή της X_p κατά την πρώτη έκθεση του στερεού στο μίγμα αντίδρασης στους 650°C βρέθηκε 20% μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στους 700°C. Το αποτέλεσμα αυτό δικαιολογεί πλήρως τη μείωση της ενεργότητας του ολιβίνης με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης από τους 650 στους 700°C (Σχ. 4.31α). Γίνεται λοιπόν αντιληπτό ότι η αναγωγή των $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και Fe_3O_4 είναι δυνατή παρουσία του μίγματος αντίδρασης και οδηγεί στο σχηματισμό των λιγότερο ενεργών ειδών $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$. Επιπλέον, από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει ότι υπό τις εφαρμοζόμενες πειραματικές συνθήκες πραγματοποίησης της αντίδρασης φαινόλης/ατμού η συγκέντρωση του H_2O (g) στην τροφοδοσία δεν είναι ικανή να επανοξειδώσει τα είδη $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ σε Fe^{3+} .

Εξίσου σημαντικό είναι το γεγονός ότι αν και ο πυρωμένος ολιβίνης έχει 14 φορές μικρότερη ειδική επιφάνεια από τον πυρωμένο δολομίτη (Πίν. 4.7) εντούτοις στους 650°C ο πρώτος παρουσιάζει 40% υψηλότερη δραστηριότητα σε σχέση με τον τελευταίο. Επομένως, καθίσταται εμφανές ότι ο ολιβίνης διαθέτει επιφανειακά καταλυτικά κέντρα με σημαντικά *υψηλότερη εγγενή ενεργότητα* (intrinsic site reactivity) ως προς την αντίδραση της φαινόλης με ατμό, συγκριτικά με το δολομίτη. Αξίζει να αναφερθεί ότι μετά από 8 h αντίδρασης ακολουθούμενη από πύρωση στους 850°C για 2 h, οι τιμές B.E.T. των υπό μελέτη υλικών δεν παρουσίασαν αισθητές αλλαγές σε σχέση με τα αρχικά πυρωμένα στερεά.

Η Y_{H_2} (%) της αντίδρασης παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με αυτή της μετατροπής της φαινόλης (Σχ. 4.31α) όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.31β. Παρατηρείται επίσης ότι και τα τρία φυσικά στερεά εμφανίζουν τιμές Y_{H_2} μικρότερες από 20%, υποδεικνύοντας έτσι ότι η συγκέντρωση του πειραματικά παραγόμενου υδρογόνου είναι τέσσερις φορές μικρότερη από τη μέγιστη θεωρητικά αναμενόμενη (11.76 mol%).

Στο Σχήμα 4.31γ παρουσιάζεται ο λόγος CO/CO_2 στο προϊόν της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό στη θερμοκρασιακή περιοχή 650-800°C για τον πυρωμένο ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνης O1. Διαπιστώνεται ότι ο λόγος CO/CO_2 μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης στην περίπτωση του ασβεστίτη και δολομίτη, ενώ το αντίθετο παρατηρείται για τον ολιβίνης. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στη μείωση της συγκέντρωσης των ενεργών κέντρων του Fe_2O_3 και Fe_3O_4 με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης, όπως συζητήθηκε εκτενώς στις προηγούμενες παραγράφους, γεγονός το οποίο φαίνεται να επηρεάζει σε μεγαλύτερο βαθμό την αντίδραση water-gas shift (Εξ. 3.8). Συγκεκριμένα, ο λόγος CO/CO_2 αυξάνεται περίπου επτά φορές με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης από τους 650 στους 800°C.



Σχήμα 4.31. Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της φαινόλης X_P , (%) (α), την απόδοση της αντίδρασης αναμόρφωσης ως προς το παραγόμενο H_2 (Y_{H_2} , %) (β), και το λόγο CO/CO_2 (γ) για το φυσικό πυρωμένο ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνη. Συνθήκες αντίδρασης: 0.6% $C_6H_5OH/40\%H_2O/He$, $W=0.3g$, $F=200\text{ NmL/min}$.

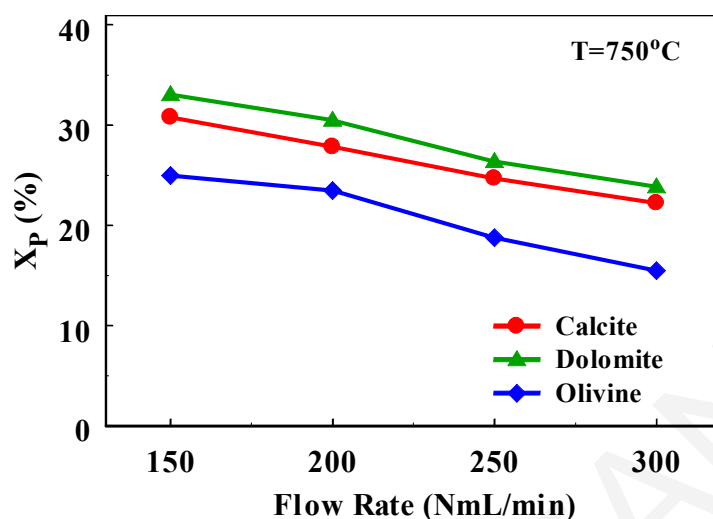
Είναι αξιόλογο να αναφερθεί ότι ο λόγος CO/CO_2 καθορίζεται από το ρυθμό της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό (Εξ. 3.7) και της αντίδρασης WGS (Εξ. 3.8), καθώς και από τη θερμοδυναμική της αντίδρασης WGS. Το γεγονός ότι ο δολομίτης παρουσιάζει την υψηλότερη απόδοση ως προς το παραγόμενο H_2 (Σχ. 4.31β) και το χαμηλότερο λόγο CO/CO_2 (Σχ. 4.31γ) στους 750 και 800°C υποδεικνύει ότι το στερεό αυτό προωθεί περισσότερο την αντίδραση WGS. Αυτό το συμπέρασμα ισχύει επίσης για τον ολιβίνη στους 650°C.

Μελετήθηκε επίσης κατά πόσο η αντίδραση WGS βρίσκεται κοντά στην ισορροπία στο ρεύμα εξόδου της καταλυτικής κλίνης. Για παράδειγμα, στην περίπτωση πραγματοποίησης της αντίδρασης αναμόρφωσης στους 650°C παρουσία του πυρωμένου ασβεστίτη λαμβάνονται: $y_{\text{H}_2}=0.0147$, $y_{\text{CO}_2}=0.0038$, $y_{\text{CO}}=0.012$ και $y_{\text{H}_2\text{O}}=0.4$ (y_i = μοριακό κλάσμα αερίων). Με βάση τα μοριακά αυτά κλάσματα και τη θερμοδυναμική σταθερά της αντίδρασης WGS ($K_{\text{WGS,th}}$) [107, 108] στους 650°C, η οποία είναι ίση με 1.88, υπολογίζεται ότι το θεωρητικό γινόμενο $y_{\text{CO}_2} \cdot y_{\text{H}_2}$ είναι ίσο με 89.4×10^{-4} , ενώ το αντίστοιχο πειραματικό 0.6×10^{-4} . Παρόμοια στους 800°C το θεωρητικό γινόμενο $y_{\text{CO}_2} \cdot y_{\text{H}_2}$ είναι 50×10^{-4} και το αντίστοιχο πειραματικό 0.8×10^{-4} ($K_{\text{WGS,th}}=0.94$, $y_{\text{H}_2}=0.0164$, $y_{\text{CO}_2}=0.0046$, $y_{\text{CO}}=0.0133$, $y_{\text{H}_2\text{O}}=0.4$). Από τα αποτελέσματα αυτά είναι έκδηλο ότι υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες (Σχ. 4.31) η αντίδραση WGS βρίσκεται μακριά από την ισορροπία στην έξοδο της καταλυτικής κλίνης.

4.4.2.2. Επίδραση της Συνολικής Ογκομετρικής Ροής Τροφοδοσίας στην Καταλυτική Συμπεριφορά

Στο Σχήμα 4.32 παρουσιάζεται η επίδραση της συνολικής ογκομετρικής ροής τροφοδοσίας στη μετατροπή της φαινόλης (X_p , %) για τον πυρωμένο ασβεστίτη, δολομίτη και ολιβίνη μετά από 30 min αντίδρασης στους 750°C. Η συγκέντρωση της φαινόλης (0.6% κ.ό.) και του νερού (40% κ.ό.) στην τροφοδοσία διατηρήθηκαν σταθερές, ενώ η συνολική ογκομετρική ροή αυξήθηκε από 150 σε 300 NmL/min, τιμές που αντιστοιχούν σε ταχύτητες χώρου-χρόνου αντιδραστήρα (GHSV) από 40,000 σε 80,000 h^{-1} . Όπως προκύπτει από το Σχήμα 4.32, η μετατροπή της φαινόλης μειώνεται σταδιακά με αύξηση της ταχύτητας χώρου-χρόνου αντιδραστήρα από 40,000 σε 80,000 h^{-1} και για τα τρία υπό μελέτη φυσικά μεταλλοξείδια. Συγκεκριμένα, παρατηρείται περίπου 30% μείωση της μετατροπής της φαινόλης για τον πυρωμένο ασβεστίτη και δολομίτη, ενώ στην περίπτωση του ολιβίνης η μείωση της X_p ήταν ελαφρώς μεγαλύτερη (~ 38%). Η αύξηση της μετατροπής μιας αντίδρασης αναμόρφωσης με μείωση της ταχύτητας χώρου-χρόνου GHSV (h^{-1}) αναφέρεται

και στη βιβλιογραφία [63, 66]. Υπενθυμίζεται ότι όμοια αποτελέσματα λήφθηκαν για την απόδοση ως προς το παραγόμενο H_2 (Y_{H_2} , %) για τον πυρωμένο ασβεστίτη C3 (Σχ. 4.17).



Σχήμα 4.32. Επίδραση της συνολικής ογκομετρικής ροής τροφοδοσίας στη μετατροπή της φαινόλης (X_p , %) για τον πυρωμένο ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνη O1 μετά από 30 min αντίδρασης στους 750°C . Συνθήκες αντίδρασης: $0.6\%C_6H_5OH/40\%H_2O/He$, $W=0.3g$.

4.4.2.3. Επίδραση της Παρουσίας H_2 στο Ρεύμα Τροφοδοσίας στην Καταλυτική Συμπεριφορά

Στα Σχήματα 4.33α και β παρουσιάζονται η μετατροπή της φαινόλης (X_p , %) και ο λόγος CO/CO_2 , αντίστοιχα, που λήφθηκαν για τον πυρωμένο υπό μελέτη ασβεστίτη, δολομίτη και ολιβίνη στη θερμοκρασιακή περιοχή $650-800^\circ\text{C}$ παρουσία 15% κ.ό. H_2 στο ρεύμα τροφοδοσίας. Οι τιμές των συγκεντρώσεων φαινόλης και νερού και της ταχύτητας χώρου-χρόνου αντιδραστήρα, GHSV, διατηρήθηκαν ίσες με 0.6% κ.ό., 40% κ.ό. και $\sim 54,000 h^{-1}$, αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.33α, ο πυρωμένος ολιβίνης εμφανίζει χαμηλότερες τιμές μετατροπής φαινόλης σε σχέση με το φυσικό δολομίτη, ενώ ο πυρωμένος ασβεστίτης παρουσιάζει πολύ καλύτερη ενεργότητα από τον ολιβίνη και δολομίτη σε ολόκληρο το υπό μελέτη θερμοκρασιακό εύρος. Συγκρίνοντας τα καταλυτικά αποτελέσματα του Σχήματος 4.33α με αυτά του Σχήματος 4.31α συμπεραίνεται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης H_2 από 0 σε 15% κ.ό. στο ρεύμα τροφοδοσίας οδηγεί σε σημαντική μείωση της μετατροπής της φαινόλης. Η μείωση αυτή φτάνει το 70% στους 650 και 700°C παρουσία του πυρωμένου δολομίτη ($CaO.MgO$) και ολιβίνη και το 50% στους 650°C παρουσία του πυρωμένου ασβεστίτη. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά γίνεται αντιληπτό ότι ο πυρωμένος ασβεστίτης παρουσιάζει καλύτερη ενεργότητα ακόμα και στην παρουσία ισχυρά αναγωγικού αερίου

περιβάλλοντος αντίδρασης, σε σχέση με τον πυρωμένο δολομίτη και ολιβίνη. Το τελευταίο αποτελεί αξιολογητή πληροφορία στην περίπτωση χρήσης όμοιων φυσικών στερεών στην καταλυτική διεργασία αεριοποίησης της βιομάζας.

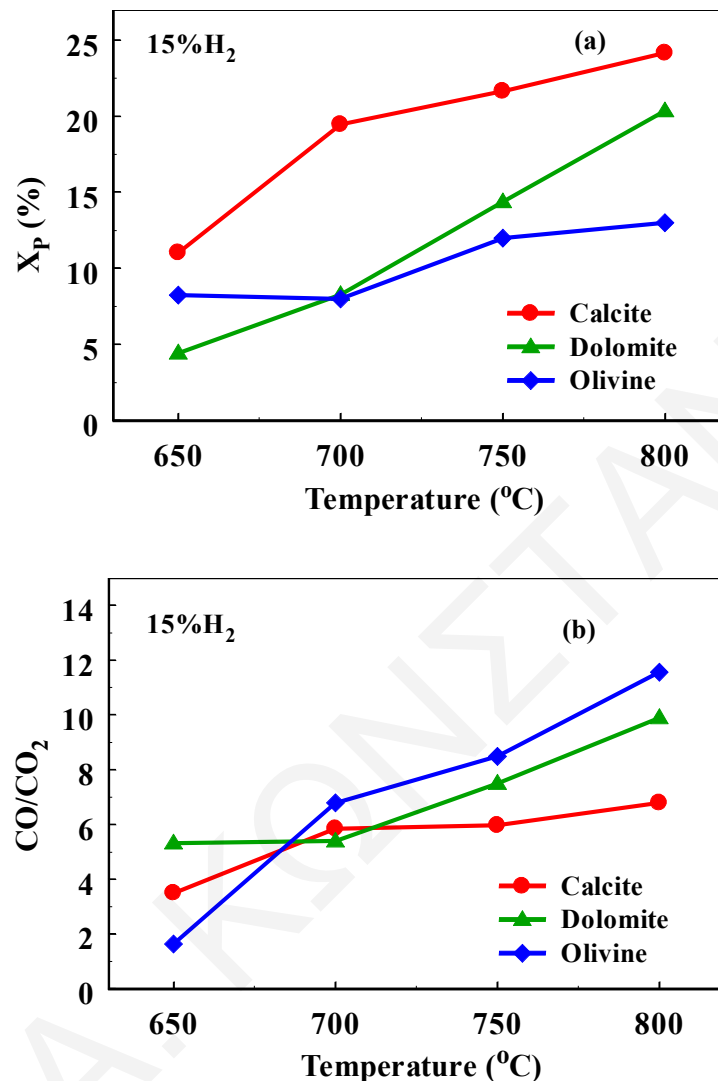
Διαπιστώνεται ότι ο λόγος CO/CO_2 αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης H_2 στο ρεύμα τροφοδοσίας από 0 σε 15% κ.ό. (Σχ. 4.31γ και 4.33β). Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την αρνητική επίδραση της παρουσίας H_2 στην ενεργότητα των υπό μελέτη φυσικών στερεών ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό. Όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.33α και β, η αρνητική επίδραση της παρουσίας H_2 είναι αρκετά εμφανής στην περίπτωση του πυρωμένου φυσικού ολιβίνης σε σχέση με τον ασβεστίτη και δολομίτη στην περιοχή 700-800°C. Η αντίθετη συμπεριφορά παρατηρείται στους 650°C. Συγκεκριμένα, αύξηση του λόγου CO/CO_2 κατά περίπου 50% λαμβάνεται στους 800°C για τον πυρωμένο ολιβίνη με αύξηση της συγκέντρωσης H_2 στο ρεύμα τροφοδοσίας από 0 σε 15% κ.ό. (Σχ. 4.31γ και 4.33β).

Τα παραπάνω αποτελέσματα (Σχ. 4.33α και β) ενισχύουν και πάλι την άποψη ότι η τάξη της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό (Εξ. 3.7) ή της αντίδρασης WGS (Εξ. 3.8) ή αμοτέρων των αντιδράσεων είναι αρνητική ως προς το H_2 (§ 4.3.2.3). Το γεγονός ότι υπό τις εφαρμοζόμενες πειραματικές συνθήκες η αντίδραση WGS είναι μακριά από την ισορροπία (§ 4.4.2.1) υποδηλώνει ότι οποιαδήποτε επιρροή της παρουσίας H_2 στην αντίδραση WGS οφείλεται πιθανότατα σε κινητικούς παράγοντες που σχετίζονται με την προς τα δεξιά αντίδραση. Όπως θα αναφερθεί και στο υποκεφάλαιο 4.4.4, η αρνητική επίδραση της παρουσίας H_2 στην ενεργότητα των υπό μελέτη φυσικών καταλυτικών συστημάτων συνδέεται άμεσα με τη δέσμευση ενεργών κέντρων της επιφάνειας τους, απαραίτητων για τη διάσπαση του νερού και της φαινόλης.

Είναι ουσιώδες να σημειωθεί ότι η παρουσία H_2 στο ρεύμα τροφοδοσίας της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό συνεισφέρει στην αναγωγή των $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_y$ και/ή $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, τα οποία θεωρούνται ενεργές φάσεις του πυρωμένου ολιβίνης (§ 4.4.1.2). Το τελευταίο δικαιολογεί απόλυτα την έντονη μείωση της μετατροπής της φαινόλης στους 800°C παρουσία 15% κ.ό. H_2 στο ρεύμα τροφοδοσίας (Σχ. 4.33α) σε σχέση με απουσία H_2 (Σχ. 4.31α). Η μείωση της ενεργότητας του ολιβίνης λόγω αναγωγής των φάσεων οι οποίες περιέχουν Fe^{III} είναι επίσης γνωστή από τη βιβλιογραφία [62, 58].

Η ισχυρά ανασταλτική επίδραση της παρουσίας H_2 στην ενεργότητα καταλυτικών αντιδράσεων αναμόρφωσης ενώσεων-μοντέλων της πίσσας με ατμό έχει αναφερθεί διεξοδικά τόσο στη βιβλιογραφία [31-33, 56, 54, 65, 109], όσο και στο υποκεφάλαιο § 4.3.2.3. Το

φαινόμενο αυτό θα συζητηθεί εκτενέστερα στη συνέχεια κατά την παρουσίαση διαφόρων πειραμάτων *in situ* DRIFTS (§ 4.4.4).



Σχήμα 4.33. Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της φαινόλης (X_p , %) (α) και στο λόγο CO/CO_2 (β) μετά από 30 min αντίδρασης της φαινόλης με ατμό παρουσία 15% κ.ό. H_2 στο ρεύμα τροφοδοσίας για τον πυρωμένο ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνη O1. Συνθήκες αντίδρασης: 0.6% $C_6H_5OH/40\%H_2O/15\%H_2/He$, $W=0.3$ g, $F=200$ NmL/min.

4.4.3. Μέτρηση Συγκέντρωσης Ανθρακούχων Υπολειμμάτων, C_xH_y

Η συγκέντρωση ($\mu\text{mol C/g}_{CaCO_3}$) των ενδιάμεσων ανθρακούχων υπολειμμάτων (C_xH_y) τα οποία συσσωρεύονται στην επιφάνεια των υπό μελέτη πυρωμένων φυσικών στερεών μετά από αντίδραση με το αέριο μίγμα 0.6% $C_6H_5OH/40\%H_2O/He$ στους 650 και 800°C για 5 και 20 min, υπολογίστηκε ισοθερμοκρασιακά με πειράματα οξειδωσης (20% O_2/He , 30 NmL/min). Στον Πίνακα 4.12 δίνεται η συγκέντρωση ($\mu\text{mol C/g}_{\text{στερεού}}$) των

εναποτεθειμένων ανθρακούχων ειδών (C_xH_y) για τον πυρωμένο ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνη O1 στους 650 και 800°C και χρόνους αντίδρασης αναμόρφωσης 5 και 20 min.

Πίνακας 4.12. Ποσότητα ανθρακούχων ειδών ($\mu\text{mol C/g}_{\text{στερεού}}$) τα οποία συσσωρεύονται στην επιφάνεια πυρωμένου ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνη O1 μετά από την αντίδραση 0.6% $C_6H_5OH/40\%H_2O/He$ στους 650 και 800°C για 5 και 20 min.

Φυσικά Μεταλλοξείδια	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Αντίδρασης (min)	Ποσότητα Ανθρακούχων Υπολειμμάτων ($\mu\text{mol C/g}$)
Ασβεστίτης C3	650	5	532
		20	583
	800	5	396
		20	555
Δολομίτης D1	650	5	227
		20	608
	800	5	183
		20	520
Ολιβίνης O1	650	5	240
		20	460
	800	5	231
		20	442

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 4.12, η συγκέντρωση των ανθρακούχων ειδών αυξάνεται με αύξηση του χρόνου αντίδρασης αναμόρφωσης. Η επίδραση της θερμοκρασίας στην λαμβανόμενη συγκέντρωση άνθρακα φαίνεται να είναι διαφορετική και να εξαρτάται από το είδος του καταλυτικού συστήματος. Να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση των ανθρακούχων υπολειμμάτων η οποία υπολογίζεται μετά από 20 min αντίδρασης φαινόλης/ατμού αναμένεται να είναι η μέγιστη που εναποτίθεται στην επιφάνεια των πυρωμένων φυσικών στερεών λόγω επίτευξης μόνιμης κατάστασης στο ρυθμό της αντίδρασης. Επιπλέον, διαπιστώνεται ότι στην περίπτωση του πυρωμένου ολιβίνης η συγκέντρωση των ανθρακούχων υπολειμμάτων είναι χαμηλότερη σε σχέση με αυτή για τον πυρωμένο ασβεστίτη και δολομίτη (Πίν. 4.12). Το αποτέλεσμα αυτό είναι εμφανές και στις δύο θερμοκρασίες αντίδρασης (650 και 800°C) και μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία των οξειδίων του Fe (Πίν. 4.8 και 4.10) τα οποία είναι γνωστό ότι ενισχύουν την αντίδραση

αεριοποίησης του άνθρακα [87, 110]. Το τελευταίο φαίνεται να ερμηνεύει την υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα του ολιβίνη σε σχέση αυτή του ασβεστίτη και δολομίτη στους 650°C (Σχ. 4.31α και β). Ωστόσο, η υπόθεση αυτή φαίνεται να μην ισχύει στους 800°C, πιθανότατα λόγω αναγωγής των ενεργών φάσεων Fe του πυρωμένου ολιβίνη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_y$ και/ή $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) στις λιγότερο ενεργές φάσεις $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}/\text{Fe}^0$. Επιπρόσθετα, η υψηλότερη συγκέντρωση MgO στον δολομίτη αναμένεται να παίζει καθοριστικό ρόλο στη μείωση της λαμβανόμενης συγκέντρωσης C_xH_y στους 800°C σε σχέση με τον πυρωμένο ασβεστίτη. Αυτό δικαιολογεί εν μέρει την υψηλότερη δραστηριότητα του δολομίτη σε σχέση με αυτή του ασβεστίτη στη θερμοκρασιακή περιοχή 750-800°C (Σχ. 4.31α).

4.4.4. *In situ* DRIFTS

4.4.4.1. Χημική Δομή και Θερμική Σταθερότητα Προσροφημένων Ανθρακικών Ειδών στο Φυσικό Δολομίτη

Η χημική δομή και η θερμική σταθερότητα των διαφόρων προσροφημένων ανθρακικών ειδών τα οποία σχηματίζονται στην επιφάνεια του πυρωμένου δολομίτη (CaO.MgO) μετά από έκθεση του σε αέριο περιβάλλον διοξειδίου του άνθρακα μελετήθηκε με χρήση της τεχνικής *in situ* DRIFTS. Στο Σχήμα 4.34α παρουσιάζονται φάσματα *in situ* DRIFTS (K-M units) που καταγράφηκαν στην περιοχή 1800-1100 cm^{-1} μετά από 30 min έκθεσης του CaO.MgO στο αέριο μίγμα 2% CO_2/He στους 25°C και ακολούθως με αύξηση της θερμοκρασίας του στερεού στους 100, 300 και 600°C υπό ροή Ar.

Στην περίπτωση προσρόφησης του CO_2 σε θερμοκρασία δωματίου (Σχ. 4.34α) παρατηρείται μια ασθενής ζώνη απορρόφησης στους 1760 cm^{-1} η οποία αντιστοιχεί στο γεφυρωτό ανθρακικό είδος (δόνηση C=O) [37, 38, 40, 74], ενώ οι ευρείες κορυφές IR στους 1670 και 1635 cm^{-1} αντιπροσωπεύουν δύο διαφορετικά διττανθρακικά είδη (δόνηση OCO_{as}). Οι έντονες κορυφές οι οποίες εντοπίζονται στους 1554 (δόνηση OCO_{as}), 1549 (δόνηση OCO_{as}) και 1352 cm^{-1} (δόνηση OCO_{s}) αφορούν διαφορετικά μονοδοντικά ανθρακικά είδη [20, 37, 39, 40, 75], ενώ οι πολύ ασθενείς και ευρείες κορυφές στους 1450 και 1213 cm^{-1} ανήκουν στις δονήσεις OCO_{s} και COH, αντίστοιχα, των διττανθρακικών ειδών [37-40, 75].

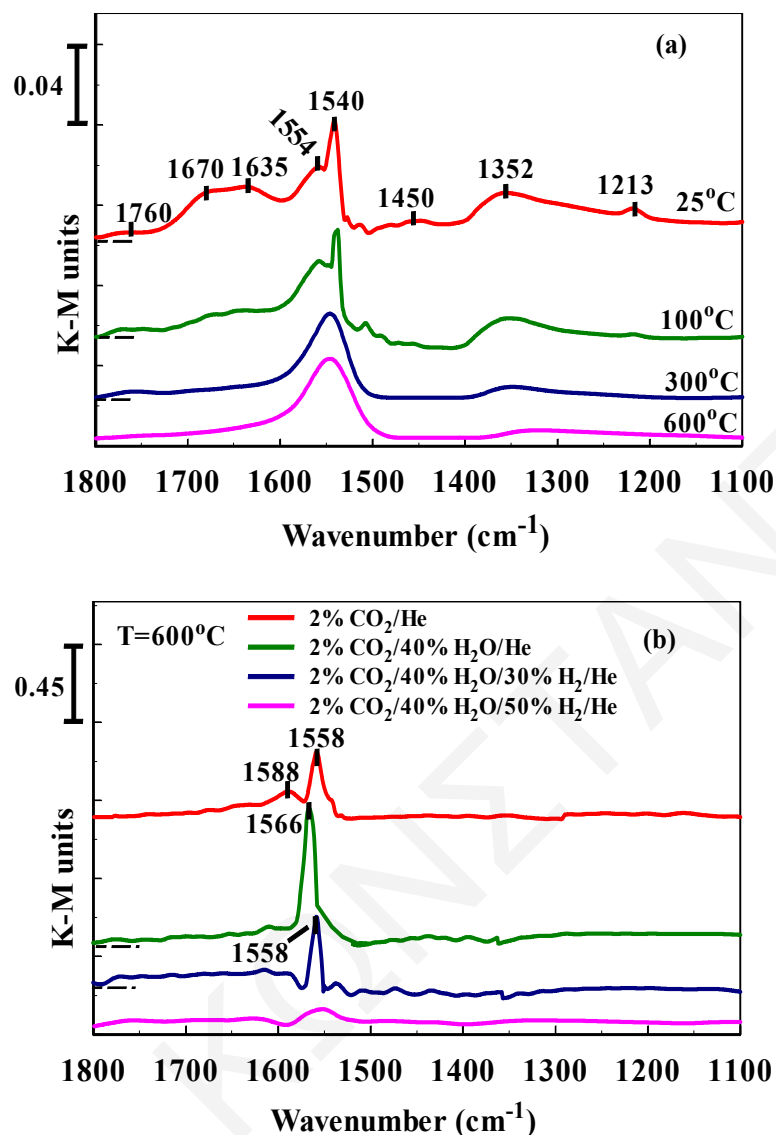
Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα (Σχ. 4.35α), το μονοδοντικό ανθρακικό είναι το κυριότερο ανθρακικό είδος το οποίο σχηματίζεται στην επιφάνεια του πυρωμένου δολομίτη. Αντίθετα, σε μικρότερες συγκεντρώσεις σχηματίζεται το διττανθρακικό, ενώ σε πολύ μικρές το γεφυρωτό ανθρακικό είδος. Τα ευρήματα αυτά ενισχύουν την άποψη ότι ο πυρωμένος δολομίτης επιδεικνύει όμοια συμπεριφορά με στερεά τα οποία είναι εμπλουτισμένα σε CaO

(συγκέντρωση $\text{MgO} < 50\%$ κ.β.) [37, 40], γεγονός το οποίο βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα της χημικής στοιχειακής ανάλυσης (Πίν. 4.8).

Με αύξηση της θερμοκρασίας του στερεού στους 100°C υπό ροή Ar παρατηρείται μείωση της έντασης όλων των κορυφών (Σχ. 4.34α). Η πιο εμφανής μείωση αφορά τα διττανθρακικά είδη (1670 και 1635 cm^{-1}), αποτέλεσμα το οποίο συνάδει με τη χαμηλή θερμική σταθερότητά τους [37]. Στους 300°C τα είδη αυτά φαίνεται να εξαφανίζονται πλήρως. Όμοια συμπεριφορά παρατηρείται ταυτόχρονα και για την κορυφή του μονοδοντικού ανθρακικού είδους στους 1554 cm^{-1} . Υπενθυμίζεται ότι στην περίπτωση του πυρωμένου ασβεστίτη η έναρξη διάσπασης των μονοδοντικών ειδών επιτεύχθηκε στους 600°C (Σχ. 4.21). Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με το γεγονός ότι αύξηση της συγκέντρωσης CaO σε ένα στερεό οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας στην οποία πραγματοποιείται η εκρόφηση του μονοδοντικού ανθρακικού είδους [37].

Στους 600°C όλες οι κορυφές στην περιοχή $1500\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ εξαφανίζονται (Σχ. 4.35α), ενώ δεν παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στη ζώνη απορρόφησης του μονοδοντικού ανθρακικού είδους στους 1540 cm^{-1} . Ο ώμος αυτής της κορυφής απορρόφησης, ο οποίος εντοπίζεται στην περιοχή των μικρότερων κυματαριθμών, υποδηλώνει την παρουσία του διδοντικού ανθρακικού είδους [30]. Συμπερασματικά, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι στην υψηλότερη θερμοκρασία εκρόφησης (600°C) η επιφανειακή συγκέντρωση του μονοδοντικού είναι αρκετά υψηλή, σε σχέση με τα άλλα σχηματιζόμενα ανθρακικά είδη (διττανθρακικό και γεφυρωτό), επιβεβαιώνοντας έτσι τη σταθερότητα του είδους αυτού σε υψηλές θερμοκρασίες.

Στο Σχήμα 4.34β παρουσιάζονται φάσματα *in situ* DRIFTS (K-M units) που λήφθηκαν στην περιοχή $1800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ μετά από 30 min έκθεσης του πυρωμένου δολομίτη (CaO.MgO) στα αέρια μίγματα: $2\%\text{CO}_2/\text{He}$, $2\%\text{CO}_2/40\%\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ και $2\%\text{CO}_2/40\%\text{H}_2\text{O}/30$ ή $50\%\text{H}_2/\text{He}$ στους 600°C . Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.34β, μετά από έκθεση του στερεού στο αέριο μίγμα $2\%\text{CO}_2/\text{He}$ στους 600°C εμφανίζονται δύο κορυφές απορρόφησης, μια ασθενής ευρεία στους 1588 cm^{-1} και μια οξεία έντονη στους 1558 cm^{-1} , οι οποίες οφείλονται στο μονοδοντικό και διδοντικό ανθρακικό είδος, αντίστοιχα [20, 37, 40, 77]. Από τη σύγκριση των φασμάτων DRIFTS τα οποία λήφθηκαν μετά από προσρόφηση του CO_2 στους 25 (Σχ. 4.34α) και στους 600°C (Σχ. 4.34β) προκύπτει ότι η επιφανειακή συγκέντρωση των σχηματιζόμενων ανθρακικών ειδών αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας προσρόφησης, σε συμφωνία με προηγούμενα αναφερόμενα αποτελέσματα [38].



Σχήμα 4.34. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 1800-1100 cm⁻¹ μετά από προσρόφηση (α) CO₂ στους 25°C ακολουθούμενη από εκρόφηση μέχρι και τους 600°C υπό ροή Ar και (β) 2%CO₂/He ή 2%CO₂/40%H₂O/He ή 2%CO₂/40%H₂O/30%H₂/He ή 2%CO₂/40%H₂O/50%H₂/He για 30 min στους 600°C για τον πυρωμένο δολομίτη D1.

Η κατεργασία του πυρωμένου δολομίτη (CaO.MgO) με το αέριο μίγμα 2%CO₂/40%H₂O/He (Σχ. 4.34β) οδηγεί στην ενίσχυση της έντασης της ζώνης απορρόφησης του μονοδοντικού είδους και ταυτόχρονα στην ελαφριά μετατόπιση της προς μεγαλύτερο κυματαριθμό (1566 cm⁻¹), σε σχέση με το φάσμα το οποίο λαμβάνεται κατά την κατεργασία του στερεού με το μίγμα CO₂/He. Ο όμως ο οποίος εντοπίζεται στην περιοχή των μεγαλύτερων κυματαριθμών υποδηλώνει πιθανή συνύπαρξη διττανθρακικών, φορμικών και/ή διδοντικών ειδών [20] (§ 4.3.5.2). Στην περίπτωση όπου η κατεργασία του πυρωμένου

δολομίτη έγινε παρουσία του αερίου μίγματος 2%CO₂/40%H₂O/30%H₂/He στους 600°C, παρατηρείται μείωση της κορυφής IR η οποία αντιστοιχεί στο μονοδοντικό ανθρακικό είδος (1558 cm⁻¹) και μικρή αύξηση της ευρείας ζώνη απορρόφησης στην περιοχή 1800-1570 cm⁻¹, σε σχέση με την αντίστοιχη η οποία λαμβάνεται μετά από κατεργασία του στερεού με μίγμα 2%CO₂/40%H₂O/He. Η ευρεία ζώνη απορρόφησης στην περιοχή 1800-1570 cm⁻¹ αφορά την παρουσία διττανθρακικών (1680-1620 cm⁻¹) και φορμικών ειδών (~ 1610 cm⁻¹), όπου ο σχηματισμός των τελευταίων είναι γνωστός ότι λαμβάνει χώρα και κατά την ταυτόχρονη προσρόφηση μίγματος CO₂/H₂ [20]. Με αύξηση της συγκέντρωσης του H₂ στο αέριο μίγμα CO₂/H₂O/H₂/He από 30 σε 50% κ.ό. παρατηρείται μείωση της επιφανειακής κάλυψης των διττανθρακικών, φορμικών και μονοδοντικών ειδών (Σχ. 4.34β).

4.4.4.2. Διερεύνηση της Αρνητικής Επίδρασης του H₂ στην Ενεργότητα του Δολομίτη

Στο Σχήμα 4.35α παρουσιάζονται φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 3700-3300 cm⁻¹ μετά από έκθεση του πυρωμένου δολομίτη στο αέριο μίγμα 40%H₂O/30%H₂/Ar για 30 min στους 600°C και στη συνέχεια με εναλλαγή της τροφοδοσίας σε Ar στην ίδια θερμοκρασία για 30 min. Η έντονη διεύρυνση του φάσματος στο Σχήμα 4.35α οφείλεται τόσο στο γεγονός ότι στην υπό μελέτη περιοχή (3700-3300 cm⁻¹) κατανέμονται διάφορα είδη -OH (ν-OH δόνηση τάσης), όσο και στην ύπαρξη των στερεών Mg(OH)₂ και Ca(OH)₂ τα οποία λαμβάνονται λόγω κατεργασίας του CaO.MgO παρουσία H₂O (g) [111-113].

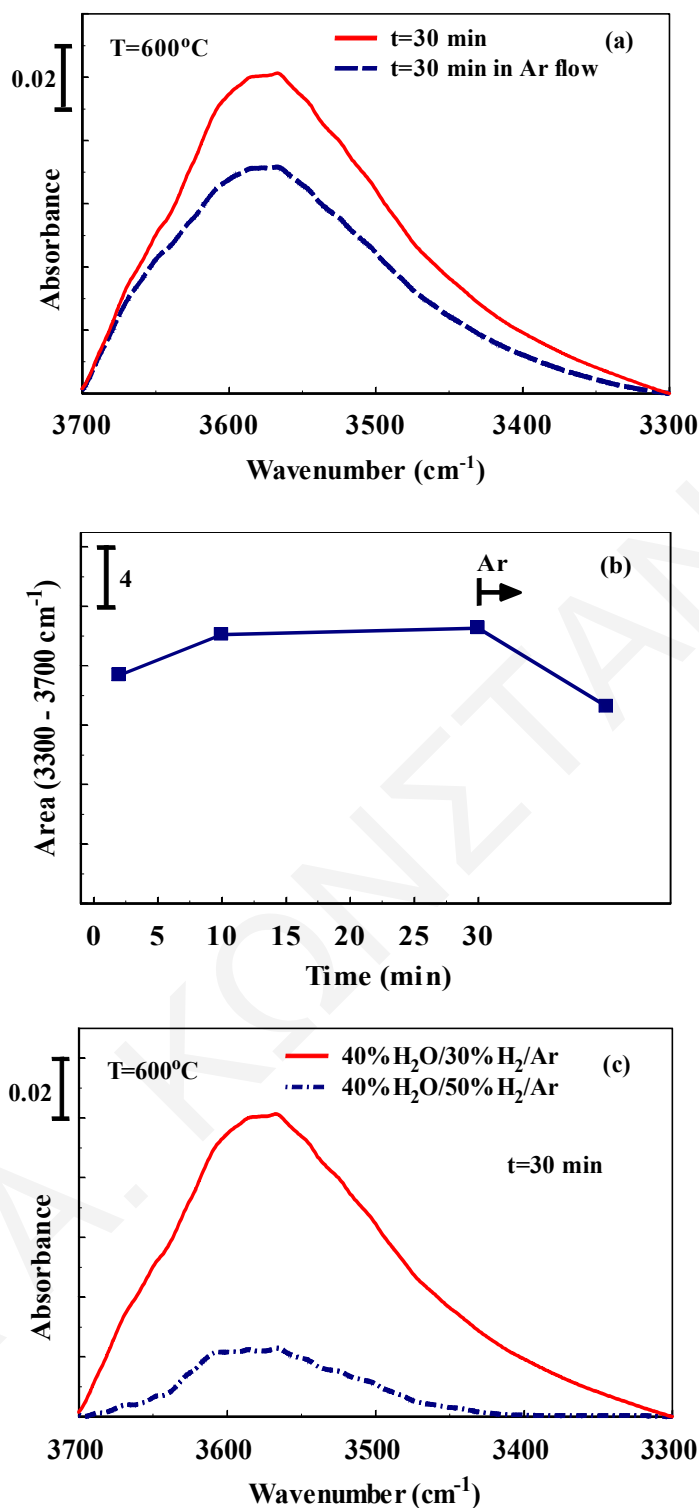
Στο Σχήμα 4.35β παρουσιάζονται συγκριτικά αποτελέσματα της συγκέντρωσης των προσροφημένων ειδών -OH τα οποία σχηματίζονται στην περιοχή 3700-3300 cm⁻¹ μετά την κατεργασία του στερεού πυρωμένου δολομίτη με το αέριο μίγμα 40%H₂O/30%H₂/Ar για 2, 10 και 30 min στους 600°C και στη συνέχεια υπό ροή Ar για ακόμα 30 min (Σχ. 4.35α). Από το Σχήμα 4.35β είναι έκδηλο ότι η συγκέντρωση των ειδών -OH αυξάνεται στα πρώτα 10 min κατεργασίας του στερεού, ενώ για μεγαλύτερους χρόνους η αύξηση είναι πολύ μικρή. Αντίθετα, η επιφανειακή συγκέντρωση των ειδών -OH μειώνεται σημαντικά κατά την ισοθερμοκρασιακή κατεργασία του στερεού με Ar για 30 min. Το τελευταίο αποδίδεται στη διεργασία αφυδροξυλίωσης η οποία λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια/υποεπιφάνεια των στερεών MgO/Mg(OH)₂ και CaO/Ca(OH)₂ στους 600°C, σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [112, 113].

Στην περίπτωση όπου η συγκέντρωση του H₂ στο αέριο μίγμα κατεργασίας 40%H₂O/H₂/Ar αυξάνεται από 30 σε 50% κ.ό., παρατηρείται σημαντική μείωση της συγκέντρωσης των ειδών -OH όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.35γ. Στο σημείο αυτό είναι

ουσιώδες να αναφερθεί ότι η αφαίρεση του φάσματος του στερεού CaO.MgO το οποίο λήφθηκε υπό ροή Ar από το φάσμα που λήφθηκε υπό ροή 30%H₂/Ar ή 50%H₂/Ar οδήγησε σε μηδενική απορρόφηση. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι η παρουσία H₂ δεν επηρεάζει την ικανότητα απορρόφησης και ανακλαστικότητα του πυρωμένου δολομίτη. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η παρουσία H₂ στο αέριο μίγμα 40%H₂O/H₂ αποτελεί τον κύριο λόγο μείωσης των σχηματιζόμενων ειδών -OH στην επιφάνεια του CaO.MgO.

Οι Martino et al. [114] μελέτησαν τη χημειορόφηση του H₂ σε επιφάνεια MgO. Οι ερευνητές παρατήρησαν ότι σε θερμοκρασία δωματίου και P_{H₂} < 0.1x10⁻⁴ λαμβάνει χώρα η *μη αντιστρεπτή* χημειορόφηση η οποία οδηγεί στο σχηματισμό του υδριδίου HMg-OH στα χαμηλής ένταξης κέντρα Mg²⁺_(3c) (§ 2.3.1). Αντίθετα, η ύπαρξη κέντρων τα οποία ευνοούν την *αντιστρεπτή* προσρόφηση του μορίου του H₂ είναι πολύ σπάνια. Η πιθανή πραγματοποίηση της αντιστρεπτής προσρόφησης υποδηλώνει ότι τα σχηματιζόμενα ιόντα H⁺ και H⁻ αλληλεπιδρούν ηλεκτροστατικά. Το H⁻ σταθεροποιείται σε θετικά φορτισμένη περιοχή της επιφάνειας του MgO, ενώ μια αρνητικά φορτισμένη περιοχή σταθεροποιεί το H⁺ [114]. Παρόμοια με τα αποτελέσματα τα οποία λήφθηκαν στο Σχήμα 4.35γ αναφέρονται κατά τις μελέτες χημειορόφησης διαφόρων αερίων μιγμάτων NO/H₂ σε επιφάνεια MgO [114]. Για χαμηλές πιέσεις H₂ (H₂:NO=1:10) η επιφανειακή συγκέντρωση του NO ήταν μέγιστη, ενώ για υψηλές πιέσεις H₂ (H₂:NO=1:1) η επιφανειακή συγκέντρωση του NO είχε μηδενιστεί.

Έχοντας λοιπόν υπόψη όλα τα παραπάνω, καθίσταται εμφανές ότι στην παρούσα περίπτωση (Σχ. 4.35γ) η σημαντική μείωση της συγκέντρωσης των ειδών -OH με αύξηση της μερικής πίεσης του H₂ στο αέριο μίγμα κατεργασίας από 0.3 σε 0.5 atm δεν μπορεί να οφείλεται στην αντιστρεπτή ανταγωνιστική διασπαστική προσρόφηση των μορίων του H₂ και H₂O στα κέντρα CaO και MgO της επιφάνειας. Αντιθέτως, η παρατηρούμενη μείωση των ειδών -OH φαίνεται να οφείλεται στη μη αντιστρεπτή αλληλεπίδραση του H₂ με την επιφάνεια του CaO.MgO η οποία λειτουργεί ανασταλτικά στην προσρόφηση του νερού. Η αρνητική επίδραση του H₂ θεωρείται ότι σχετίζεται με μείωση των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων του μορίου του νερού με την επιφάνεια του στερεού, λόγω της παρουσίας του πρώτου σε υψηλές συγκεντρώσεις. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι τα αποτελέσματα *in situ* DRIFTS (Σχ. 4.34β και 4.35γ) βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τις καταλυτικές μετρήσεις παρουσία H₂ στην τροφοδοσία (Σχ. 4.33), ενισχύοντας την άποψη ότι τα επιφανειακά είδη -OH είναι σημαντικά ενδιάμεσα του μηχανισμού μετατροπής της φαινόλης στα αέρια προϊόντα CO_x και H₂.



Σχήμα 4.35. (α) Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 3700-3000 cm⁻¹ μετά από έκθεση του στερεού CaO.MgO σε 40%H₂O/30%H₂/Ar για 30 min στους 600°C ακολουθούμενη από ροή Ar για 30 min. (β) Συγκέντρωση ειδών -OH μετά από έκθεση του στερεού CaO.MgO σε 40%H₂O/30%H₂/Ar για 2, 10 και 30 min στους 600°C και υπό ροή Ar για 30 min. (γ) Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 3700-3000 cm⁻¹ μετά έκθεση του στερεού CaO.MgO σε 40%H₂O/30%H₂ ή 50%/Ar για 30 min στους 600°C.

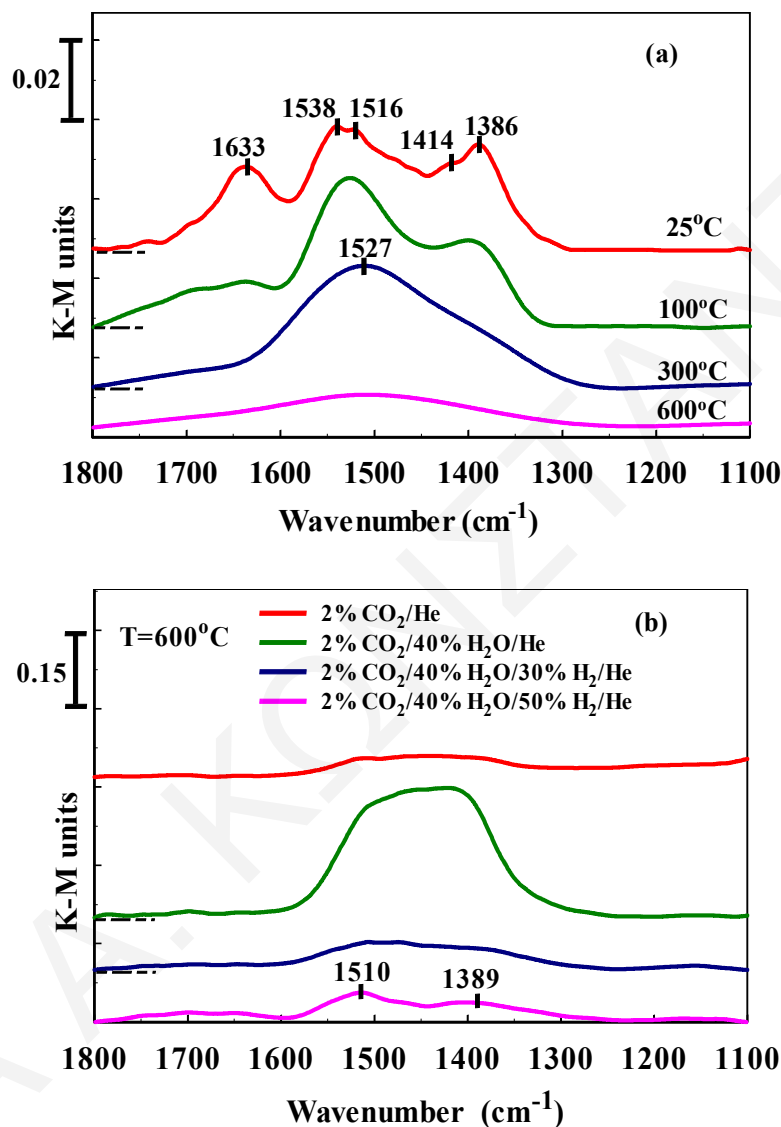
Εν κατακλείδι, αναφέρεται ότι ο πυρωμένος δολομίτης οδήγησε σε χαμηλότερες τιμές μετατροπής της φαινόλης σε σχέση με τον πυρωμένο ασβεστίτη στους 650°C (Σχ. 4.31). Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να αποδοθεί στην υψηλότερη συγκέντρωση ανθρακικών ειδών η οποία εντοπίζεται στην περίπτωση του δολομίτη (Σχ. 4.34β) σε σχέση με τον πυρωμένο ασβεστίτη (Σχ. 4.22), όπου τα ανθρακικά δεσμεύουν ενεργά κέντρα του στερεού (CaO.MgO) απαραίτητα για την προσρόφηση/αντίδραση της φαινόλης και νερού.

4.4.4.3. Χημική Δομή και Θερμική Σταθερότητα Προσροφημένων Ανθρακικών Ειδών στην Επιφάνεια του Φυσικού Ολιβίνη

Στο Σχήμα 4.36α παρουσιάζονται φάσματα *in situ* DRIFTS (K-M units) που καταγράφηκαν στην περιοχή 1800-1100 cm^{-1} μετά από 30 min κατεργασίας του πυρωμένου ολιβίνη με το αέριο μίγμα 2%CO₂/He στους 25°C και ακολούθως με αύξηση της θερμοκρασίας του στερεού στους 100, 300 και 600°C υπό ροή Ar. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.36α, ευδιάκριτες κορυφές απορρόφησης τοποθετούνται στους 1633, 1538, 1516, 1414 και 1386 cm^{-1} και αφορούν διττανθρακικά και μονοδοντικά είδη. Συγκεκριμένα, οι ευρείες ζώνες απορρόφησης στους 1633 και 1414 cm^{-1} ανήκουν στη δόνηση OCO_{as} και OCO_s, αντίστοιχα, των διττανθρακικών ειδών, ενώ οι κορυφές IR οι οποίες τοποθετούνται στους 1538, 1516 και 1386 cm^{-1} αντιστοιχούν στη δόνηση OCO_{as} δύο διαφορετικών μονοδοντικών ειδών (CO₃²⁻) καθώς και στη δόνηση OCO_s του μονοδοντικού είδους, αντίστοιχα [20, 30, 37-40, 75]. Η ένταση όλων των παραπάνω κορυφών IR μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας του στερεού στους 100°C υπό ροή Ar (Σχ. 4.36α). Η μείωση αυτή φαίνεται να είναι έντονη στους 1633 cm^{-1} , οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι το διττανθρακικό είδος είναι θερμικά ασταθές. Αντίθετα, δεν παρατηρείται σημαντική μείωση των κορυφών απορρόφησης οι οποίες αναφέρονται στο μονοδοντικό ανθρακικό είδος. Στους 300°C (Σχ. 4.36α) παρατηρείται εξαφάνιση των κορυφών απορρόφησης οι οποίες αντιστοιχούν στο διττανθρακικό είδος, ενώ για το μονοδοντικό είδος λαμβάνεται μόνο μια κορυφή IR στους 1527 cm^{-1} . Η τελευταία μειώνεται σημαντικά στους 600°C. Με βάση τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.36α συμπεραίνεται ότι η εκρόφηση των ανθρακικών ειδών τα οποία σχηματίζονται κατά την προσρόφηση του CO₂ (25°C) στον πυρωμένο ολιβίνη ολοκληρώνεται μέχρι και τους 600°C, σε αρμονία με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν στα πειράματα CO₂-TPD (Σχ. 4.30).

Στο Σχήμα 4.36β παρουσιάζονται φάσματα *in situ* DRIFTS (K-M units) που λήφθηκαν στην περιοχή 1800-1100 cm^{-1} μετά από 30 min έκθεσης του πυρωμένου ολιβίνη στα αέρια μίγματα 2%CO₂/He, 2%CO₂/40%H₂O/He και 2%CO₂/40%H₂O/30 ή 50%H₂/He στους 600°C. Διαπιστώνεται ότι η επιφανειακή κάλυψη των ανθρακικών ειδών, η οποία

επιτυγχάνεται μετά από κατεργασία του στερεού με το μίγμα CO₂/He είναι σημαντικά χαμηλότερη σε σχέση με την αντίστοιχη η οποία λήφθηκε σε θερμοκρασία δωματίου (Σχ. 4.36α). Το τελευταίο συνάδει με τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.30, αποδεικνύοντας έτσι ότι η εκρόφιση του CO₂ ολοκληρώνεται μέχρι και τους 600°C.



Σχήμα 4.36. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 1800-1100 cm⁻¹ μετά από κατεργασία του πυρωμένου ολιβίνης O1 με (α) 2%CO₂/He στους 25°C ακολουθούμενη από εκρόφιση μέχρι και τους 600°C υπό ροή Ar, και (β) 2%CO₂/He ή 2%CO₂/40%H₂O/He ή 2%CO₂/40%H₂O/30%H₂/He ή 2%CO₂/40%H₂O/50%H₂/He για 30 min στους 600°C.

Στην περίπτωση προσρόφησης CO₂ παρουσία 40% κ.ό. H₂O (Σχ. 4.36β) παρατηρείται έντονη ενίσχυση της ζώνης απορρόφησης στην περιοχή 1600-1300 cm⁻¹, η οποία αφορά πιθανή συνύπαρξη διττανθρακικών (1680-1620 cm⁻¹ και 1480-1410 cm⁻¹) [20, 37-40],

μονοδοντικών ($1580-1560\text{ cm}^{-1}$ και $1390-1360\text{ cm}^{-1}$) [37, 40], φορμικών (OCO_{as} , $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) και/ή διδοντικών (~ 1580 και 1300 cm^{-1}) ειδών [37-40, 74]. Το αποτέλεσμα αυτό συνάδει τόσο με τη βιβλιογραφία [78] όσο και με τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν από ανάλογες μελέτες *in situ* DRIFTS για τον πυρωμένο ασβεστίτη (§ 4.3.5.2) και δολομίτη (§ 4.4.4.1).

Η παρουσία 30% κ.ό. H_2 στο αέριο μίγμα προσρόφησης CO_2 ($2\%\text{CO}_2/40\%\text{H}_2\text{O}/\text{He}$, Σχ. 4.36β) φαίνεται να οδηγεί στη μείωση της έντονης ευρείας ζώνης απορρόφησης στην περιοχή $1600-1300\text{ cm}^{-1}$ και στο σχηματισμό καλά διαχωρισμένων κορυφών απορρόφησης στους 1510 και 1389 cm^{-1} οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις OCO_{as} και OCO_{s} , αντίστοιχα, του μονοδοντικού είδους. Με αύξηση της συγκέντρωσης H_2 στο αέριο μίγμα προσρόφησης $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{He}$ από 30 σε 50% κ.ό. (Σχ. 4.36β) δεν παρατηρείται σημαντική αλλαγή της επιφανειακής συγκέντρωσης των μονοδοντικών ειδών (1510 και 1389 cm^{-1}). Ταυτόχρονα, παρατηρήθηκε έντονη μείωση της συγκέντρωσης των επιφανειακών ειδών $-\text{OH}$, αντίστοιχη με αυτή στο Σχήμα 4.35γ η παρουσία της οποίας συνεπάγεται με όσα αναφέρθηκαν στην ενότητα 4.4.4.2.

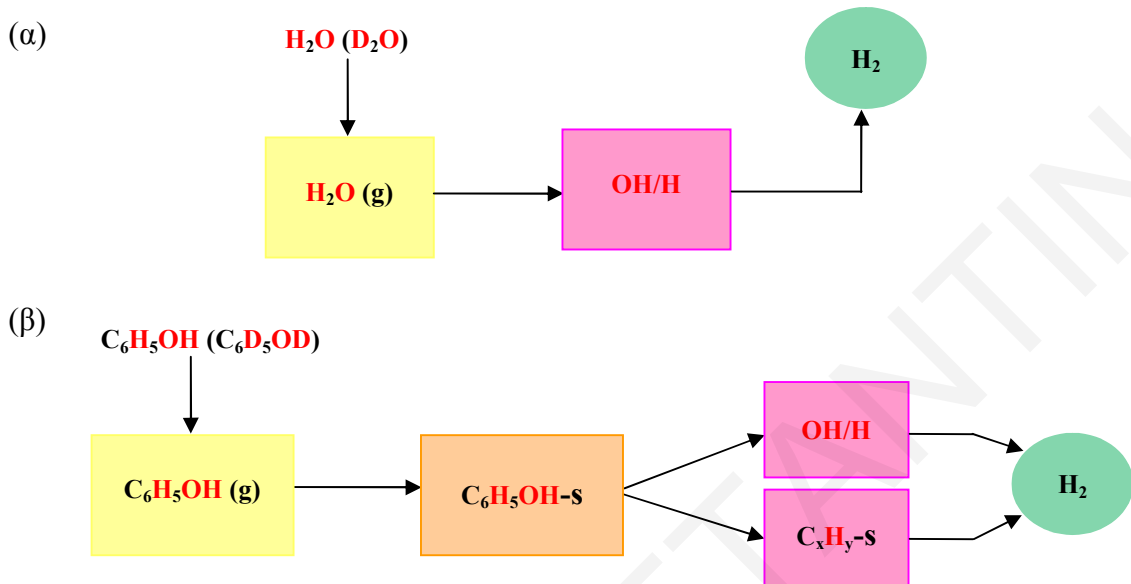
4.4.5. Μηχανιστικές Μελέτες

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται αποτελέσματα από μηχανιστικές μελέτες της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό παρουσία του πυρωμένου ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνη O1. Οι μελέτες αυτές πραγματοποιήθηκαν με χρήση ισοτόπων D_2O (πειράματα SSITKA) και $^{18}\text{O}_2$ όπως περιγράφονται πιο κάτω.

4.4.5.1. Χρήση Τεχνικής SSITKA

Η παραγωγή H_2 μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό προέρχεται από ενεργά ενδιάμεσα είδη που περιέχουν H ($-\text{H}$ και/ή $-\text{OH}$ και/ή C_xH_y) στο μόριο τους και βρίσκονται στο μηχανιστικό δρόμο από τα αντιδρώντα ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ και H_2O) στο προϊόν H_2 . Τα είδη αυτά σχηματίζονται κάτω από συνθήκες αντίδρασης με τη συμμετοχή των αντιδρώντων H_2O και φαινόλης. Με βάση το τελευταίο δύο παράλληλοι μηχανιστικοί δρόμοι είναι δυνατό να λάβουν χώρα κατά την αντίδραση φαινόλης/ατμού προς παραγωγή H_2 οι οποίοι απεικονίζονται στα Σχήματα 4.37α και β. Στην περίπτωση του πρώτου μηχανιστικού δρόμου, τα είδη $-\text{H}$ και/ή $-\text{OH}$ που συμμετέχουν στην παραγωγή H_2 (g) προέρχονται από τη διασπαστική χημική προσρόφηση H_2O . Επομένως, η μέτρηση της συγκέντρωσης τους κατά το πείραμα SSITKA απαιτεί τη χρήση D_2O (Σχ. 4.37α). Στην περίπτωση του δεύτερου μηχανιστικού δρόμου (Σχ. 4.37β) τα ενδιάμεσα είδη που περιέχουν H στο μόριο τους

προκύπτουν από την προσρόφηση της φαινόλης και τη διάσπαση της σε είδη C_xH_y και OH/H . Επομένως, η μέτρηση της συγκέντρωσης τους κατά το πείραμα SSITKA απαιτεί τη χρήση C_6D_5OD .



Σχήμα 4.37. Παράλληλοι μηχανιστικοί δρόμοι παραγωγής H_2 μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό όπου παρουσιάζεται συμμετοχή του νερού (α) και της φαινόλης (β) στο σχηματισμό ενεργών ενδιάμεσων ειδών που περιέχουν H στο μόριο τους.

Τα δυναμικά πειράματα SSITKA [115-117] τα οποία πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα Δ.Δ. αφορούν τη μελέτη του μηχανιστικού δρόμου που ακολουθείται για την παραγωγή H_2 (“H reaction path”) μέσω της εναλλαγής του αντιδρώντος H_2O (Σχ. 4.37α) με το αντίστοιχο ισότοπό του (D_2O 99.9% σε D, Aldrich) στα πυρωμένα υπό μελέτη φυσικά στερεά στη θερμοκρασιακή περιοχή $650-750^\circ C$. Συγκεκριμένα, μετά την επίτευξη μόνιμης κατάστασης πραγματοποιήθηκε η εναλλαγή: $0.6\%C_6H_5OH/40\%D_2O/Ar$ (T, 30 min) \rightarrow $0.6\%C_6H_5OH/40\%H_2O/1\%Kr/Ar$ (T, Δt) στην τροφοδοσία του μικρο-αντιδραστήρα.

Στο Σχήμα 4.38 παρουσιάζονται οι καμπύλες δυναμικής απόκρισης των δύο ισοτοπικών ειδών H_2 (HD και D_2), του H_2 και του Kr που λήφθηκαν για τους πυρωμένους ασβεστίτη C3 (Σχ. 4.38α), δολομίτη (Σχ. 4.38β) και ολιβίνη (Σχ. 4.38γ), κατά την πραγματοποίηση της παραπάνω εναλλαγής της τροφοδοσίας στους $700^\circ C$. Υπενθυμίζεται ότι η δυναμική απόκριση του αδρανούς αερίου (Kr) κατά τα πειράματα SSITKA-MS αποδίδει την υδροδυναμική συμπεριφορά του συστήματος ροής από τη βαλβίδα στην οποία πραγματοποιείται η εναλλαγή μέχρι και το φασματογράφο μάζας (Κεφ. 3). Τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.38 είναι εκφρασμένα ως συνάρτηση της αδιάστατης παραμέτρου

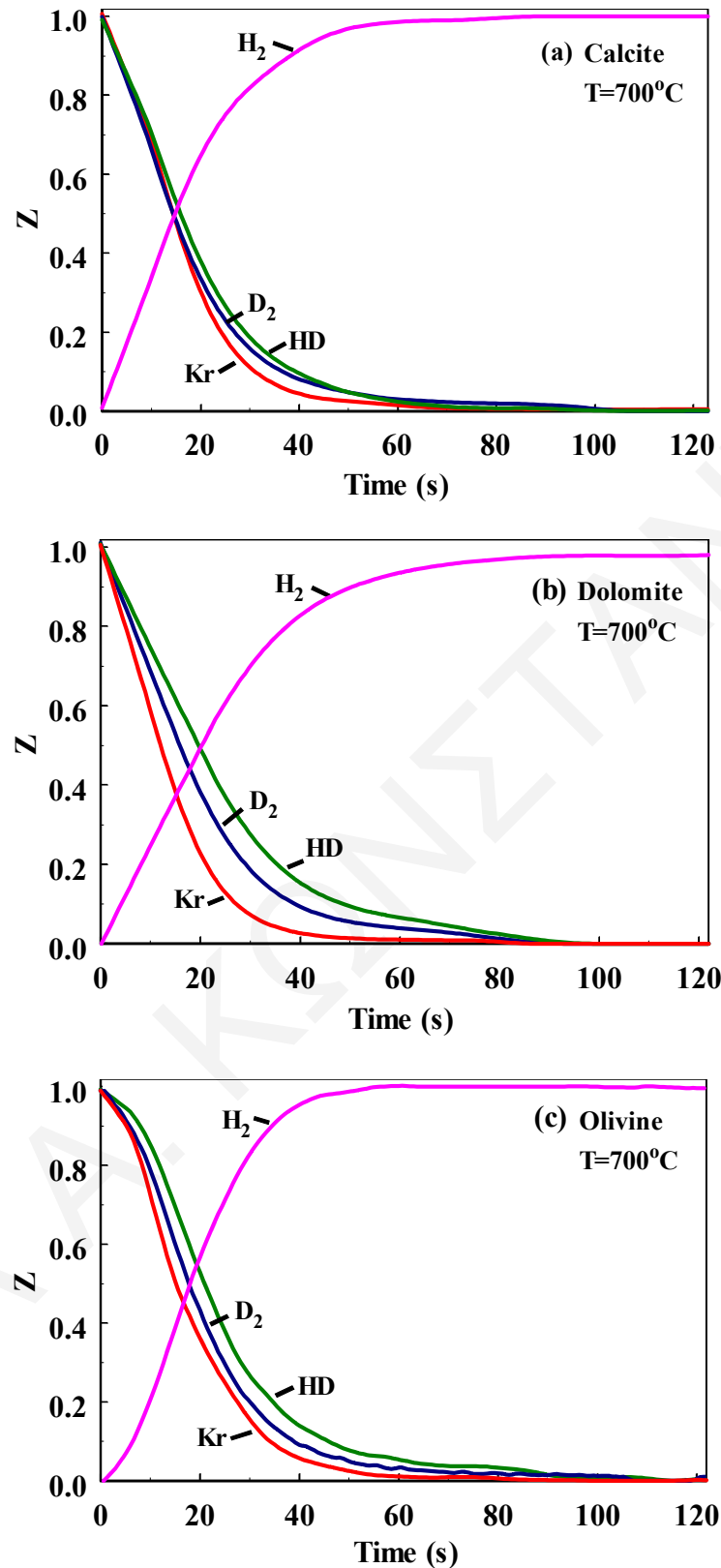
συγκέντρωσης Z σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης (Εξ. 2.15). Όμοιες δυναμικές αποκρίσεις με αυτές του Σχήματος 4.38 λήφθηκαν στους 650 και 750°C.

Από τα Σχήματα 4.38α, β και γ διαπιστώνεται ότι κατά την εναλλαγή της τροφοδοσίας από το ισοτοπικό στο μη ισοτοπικό αέριο μίγμα παρατηρείται μείωση της απόκρισης των ειδών D₂ και HD και αύξηση του H₂. Ταυτόχρονα, είναι εμφανές ότι μετά από περίπου 2 min εναλλαγής στην τροφοδοσία επιτυγχάνεται νέα μόνιμη κατάσταση (z=1, για το H₂). Όμοια αποτελέσματα λήφθηκαν στους 650 και 750°C.

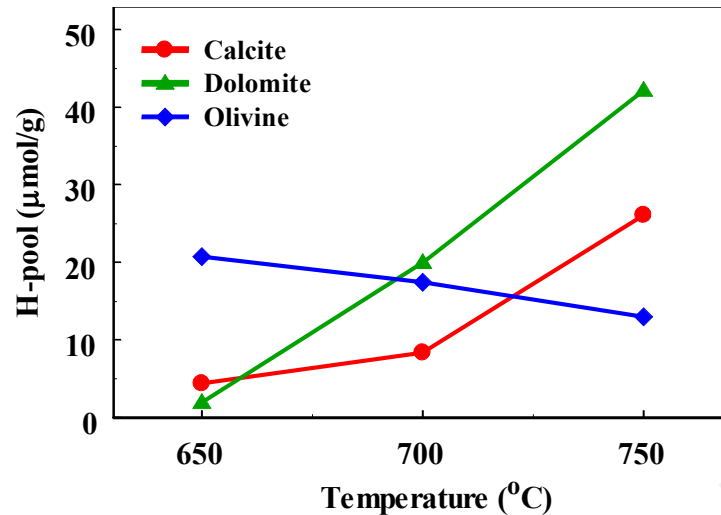
Μια επίσης σημαντική πληροφορία η οποία είναι δυνατό να ληφθεί με χρήση των πειραμάτων SSITKA-MS αφορά το πρωτογενές ισοτοπικό φαινόμενο. Το ισοτοπικό φαινόμενο αναφέρεται στην παρατηρούμενη μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης φαινόλης/ατμού λόγω της ισοτοπικής αντικατάστασης του ατόμου H στο μόριο του H₂O με D (χρήση D₂O). Αναμένεται ο λόγος R_{D2}/R_{H2} ≠ 1 [118, 119]. Σε όλες τις υπό μελέτη περιπτώσεις ο ρυθμός παραγωγής D₂ σε μόνιμες συνθήκες αντίδρασης βρέθηκε μικρότερος από αυτόν του H₂, γεγονός το οποίο οδηγεί στο συμπέρασμα ύπαρξης κανονικού ισοτοπικού φαινομένου (Normal KIE, R_{D2}/R_{H2} < 1). Ο λόγος R_{D2}/R_{H2} βρέθηκε να ισούται περίπου με 0.3 στους 700°C και στις τρεις υπό μελέτη περιπτώσεις (Σχ. 4.38). Το ισοτοπικό φαινόμενο που παρατηρείται επιβεβαιώνει τη συμμετοχή ενεργών ενδιάμεσων ειδών που περιέχουν H (-H και/ή -OH) στο αργό μηχανιστικό βήμα (ρυθμορυθμιστικό βήμα) το οποίο καθορίζει το ρυθμό παραγωγής H₂ μέσω του μηχανιστικού δρόμου ο οποίος αναφέρεται στο Σχήμα 4.37α.

Από τις δυναμικές αποκρίσεις των Σχημάτων 4.38α, β και γ είναι δυνατή η εύρεση της συγκέντρωσης των ενεργών ενδιάμεσων ειδών (H-pool, μmol/g) που περιέχουν H (-H και/ή -OH) και τα οποία βρίσκονται στο μηχανιστικό δρόμο (Σχ. 4.37α) της υπόψη αντίδρασης αναμόρφωσης. Η ποσότητα αυτή υπολογίζεται με ολοκλήρωση των δυναμικών αποκρίσεων HD και D₂ (σε σχέση με την καμπύλη του Kr) και χρήση κατάλληλου ισοζυγίου μάζας (Εξ. 3.16) [120].

Στο Σχήμα 4.39 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις (μmol/g) των ενεργών ενδιάμεσων ειδών που περιέχουν H (-H και/ή -OH), τα οποία σχηματίστηκαν κάτω από συνθήκες αντίδρασης στη θερμοκρασιακή περιοχή 650-750°C με τη συμμετοχή μόνο του H₂O (Σχ. 4.37α) και τα οποία είναι υπεύθυνα για τη παραγωγή H₂ (g) στα τρία υπό μελέτη φυσικά στερεά. Από το Σχήμα 4.39 προκύπτει ότι η συγκέντρωση των ειδών -H και/ή -OH αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης στην περίπτωση του πυρωμένου ασβεστίτη και δολομίτη, ενώ αντίθετη συμπεριφορά παρατηρείται για τον ολιβίνη. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε πολύ καλή συσχέτιση με την εξάρτηση της απόδοσης της αντίδρασης ως προς το παραγόμενο H₂ (g) με τη θερμοκρασία (Σχ. 4.31β).



Σχήμα 4.38. Καμπύλες δυναμικής απόκρισης H_2 , HD, D_2 και Kr κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων SSITKA-MS για τον πυρωμένο ασβεστίτη C3 (α), δολομίτη D1 (β) και ολιβίνη O1 (γ) στους 700°C. Εναλλαγή τροφοδοσίας: 0.6% C_6H_5OH /40% D_2O /Ar (700°C, 30 min) → 0.6% C_6H_5OH /40% H_2O /1%Kr/Ar (700°C, t).



Σχήμα 4.39. Συγκέντρωση ($\mu\text{mol/g}$) ενεργών ενδιάμεσων ειδών που περιέχουν H (H/OH) και τα οποία προήλθαν από τη συμμετοχή μόνο του H_2O στην αντίδραση $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ και στο θερμοκρασιακό εύρος 650-750°C για το φυσικό πυρωμένο ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνη O1.

Συμπερασματικά έχει βρεθεί ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των ενδιάμεσων ειδών που περιέχουν H (-H και/ή -OH) και τα οποία σχηματίζονται κάτω από συνθήκες αντίδρασης στη θερμοκρασιακή περιοχή 650-750°C με τη συμμετοχή μόνο του H_2O , εξηγεί μερικώς την αύξηση της απόδοσης ως προς το παραγόμενο H_2 (περίπτωση ασβεστίτη και δολομίτη). Παρόμοιο συμπέρασμα ισχύει και στην περίπτωση του ολιβίνης.

4.4.5.2. Μελέτη της Συμμετοχής Πλεγματικού "O" του Στερεού

Μια επιπλέον μηχανιστική πληροφορία για την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό είναι η πιθανή συμμετοχή ευκίνητων ειδών οξυγόνου των φυσικών στερεών στην παραγωγή CO και CO_2 . Τα ευκίνητα είδη οξυγόνου αντιδρούν με τα υδρογονανθρακικά θραύσματα (C_xH_y) και προσροφημένα είδη CO , τα οποία προέρχονται από διάνοιξη του αρωματικού δακτυλίου της φαινόλης ή/και οξείδωση των C_xH_y , οδηγώντας στο σχηματισμό CO και CO_2 . Τα ευκίνητα είδη οξυγόνου/κενές θέσεις οξυγόνου συμμετέχουν στη διάσπαση του αντιδρώντος H_2O . Το H_2O προσροφάται στις κενές θέσεις οξυγόνου του μεταλλοξειδίου σχηματίζοντας ευκίνητα είδη -OH, σύμφωνα με την αντίδραση (4.1) [120-122],



όπου, \square_s είναι κενή θέση οξυγόνου στην επιφάνεια του φυσικού μεταλλοξειδίου και OH_L υδροξυλομάδα συνυφασμένη με επιφανειακό οξυγόνο της στερεής δομής.

Η πιθανή συνεισφορά των κενών θέσεων οξυγόνου και των ευκίνητων ειδών οξυγόνου των πυρωμένων υπό μελέτη φυσικών στερεών μελετήθηκε στους 750°C με το ακόλουθο ισοτοπικό πείραμα (πείραμα 1): $20\%O_2/He$ (850°C, 2 h) \rightarrow ψύξη υπό ροή He (750°C) \rightarrow $3\%^{18}O_2/He$ (750°C, 20 min) \rightarrow He (750°C, 5 min) \rightarrow $0.6\%C_6H_5OH/40\%H_2O/He$ (750°C, t). Η εναλλαγή αυτή οδήγησε στην παραγωγή των ισοτοπικών ειδών $C^{18}O$, $C^{16}O^{18}O$ και $C^{18}O_2$.

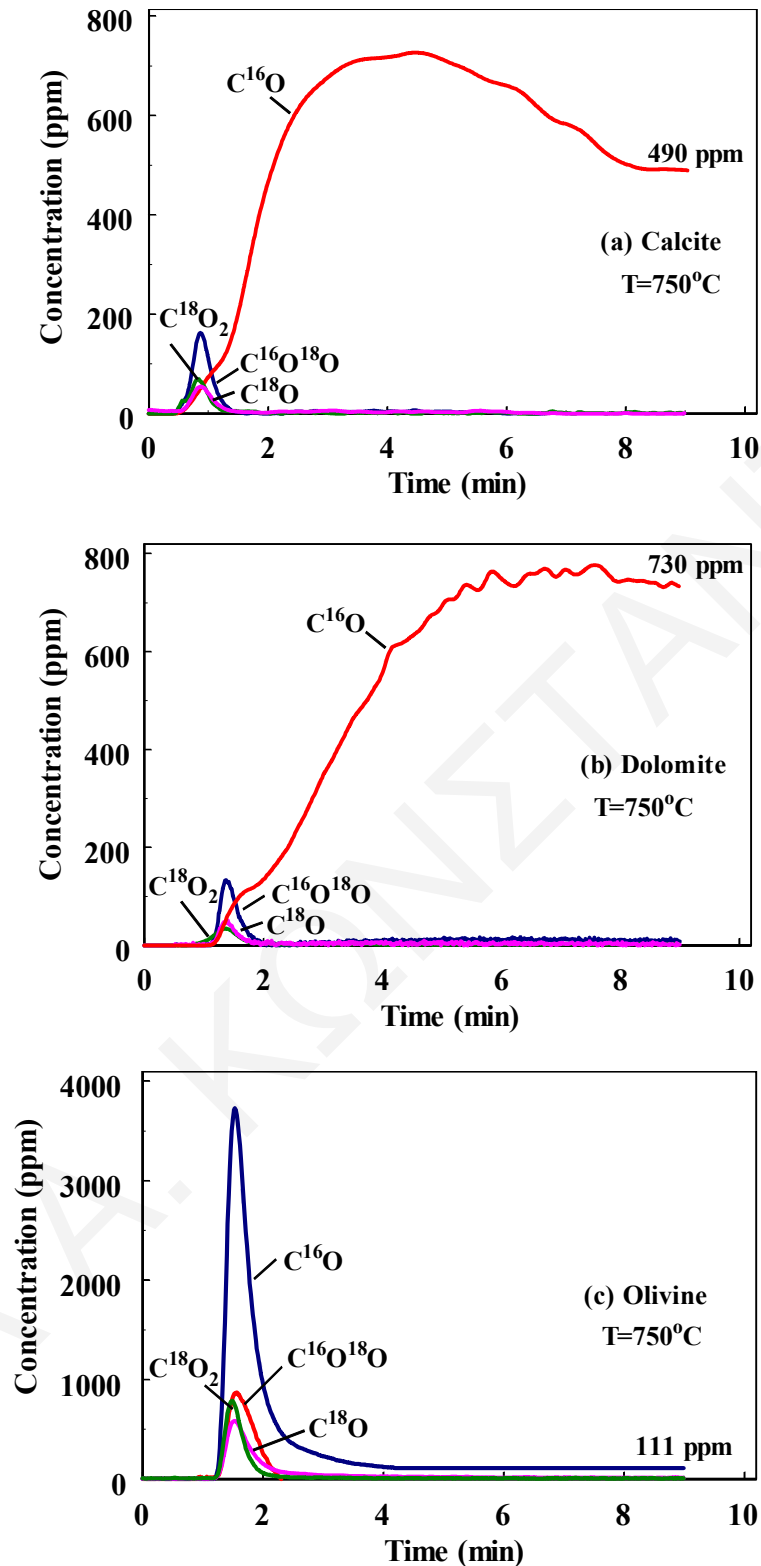
Στο Σχήμα 4.40 παρουσιάζονται καμπύλες δυναμικής απόκρισης των ειδών $C^{18}O$, $C^{16}O^{18}O$, $C^{18}O_2$ και $C^{16}O$ που λήφθηκαν κατά την πραγματοποίηση του παραπάνω πειράματος στον πυρωμένο ασβεστίτη C3 (Σχ. 4.40α), δολομίτη D1 (Σχ. 4.40β) και ολιβίνη O1 (Σχ. 4.40γ). Όπως διαπιστώνεται από το Σχήμα 4.40α, η συγκέντρωση του είδους $C^{16}O$ αυξάνεται με αύξηση του χρόνου αντίδρασης, σχηματίζοντας μέγιστο μετά από 4 min εναλλαγής της τροφοδοσίας στο μίγμα αντίδρασης, ενώ στα 8 min ο ρυθμός παραγωγής του σταθεροποιείται σε χαμηλότερες τιμές (490 ppm). Επιπλέον, οι ρυθμοί παραγωγής των ισοτοπικών ειδών $C^{18}O$, $C^{16}O^{18}O$ και $C^{18}O_2$ παρουσιάζουν μέγιστο από το πρώτο λεπτό εναλλαγής της τροφοδοσίας στο μίγμα αντίδρασης και στη συνέχεια μηδενίζονται (~ 2 min). Να σημειωθεί ότι η παραγωγή των ειδών $C^{18}O$, $C^{16}O^{18}O$, $C^{18}O_2$ και $C^{16}O$ αναμένεται να οφείλεται στην αντίδραση των C_xH_y και των προσροφημένων ειδών CO με ευκίνητα οξυγόνα της επιφάνειας ή/και υποεπιφάνειας του CaO. Σύμφωνα λοιπόν με όλα τα προηγούμενα τα ευκίνητα είδη οξυγόνου τα οποία αφορούν την παραγωγή των ισοτοπικών ειδών $C^{18}O$, $C^{16}O^{18}O$ και $C^{18}O_2$ προέρχονται από το πρώτο επιφανειακό μονόστρωμα του στερεού CaO, αφού όπως προκύπτει από ολοκλήρωση των αντίστοιχων καμπύλων (Σχ. 4.40) η ποσότητα ^{18}O είναι ισοδύναμη με λιγότερο από ένα μονόστρωμα της επιφάνειας του CaO ($\theta < 1$, Πίν. 4.13). Αντίθετα, η παραγωγή $C^{16}O$ σε μόνιμες συνθήκες αντιστοιχεί σε οξυγόνο που προέρχεται κυρίως από τα αντιδρώντα.

Από το Σχήμα 4.40β είναι εμφανές ότι οι καμπύλες δυναμικής απόκρισης των $C^{18}O$, $C^{16}O^{18}O$ και $C^{18}O_2$ συμπεριφέρονται παρόμοια με τις αντίστοιχες του Σχήματος 4.40α, ενώ η συγκέντρωση του $C^{16}O$ σταθεροποιείται μετά από περίπου 6 min εναλλαγής της τροφοδοσίας στα 730 ppm. Επιπλέον, στην περίπτωση του πυρωμένου ολιβίνης (Σχ. 4.40γ) οι ρυθμοί παραγωγής των $C^{18}O$, $C^{16}O^{18}O$ και $C^{18}O_2$ είναι σημαντικά μεγαλύτεροι από τους αντίστοιχους για τον πυρωμένο ασβεστίτη (Σχ. 4.40α) και δολομίτη (Σχ. 4.40β). Το τελευταίο υποδηλώνει υψηλότερη συγκέντρωση ευκίνητων/κενών θέσεων οξυγόνου με πιθανότατα μεγαλύτερη δραστηριότητα από αυτή των ασβεστίτη και δολομίτη. Ο ρυθμός παραγωγής του είδους $C^{16}O$ αυξάνεται σημαντικά δημιουργώντας μια οξεία κορυφή με μέγιστο μετά από περίπου 1.5 min εναλλαγής της τροφοδοσίας, ενώ στη συνέχεια μειώνεται (Σχ. 4.40γ). Με

βάση την προηγούμενη συζήτηση συμπεραίνεται ότι ο αρχικός ρυθμός της αντίδρασης των ευκίνητων ειδών οξυγόνου με τα C_xH_y και τα προσροφημένα είδη CO είναι πολύ μεγαλύτερος στην περίπτωση του ολιβίνης σε σχέση με τον ασβεστίτη και δολομίτη.

Συγκρίνοντας τα Σχήματα 4.40α-γ είναι έκδηλο ότι η απόκριση του είδους $C^{16}O$ είναι διαφορετική για τα τρία υπό μελέτη μεταλλοξειδία. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στη διαφορετική δυναμική κινητική που διέπει την αντίδραση παραγωγής του είδους CO στα τρία φυσικά στερεά, τα οποία διαθέτουν διαφορετικές επιφανειακές φυσικοχημικές ιδιότητες [123, 124]. Συγκεκριμένα, μεγαλύτερος αρχικός ρυθμός παραγωγής CO χαρακτηρίζει την περίπτωση του ολιβίνης σε σχέση με τον ασβεστίτη και δολομίτη. Επιπλέον, μπορεί να υποτεθεί ότι ο ολιβίνης διαθέτει υψηλότερη συγκέντρωση ενεργών επιφανειακών κέντρων τα οποία απενεργοποιούνται πιο γρήγορα σε σχέση με τον ασβεστίτη και δολομίτη. Έχοντας υπόψη ότι ο πυρωμένος ολιβίνης έδειξε μικρότερη δραστηριότητα στους $750^\circ C$ σε μόνιμες συνθήκες αντίδρασης σε σχέση με το δολομίτη και ασβεστίτη (Σχ. 4.31α και β), είναι δυνατό να ειπωθεί ότι η αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό ευνοείται σε ενεργά κέντρα τα οποία απενεργοποιούνται με πιο αργό ρυθμό λόγω εναπόθεσης C_xH_y . Είναι επίσης σημαντικό να αναφερθεί ότι η προσρόφηση του $^{18}O_2$ πριν την αντίδραση αναμόρφωσης είναι δυνατό να οδηγήσει σε διαφορετικά είδη προσροφημένου O (π.χ., O^- , O^{2-} και O_2^-) στα τρία υπό μελέτη φυσικά στερεά [124]. Αποτέλεσμα του τελευταίου είναι ο καθορισμός διαφορετικής κινητικής διάχυσης του οξυγόνου προς τα είδη C_xH_y για κάθε περίπτωση.

Η συγκέντρωση ($\mu mol/g$) των ισοτοπικών ειδών $C^{18}O$, $C^{16}O^{18}O$ και $C^{18}O_2$ αντιστοιχεί στη συγκέντρωση των ειδών οξυγόνου τα οποία συμμετέχουν στην παραγωγή CO και CO_2 κατά την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό (πείραμα 1). Ωστόσο, μέρος των παραπάνω ειδών λαμβάνεται και κατά την απευθείας εναλλαγή ενός ή δύο ατόμων ^{16}O του μορίου CO_2 το οποίο παράγεται από την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με προσροφημένα είδη ^{18}O . Ο υπολογισμός της συνεισφοράς της τελευταίας διεργασίας εναλλαγής στη συνολική παραγωγή ισοτοπικού CO_2 πραγματοποιήθηκε με εκτέλεση του πειράματος 2: $20\%O_2/He$ ($850^\circ C$, $2 h$) \rightarrow ψύξη υπό ροή He ($750^\circ C$) \rightarrow $3\%^{18}O_2/He$ ($750^\circ C$, $20min$) \rightarrow He (750 , $5 min$) \rightarrow $y\%CO_2/40\%H_2O/He$ ($750^\circ C$, t). Αναφέρεται στο σημείο αυτό ότι $y mol\%$ είναι η μέγιστη παραγόμενη συγκέντρωση CO_2 που λαμβάνεται στο ισοτοπικό πείραμα 1. Επομένως, η διαφορά στις ποσότητες των ειδών ^{18}O όπως αυτές υπολογίζονται από τα πειράματα 1 και 2 αποτελεί την ελάχιστη ποσότητα των ειδών ^{18}O ("O") κάθε υπό μελέτη φυσικού στερεού τα οποία συμμετέχουν στο μηχανισμό της αντίδρασης αναμόρφωσης.



Σχήμα 4.40. Καμπύλες δυναμικής απόκρισης παραγωγής $C^{18}O$, $C^{18}O^{16}O$, $C^{18}O_2$ και $C^{16}O$ που λήφθηκαν κατά το πείραμα: $20\%O_2/He$ ($850^\circ C$, 2 h) \rightarrow ψύξη υπό ροή He ($750^\circ C$) \rightarrow $3\%^{18}O_2/He$ ($750^\circ C$, 20min) \rightarrow He (750 , 5 min) \rightarrow $0.6\%C_6H_5OH/40\%H_2O/He$ ($750^\circ C$, t) για το φυσικό ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνη O1.

Στο Πίνακα 4.13 δίνονται οι τιμές της συγκέντρωσης ^{18}O ("O") ($\mu\text{mol/g}$) που υπολογίστηκε για τον φυσικό ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνη O1. Όπως προκύπτει από τις τιμές του Πίνακα 4.13, ο φυσικός ολιβίνης διαθέτει σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση "O" σε σχέση με το δολομίτη και ασβεστίτη. Οι προηγούμενες παρατηρήσεις γίνονται περισσότερο εμφανής στην περίπτωση έκφρασης της ποσότητας ^{18}O σε μονάδες $\mu\text{mol/m}^2$, όπου ο ασβεστίτης και ο δολομίτης παρουσιάζουν ίδια επιφανειακή συγκέντρωση ευκίνητου ατομικού οξυγόνου το οποίο συμμετέχει στην παραγωγή CO και CO₂ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό.

Πίνακας 4.13. Τιμές συγκέντρωσης ^{18}O ($\mu\text{mol/g}$ ή $\mu\text{mol/m}^2$) που συμμετέχει στο μηχανισμό αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό και η οποία υπολογίστηκε με χρήση του πειράματος $20\%\text{O}_2/\text{He}$ (850°C , 2 h) \rightarrow ψύξη υπό ροή He (750°C) \rightarrow $3\%^{18}\text{O}_2/\text{He}$ (750°C , 20 min) \rightarrow He (750 , 5 min) \rightarrow $0.6\%\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/40\%\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ (750°C , t) για το φυσικό ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνη O1.

Φυσικά Μεταλλοξείδια	Συγκέντρωση ^{18}O ($\mu\text{mol/g}$)	Συγκέντρωση ^{18}O ($\mu\text{mol/m}^2$)
Ασβεστίτης C3	7.7	0.14 ($\theta < 1$)
Δολομίτης D1	12.1	0.14
Ολιβίνης O1	40.1	6.7

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] W. Torres, S.S. Pansare, J.G. Goodwin, *Cat. Rev.* 49 (2007) 407.
- [2] D.L. Ellig, C.K. Lai, D.W. Mead, J.P. Longwell, W.A. Peters, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 24 (1985) 1080.
- [3] M.R. Mahishi, D.Y. Goswami, *Int. Hydrogen Energy* 32 (2007) 2803.
- [4] B. Balasubramanian, A.L. Ortiz, S. Kaytakoglu, D.P. Harris, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 3543.
- [5] N.H. Florin, A.T. Harris, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 287.
- [6] J.R. Rostrup-Nielsen, "Catalytic Steam Reforming", in: *Catalysis Science and Technology*, J.R. Anderson, M. Boudart. Springer, Berlin 1984, p. 1.
- [7] D. Dayton, "A Review of the Literature on the Catalytic Biomass Tar Destruction", NREL/TP-510-32815, National Renewable Energy Laboratory, USA 2002.
- [8] Σ.Μ. Κοζάκου, Διδακτορική Μάστερ, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κύπρου, 2009.
- [9] E. El Elaoui, M. Benkaddour, *J. Therm. Anal.* 48 (1977) 893.
- [10] Y. Sheng, B. Zhou, X. Zhao, C. Wang, Y. Liu, Z. Wang, *Mat. Lett.* 60 (2006) 1366.
- [11] M. López Granados, M.D. Zafra Poves, D. Martín Alonso, R. Mariscal, F. Cabello Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B: Environ.* 73 (2007) 317.
- [12] H. Guoxin, H. Hao, L. Yanhong, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 5422.
- [13] M.E. Jacox, D.E. Milligam, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 919.
- [14] H.H. Adler, P.F. Kerr, *Am. Miner.* 48 (1963) 124.
- [15] K.V. Narasimhulu, J.L. Rao, *Spectroch. Acta Part A* 56 (2000) 1345.
- [16] Y. Sheng, J. Zhao, B. Zhou, X. Ding, Y. Deng, Z. Wang, *Mater. Lett.* 60 (2006) 3248.
- [17] C.H. Linga, Raju, K.V. Narasimhulu, N.O Gopal, J.L. Rao, B.C.V. Reddy, *Spectroch. Acta Part A* 59 (2003) 2955.
- [18] F. Miller, C.H. Wilkins, *Anal. Chem.* 22 (1950) 1978.
- [19] C. Breen, F. Clegg, M.M. Herron, G.P. Hild, S. Hiller, T.L. Hughes, T.G.L. Jones, A. Matteson, J. Yarwood, *J. Petrol. Sci. Eng.* 60 (2008) 1.
- [20] G. Busca, V. Lorenzelli, *Mater. Chem.* 7 (1982) 89.
- [21] P. Scherrer, *Goett. Nachr.* 2 (1918) 98.
- [22] G. Zhang, H. Hattori, K. Tanabe, *Appl. Catal.* 36 (1988) 189.
- [23] K. Polychronopoulou, J.L.G. Fierro, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 228 (2004) 417.

- [24] K. Polychronopoulou, C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *Appl. Catal. A: Gen.* 228 (2004) 417.
- [25] K. Polychronopoulou, A. Bakandritsos, V. Tzitzios, J.L.G. Fierro, A. M. Efstathiou, *J. Catal.* 241 (2006) 132.
- [26] J.N. Armor, *Appl. Catal. A: Gen.* 176 (1999) 159.
- [27] M.A. Peña, J. P. Gómez, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.* 144 (1996) 7.
- [28] A. Corma, S. Iborra, *Adv. Catal.* 49 (2006) 239.
- [29] S. Colussia, A.J. Tench, “New Horizons in Catalysis”, in: *Proceedings of 7th International Congress for Catalysis*, T. Seiyama, K. Tanabe, Tokyo 1980, p. 1157.
- [30] A.A. Davydov, M. L. Shepotko, A.A. Budneva, *Catal. Today* 24 (1995) 225.
- [31] G. Taralas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2121.
- [32] P.A. Simell, E.K. Hirvensalo, V. Smolander, A.O.I. Krause, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 1250.
- [33] H. Aldén, E. Björkman, M. Carlsson, A. Waldheim, “Catalytic Cracking of Naphthalene on Dolomite”, in: *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, Blackie Academic & Professional, London 1994, p. 216.
- [34] A. Jess, *Fuel* 75 (1996) 1441.
- [35] X.A. Garcia, K.J. Hüttinger, *Fuel* 68 (1989) 1300.
- [36] P. Käßner, M. Baerns, *Appl. Catal. A: Gen.* 139 (1996) 107.
- [37] R. Philipp, K. Omata, A. Aoki, K. Fujimoto, *J. Catal.* 134 (1992) 422.
- [38] Y. Xu, L. Yu, C. Cai, J. Huang, X. Guo, *Catal. Letters* 35 (1995) 215.
- [39] M.I. Zaki, H. Knözinger, B. Tesche, G.A.H. Mekhemer, *J. Colloid Interf. Sci.* 303 (2006) 9.
- [40] R. Philipp, K. Fujimoto, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9035.
- [41] A.A. Davydov, *Chem. Eng. Technol.* 18 (1995) 7.
- [42] M.B. Jensen, L.G.M. Pettersson, O. Swang, U. Olsbye, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 16774.
- [43] P.A. Thiel, T.E. Madey, *Surf. Sci. Rep.* 7 (1987) 211.
- [44] G.G. Olympiou, C.M. Kalamaras, C.D. Zeinalipour-Yazdia, A.M. Efstathiou, *Catal. Today* 127 (2007) 304.
- [45] C.M. Kalamaras, P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 264 (2009) 117.
- [46] C. Morterra, A. Chiorino, F. Boccuzzi, S. Coluccia, *J. Catal.* 51 (1978) 299.
- [47] C. Morterra, S. Colussia, G. Ghiotti, A. Zecchina, *Z. Phys. Chem. N.F.* 104 (1977) 275.

- [48] M.L. Hair, “Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry”, Marcel Dekker, New York 1967.
- [49] J. Delgado, M.-P. Aznar, J. Corella, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 3637.
- [50] J. Delgado, M.-P. Aznar, J. Corella, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 1535.
- [51] K. Chrissafis, C. Dagounaki, K.M. Paraskevopoulos, *Thermochim. Acta* 428 (2005) 193.
- [52] K. Kuramoto, S. Fujimoto, A. Morita, S. Shibano, Y. Suzuki, H. Hatano, L. Shi-Ying, M. Harada, T. Takarada, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 975.
- [53] M.P. Seah, D. Briggs, “Practical Surface Analysis”, John Wiley Sons, Chichester 1990, p. 201.
- [54] S.L. Stipp, M.F. Jr. Hochella, G.A. Parks, J.O. Leckie, *Cheochim. Cosmochim. Acta* 56 (1992) 1941.
- [55] K. Omata, A. Aoki, K. Fujimoto, *Catal. Lett.* 4 (1990) 241.
- [56] P.A. Simell, J.O. Hepola, A.O.I. Krause, *Fuel* 76 (1997) 1117.
- [57] P.A. Simell, J.K. Leppälähti, E.A. Kurkela, *Fuel* 74 (6) (1995) 945.
- [58] P.A. Simell, J.K. Leppälähti, J. B-son Bredenberg, *Fuel* 71 (1992) 211.
- [59] X. Garcia, N.A. Alarcon, A.L. Gordon, *Fuel Proc. Tech.* 58 (1999) 83.
- [60] J. Comas, M. Laborde, N. Amadeo, *J. Power Sour.* 138 (2004) 61.
- [61] D.K. Lee, H. Baek, W.L. Yoon, *Inter. J. Hydro. Energy* 31 (2006) 649.
- [62] L. Devi, K.J. Ptasiniski, F.J.J.G. Janssen, S.V.B. van Paasen, P.C.A. Bergman, J.H.A. Kiel, *Renewable Energy* 30 (2005) 565.
- [63] D. Wang, S. Czernik, D. Montané, M. Mann, E. Chornet, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 1507.
- [64] H. Hattori, *Chem. Rev.* 95 (1995) 537.
- [65] H. Kobayashi, M. Yamaguchi, T. Ito, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 7206.
- [66] S. Adhikari, S. Fernando, A. Haryanto, *Catal. Today* 129 (2007) 355.
- [67] X. Garcia, K.J. Hüttinger, *Erdöl Kohle Endgas Petrochem.* 43 (1990) 273.
- [68] S. Dobner, L. Sterns, R.A. Graff, A.M. Squires, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 16 (1977) 479.
- [69] N.H. Florin, A.T. Harris, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 287.
- [70] C. Pfeifer, B. Puchner, H. Hofbauer, *Int. J. Chem. React. Eng.* 5 (2007) A9.
- [71] R.H. Borgwardt, R.D. Harvey, *Environ. Sci. Technol.* 6 (1972) 350.
- [72] European Project, 6th FP, No. 5183309 (SES6), “Biomass Fluidized Bed Gasification with In-Situ Hot Gas Cleaning”, 2006-2009.

- [73] M. Specht, A. Bandi, F. Baumgart, T. Moellenstedt, O. Textor, T. Weimer, in: “Hydrogen Energy Process XIII”, Z.Q. Mao, T.N. Veziroglou, 2000, p. 1203.
- [74] N. Alarcón, X. Garcia, M. Centeno, P. Ruiz, A. Gordon, *Surf. Interf. Anal.* 31 (2001) 1031.
- [75] M.I. Zaki, H. Knözinger, B. Tesche, G.A.H. Mekhemer, H.-J. Bongard, *Langmuir* 24 (2008) 6745.
- [76] J.C. Lavalley, *Catal. Today* 27 (1996) 377.
- [77] Y. Fukuda, K. Tanabe, *Bull Chem. Soc. Jpn.* 46 (1973) 1616.
- [78] A.A. Medvinskii, G.G. Saveliev, N.F. Stas’, O.V. Tyunina, V.V. Nakhalov, I.A. Kononova, P.D. Khalfma, *React. Kinet. Catal. Lett.* 6 (1977) 139.
- [79] N.U. Zhanpeisov, H. Nakats uji, M. Hada, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 112 (1996) 63.
- [80] M. Foster, M. Furse, D. Passno, *Surf. Sci.* 502-503 (2002) 102.
- [81] P. Lagarde, M.A.H. Nerenberg, Y. Farge, *Phys. Rev. B* 8 (4) (1973) 1731.
- [82] M.J. Low, N. Takezawa, A.J. Goodsel, *J. Colloid Interf. Sci.* 37 (2) (1971) 422.
- [83] J. Corella, M.A. Caballero, M.-P. Aznar, C. Brage, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 3001.
- [84] T. Morimoto, Y. Suda, M. Nagao, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4881.
- [85] H. Gupta, L.-S. Fan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4035.
- [86] L. Devi, M. Craje, P. Thüne, K.J.Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, *Appl. Catal. A: Gen.* 294 (2005) 68.
- [87] G. Hu, S. Xu, S. Li, C. Xiao, S. Liu, *Fuel Proc. Tech.* 87 (2006) 375.
- [88] C. Ngamcharussrivichai, W. Wiwatnimit, S. Wagnoi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 276 (2007) 24.
- [89] N. Saikia, G. Cornelis, G. Mertens, J. Elsen, K. Van Balen, T. Van Gerven, C. Vandecasteele, *J. Hazardous Materials* 154 (2008) 766.
- [90] C. Courson, L. Udron, D. Świerczyński, C. Petit, A. Kiennemann, *Catal. Today* 76 (2002) 75.
- [91] J.N. Kuhn, Z. Zhao, L.G. Felix, R.B. Slimane, Chum. W. Choi, U. S. Ozkan, *Appl. Catal. B: Environ.* 81 (2008) 14.
- [92] D.K. Mukhopadhyay, D.H. Lindsley, *Amer. Miner.* 68 (1983) 1089.
- [93] Y. Hou, Z. Xu, S. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 6329.
- [94] W.K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T.P. Maniecki, W. Ignaczak, W. Maniukiewicz, *Appl. Catal. A: Gen.* 326 (2007) 17.
- [95] Y.-L. Tsai, C.-H. Chu, J.-L. Ou, C.-K. Huang, C.-C. Chen, *Desal.* 200 (2006) 97.

- [96] Y.S. Liu, J.L. Chen, C.L. Chen, C.L. Dong, D.S. Lee, G. Chern, C.L. Chang, *J. Alloys Comp.* 442 (2007) 259.
- [97] N. Sharma, K.M. Shaju, G.V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 1035.
- [98] D. Hirabayashi, T. Yoshikawa, K. Mochizuki, K. Suzuki, Y. Sakai, *Catal. Lett.* 110 (2006) 269.
- [99] P. Fenter, Z. Zhang, C. Park, N.C. Sturchio, X.M. Hu, S.R. Higgins, *Geochim. Cosmoch. Acta* 71 (2007) 566.
- [100] D.R. Baer, J.F. Moulder, *Surf. Sci. Spectra* 2 (1993) 1.
- [101] D.R. Baer, A.M. Marmorstein, R.E. Williford, D.L. Blanchard, *Surf. Sci. Spectra* 1 (1993) 80.
- [102] X. Hu, P. Joshi, S.M. Mukhopadhyay, S.R. Higgins, *Cheochim. Cosmochim. Acta* 56 (2006) 3342.
- [103] P. Mills, J.L. Sullivan, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 16 (1983) 723.
- [104] C.R. Brundle, T.J. Chuang, K. Wandelt, *Surf. Sci.* 68 (1997) 459.
- [105] J.-A. Wang, Li-F. Chen, C.-L. Li, *React. Kinet. Catal. Lett.* 64 (1) (1998) 73.
- [106] R.H. Borgwardt, R.D. Harvey, *Environ. Sci. Technol.* 6 (1972) 350.
- [107] J.M. Moe, *Chem. Eng. Pro.* 58 (1962) 33.
- [108] Y. Choi, H.G. Stenger, *J. Pow. Sour.* 124 (2003) 432.
- [109] H. Kobayashi, D.R. Salahub, T. Ito, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 5487.
- [110] A.V. Kucherove, V.D. Nissenbaum, T.N. Kucherova, L.M. Kustov, *Kinet. Catal.* 43 (2002) 711.
- [111] C. Chizallet, G. Costentin, M. Che, F. Delbecq, P. Sautet, *J. Amer. Chem. Soc.* 129(20) (2007) 6442.
- [112] R.L. Frost, J.T. Kloprogge, *Spectrochimica Acta A* 55 (1999) 2195.
- [113] N. Takezawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* 44 (1971) 3177.
- [114] P. Martino, M. Chiesa, M.C. Paganini, E. Giamello, *Surf. Sci.* 527 (2003) 80, and references therein.
- [115] A.M. Efstathiou, X.E. Verykios, *Appl. Catal. A: Gen.* 151 (1997) 109.
- [116] P. Szedlacsek, A.M. Efstathiou, *Appl. Catal. A: Gen.* 151 (1997) 59.
- [117] S.L. Shannon, J.G. Goodwin, *Chem. Rev.* 95 (1995) 677.
- [118] T. Ishida, *J. Nucl. Sci. Technol.* 39 (2002) 407.
- [119] T. Fujii, F. Moynier, F. Albarède, *Chem. Geol.* 267 (2009) 139.
- [120] K. Polychronopoulou, C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *Catal. Today* 112 (2006) 89.

[121] K. Polychronopoulou, A.M. Efstathiou, Catal. Today 116 (2006) 341.

[122] F. Sadi, D. Duprez, F. Gerard and A. Miloudi, J. Catal. 213 (2003) 226.

[123] D. Martin, D. Duprez, J. Phys. Chem. 100 (1996) 9429.

[124] C. Descorme, D. Duprez, Appl. Catal. A: Gen. 202 (2000) 231.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΕΡΙΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΑΠΟ ΦΑΙΝΟΛΗ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΣΤΗΡΙΖΟΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Rh

5.1. Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρατίθενται και συζητούνται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό παρουσία στηριζόμενων καταλυτών Rh, με στόχο τον καθαρισμό βιομηχανικού αερίου ρεύματος από φαινόλη (π.χ., αεριοποίηση/αναμόρφωση βιομάζας) με ταυτόχρονη παραγωγή H_2 . Συγκεκριμένα, η μελέτη αυτή αφορά τη σύνθεση, το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό και την αξιολόγηση της καταλυτικής συμπεριφοράς καταλυτών Rh χαμηλής φόρτισης (0.5% κ.β.) στηριζόμενων σε εμπορικά μεταλλοξείδια του τύπου Ce-Zr-Mg-O και Ce-Zr-La-O.

Στην περίπτωση των καταλυτών 0.5%Rh/Ce-Zr-Mg-O πραγματοποιήθηκε ενδελεχής φυσικοχημικός χαρακτηρισμός τους με σκοπό το συσχετισμό των ιδιοτήτων τους με την καταλυτική τους ενεργότητα. Ο χαρακτηρισμός αυτός αφορούσε τη χρήση των τεχνικών B.E.T., XRD, SEM, HRTEM, H_2 -, CO_2 - και CO-TPD, H_2 -TPR, OSC και *in situ* CO και WGS-DRIFTS. Η καταλυτική συμπεριφορά των στερεών ως προς την αναμόρφωση της φαινόλης με ατμό διερευνήθηκε στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 350-550°C, ενώ ταυτόχρονα υπολογίστηκε και η ποσότητα των ανθρακούχων υπολειμμάτων μετά από 2 h αντίδρασης. Καταλυτικά αποτελέσματα λήφθηκαν και σε εμπορικό στηριζόμενο καταλύτη Ni για σκοπούς σύγκρισης. Επιπλέον, μελετήθηκε η σταθερότητα του δραστικότερου καταλυτικού συστήματος ως προς το χρόνο αντίδρασης (stability test).

Η εκτενής μελέτη φυσικοχημικών και καταλυτικών ιδιοτήτων πραγματοποιήθηκε επίσης για τα στερεά 0.5%Rh/Ce-Zr-La-O. Το τελευταίο έγινε με τη χρήση των τεχνικών B.E.T., XRD, HRTEM, XPS, H_2 -, CO_2 - και CO-TPD, H_2 -TPR, OSC και *in situ* CO_2 και H_2O -DRIFTS, καθώς και με καταλυτικές μετρήσεις της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό στη θερμοκρασιακή περιοχή 350-550°C. Η καταλυτική ενεργότητα των στερεών 0.5%Rh/Ce-Zr-La-O συγκρίθηκε με αυτή βιομηχανικού καταλύτη Ni. Επιπλέον, μελετήθηκε η αντίδραση WGS απουσία και παρουσία H_2 στην τροφοδοσία χρησιμοποιώντας πειράματα *operando* DRIFTS-MS.

5.2. Μελέτη Στηριζόμενων Καταλυτών 0.5%Rh/Ce-Zr-Mg-O

5.2.1. Χαρακτηρισμός Καταλυτών 0.5%Rh/Ce-Zr-Mg-O

5.2.1.1. B.E.T.

Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται τιμές ειδικής επιφάνειας B.E.T. (m^2/g), ειδικού όγκου πόρων (cm^3/g) και μέσης διαμέτρου πόρων (nm) των εμπορικών μικτών οξειδίων $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.83}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ και $\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ (καταλυτικά υποστρώματα) μετά από πύρωση τους. Το τελευταίο πραγματοποιήθηκε στους 750°C για 5 h υπό ροή αέρα και στη συνέχεια *in situ* κατεργασία στους 200°C για 2 h υπό ροή N_2 .

Όπως διαπιστώνεται από τον Πίνακα 5.1, το μικτό μεταλλοξείδιο $\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ διαθέτει τις υψηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας, όγκου πόρων και μέσης διαμέτρου πόρων σε σχέση με τα $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$ και $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.83}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$. Επιπλέον, παρατηρείται ότι αύξηση της περιεκτικότητας του στερεού $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$ σε Mg^{2+} (atom%) οδηγεί στη σταδιακή αύξηση και των τριών υπό μελέτη φυσικών ιδιοτήτων (B.E.T., όγκος πόρων και μέση διάμετρος πόρων). Συγκεκριμένα, αύξηση κατά περίπου 7 και 30% της επιφάνειας B.E.T. λαμβάνεται με προσθήκη 2 και 5 atom% Mg^{2+} , αντίστοιχα, στο στερεό $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$. Ο ειδικός όγκος πόρων και η μέση διάμετρος πόρων αυξάνονται 2.6 και 2.2 φορές, αντίστοιχα, με προσθήκη 5 atom% Mg^{2+} στο στερεό $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$. Όμοια αποτελέσματα αναφέρονται από τους Wang et al. [1] στην προσπάθειά τους να συσχετίσουν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και τη θερμική σταθερότητα στερεών διαλυμάτων Ce-Zr-O (Ce/Zr=1) και Ce-Zr-Si-O (Ce/Zr=1, Si=0-20% κ.β.). Με βάση τις τιμές του Πίνακα 5.1 αξίζει να σημειωθεί ότι τα τρία υπό μελέτη στερεά είναι μεσοπορώδη, με διάμετρο πόρων στην περιοχή 8.2-18.2 nm.

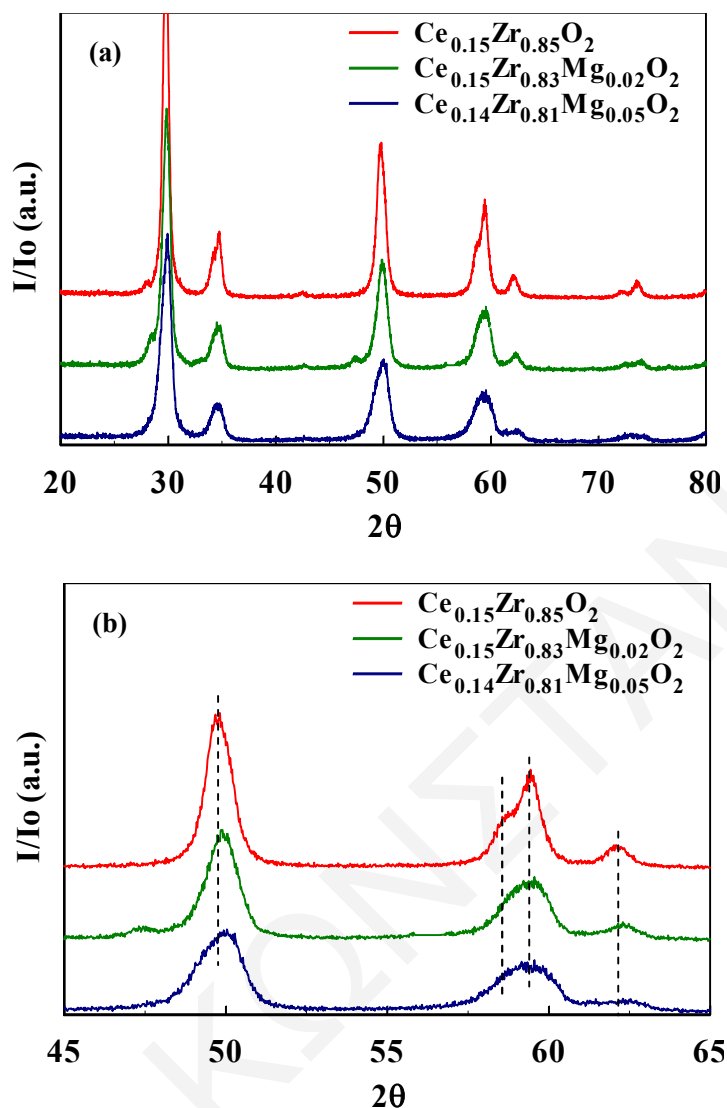
Πίνακας 5.1. Τιμές ειδικής επιφάνειας B.E.T., ειδικού όγκου πόρων και μέσης διαμέτρου πόρων των εμπορικών μικτών μεταλλοξειδίων $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.83}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ και $\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ μετά από πύρωση τους στους 750°C για 5 h υπό ροή αέρα και ακολούθως *in situ* στους 200°C υπό ροή N_2 για 2 h.

Μικτά Μεταλλοξείδια (atom%)	B.E.T. (m^2/g)	Ειδικός Όγκος Πόρων (cm^3/g)	Μέση Διάμετρος Πόρων (nm)
$\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$	42.6	0.12	8.2
$\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.83}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	45.7	0.13	9.2
$\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	55.5	0.31	18.2

5.2.1.2. Φασματοσκοπίας Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD)

Η τεχνική XRD χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων των μικτών εμπορικών οξειδίων Ce-Zr-Mg-O. Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζονται τα περιθλασογράμματα ακτίνων-X που λήφθηκαν για τα στερεά $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$, $Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O_2$ και $Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ μετά από πύρωση τους υπό ροή αέρα για 5 h στους 750°C. Σύμφωνα με τη βάση δεδομένων XRD/ASTM αλλά και δημοσιευμένα αποτελέσματα [2-6], οι κύριες κορυφές περίθλασης (Σχ. 5.1) είναι χαρακτηριστικές στερεού διαλύματος CeO_2 - ZrO_2 με τετραγωνική δομή. Όπως φαίνεται από τα Σχήματα 5.1α και β, με εισαγωγή 2 και 5 atom% Mg^{2+} στο στερεό διάλυμα Ce-Zr-O δεν παρατηρείται ξεχωριστή φάση MgO, αλλά διεύρυνση και μικρή μετατόπιση των χαρακτηριστικών κορυφών του στερεού διαλύματος $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ προς μεγαλύτερες γωνίες 2θ (Σχ. 5.1β). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει συστολή του κρυσταλλικού πλέγματος Ce-Zr-O λόγω της εισαγωγής του μικρότερου ιόντος Mg^{2+} . Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενόμενη δεδομένης της διαφοράς στις ιοντικές ακτίνες των Ce^{4+} (0.97 Å), Zr^{4+} (0.84 Å) και Mg^{2+} (0.66 Å). Να σημειωθεί ότι με την εισαγωγή μεταλλικών ιόντων τα οποία διαθέτουν μικρότερη ιοντική ακτίνα από το Ce^{4+} (π.χ., Zr^{4+} και Mg^{2+}) επιτυγχάνεται αύξηση της θερμικής σταθερότητας του πλέγματος CeO_2 έναντι συσσωμάτωσης [7]. Το τελευταίο αναφέρεται επίσης από τους Yue et al. [8] για τα στερεά Ce-Zr-M-O/ Al_2O_3 (M = Mg, Ca, Sr, and Ba), όπου η εισαγωγή του M βρέθηκε να ενισχύει τη θερμική σταθερότητα της αλούμινας.

Από το εύρος των κορυφών στα διαγράμματα ακτίνων-X (Σχ. 5.1) είναι δυνατό να υπολογιστεί το μέσο μέγεθος των πρωτογενών κρυσταλλικών σωματιδίων (primary crystal size) της στερεής φάσης. Το μέγεθος των σωματιδίων υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τις κορυφές περίθλασης στις γωνίες $2\theta = 29.74, 29.88$ και 29.96° για τα στερεά $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$, $Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O_2$ και $Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$, αντίστοιχα, οι οποίες αφορούν την κρυσταλλική έδρα (111), καθώς και την εξίσωση Scherrer (Εξ. 3.1). Οι παραπάνω υπολογισμοί οδήγησαν σε μέγεθος κρυσταλλιτών ίσο με 12.5, 9.3, και 7.2 nm, αντίστοιχα, για τα στερεά $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$, $Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O_2$ και $Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$. Από τις τιμές του μεγέθους των πρωτογενών κρυσταλλικών σωματιδίων (7.2-12.5 nm) υποδεικνύεται η ύπαρξη νανοκρυσταλλικών υλικών. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η εισαγωγή 5 atom% Mg^{2+} στο στερεό διάλυμα $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ προκαλεί 42% μείωση του μέσου μεγέθους πρωτογενών κρυσταλλικών σωματιδίων του λαμβανόμενου $Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ στερεού σε σχέση με το αρχικό.

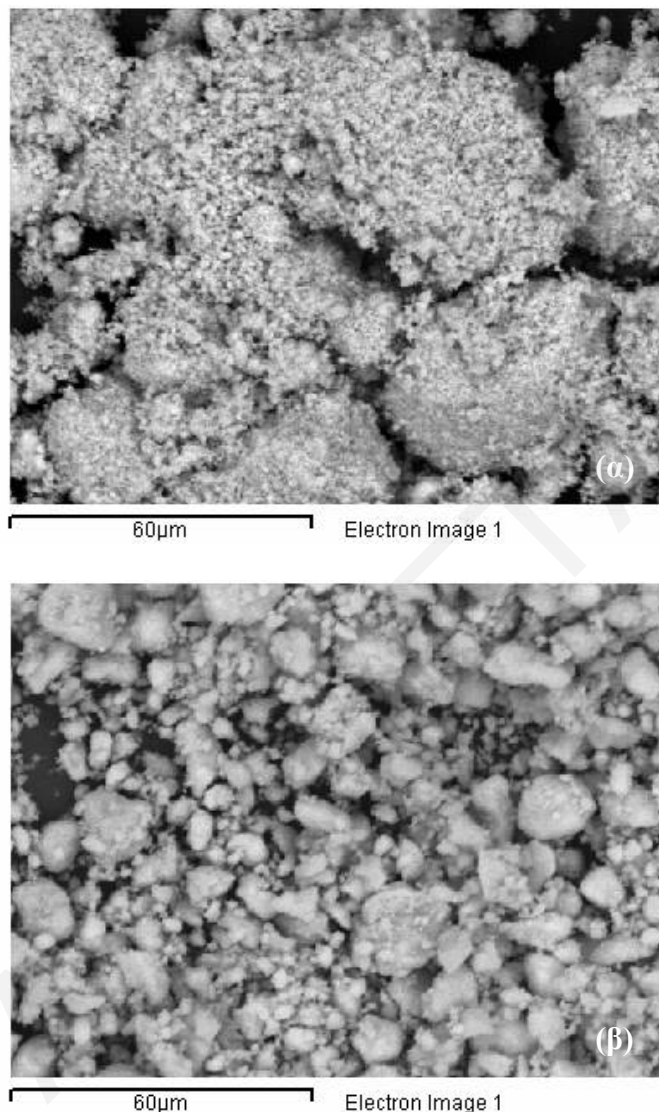


Σχήμα 5.1. Περιθλασογράμματα ακτίνων-X στην περιοχή $2\theta = 20-80^\circ$ (α) και $2\theta = 45-65^\circ$ (β) για τα στερεά $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.83}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ και $\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$.

5.2.1.3. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Στα Σχήματα 5.2α και β παρουσιάζονται φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που λήφθηκαν μετά από οξείδωση και αναγωγή των καταλυτών 0.5%Rh/ $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$ και 0.5%Rh/ $\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$, αντίστοιχα. Η οξείδωση των καταλυτών πραγματοποιήθηκε παρουσία 20% O_2/He στους 600°C για 2 h και η αναγωγή τους με καθαρό H_2 στους 200°C για 2 h. Στο Σχήμα 5.2α διακρίνονται περιοχές όπου μικρά σωματίδια του υποστρώματος $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$ συσσωματώνονται προς σχηματισμό μεγαλύτερων σωματιδίων. Αντίθετα, το μικτό μεταλλοξείδιο $\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ (Σχ. 5.2β) διαθέτει μικρότερα σε μέγεθος και ομοιόμορφα σωματίδια με λεία επιφάνεια σε σχέση με το στερεό $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$ (Σχ. 5.2α). Επιπλέον, από τις φωτογραφίες SEM παρατηρείται ότι το

μέγεθος των δευτερογενών κρυσταλλικών σωματιδίων (secondary crystal size) του $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$ κυμαίνεται στην περιοχή 8-50 μm (Σχ. 5.1α) και του $\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ (Σχ. 5.1β) στην περιοχή 8-20 μm .



Σχήμα 5.2. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που λήφθηκαν μετά από οξείδωση/αναγωγή των καταλυτών Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ (α) και Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (β).

5.2.1.4. Διασπορά και Μέσο Μεγέθος Σωματιδίων Rh

Η διασπορά (D, %) του Rh και το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του προσδιορίστηκαν με εκλεκτική χημειορόφηση H₂ (H₂-TPD). Για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των σωματιδίων Rh υποτέθηκε σφαιρική γεωμετρία [9]. Οι τιμές της διασποράς βρέθηκαν ίσες με 25.0, 70.0 και 76.0%, και του μέσου μεγέθους των σωματιδίων του Rh 4.0, 1.4 και 1.3 nm, αντίστοιχα, για τους καταλύτες 0.5%Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂, 0.5%Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂ και 0.5%Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂. Παρατηρείται ότι με αύξηση της συγκέντρωσης Mg²⁺ στο

υπόστρωμα επέρχεται αύξηση της διασποράς του Rh με αποτέλεσμα τη λήψη μικρότερων σωματιδίων, γεγονός το οποίο υποδηλώνει αύξηση της συγκέντρωσης των επιφανειακών ενεργών κέντρων Rh ($\mu\text{molRh}_s/\text{g}$).

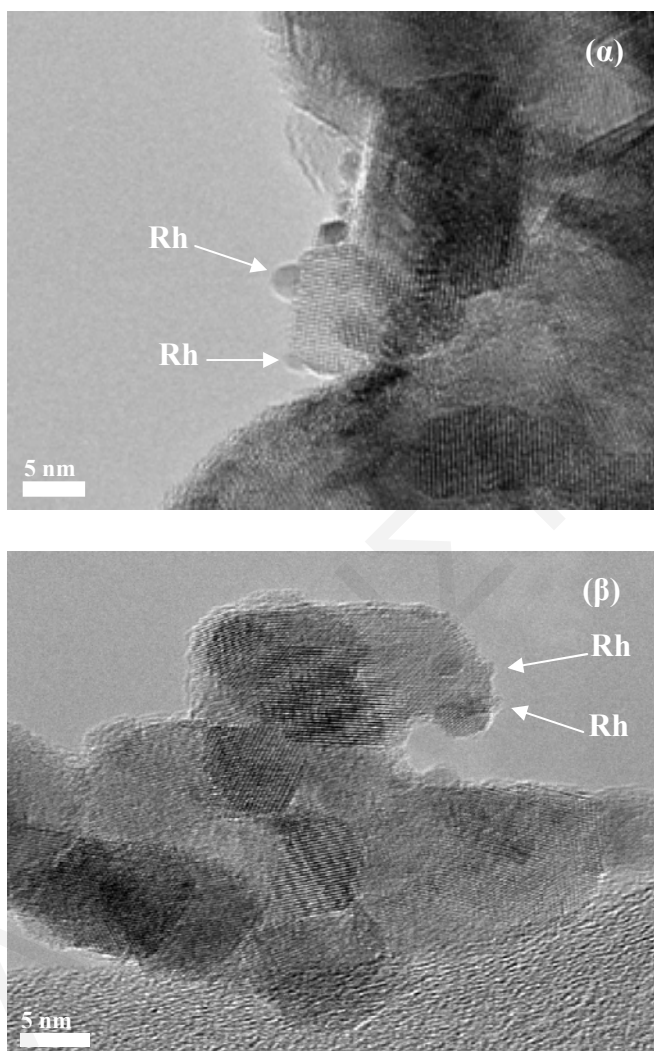
Η θετική επίδραση της παρουσίας Mg^{2+} στη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων Rh στα οξειδικά υπόστρωματα Ce-Zr-Mg-O γίνεται περισσότερο κατανοητή με τα αποτελέσματα των Nagai et al. [10]. Οι τελευταίοι μελέτησαν το μηχανισμό συσσωμάτωσης σωματιδίων Pt στηριζόμενων σε μικτά μεταλλοξειδία του τύπου Ce-Zr-Y-O. Με χρήση της τεχνικής EXAFS έδειξαν ότι η ισχύς του χημικού δεσμού Pt-O-M (M: μεταλλοκατιόν υποστρώματος) παίζει σημαντικό ρόλο στις αλληλοεπιδράσεις μεταξύ Pt και οξειδικού υποστρώματος. Οι ίδιοι ερευνητές υποστήριξαν ότι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του οξυγόνου του υποστρώματος επηρεάζει την ισχύ του χημικού δεσμού Pt-O-M και κατ'επέκταση ρυθμίζει τη συσσωμάτωση των στηριζόμενων νανοσωματιδίων Pt. Από αποτελέσματα XPS οι ερευνητές έλαβαν την ακόλουθη σειρά μείωσης της ενέργειας σύνδεσης του ενεργειακού επιπέδου O 1s: $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{CeO}_2 > \text{Ce-Zr-Y-O}$, ενώ το μέγεθος των σωματιδίων Pt στους αντίστοιχους στηριζόμενους καταλύτες ακολούθησε την ακριβώς αντίθετη σειρά. Στο σημείο αυτό είναι αξιόλογο να υπογραμμιστεί ότι τα βήματα της οξείδωσης/αναγωγής κατά την πραγματοποίηση ενός πειράματος H_2 -TPD καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό το μέγεθος των μεταλλικών σωματιδίων ενός στηριζόμενου καταλύτη [10].

Με βάση λοιπόν την παραπάνω συζήτηση συμπεραίνεται ότι με εισαγωγή Mg^{2+} στο πλέγμα του Ce-Zr-O αλλάζει η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του οξυγόνου του υποστρώματος, με αποτέλεσμα την ισχυροποίηση των αλληλοεπιδράσεων Rh-O-M ή M' (M, M': διαφορετικά μεταλλοκατιόντα υποστρώματος Ce-Zr-Mg-O) κατά το στάδιο της οξείδωσης. Ταυτόχρονα, κατά τη διάρκεια της αναγωγής οι δεσμοί Rh-O-M ή Rh-O-M' διασπώνται και το Rh διασπείρεται σε μέγιστο βαθμό στο υπόστρωμα καθορίζοντας το μέγεθος και τη μορφολογία των νανοσωματιδίων Rh. Τα ευρήματα CO_2 -TPD (§ 5.2.1.7) ενισχύουν την άποψη τροποποίησης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του οξυγόνου στο υπόστρωμα M-O-M'.

5.2.1.5. Υψηλής Ευκρίνειας Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (HRTEM)

Στα Σχήματα 5.3α και β παρουσιάζονται φωτογραφίες υψηλής ευκρίνειας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (HRTEM) που λήφθηκαν μετά από οξείδωση ($20\%\text{O}_2/\text{He}$, 600°C , 2h) και αναγωγή ($100\%\text{H}_2$, 200°C , 2 h) των καταλυτών $0.5\%\text{Rh}/\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$ και $0.5\%\text{Rh}/\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$, αντίστοιχα. Μετά από λεπτομερή εξέταση των φωτογραφιών HRTEM (Σχ. 5.3α και β) προκύπτει ότι και οι δύο υπό μελέτη στηριζόμενοι καταλύτες

διαθέτουν κρυσταλλίτες Rh περίπου σφαιρικού σχήματος με μέσο μέγεθος περίπου 3.5 nm για τα τον καταλύτη 0.5%Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ (Σχ. 5.3α) και 1.5 nm για τον καταλύτη 0.5%Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (Σχ. 5.3β). Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τα αντίστοιχα τα οποία προέκυψαν με χρήση της τεχνικής H₂-TPD (§ 5.2.1.4).



Σχήμα 5.3. Φωτογραφίες υψηλής ευκρίνειας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (HRTEM) που λήφθηκαν μετά από οξείδωση/αναγωγή των καταλυτών Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ (α) και Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (β).

5.2.1.6. Θερμοπρογραμματιζόμενη Αναγωγή με H₂ (H₂-TPR)

Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζονται τα θερμοκρασιακά προφίλ H₂-TPR που λήφθηκαν για τα στερεά διαλύματα Ce-Zr-Mg-O (Σχ. 5.4α) και τους αντίστοιχους στηριζόμενους καταλύτες 0.5%Rh/Ce-Zr-Mg-O (Σχ. 5.4β). Τα προφίλ H₂-TPR παρουσιάζουν το ρυθμό κατανάλωσης H₂, R_{H2} (μmol/g.s), συναρτήσει της θερμοκρασίας του στερεού. Από το Σχήμα 5.4α διαπιστώνεται ότι η έναρξη της αναγωγής των τριών μικτών μεταλλοξειδίων λαμβάνει χώρα

περίπου στους 300°C, ενώ ευρείες κορυφές εντοπίζονται στην περιοχή 500-800°C. Το στερεό διάλυμα $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ εμφανίζει μια κορυφή αναγωγής στους 610°C η οποία διαθέτει ώμο στις υψηλότερες θερμοκρασίες (700-800°C). Στην περίπτωση των στερεών $Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O_2$ και $Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ παρατηρείται μια έντονη ευρεία κορυφή αναγωγής στους 738 και 750°C, αντίστοιχα (Σχ. 5.4α). Επιπλέον, από το Σχήμα 5.4α είναι εμφανές ότι η παρουσία Mg^{2+} στο υπόστρωμα οδηγεί στη μετατόπιση των κορυφών αναγωγής σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Με βάση το τελευταίο είναι δυνατό να ειπωθεί ότι η προσθήκη Mg^{2+} στο πλέγμα του στερεού $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ έχει ως συνεπακόλουθο την αύξηση της ισχύς των χημικών δεσμών M-O-M και M-O-M' (M, M': διαφορετικά μεταλλοκατιόντα), που αφορούν τόσο τα επιφανειακά όσο και τα πλεγματικά οξυγόνα.

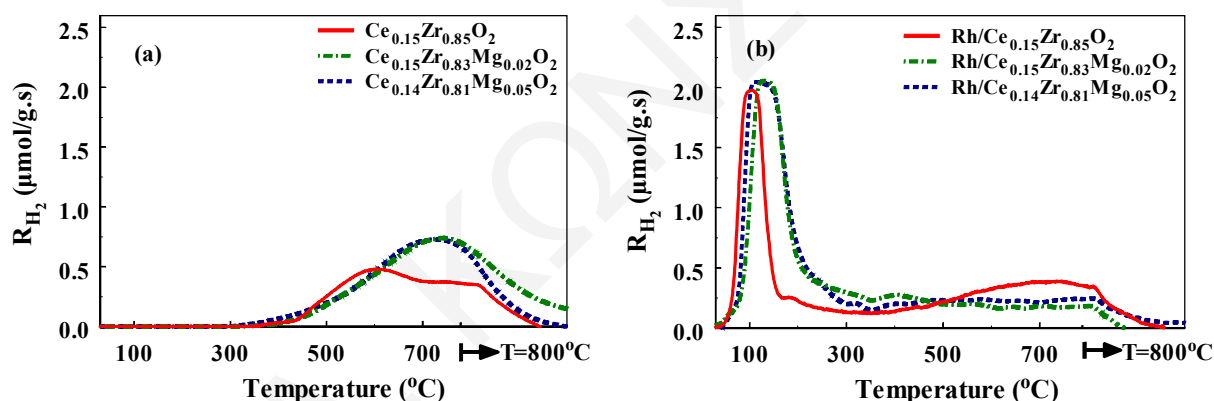
Η συνολική ποσότητα υδρογόνου η οποία καταναλώνεται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων H_2 -TPR αντανakλά τη συνολική ποσότητα οξυγόνου στο στερεό το οποίο αντιδρά με το υδρογόνο προς παραγωγή H_2O . Στην περίπτωση των μικτών μεταλλοξειδίων (Σχ. 5.4α) βρέθηκε ότι τα στερεά $Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O_2$ και $Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες οξυγόνου (340 και 358 $\mu\text{mol/g}$, αντίστοιχα) σε σχέση με το στερεό $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ (263 $\mu\text{mol/g}$). Συνεπώς, η παρουσία 2-5 atom% Mg^{2+} ενισχύει την ικανότητα αναγωγής των στερεών διαλυμάτων Ce-Zr-Mg-O. Όμοιες παρατηρήσεις αναφέρονται από τους Wang et al. [1] μετά την προσθήκη 5-10% κ.β. Si στο στερεό Ce-Zr-O.

Στην περίπτωση των στηριζόμενων καταλυτών 0.5%Rh/Ce-Zr-Mg-O (Σχ. 5.4β) παρατηρείται σημαντική μετατόπιση της θέσης εμφάνισης του μέγιστου ρυθμού κατανάλωσης H_2 προς χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τα οξειδία Ce-Zr-Mg-O (Σχ. 5.4α). Ταυτόχρονα, από τη σύγκριση των Σχημάτων 5.4α και β διακρίνονται διαφορές και στην περιοχή 500-800°C, η οποία αφορά την αναγωγή των οξειδικών φάσεων του κάθε υποστρώματος. Αυτό έγκειται στο γεγονός ότι η παρουσία του Rh ευνοεί τη διασπαστική προσρόφηση H_2 και τη διάχυση του από το μέταλλο (Rh) στο υπόστρωμα (hydrogen spillover) με αποτέλεσμα η αναγωγή του τελευταίου να λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [11-13].

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.4β, οι τρεις υπό μελέτη στηριζόμενοι καταλύτες Rh παρουσιάζουν μια ευδιάκριτη κορυφή αναγωγής στην περιοχή 25-200°C. Συγκεκριμένα, η κορυφή αυτή τοποθετείται στους 106, 136 και 126°C για τους καταλύτες Rh/ $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$, Rh/ $Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O_2$ και Rh/ $Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$, αντίστοιχα. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται στην αναγωγή των κρυσταλλιτών Rh_2O_3 οι οποίοι λαμβάνονται κατά την κατεργασία του στερεού με το αέριο μίγμα O_2/He στους 600°C, καθώς και των επιφανειακών ειδών Ce^{4+} . Το τελευταίο είναι γεγονός αφού οι τρεις καταλύτες διαθέτουν την ίδια φόρτιση

Rh (0.5% κ.β.) και επομένως αναμένεται να καταναλώνουν την ίδια ποσότητα H_2 για την αναγωγή του Rh_2O_3 στην περιοχή 25-200°C. Επίσης, από το Σχήμα 5.4β διαφαίνονται ευρείες κορυφές στην περιοχή 250-800°C, λόγω αναγωγής των επιφανειακών και πλεγματικών οξυγόνων του κάθε υποστρώματος Ce-Zr-Mg-O. Οι Fornasiero et al. [14] έλαβαν παρόμοια με τα παραπάνω προφίλ H_2 -TPR για τα στερεά Rh/CeO₂, Rh/ZrO₂ και Rh/Ce_xZr_{1-x}O₂ όπου η αναγωγή των κρυσταλλιτών του Rh_2O_3 βρέθηκε να πραγματοποιείται στους 77°C.

Η συνολική ποσότητα υδρογόνου που καταναλώθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων H_2 -TPR βρέθηκε να ισούται με 634, 628 και 681 $\mu\text{mol/g}$ για τα στερεά Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂ και Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂, αντίστοιχα. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι στην περίπτωση των στηριζόμενων καταλυτών Rh που περιέχουν Mg, παρατηρείται διπλάσια κατανάλωση ποσότητας H_2 στις χαμηλές θερμοκρασίες (25-200°C) σε σχέση με το στερεό Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂. (Σχ. 5.4β). Το προηγούμενο υποδεικνύει τη θετική επίδραση του Mg²⁺ στην αύξηση της ικανότητας αναγωγής του υποστρώματος Ce-Zr-O σε χαμηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 5.4. Προφίλ H_2 -TPR που λήφθηκαν για τα στερεά διαλύματα Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂, Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂ και Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (α) και τους στηριζόμενους καταλύτες Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂ και Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (β).

Συνθήκες αναγωγής: 2% H_2 /He, F=30 NmL/min, W_(α)=0.5 g, W_(β)=0.2 g.

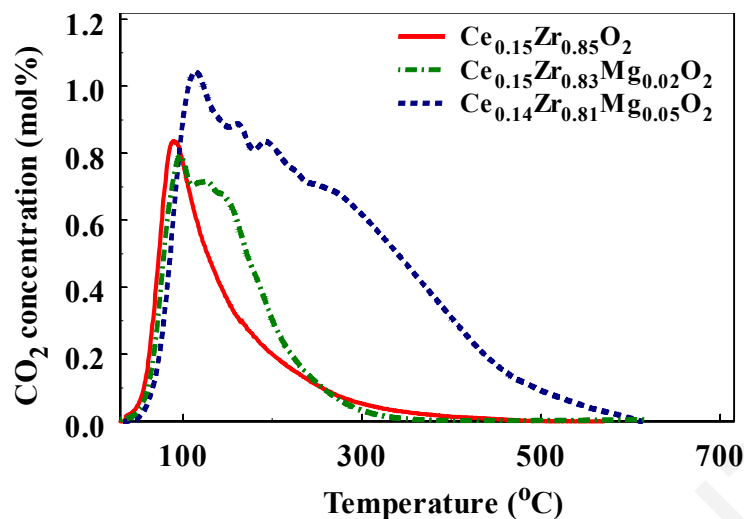
5.2.1.7. Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση CO₂ (CO₂-TPD) σε Μικτά Μεταλλοξείδια Ce-Zr-Mg-O

Πειράματα CO₂-TPD πραγματοποιήθηκαν μετά από εκλεκτική χημική προσρόφηση του αερίου μίγματος 3%CO₂/He στους 25°C ακολουθούμενη από θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση υπό ροή He. Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζονται τα θερμοκρασιακά προφίλ CO₂-TPD που λήφθηκαν για τα στερεά Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂, Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂ και Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂. Όπως διαπιστώνεται από το Σχήμα 5.5, τα στερεά Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂

εμφανίζουν κορυφές εκρόφησης CO₂ σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 320°C. Στην περίπτωση του στερεού Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ παρατηρείται μια έντονη κορυφή εκρόφησης με μέγιστο στους 92°C που αφορά ασθενές επιφανειακό βασικό κέντρο [15-17]. Είναι γνωστό ότι το στερεό CeO₂ διαθέτει βασικά κέντρα με χαμηλή και μέτρια ισχύ [15, 16] και ότι η συγκέντρωση των επιφανειακών βασικών κέντρων στο στερεό ZrO₂ είναι ανάλογη με το ποσοστό της τετραγωνικής του φάσης. Η συγκέντρωση των βασικών κέντρων στερεών διαλυμάτων CeO₂-ZrO₂ μειώνεται με αύξηση της ποσότητας CeO₂ [16]. Επιπλέον, αναφέρεται ότι το CO₂ αλληλοεπιδρά με τα OH⁻ της επιφάνειας στερεών μεταλλοξειδίων οδηγώντας στο σχηματισμό HCO₃⁻ (διτανθρακικό είδος) [18]. Η παρουσία του τελευταίου έχει βρεθεί σε στερεά διαλύματα Ce_xZr_{1-x}O₂ τα οποία είναι εμπλουτισμένα σε CeO₂ [19], γεγονός το οποίο δεν ισχύει για το στερεό Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂. Επομένως, συμπεραίνεται ότι το CO₂ αλληλεπιδρά μόνο με τα O²⁻ του στερεού Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ σχηματίζοντας προσροφημένα ανθρακικά είδη (CO₃²⁻).

Στο προφίλ CO₂-TPD του στερεού διαλύματος Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂ (Σχ. 5.5) εντοπίζονται δύο καλά διαχωρισμένες κορυφές. Μια οξεία στους 99°C και μια ευρεία κορυφή με κέντρο στους 143°C. Όσον αφορά το στερεό Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂, οι κορυφές εκρόφησης CO₂ τοποθετούνται στους 117, 165 και 195°C (Σχ. 5.5). Ταυτόχρονα, παρατηρείται ένας ευρύς ώμος στην περιοχή 196-600°C. Συγκρίνοντας τα τρία προφίλ CO₂-TPD του Σχήματος 5.5, καθίσταται εμφανές ότι προσθέτοντας Mg²⁺ (2 και 5 atom%) στο στερεό Ce-Zr-O και διατηρώντας το λόγο Ce/Zr σταθερό επιτυγχάνεται αύξηση της συγκέντρωσης και της ισχύς των επιφανειακών/υποεπιφανειακών και πλεγματικών βασικών κέντρων. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στην αναδιάταξη (redistribution) της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των ατόμων οξυγόνου του Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ λόγω εισαγωγής του Mg²⁺ στο κρυσταλλικό πλέγμα. Ουσιαστικά αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας οδηγεί στην αύξηση της ισχύς του δεσμού του CO₂ με την καταλυτική επιφάνεια. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε αρμονία με τα αποτελέσματα της διασποράς Rh τα οποία συζητήθηκαν στην ενότητα 5.2.1.4.

Η βασικότητα των μικτών μεταλλοξειδίων Ce-Zr-Mg-O με βάση την ποσότητα εκροφούμενου CO₂ βρέθηκε: Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (202 μmol/g) >> Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂ (72 μmol/g) > Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ (66.5 μmol/g). Η σειρά αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με τη σειρά μείωσης της ειδικής επιφάνειας B.E.T. (m²/g) των στερεών [20, 21].



Σχήμα 5.5. Προφίλ CO₂-TPD που λήφθηκαν για τα στερεά διαλύματα Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂, Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂ και Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂. Συνθήκες προσρόφησης: 3%CO₂/He, 25°C, 30 min, W=0.5 g, F=30 NmL/min.

5.2.1.8. Αποτελέσματα Θερμοπρογραμματιζόμενης Εκρόφησης CO₂ (CO₂-TPR) σε Στηριζόμενους Καταλύτες Rh/Ce-Zr-Mg-O

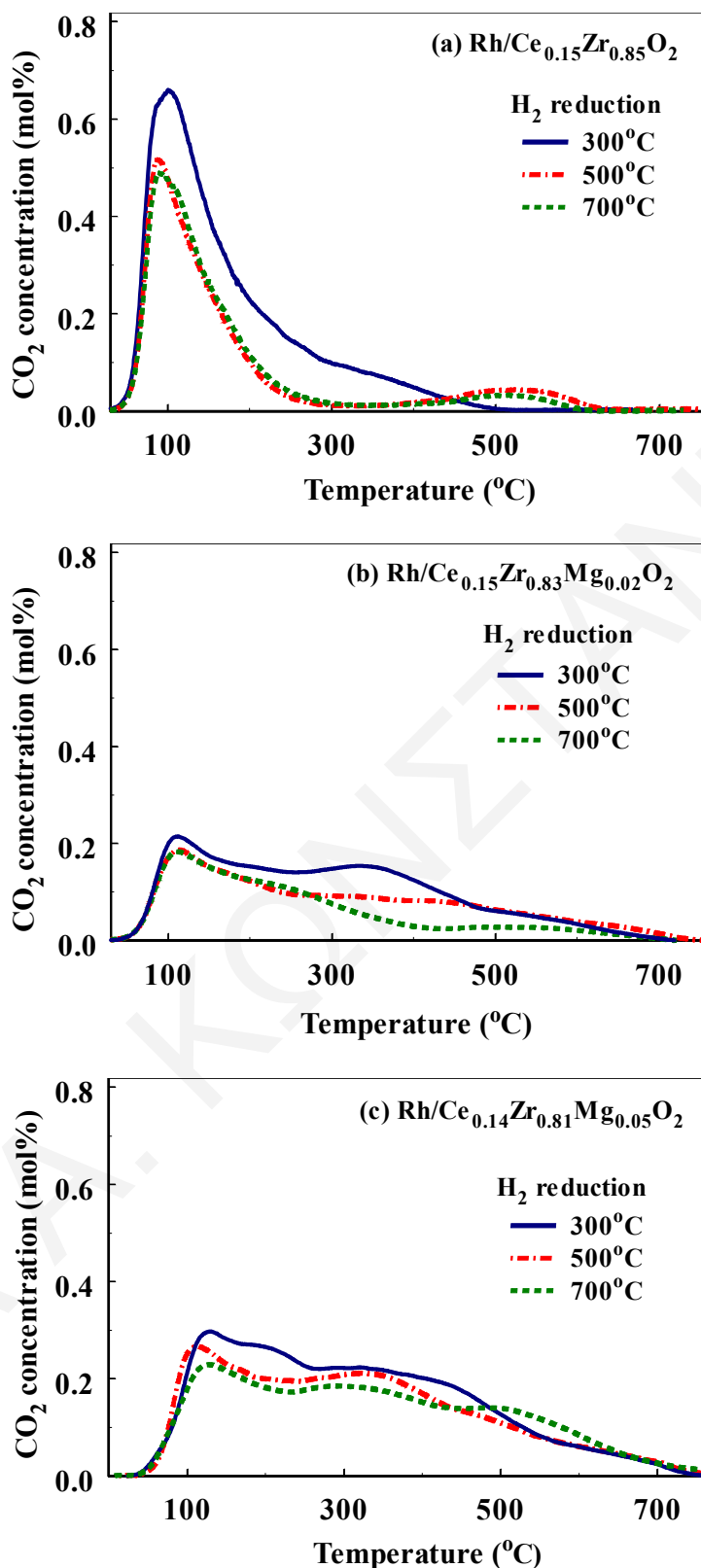
Στην περίπτωση των στηριζόμενων καταλυτών 0.5%Rh/Ce-Zr-Mg-O προφίλ CO₂-TPD λήφθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες αναγωγής με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης του επακόλουθου σχηματισμού κενοτήτων οξυγόνου (στο υπόστρωμα) στη χημειοροφητική ικανότητα των υπό μελέτη στερεών ως προς το μόριο του CO₂. Στο Σχήμα 5.6α παρουσιάζονται τα θερμοκρασιακά προφίλ CO₂-TPD που λήφθηκαν για το καταλυτικό σύστημα Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ μετά από αναγωγή στους 300, 500 και 700°C. Όμοια προφίλ CO₂-TPD λήφθηκαν και για τους στηριζόμενους καταλύτες Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂ (Σχ. 5.6β) και Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (Σχ. 5.6γ).

Όπως προκύπτει από το Σχήμα 5.6α, μετά από αναγωγή του στερεού Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ στους 300°C λαμβάνεται μια κορυφή εκρόφησης CO₂ στους 106°C η οποία διαθέτει ευρύ ώμο στην περιοχή των υψηλότερων θερμοκρασιών (200-500°C). Αύξηση της θερμοκρασίας αναγωγής στους 500 και 700°C οδηγεί στην εμφάνιση επιπλέον μιας ασθενούς ευρείας κορυφής (T_M = 520°C), η οποία δεν εντοπίζεται μετά από αναγωγή του στερεού στους 300°C. Η κορυφή εκρόφησης CO₂ η οποία λήφθηκε στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή οφείλεται στην παρουσία του προσροφημένου μονοδοντικού ανθρακικού είδους, ενώ η κορυφή στους 520°C αφορά το διδοντικό είδος το οποίο προσροφάται σε κενές θέσεις οξυγόνου [21-23].

Οι συνολικές ποσότητες CO₂ και CO (μmol/g) που εκροφήθηκαν μέχρι και τους 700°C από την επιφάνεια του καταλύτη Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ δίνονται στον Πίνακα 5.2. Η ποσότητα

του εκροφούμενου CO₂ βρέθηκε να μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας αναγωγής του στερεού στην περιοχή 300-700°C, ενώ αντίθετη συμπεριφορά παρατηρείται για την ποσότητα του CO. Είναι γενικά γνωστό ότι ο σχηματισμός επιφανειακών/υποεπιφανειακών και πλεγματικών κενοτήτων οξυγόνου ευνοείται στο υπόστρωμα του υπό μελέτη στηριζόμενου καταλύτη (Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂) μετά από αναγωγή σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 200°C [24-27]. Επιπλέον, το μόριο του CO₂ αλληλεπιδρά με τα είδη O²⁻ και OH⁻ του υποστρώματος οδηγώντας στο σχηματισμό προσροφημένων ανθρακικών (CO₃²⁻) και όξινων ανθρακικών ειδών (HCO₃⁻), αντίστοιχα [18, 23, 28]. Με βάση τα προηγούμενα και τη βιβλιογραφία [11, 22, 24], είναι δυνατό να ειπωθεί ότι αύξηση της θερμοκρασίας αναγωγής έχει ως συνεπακόλουθο την αύξηση της συγκέντρωσης των κενών θέσεων οξυγόνου στις οποίες πραγματοποιείται η προσρόφηση του CO₂ και διάσπαση του σε CO και οξυγόνο το οποίο εντάσσεται στη δομή, και/ή επιφανειακό άνθρακα. Συνεπώς, η αύξηση της ποσότητας εκροφούμενου CO η οποία παρατηρείται (Πίν. 5.2) με αύξηση της θερμοκρασίας αναγωγής υποδηλώνει αύξηση της συγκέντρωσης των σχηματιζόμενων κενοτήτων οξυγόνου στο υπόστρωμα, συμπεριφορά η οποία έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές [29-31].

Το θερμοκρασιακό προφίλ CO₂-TPD του στερεού Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂ το οποίο λήφθηκε μετά από αναγωγή στους 300°C (Σχ. 5.6β) αποτελείται από δύο ευρείες κορυφές με μέγιστο στους 111 και 340°C. Η τελευταία κορυφή παρουσιάζει ευρύ ώμο ο οποίος εκτείνεται μέχρι και τους 700°C. Συγκρίνοντας τα προφίλ CO₂-TPD για το στερεό Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂ τα οποία λήφθηκαν μετά από αναγωγή στους 300, 500 και 700°C (Σχ. 5.6β) καθίσταται εμφανές ότι αύξηση της θερμοκρασίας αναγωγής επηρεάζει μερικώς το ρυθμό εκρόφησης CO₂ άλλα όχι τη θέση εμφάνισης των κορυφών εκρόφησης CO₂. Ταυτόχρονα, από τις τιμές του Πίνακα 5.5 παρατηρείται μείωση της ποσότητας εκροφούμενου CO₂ και διαδοχική αύξηση της ποσότητας CO αυξανόμενης της θερμοκρασίας αναγωγής. Όλα τα προηγούμενα παρατηρήθηκαν επίσης και στην περίπτωση του καταλυτικού συστήματος Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (Σχ. 5.6γ και Πίν. 5.2). Αξίζει να αναφερθεί ότι τα ποσοτικά αποτελέσματα στον Πίνακα 5.5 (άθροισμα CO₂+CO) βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τη σειρά βασικότητας των τριών εμπορικών μικτών μεταλλοξειδίων του τύπου Ce-Zr-Mg-O (Σχ. 5.5).

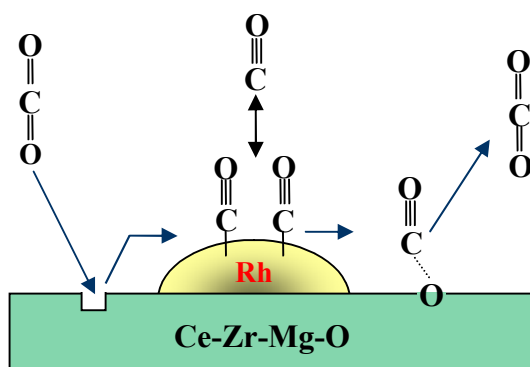


Σχήμα 5.6. Προφίλ CO₂-TPD που λήφθηκαν για τους καταλύτες Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ (α), Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂ (β) και Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (γ) μετά από πύρωση στους 600°C και αναγωγή στους 300 ή 500 ή 700°C. Συνθήκες προσρόφησης: 3%CO₂/He, 25°C, 30 min, W=0.5 g, F=30 NmL/min.

Πίνακας 5.2. Ποσότητες CO₂ και CO (μmol/g) που εκροφήθηκε μέχρι και τους 700°C κατά τη διάρκεια των πειραμάτων CO₂-TPD στα καταλυτικά συστήματα Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂ και Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂.

Καταλυτικό Σύστημα	Θερμοκρασία Αναγωγής (°C)	Ποσότητα Εκροφούμενου CO ₂ (μmol/g)	Ποσότητα Εκροφούμενου CO (μmol/g)
0.5%Rh/Ce _{0.15} Zr _{0.85} O ₂	300	65.0	14.0
	500	46.0	26.0
	700	47.0	35.0
0.5%Rh/Ce _{0.15} Zr _{0.83} Mg _{0.02} O ₂	300	54.7	10.1
	500	44.0	24.4
	700	33.0	37.9
0.5%Rh/Ce _{0.14} Zr _{0.81} Mg _{0.05} O ₂	300	88.0	9.0
	500	78.3	15.6
	700	75.1	20.7

Οι Jin et al. [32] μελέτησαν την προσρόφηση CO και CO₂ στον καταλύτη 2% κ.β. Pt/CeO₂. Οι ίδιοι ερευνητές εισηγήθηκαν ότι το CO₂ προσροφάται διασπαστικά σε κενές θέσεις οξυγόνου της δομής του υποστρώματος CeO₂ οδηγώντας στο σχηματισμό CO. Το CO δεσμεύεται στους κρυσταλλίτες της μεταλλικής φάσης (Rh στην παρούσα μελέτη) και το εναπομένον οξυγόνο εντάσσεται στην κενότητα οξυγόνου που υπήρχε στο υπόστρωμα [32, 33]. Επιπλέον, αναφέρεται ότι σημαντικό ρόλο στην παραπάνω αντίδραση παίζει η διεπιφάνεια μετάλλου-οξειδικού υποστρώματος [32]. Τα πιθανά βήματα κατά την προσρόφηση CO₂ στους στηριζόμενους καταλύτες Rh δίνονται στο Σχήμα 5.7.



Σχήμα 5.7. Παρουσίαση βημάτων κατά την προσρόφηση CO₂ σε στηριζόμενους καταλύτες Rh/Ce-Zr-Mg-O [32, 33].

Με βάση τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν από το Σχήμα 5.6 και τον Πίνακα 5.2, συμπεραίνεται ότι οι ποσότητες εκροφούμενου CO₂ και CO (μmol/g) εξαρτώνται τόσο από τη θερμοκρασία αναγωγής όσο και από τη χημική σύσταση του υποστρώματος. Μια επιπλέον σημαντική παρατήρηση είναι ότι ο καταλύτης Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ μετά από αναγωγή στους 700°C έδωσε σημαντικά μεγαλύτερη ποσότητα εκροφούμενου CO₂ απ' ό τι CO σε σχέση με τους Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂ (Πίν. 5.2).

5.2.1.9. Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση CO (CO-TPD) σε Στηριζόμενους Καταλύτες Rh/Ce-Zr-Mg-O

Στα Σχήματα 5.8α και β παρουσιάζονται τα θερμοκρασιακά προφίλ CO₂ και CO-TPD, αντίστοιχα, τα οποία λήφθηκαν για τα καταλυτικά συστήματα Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂ και Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ μετά την εκλεκτική χημική προσρόφηση CO (2%CO/He) στους 25°C. Αναφέρεται ότι ανίχνευση χαμηλής συγκέντρωσης H₂ κατά την εκρόφηση CO ήταν επίσης δυνατή. Αυτό οφείλεται στην αντίδραση του προσροφημένου, στην επιφάνεια Rh, CO με επιφανειακά είδη -OH τα οποία βρίσκονται στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος (Εξ. 5.1) [34, 35]:



Η πραγματοποίηση της παραπάνω αντίδρασης επιβεβαιώθηκε και με πειράματα *in situ* χημικής προσρόφησης CO-DRIFTS τα οποία θα αναφερθούν στη συνέχεια (§ 5.2.3.1).

Επιπλέον, η παραγωγή CO₂ κατά τη διάρκεια των πειραμάτων CO-TPD μπορεί να αποδοθεί στην αντίδραση Boudouard (Εξ. 5.2) [36, 37]:



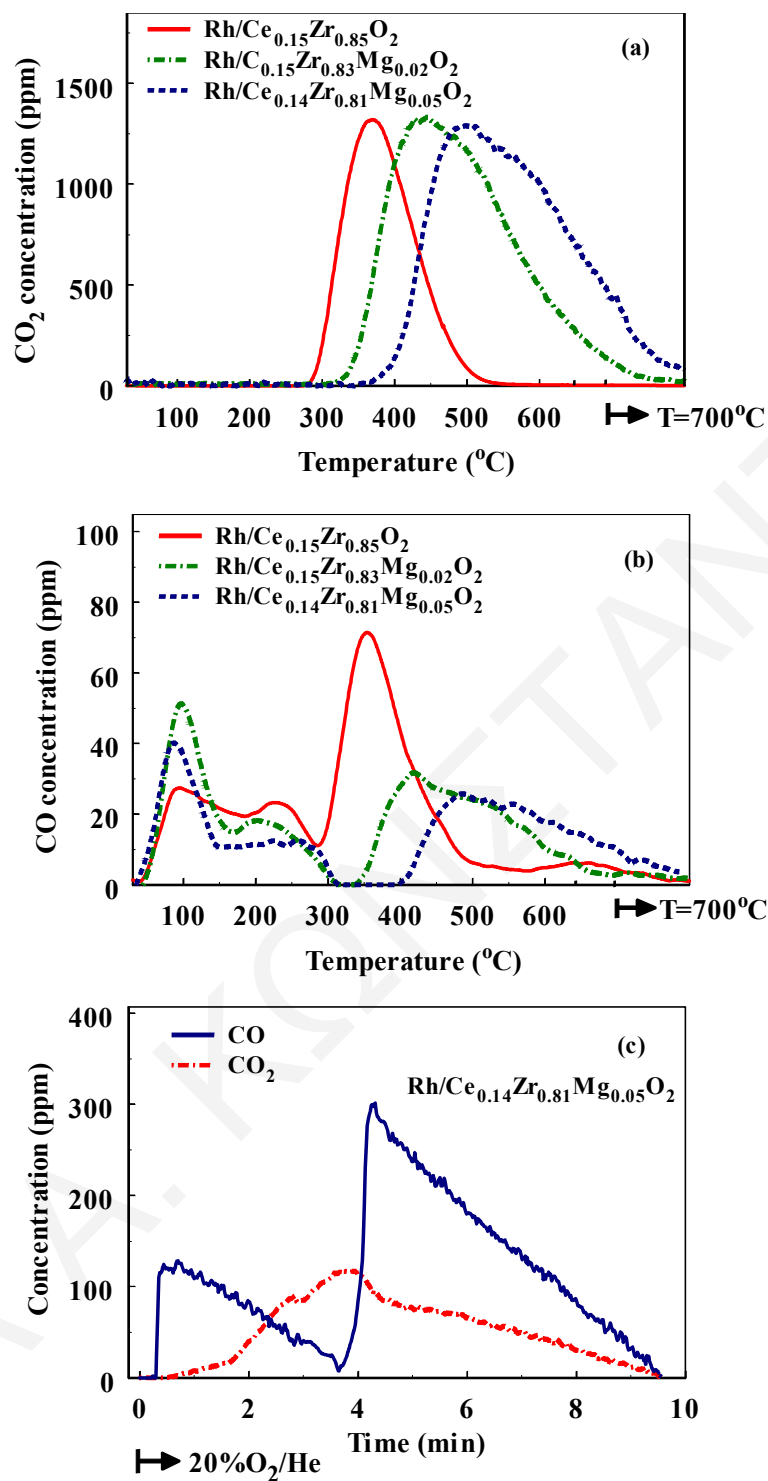
Στη συνέχεια αναφέρεται η πορεία η οποία ακολουθήθηκε για την επιβεβαίωση πραγματοποίησης της αντίδρασης (5.2). Μετά το πέρας του πειράματος CO-TPD στους 700°C (υπό ροή He) πραγματοποιήθηκε στη ίδια θερμοκρασία εναλλαγή της τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα σε μίγμα 20%O₂/He, με στόχο την ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης των εναποτεθειμένων ανθρακούχων ειδών τα οποία προκύπτουν από την αντίδραση (5.2) [38]. Στο Σχήμα 5.9γ παρουσιάζονται οι δυναμικές αποκρίσεις των CO και CO₂ οι οποίες λήφθηκαν κατά τη διάρκεια του προηγούμενου πειράματος. Δύο έντονες και καλά διαχωρισμένες κορυφές CO₂ και μια ευρεία κορυφή CO παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.9γ μετά από δέκα λεπτά στο μίγμα αντίδρασης O₂/He. Η ολοκλήρωση των δυναμικών

αποκρίσεων CO και CO₂ έδωσε το ισοδύναμο ποσό των εναποτεθειμένων ειδών άνθρακα κατά τη διάρκεια του πειράματος CO-TPD, το οποίο βρέθηκε ίσο με 3.8 μmolC/g στην περίπτωση του Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂. Έχοντας υπόψη την τελευταία ποσότητα καθώς και το γεγονός ότι η αντίδραση (5.1) οδηγεί σε χαμηλές συγκεντρώσεις H₂ άρα και CO₂, η ύπαρξη μιας τρίτης αντίδρασης η οποία να δικαιολογεί την συνολικά ποσότητα εκροφούμενου CO₂ (Σχ. 5.8β και Πίν. 5.3) είναι αναγκαία. Η τρίτη αντίδραση παραγωγής CO₂ η οποία λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων CO-TPD αφορά την οξείδωση του προσροφημένου CO από άτομα οξυγόνου του φορέα (O_L) τα οποία βρίσκονται στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος (Εξ. 5.3) [39]. Αποτέλεσμα της αντίδρασης (5.3) είναι επίσης η δημιουργία μιας κενής θέσης πλεγματικού οξυγόνου (□_L/e⁻).



Η τελευταία αντίδραση ερμηνεύει ταυτόχρονα τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν κατά τη θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση CO₂ στους στηριζόμενους καταλύτες Rh (Σχ. 5.6).

Οι θερμοκρασίες εμφάνισης μέγιστου (T_{max}) κατά την εκρόφηση CO (Σχ. 5.8β) και οι συνολικές ποσότητες CO και CO₂ (μmol/g) που εκροφήθηκαν μέχρι και τους 700°C από την επιφάνεια των τριών υπό μελέτη στηριζόμενων καταλυτών Rh δίνονται στον Πίνακα 5.3. Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα αυτά, τρεις κύριες κορυφές εκρόφησης CO λαμβάνονται και για τους τρεις υπό μελέτη στηριζόμενους καταλύτες Rh στην θερμοκρασιακή περιοχή 25-500°C, λόγω εκρόφησης του CO από την επιφάνεια του Rh. Η εκρόφηση CO η οποία παρατηρείται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 500°C (Σχ. 5.8β) αποδίδεται στη διασπαστική προσρόφηση του παραγόμενου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες CO₂ (Σχ. 5.8α) στις κενότητες οξυγόνου (Εξ. 5.3). Με βάση τις κορυφές CO (Σχ. 5.8β και Πίν. 5.3) μπορεί να λεχθεί ότι είναι πιθανός ο σχηματισμός τριών τουλάχιστο διαφορετικών προσροφημένων ειδών CO στην επιφάνεια του Rh, αποτέλεσμα το οποίο βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία τόσο με μελέτες *in situ* CO-DRIFTS (§ 5.2.3.1) όσο και με ανάλογες δημοσιευμένες [40]. Το γραμμικό, το γεφυρωτό και το δικαυβονυλικό αποτελούν τις τρεις διαφορετικές χημικές δομές του προσροφημένου CO οι οποίες εντοπίζονται σε μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες. Επιπλέον, από τον Πίνακα 5.3 διαπιστώνεται ότι αύξηση της συγκέντρωσης Mg²⁺ (0-5 atom%) στο υπόστρωμα οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας εκρόφησης των ισχυρά προσροφημένων ειδών CO (T > 300°C), γεγονός το οποίο παρατηρείται και στην περίπτωση εκρόφησης του CO₂ κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων CO-TPD (Σχ. 5.8α) και CO₂-TPD (Σχ. 5.6).



Σχήμα 5.8. Θερμοκρασιακά προφίλ CO₂ (α) και CO (β) που λήφθηκαν για τα καταλυτικά συστήματα Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂ και Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ μετά από χημική προσρόφιση CO στους 25°C. Συνθήκες προσρόφισης: 2%CO/He, 30 min, W=0.5 g, F=30 NmL/min. (γ) Καμπύλες δυναμικής απόκρισης CO και CO₂ οι οποίες λήφθηκαν υπό ροή 20%O₂/He στους 700°C μετά το τέλος του πειράματος CO-TPD στον καταλύτη Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂.

Πίνακας 5.3. Θερμοκρασίες εμφάνισης μέγιστου (T_{max}) κατά την εκρόφιση CO και ποσότητες CO και CO₂ (μmol/g) όπως προσδιορίστηκαν με χρήση της τεχνικής CO-TPD για τους καταλύτες Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂ και Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂.

Καταλυτικό Σύστημα	$T_{max}^{(1)}$ (°C)	$T_{max}^{(2)}$ (°C)	$T_{max}^{(3)}$ (°C)	Ποσότητα Εκροφούμενου CO (μmol/g)	Ποσότητα Εκροφούμενου CO ₂ (μmol/g)
0.5%Rh/Ce _{0.15} Zr _{0.85} O ₂ ^a	98	230	357	1.02	13.1
0.5%Rh/Ce _{0.15} Zr _{0.83} Mg _{0.02} O ₂ ^b	96	200	400	0.95	16.2
0.5%Rh/Ce _{0.14} Zr _{0.81} Mg _{0.05} O ₂ ^γ	89	200	480	0.81	15.5

^a D=25% (12.1 μmol Rh_s/g)

^b D=70% (34.0 μmol Rh_s/g)

^γ D=76% (36.9 μmol Rh_s/g).

Εν κατακλείδι, αξίζει να αναφερθεί ότι στην περίπτωση του καταλύτη Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ η συνολική ποσότητα του προσροφημένου CO είναι ίση με 23.9 μmol/g (Πίν. 5.3 και Σχ. 5.8γ) η οποία ισοδυναμεί με επιφανειακή κάλυψη CO στο Rh, θ=0.65. Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν το σχηματισμό γεφυρωτού είδους CO στην επιφάνεια Rh, γεγονός το οποίο αποδείχτηκε και στα πειράματα *in situ* χημικής προσρόφησης CO-DRIFTS (§ 5.2.3.1).

5.2.1.10. Αποθηκευτικής Ικανότητα Οξυγόνου σε Στηριζόμενους Καταλύτες Rh/Ce-Zr-Mg-O

Στον Πίνακα 5.4 παρουσιάζονται αποτελέσματα μετρήσεων της ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου για το πιο ενεργό οξυγόνο (OSC, μmol O/g) και το συνολικό οξυγόνο (OSCC, μmol O/g) για τα στερεά Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂ και Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ χρησιμοποιώντας την τεχνική παλμών H₂/O₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 350-550°C. Υπενθυμίζεται ότι κατά το στάδιο της οξείδωσης επιτυγχάνεται σχηματισμός κρυσταλλιτών Rh₂O₃ και λαμβάνει χώρα αποθήκευση οξυγόνου στις κενές θέσεις του υποστρώματος Ce-Zr-Mg-O. Η τιτλοδότηση του οξυγόνου πραγματοποιείται με παλμούς H₂ που αντιδρούν με τα επιφανειακά οξυγόνα του Rh₂O₃ ή/και του υποστρώματος προς παραγωγή H₂O. Επιπλέον, ευκίνητο επιφανειακό και υποεπιφανειακό οξυγόνο είναι δυνατό να διαχυθεί προς τους μερικώς ανηγμένους κρυσταλλίτες Rh μέσω του μηχανισμού back-spillover ή την ανηγμένη επιφάνεια του υποστρώματος και να αντιδράσει με το H₂ προς παραγωγή H₂O.

Πίνακας 5.4. Ποσότητες OSC και OSCC ($\mu\text{mol/g}$) που μετρήθηκαν με τη χρήση της τεχνικής παλμών H_2/O_2 για τα στερεά $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$, $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.83}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ και $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ στη θερμοκρασιακή περιοχή 350-550°C.

Καταλυτικό Σύστημα	Θερμοκρασία (°C)	OSC ($\mu\text{mol O/g}$)	OSCC ($\mu\text{mol O/g}$)
0.5%Rh/Ce _{0.15} Zr _{0.85} O ₂	350	288	354
	400	309	397
	450	328	472
	550	365	615
0.5%Rh/Ce _{0.15} Zr _{0.83} Mg _{0.02} O ₂	350	365	483
	400	390	519
	450	412	572
	550	471	657
0.5%Rh/Ce _{0.14} Zr _{0.81} Mg _{0.05} O ₂	350	518	645
	400	532	663
	450	552	692
	550	598	752

Από τις τιμές του Πίνακα 5.4 παρατηρείται ότι τόσο η ποσότητα OSC όσο και η OSCC αυξάνονται αυξανόμενης της θερμοκρασίας, γεγονός το οποίο βρίσκεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [41, 42]. Επιπλέον, είναι εμφανές ότι η παρουσία Mg^{2+} στο υπόστρωμα Ce-Zr-O οδηγεί σε βελτίωση της αποθηκευτικής ικανότητας οξυγόνου (OSC και OSCC) σε όλο το υπό μελέτη θερμοκρασιακό εύρος (350-550°C). Για παράδειγμα, η ποσότητα OSCC αυξάνεται κατά 1.8 φορές στους 350°C και 1.2 φορές στους 550°C μετά από εισαγωγή 5 atom% Mg^{2+} στο κρυσταλλικό πλέγμα Ce-Zr-O. Ομοίως, στην περίπτωση της ποσότητας OSC παρατηρείται αύξηση κατά 1.8 και 1.6 φορές στους 350 και 550°C, αντίστοιχα (Πίν. 5.4). Τα παραπάνω αποτελέσματα βρίσκονται σε αρμονία με τα αποτελέσματα H_2 -TPR (Σχ. 5.4β) τα οποία παρουσιάστηκαν και συζητήθηκαν στο υποκεφάλαιο 5.2.1.6. Συμπερασματικά, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η προσθήκη Mg^{2+} στο κρυσταλλικό πλέγμα Ce-Zr-O έχει ως συνεπακόλουθο την αύξηση της κινητικότητας των επιφανειακών/υποεπιφανειακών και πλεγματικών ατόμων οξυγόνου του υποστρώματος και πιθανότατα της συγκέντρωσης κενών θέσεων οξυγόνου.

5.2.2. Αξιολόγηση Καταλυτικής Συμπεριφοράς Στηριζόμενων Καταλυτών Rh/Ce-Zr-Mg-O

5.2.2.1. Επίδραση Θερμοκρασίας Αντίδρασης

Η αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό ($0.6\% \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/40\% \text{H}_2\text{O}/\text{He}$) μελετήθηκε στη θερμοκρασιακή περιοχή $350\text{-}550^\circ\text{C}$ παρουσία των στηριζόμενων καταλυτών Rh/Ce-Zr-Mg-O. Στα Σχήματα 5.9α, β και γ παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στη μετατροπή της φαινόλης ($X_P, \%$), τη συγκέντρωση ($\text{mol}\%$, ξηρή βάση) και απόδοση του παραγόμενου H_2 ($Y_{\text{H}_2}, \%$), και το λόγο των προϊόντων CO/CO_2 , αντίστοιχα, για τα στερεά Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂, Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 44% κ.β. NiO/γ-Al₂O₃. Το τελευταίο στερεό αποτελεί βιομηχανικό υφιστάμενο καταλύτη Ni (Süd-Chemie, code C11-PR) που χρησιμοποιείται για την καταλυτική αναμόρφωση της πίσσας. Στα Σχήματα 5.9α και β δίνονται επίσης οι τιμές της μετατροπής της φαινόλης και της συγκέντρωσης ($\text{mol}\%$, ξηρή βάση) και απόδοσης του παραγόμενου H_2 που λήφθηκαν στους 400 και 450°C για τα μικτά μεταλλοξειδία Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂, Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂ και Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂. Από το Σχήμα 5.9α παρατηρείται ότι ο καταλύτης Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερες τιμές μετατροπής φαινόλης στη θερμοκρασιακή περιοχή $350\text{-}500^\circ\text{C}$ σε σχέση με τους υπόλοιπους υπό μελέτη στηριζόμενους καταλύτες. Σε αυτή την θερμοκρασιακή περιοχή η σειρά καταλυτικής ενεργότητας είναι: Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ > Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂ > Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ ~ NiO/γ-Al₂O₃ (C11-PR). Στους 550°C και οι τέσσερις καταλύτες εμφανίζουν παρόμοιες τιμές μετατροπής φαινόλης (Σχ. 5.9α) και απόδοσης ως προς το παραγόμενο H_2 (Σχ. 5.9β) με τον εμπορικό καταλύτη να είναι ελαφρώς δραστικότερος.

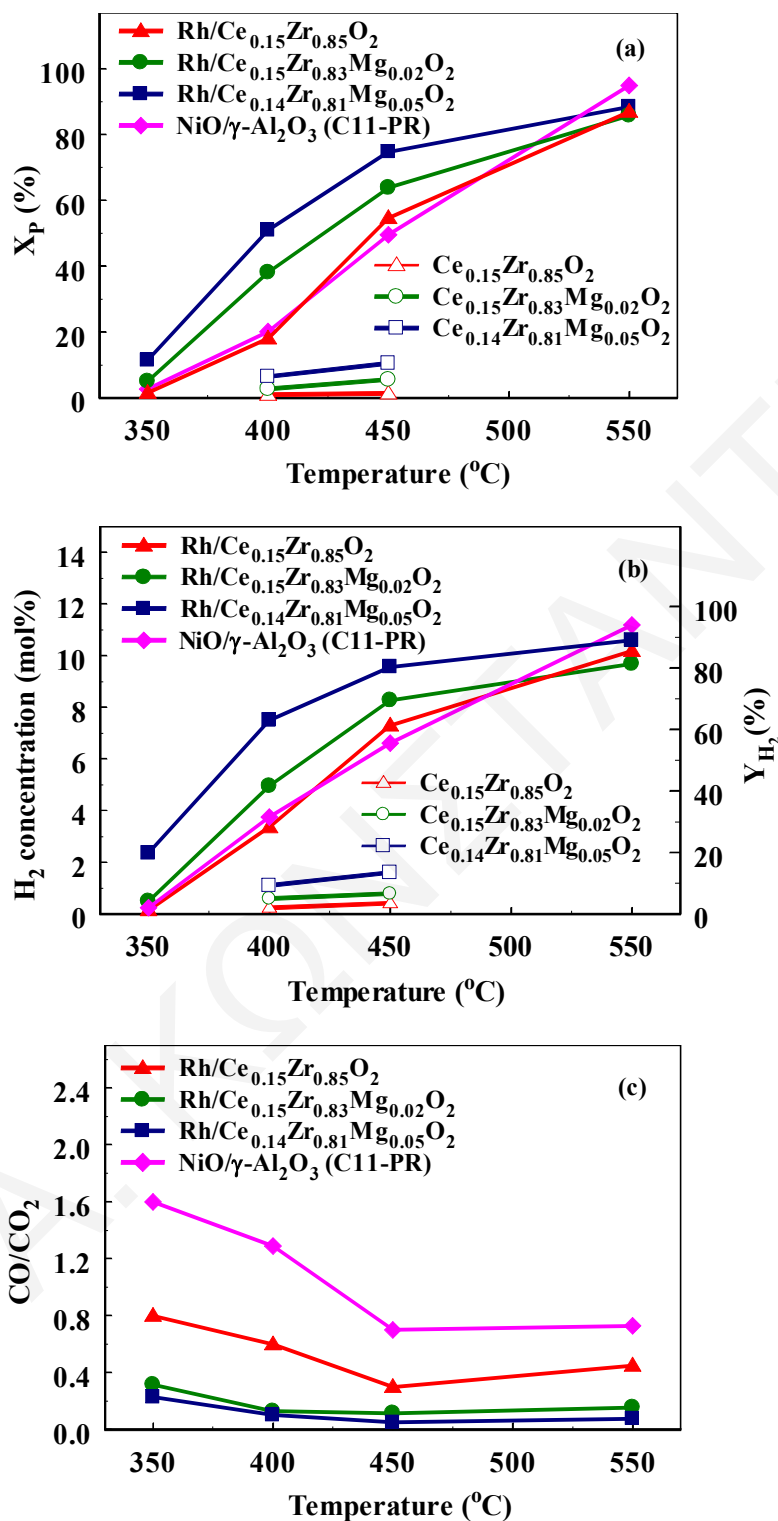
Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι στους 450°C επιτυγχάνεται 65% υψηλότερη μετατροπή φαινόλης και 75% υψηλότερη απόδοση ως προς το παραγόμενο H_2 παρουσία του καταλύτη Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ σε σχέση με τον εμπορικό καταλύτη Ni, ενώ ο τελευταίος είναι μόλις 5% πιο ενεργός από τον πρώτο καταλύτη στους 550°C . Στο σημείο αυτό είναι πολύ σημαντικό να αναφερθεί ότι ο εμπορικός καταλύτης διαθέτει 44% κ.β. Ni σε σχέση με τους εργαστηριακούς υπό μελέτη καταλύτες οι οποίοι είναι φόρτισης 0.5% κ.β. σε Rh. Να σημειωθεί επίσης ότι σε προηγούμενη έρευνα του εργαστηρίου Ετερογενούς Κατάλυσης του Πανεπιστημίου Κύπρου [43] οι καταλύτες 0.5% κ.β. Rh/MgO και 0.1% κ.β. Rh/Mg-Ce-Zr-O, οι οποίοι παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel, βρέθηκαν δραστικότεροι ως προς την αντίδραση αναμόρφωση φαινόλης με ατμό στην περιοχή $575\text{-}730^\circ\text{C}$ σε σχέση με εμπορικό στηριζόμενο καταλύτη Ni (C11-PR).

Ο Frusteri και οι συνεργάτες του [44] μελέτησαν την αντίδραση αναμόρφωσης βιοαιθανόλης στους 650°C παρουσία μεταλλικών καταλυτών (Pd, Rh, Ni και Co)

στηριζόμενων σε MgO. Ο στηριζόμενος καταλύτης Rh/MgO επέδειξε καλύτερη ενεργότητα και σταθερότητα ως προς το χρόνο αντίδρασης και επιπλέον παρουσίασε μικρότερη ποσότητα εναποθεμιμένου άνθρακα στην επιφάνεια του σε σχέση με τον καταλύτη Ni/MgO. Οι Asadullah et al. [45-48] και Tomishige et al. [49, 50] αναφέρουν τη χρήση στηριζόμενων καταλυτών Rh, Ru, Pt, Pd και Ni σε SiO₂/CeO₂ για την απομάκρυνση της πίσσας, η οποία λαμβάνεται κατά την αεριοποίηση της κυτταρίνης, στη θερμοκρασιακή περιοχή 550-650°C. Η σειρά καταλυτικής ενεργότητας των στερεών στους 550°C βρέθηκε να είναι: Rh > Pd > Pt > Ni ≈ Ru. Από την άλλη, για θερμοκρασίες υψηλότερες των 650°C ο στηριζόμενος καταλύτης Ni εμφάνισε καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά απ'ότι ο καταλύτης Pd [49]. Τα προηγούμενα αποτελέσματα βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν στην παρούσα μελέτη αναφορικά με την αναμόρφωση φαινόλης στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 350-550°C (Σχ. 5.9α και β).

Συγκρίνοντας την καταλυτική συμπεριφορά των μικτών μεταλλοξειδίων και των αντίστοιχων στηριζόμενων καταλυτών Rh (Σχ. 5.9α και β) αποδεικνύεται ότι η ενεργότητα των τελευταίων οφείλεται κατά μεγάλο ποσοστό στην παρουσία του Rh. Επιπρόσθετα, είναι εμφανές ότι η ενεργότητα ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης ευνοείται σε μικρούς κρυσταλλίτες Rh (περίπτωση στηριζόμενων καταλυτών Rh που περιέχουν Mg) και εξαρτάται ισχυρά από τη χημική σύσταση του υποστρώματος.

Στο Σχήμα 5.9β παρουσιάζονται τιμές απόδοσης της αντίδρασης ως προς το παραγόμενο H₂ (Y_{H₂}, %) στη θερμοκρασιακή περιοχή 350-550°C για τους τρεις εργαστηριακά παρασκευασθέντες στηριζόμενους καταλύτες Rh και τον εμπορικό στηριζόμενο καταλύτη Ni. Στους 450°C, περίπου 85% του μέγιστου παραγόμενου H₂ λήφθηκε παρουσία του καταλυτικού συστήματος Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂, ενώ μόλις το 55% με χρήση του εμπορικού καταλύτη Ni (Σχ. 5.9β). Λαμβάνοντας υπόψη τη σχετικά υψηλή τιμή της ταχύτητας χώρου-χρόνου αντιδραστήρα GHSV που χρησιμοποιείται στην παρούσα μελέτη (~54,000 h⁻¹), είναι δυνατό να ειπωθεί ότι η μέγιστη παραγωγή H₂ είναι πιθανότατα εφικτή στους 450°C παρουσία του καταλύτη Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂. Η επίδραση της ταχύτητας χώρου-χρόνου GHSV στη μετατροπή φαινόλης (X_p, %) στους 350°C και 550°C παρουσιάζεται στο υποκεφάλαιο 5.2.2.4.



Σχήμα 5.9. Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στη μετατροπή φαινόλης (X_p, %) (α), στη συγκέντρωση (mol%, ξηρή βάση) και απόδοσης του παραγόμενου H₂ (Y_{H₂}, %) (β), και στο λόγο CO/CO₂ (γ) για τα στερεά Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂, Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 44% κ.β. NiO/γ-Al₂O₃. Αντίστοιχα αποτελέσματα για τα υποστρώματα Ce-Zr-Mg-O φαίνονται στα (α) και (β). Συνθήκες αντίδρασης: 0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/He, W=0.3 g, F=200 NmL/min.

5.2.2.2. Ενεργητική Επίδραση Mg^{2+} στην Καταλυτική Συμπεριφορά

Από τα προηγούμενα καταλυτικά αποτελέσματα (Σχ. 5.9) καταδεικνύεται ότι η ένταξη ιόντων Mg^{2+} σε ποσοστό 5 atom% στη κρυσταλλική δομή του στερεού διαλύματος $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ ευνοεί την αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 350-550°C. Ένας από τους σημαντικότερους εγγενείς λόγους αυτής της συμπεριφοράς είναι η βαθμιαία αύξηση της επιφανειακής βασικότητας του υποστρώματος αυξανόμενης της συγκέντρωσης Mg^{2+} από 0 σε 5 atom% (Σχ. 5.5), γεγονός το οποίο σχετίζεται άμεσα με την αύξηση της συγκέντρωσης των βασικών κέντρων O^{n-} κατάλληλης ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Ο Duprez και οι συνεργάτες του [51, 52] έχουν αναφέρει ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης αναμόρφωσης αρωματικών μορίων με ατμό είναι *δι-λειτουργικός* (bi-functional mechanism), εννοώντας ότι ταυτόχρονα τόσο το μέταλλο όσο και το υπόστρωμα συμμετέχουν στο μηχανισμό της αντίδρασης. Συγκεκριμένα, η προσρόφηση του αρωματικού μορίου γίνεται στους κρυσταλλίτες μετάλλου (Rh στην παρούσα περίπτωση) ενώ του νερού στο υπόστρωμα (Ce-Zr-Mg-O στην παρούσα περίπτωση). Τα είδη -OH τα οποία προκύπτουν κατά την τελευταία προσρόφηση διαχέονται στα μεταλλικά σωματίδια μέσω της διεπιφάνειας μετάλλου-υποστρώματος, όπου σταδιακά πραγματοποιείται η αντίδραση αναμόρφωσης. Το μηχανιστικό αυτό δίκτυο έχει επίσης προταθεί από τους Polychronopoulou et al. [53] στην περίπτωση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό παρουσία στηριζόμενων καταλυτών Rh και καταλυτών Fe/Mg-Ce-O. Οι ερευνητές [53] μετά την πραγματοποίηση πειραμάτων SSITKA (D_2O) καθώς και άλλων ισοτοπικών δυναμικών πειραμάτων ($^{18}O_2$, ^{13}CO) έδειξαν την ύπαρξη του φαινομένου back-spillover των ειδών O/OH από το υπόστρωμα προς την επιφάνεια του μετάλλου, το οποίο αποτελεί σημαντικό βήμα της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης προς σχηματισμό των αερίων προϊόντων H_2 , CO και CO_2 .

Η συμμετοχή των ειδών O/OH κατά την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό θα πρέπει να ληφθεί υπόψη προκειμένου να εξηγηθεί η επίδραση της βασικότητας του υποστρώματος στην καταλυτική συμπεριφορά των υπό μελέτη στηριζόμενων καταλυτών Rh. Τα ακόλουθα έχουν στόχο την ερμηνεία όλων των προαναφερθέντων:

- (α) Από τα αποτελέσματα H_2 -TPR (Σχ. 5.4) και OSC (Πίν. 5.4) γίνεται αντιληπτό ότι η παρουσία 5 atom% Mg^{2+} στο υπόστρωμα $Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ ενισχύει σημαντικά την συγκέντρωση ατομικού οξυγόνου (επιφανειακό/υποεπιφανειακό και πλεγματικό) το οποίο αντιδρά με το H_2 στη θερμοκρασιακή περιοχή 350-550°C. Συνεπώς, η παρουσία Mg^{2+} έχει ως επακόλουθο την αύξηση της κινητικότητας των ατόμων οξυγόνου στα υποστρώματα M-O-M και M-O-M' (M, M': διαφορετικά μεταλλοκατίοντα).

- (β) Κατά την εκλεκτική χημειορόφηση CO₂ ακολουθούμενη από θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση υπό ροή He (Σχ. 5.5) δεικνύεται η σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης των επιφανειακών βασικών κέντρων (Oⁿ⁻) λόγω της παρουσίας Mg²⁺. Συγκεκριμένα, αύξηση της βασικότητας μέχρι και τρεις φορές λήφθηκε με προσθήκη 5 atom% Mg²⁺ στο στερεό Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂. Είναι γενικά γνωστό ότι αύξηση της βασικότητας του υποστρώματος προάγει τη χημειορόφηση του νερού οδηγώντας έτσι στην αύξηση της συγκέντρωσης των ειδών -OH [54]. Το τελευταίο αποτελεί βασικό ενεργό είδος απαραίτητο για την πραγματοποίηση της αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό. Οι Rioche et al. [55] μελέτησαν την αναμόρφωση διαφόρων ενώσεων-μοντέλων της πίσσας, ανάμεσα τους και η φαινόλη, στη θερμοκρασιακή περιοχή 650-950°C παρουσία στηριζόμενων καταλυτών Pt, Pd και Rh σε εμπορικά υποστρώματα Al₂O₃ και Ce-Zr-O. Οι στηριζόμενοι καταλύτες σε υπόστρωμα Ce-Zr-O οδήγησαν σε υψηλότερη παραγωγή H₂ σε σύγκριση με αυτούς σε υπόστρωμα αλουμίνας. Επίσης, οι Polychronopoulou et al. [43] παρατήρησαν ότι ο καταλύτης 0.5%Rh/50Mg-25Ce-25Zr-O, που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο sol-gel, παρουσίασε διπλάσιο ειδικό ολοκληρωτικό ρυθμό παραγωγής H₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 575-730°C σε σχέση με τον καταλύτη 0.5%Rh/ZrO₂.
- (γ) Από τα καταλυτικά αποτελέσματα της αντίδρασης WGS παρουσία των τριών υπό μελέτη στηριζόμενων καταλυτών Rh, τα οποία θα παρουσιαστούν στη συνέχεια (Σχ. 5.10), διαπιστώνεται ότι το στερεό Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ παρουσιάζει υψηλότερη δραστηριότητα από το στερεό Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂. Το αποτέλεσμα αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι αύξηση της επιφανειακής βασικότητας ενισχύει το ρυθμό της αντίδρασης WGS, μέσω της οποίας είναι δυνατή η μεγιστοποίηση της παραγόμενης συγκέντρωσης H₂ (Σχ. 5.9β). Ταυτόχρονα, μείωση του λόγου CO/CO₂ προκύπτει με αύξηση της συγκέντρωσης Mg²⁺ (0-5 atom%) στο υπόστρωμα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.9γ. Αξιοσημείωτη μείωση του λόγου CO/CO₂ παρατηρείται στη θερμοκρασιακή περιοχή 350-450°C. Όπως θα αναφερθεί και στη συνέχεια, το γεγονός ότι ο καταλύτης Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ επιδεικνύει υψηλότερη μετατροπή και εκλεκτικότητα ως προς την αντίδραση WGS (χαμηλός λόγος CO/CO₂) σχετίζεται με την αυξημένη συγκέντρωση των ειδών Rh⁺⁺ στην επιφάνειά του. Η σημαντική επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος στο λόγο CO/CO₂ παρατηρήθηκε και από τους Diagne et al. [56, 57] στην περίπτωση αναμόρφωσης της βιοαιθανόλης με ατμό (300-500°C) παρουσία του καταλύτη 2% κ.β. Rh σε CeO₂, ZrO₂ και CeO₂-ZrO₂ (Ce/Zr = 4, 2, and 1). Το καταλυτικό σύστημα Rh/CeO₂-ZrO₂ παρουσίασε την

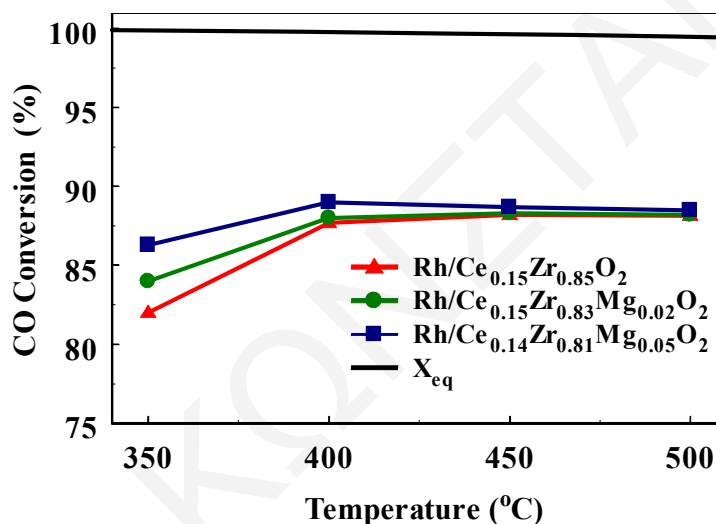
- υψηλότερη παραγωγή H_2 και CO_2 . Επιπλέον, βρέθηκε ότι ο λόγος CO/CO_2 εξαρτάται από το λόγο Ce/Zr στην περίπτωση των στηριζόμενων καταλυτών Rh σε CeO_2-ZrO_2 .
- (δ) Η ποσότητα των ανθρακούχων υπολειμμάτων τα οποία σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό (§ 5.2.2.5), ενισχύει επίσης την άποψη ότι η εισαγωγή Mg^{2+} στο κρυσταλλικό πλέγμα του υπόστρωματος $Ce_{0.15}Zr_{0.51}O_2$ δρα ανασταλτικά στο σχηματισμό ανθρακούχων ειδών. Η ευεργετική επίδραση του MgO στην αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης βιοαιθανόλης/ατμού και τη μείωση του εναποθεθειμένου άνθρακα έχει επίσης αναφερθεί στη βιβλιογραφία [58].
- (ε) Με βάση τα αποτελέσματα CO_2 -TPD (Σχ. 5.6) προκύπτει ότι μετά την εισαγωγή Mg^{2+} στο κρυσταλλικό πλέγμα του υπόστρωματος $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ σημαντική ποσότητα CO_2 εκροφάται σε $T < 300^\circ C$ (ασθενή βασικά κέντρα). Συνεπώς, άλλα βασικά κέντρα (O^{n-}) πιθανότατα ευνοούν τη διασπαστική προσρόφιση του νερού, αυξάνοντας έτσι τη συγκέντρωση των ειδών $-OH$ και διαδοχικά το ρυθμό της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό.

5.2.2.3. Αντίδραση Water-Gas Shift

Στο Σχήμα 5.10 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή του CO (X_{CO} , %) κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης WGS (1% $CO/40\%H_2O/He$) παρουσία των καταλυτών $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$, $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O_2$, $Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$. Να σημειωθεί ότι το μίγμα τροφοδοσίας αποτελείται από συγκεντρώσεις CO και H_2O οι οποίες συναντώνται στην έξοδο του αντιδραστήρα αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό (Σχ. 5.9). Στο Σχήμα 5.10 δίνεται επίσης η καμπύλη X_{eq} η οποία παριστάνει τη μετατροπή του CO σε σχέση με τη θερμοκρασία όταν η αντίδραση WGS βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία. Η καμπύλη αυτή λήφθηκε με χρήση αναφερόμενων στη βιβλιογραφία τιμών της θερμοδυναμικής σταθερά της αντίδρασης WGS ($K_{WGS,th}$) [59, 60] καθώς και κατάλληλων ισοζυγίων μάζας [61]. Από την καμπύλη θερμοδυναμικής ισορροπίας (X_{eq}) προκύπτει ότι στη θερμοκρασιακή περιοχή $350-550^\circ C$ λαμβάνεται πλήρης μετατροπή του CO . Επιπλέον, παρατηρείται ότι η ενεργότητα και των τριών υπό μελέτη στηριζόμενων καταλυτών Rh είναι υψηλότερη από 80%. Στους $350^\circ C$, ο καταλύτης $Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ παρουσιάζει ελαφρώς υψηλότερη μετατροπή CO σε σχέση με τον καταλύτη $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ (~ 5%), ενώ στους $500^\circ C$ και οι τρεις υπό μελέτη καταλύτες παρουσιάζουν πρακτικά όμοια ενεργότητα ως προς την αντίδραση WGS.

Στο σημείο αυτό είναι ενδιαφέρον να διερευνηθεί επίσης κατά πόσο η αντίδραση WGS βρίσκεται κοντά στην ισορροπία στην έξοδο της καταλυτικής κλίνης. Για παράδειγμα, στην

περίπτωση πραγματοποίησης της αντίδρασης WGS στους 350°C παρουσία του καταλύτη Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ λαμβάνονται: $y_{H_2} = 0.0235$, $y_{CO_2} = 0.0052$, $y_{CO} = 0.0012$ και $y_{H_2O} = 0.4$ (y_i = μοριακό κλάσμα αντιδρών αερίων). Με βάση τα μοριακά αυτά κλάσματα και τη θερμοδυναμική σταθερά της αντίδρασης WGS ($K_{WGS,th}$) στους 350°C, η οποία είναι ίση με 20.45, υπολογίζεται ότι το θεωρητικό γινόμενο $y_{CO_2} \cdot y_{H_2}$ είναι ίσο με 98.24×10^{-4} , ενώ το αντίστοιχο πειραματικό μόλις 1.22×10^{-4} . Ανάλογα στους 550°C το θεωρητικό γινόμενο $y_{CO_2} \cdot y_{H_2}$ είναι 41×10^{-4} , ενώ το αντίστοιχο πειραματικό 41.8×10^{-4} ($K_{WGS,th} = 3.43$, $y_{H_2} = 0.106$, $y_{CO_2} = 0.0394$, $y_{CO} = 0.0030$, $y_{H_2O} = 0.4$). Από τα αποτελέσματα αυτά είναι έκδηλο ότι υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες (Σχ. 5.9) η αντίδραση WGS βρίσκεται μακριά από την ισορροπία στους 350°C, ενώ πολύ κοντά στην ισορροπία στους 550°C.

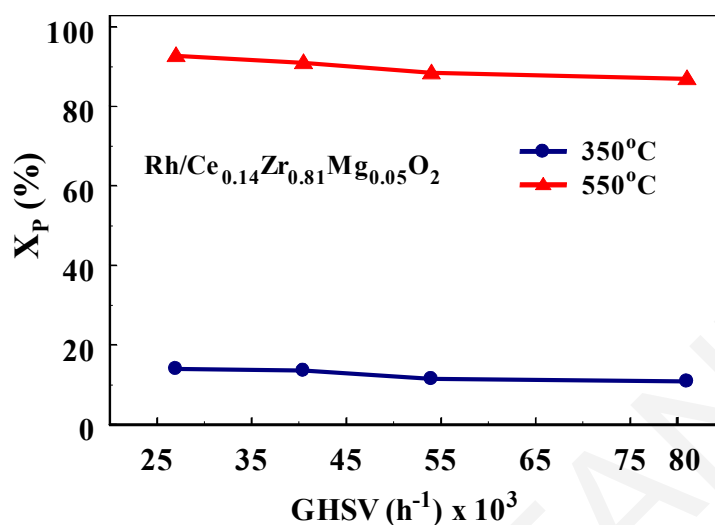


Σχήμα 5.10. Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή του CO κατά την αντίδραση WGS παρουσία των καταλυτών Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂, Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂. Συνθήκες αντίδρασης: 1%CO/40%H₂O/He, W=0.3 g, F=200 NmL/min.

5.2.2.4. Επίδραση Ταχύτητας Χώρου-Χρόνου Αντιδραστήρα (GHSV, h⁻¹)

Στο Σχήμα 5.11 παρουσιάζεται η επίδραση της ταχύτητας χώρου-χρόνου GHSV (h⁻¹) στη μετατροπή της φαινόλης (X_p, %) που λήφθηκε μετά από 30 min αντίδρασης αναμόρφωσης με ατμό στους 350°C και 550°C παρουσία του καταλύτη Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂. Η συγκέντρωση της φαινόλης (0.6% κ.ό.) και του νερού (40% κ.ό.) στην τροφοδοσία διατηρήθηκαν σταθερές, ενώ η ταχύτητα χώρου-χρόνου αντιδραστήρα (GHSV) κυμάνθηκε στην περιοχή 25,000-80,000 h⁻¹. Από το Σχήμα 5.11 είναι εμφανές ότι η μετατροπή της φαινόλης μειώνεται ελαφρώς με αύξηση της ταχύτητας χώρου-χρόνου αντιδραστήρα από 25,000 σε 80,000 h⁻¹ και για τις δύο υπό μελέτη θερμοκρασίες (350°C και 550°C).

Ταυτόχρονα, από το Σχήμα 5.11 συμπεραίνεται ότι για τιμές GHSV γύρω στις 20,000 h⁻¹ είναι δυνατή η επίτευξη πλήρους μετατροπής της φαινόλης.



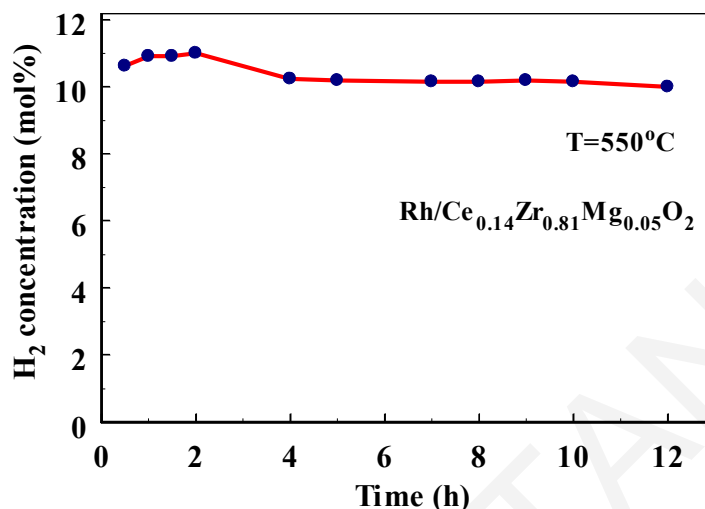
Σχήμα 5.11. Επίδραση της θερμοκρασίας και ταχύτητας χώρου-χρόνου αντιδραστήρα (GHSV, h⁻¹) στη μετατροπή της φαινόλης (X_p, %) για τον καταλύτη Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂. Συνθήκες αντίδρασης: 0.6% C₆H₅OH/40% H₂O/He, W=0.3 g, T=350 και 550°C.

5.2.2.5. Μελέτη Καταλυτικής Σταθερότητας και Ανθρακούχων Υπολειμμάτων

Στο Σχήμα 5.12 παρουσιάζεται η συγκέντρωση του παραγόμενου H₂ (mol%, ξηρή βάση) για 12 h αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό στους 550°C παρουσία του καταλύτη 0.5% Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂, ο οποίος επέδειξε υψηλότερη δραστηριότητα από τα υπόλοιπα υπό μελέτη στερεά (Σχ. 5.9β). Όπως διαπιστώνεται από το Σχήμα 5.12, ο καταλύτης Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ εμφανίζει πρακτικά σταθερή ενεργότητα μετά από 12 h αντίδρασης με τη συγκέντρωση του παραγόμενου H₂ να ισούται με 10 mol% (85% απόδοση ως προς το παραγόμενο H₂).

Η συγκέντρωση των ανθρακούχων υπολειμμάτων (μmol/g καταλύτη) υπολογίστηκε μετά από 2 h αντίδραση στους 650°C υπό ροή 20% O₂/He [38] για τους καταλύτες Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂ και Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂. Με χρήση των δυναμικών καμπύλων CO και CO₂ που λήφθηκαν και κατάλληλων ισοζυγίων μάζας υπολογίστηκε το ισοδύναμο ποσό των εναποθεθειμένων ειδών άνθρακα (Εξ. 3.15). Στην περίπτωση του στερεού Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ η συγκέντρωση των ανθρακούχων ειδών βρέθηκε ίση με 112 μmol/g καταλύτη. Ομοίως, 173 και 149 μmol/g καταλύτη υπολογίστηκαν για τα στερεά Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂, αντίστοιχα. Όλες οι αναφερόμενες συγκεντρώσεις αντιστοιχούν σε περισσότερα από τρία μονοστρώματα Rh

($\theta_c > 3.0$), γεγονός το οποίο υποδηλώνει ότι μέρος της συγκέντρωσης των ανθρακούχων υπολειμμάτων βρίσκεται στο υπόστρωμα των τριών υπό μελέτη στηριζόμενων καταλυτών Rh.



Σχήμα 5.12. Τιμές συγκέντρωσης παραγόμενου H₂ (mol%, ξηρή βάση) που λήφθηκαν για 12 h αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό στους 550°C παρουσία του καταλύτη Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂. Συνθήκες αντίδρασης: 0.6% C₆H₅OH/40% H₂O/He, W=0.3 g, GHSV=54,000 h⁻¹.

5.2.3. *In situ* DRIFTS

5.2.3.1. Χημική Δομή Προσροφημένων Ειδών CO στους Καταλύτες Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂

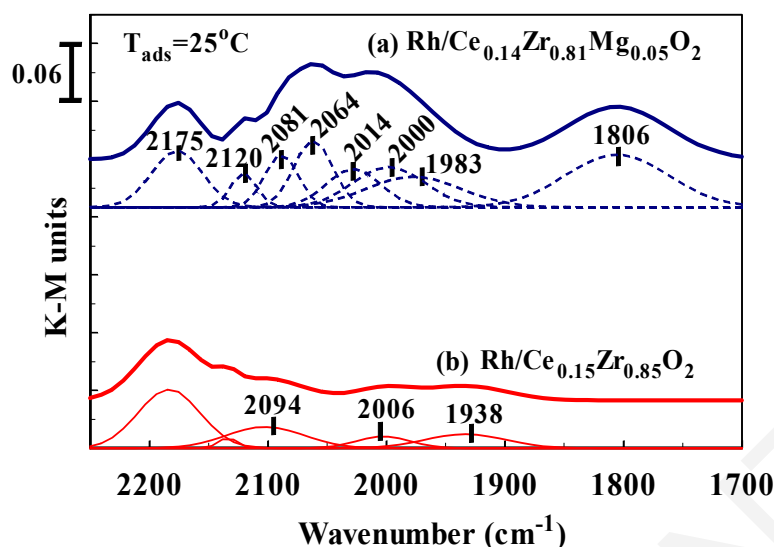
Η τεχνική *in situ* DRIFTS χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό των χημικά προσροφημένων ειδών CO τα οποία σχηματίζονται στις επιφάνειες των καταλυτών Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂. Οι δύο αυτοί καταλύτες παρουσίασαν τη χαμηλότερη και υψηλότερη ενεργότητα, αντίστοιχα, ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό (Σχ. 5.9). Είναι γνωστό ότι σε στηριζόμενους καταλύτες Rh το CO προσροφάται σχηματίζοντας τρεις χημικές δομές: (α) δικαρβονυλικό, Rh⁺(CO)₂ (gem-dicarbonyl), (β) γραμμικό, Rh-CO (linear), και (γ) γεφυρωτό, Rh₂CO (bridged) [40, 62-66]. Αξίζει να αναφερθεί ότι η συμπεριφορά του CO τόσο κατά το στάδιο της προσρόφησης όσο και εκρόφησης εξαρτάται από το είδος του υποστρώματος, το μέγεθος των σωματιδίων του Rh καθώς και την οξειδωτική κατάσταση του Rh [62, 63, 66, 67].

Στο Σχήμα 5.13 παρουσιάζονται φάσματα *in situ* DRIFTS (K-M units) που λήφθηκαν στην περιοχή 2250-1700 cm⁻¹ για τους καταλύτες Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (φάσμα 5.13α) και

Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ (φάσμα 5.13β) μετά από προσρόφηση CO (2%CO/He) στους 25°C για 30 min. Οι κορυφές απορρόφησης που προκύπτουν μετά από αποσυνέλιξη του συνολικού φάσματος κάθε υπό μελέτη στερεού δίνονται επίσης στο ίδιο σχήμα. Οι έντονες και καλά διαχωρισμένες κορυφές απορρόφησης στους 2175 και 2120 cm⁻¹ οι οποίες εντοπίζονται και στα δύο φάσματα του Σχήματος 5.13 είναι χαρακτηριστικές της ύπαρξης CO στην αέρια φάση [68].

Επιπλέον, για το στερεό Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (φάσμα 5.13α) παρατηρούνται δύο ισχυρές ζώνες απορρόφησης στους 2081 και 2014 cm⁻¹ που αντιστοιχούν στην ασύμμετρη και συμμετρική δόνηση τάσης του είδους Rh⁺(CO)₂. Στο σημείο αυτό είναι ουσιώδες να σημειωθεί ότι η διαφορά μεταξύ ασύμμετρης και συμμετρικής δόνησης ($\Delta\nu$) είναι 67 cm⁻¹, τιμή η οποία βρίσκεται στην αναμενόμενη περιοχή, 60-75 cm⁻¹ [63, 65, 69]. Η δεύτερη διπλή κορυφή που αφορά διαφορετικό δικαυβονυλικό είδος τοποθετείται στους 2064 και 2000 cm⁻¹ ($\Delta\nu=64$ cm⁻¹). Η διαφορά μεταξύ της ασύμμετρης και συμμετρικής δόνησης τάσης του είδους Rh⁺(CO)₂ εξαρτάται από τη χημική σύσταση του υποστρώματος καθώς και τη διασπορά του Rh [63, 65, 69]. Οι Zhang et al. [67] αναφέρουν ότι το δικαυβονυλικό είδος αποτελεί ενδιάμεσο του γραμμικού και γεφυρωτού. Ταυτόχρονα, ο σχηματισμός του είναι πιθανό να υποδηλώνει τη διάσπαση σωματιδίου Rh_x λόγω προσρόφησης του CO, φαινόμενο το οποίο είναι γνωστό να λαμβάνει χώρα σε μεταλλικά στηριζόμενους καταλύτες στο CeO₂ [70-73]. Οι κορυφές IR στους 1983 και 1806 cm⁻¹ αποδίδονται στο γραμμικό (Rh-CO) και γεφυρωτό είδος CO (Rh₂CO), αντίστοιχα (φάσμα 5.13α) [74-76]. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι κορυφές IR εντοπίστηκαν και στην περιοχή 1700-1100 cm⁻¹ οι οποίες αφορούν ανθρακικά είδη που προκύπτουν λόγω παραγωγής CO₂ μέσω των αντιδράσεων (5.2) και (5.3).

Στην περίπτωση του καταλύτη Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ (φάσμα 5.13β) λαμβάνονται τρεις ευδιάκριτες κορυφές στους 2094, 2006 και 1938 cm⁻¹. Συγκεκριμένα, οι κορυφές απορρόφησης στους 2094 και 2006 ανήκουν σε δύο διαφορετικά γραμμικά είδη CO, ενώ η κορυφή στους 1938 cm⁻¹ οφείλεται σε γεφυρωτό ανθρακικό είδος [69, 74, 76].



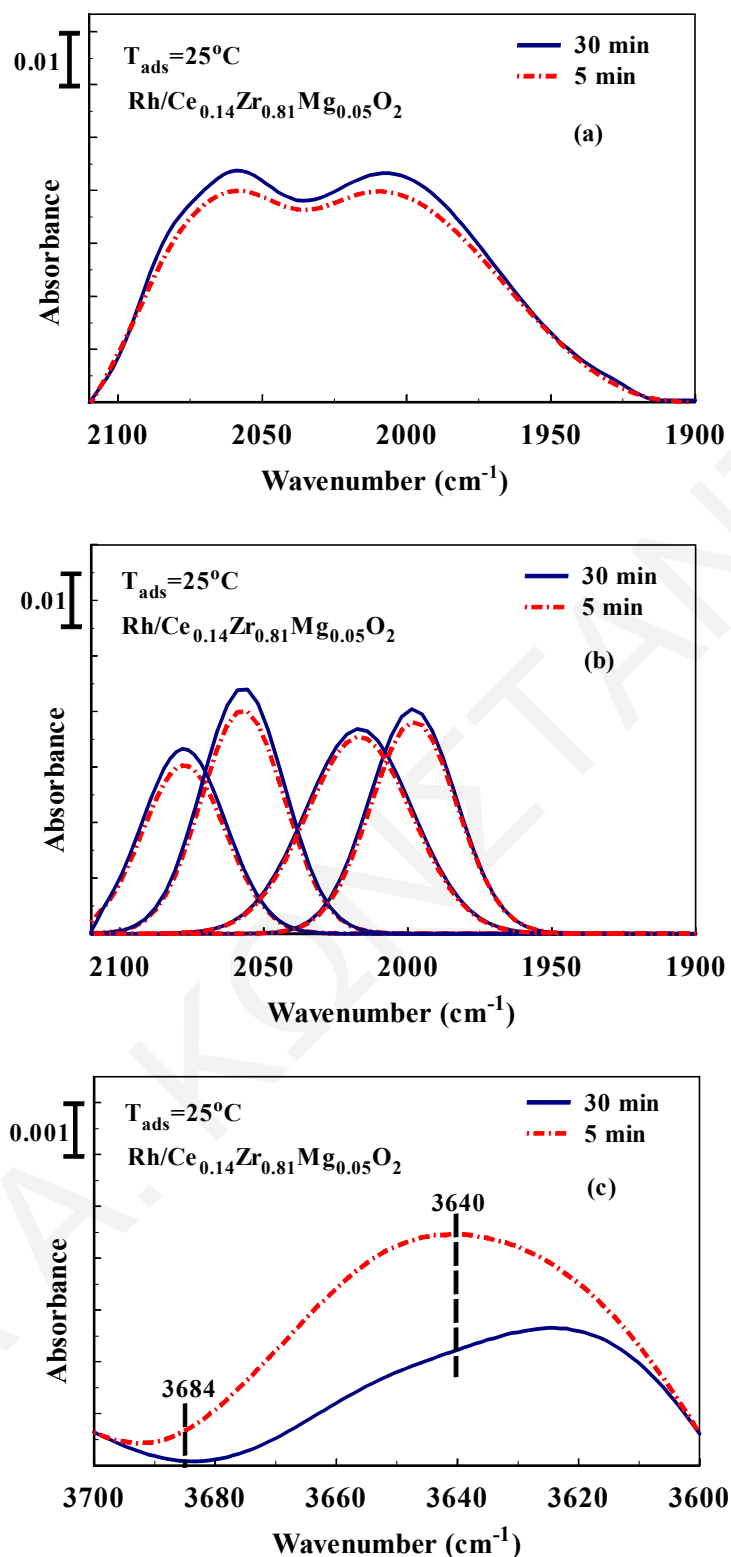
Σχήμα 5.13. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 2250-1700 cm^{-1} μετά από 30 min προσρόφησης CO (2%CO/He) στους 25°C για τους καταλύτες Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ (α) και Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (β).

Με βάση τα αποτελέσματα του Σχήματος 5.13 καθίσταται εμφανές ότι στην επιφάνεια του καταλυτικά δραστικότερου στερεού Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (Σχ. 5.9) ευνοείται ο σχηματισμός του δικαρβονυλικού είδους (Rh⁺(CO)₂). Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες [69, 77] στηριζόμενοι καταλύτες Rh με υψηλή διασπορά της μεταλλικής φάσης παρουσιάζουν υψηλή συγκέντρωση επιφανειακών κέντρων Rhⁿ⁺. Τα προαναφερόμενα βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με την υψηλότερη διασπορά (D,%) Rh που υπολογίστηκε στην περίπτωση του καταλύτη Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (D=76%) σε σύγκριση με τον Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ (D=25%). Επιπλέον, είναι γνωστό ότι η σειρά θερμικής σταθερότητας των προσροφημένων ειδών CO στο Rh είναι: γεφυρωτό (Rh₂CO) > γραμμικό (Rh-CO) > δικαρβονυλικό (Rh⁺(CO)₂) [78]. Έχοντας υπόψη το τελευταίο καθώς και το γεγονός ότι η υψηλότερη επιφανειακή συγκέντρωση του είδους Rh⁺(CO)₂ εντοπίζεται στην περίπτωση του καταλύτη Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ είναι δυνατό να ειπωθεί ότι η υψηλότερη δραστηριότητά του ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό (Σχ. 5.9) συνδέεται εν μέρει με την ύπαρξη αυξημένης συγκέντρωσης επιφανειακών κέντρων Rhⁿ⁺.

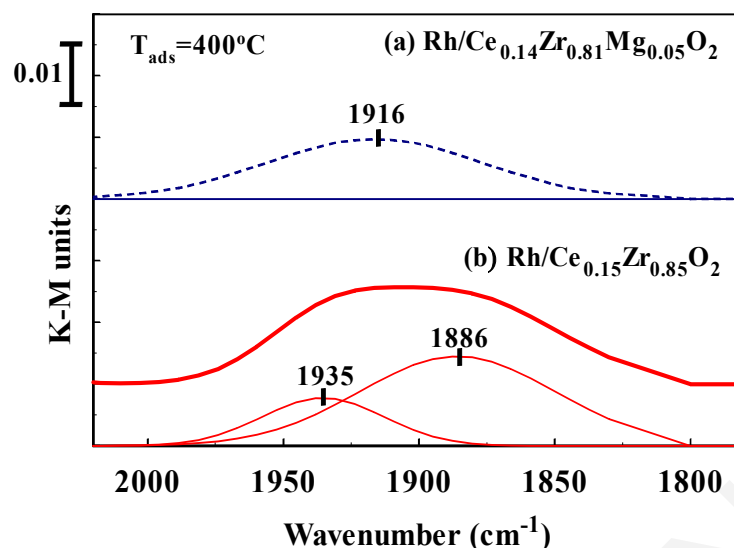
Έχει αναφερθεί ότι τα επιφανειακά κέντρα Rhⁿ⁺ προκύπτουν μετά από οξείδωση των κρυσταλλιτών Rh⁰_x από τα είδη -OH τα οποία βρίσκονται στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος [79-81]. Με στόχο την ενίσχυση της προηγούμενης άποψης μελετήθηκε ο σχηματισμός των ειδών Rh⁺(CO)₂ και -OH σε σχέση με το χρόνο προσρόφησης του CO. Στο Σχήμα 5.14α παρουσιάζονται φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 2100-

1900 cm^{-1} μετά από έκθεση του καταλύτη Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ στο αέριο μίγμα 2%CO/He για 5 και 30 min στους 25°C. Το αποτέλεσμα της αποσυνέλιξης των προηγούμενων φασμάτων (Σχ. 5.14α) παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.14β, όπου μετά τη βέλτιστη προσαρμογή με χρήση Gaussian καμπυλών λήφθηκαν δύο κορυφές IR οι οποίες αντιστοιχούν σε δύο διαφορετικά είδη Rh⁺(CO)₂. Ο λόγος των εντάσεων της ασύμμετρης προς τη συμμετρική δόνηση τάσης (A_{as}/A_s) των δικαρβονυλικών ειδών ήταν σταθερός και ίσος με 1.15 [65, 68]. Από τα Σχήματα 5.14α και β είναι έκδηλο ότι η ένταση των κορυφών απορρόφησης αυξάνεται με αύξηση του χρόνου κατεργασίας του στερεού Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ με το αέριο μίγμα 2%CO/He, ενώ ταυτόχρονα λαμβάνει χώρα μείωση της έντασης των ειδών -OH στην περιοχή 3700-3600 cm^{-1} (Σχ. 5.14γ). Το τελευταίο αφορά την κατανάλωση ειδών -OH για σχηματισμό των δικαρβονυλικών ειδών και αερίου H₂, γεγονός το οποίο έχει πρώτα αναφερθεί από τους Basu et al. [79, 80]. Στην παρούσα περίπτωση (Σχ. 5.14γ) παρατηρείται μείωση της ευρείας κορυφής απορρόφησης με κέντρο στους 3640 cm^{-1} και η οποία αφορά είδη -OH του οξειδικού υποστρώματος Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂. Όμοια αποτελέσματα αναφέρονται στη βιβλιογραφία για τον καταλύτη Rh/Al₂O₃ [79, 80].

Στο Σχήμα 5.15 παρουσιάζονται μετά από αποσυνέλιξη φάσματα *in situ* DRIFTS (K-M units) τα οποία καταγράφηκαν στην περιοχή 2050-1850 cm^{-1} μετά από κατεργασία των καταλυτών Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ με αέριο μίγμα 2%CO/He στους 400°C για 30 min. Κατά την προσρόφηση του CO στην επιφάνεια του στερεού Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (Σχ. 5.15α) λαμβάνεται μια ευρεία κορυφή απορρόφησης στους 1916 cm^{-1} που αποδίδεται σε γεφυρωτό είδος CO σε Rh⁰ [62, 74-76]. Στην περίπτωση του καταλύτη Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ παρατηρούνται δύο ευρείες κορυφές απορρόφησης στους 1935 και 1886 cm^{-1} που οφείλονται σε δύο διαφορετικά γεφυρωτά είδη CO. Επιπρόσθετες ζώνες απορρόφησης εμφανίστηκαν στην περιοχή 1700-1100 cm^{-1} λόγω παρουσίας προσροφημένων ανθρακικών ειδών, σε αρμονία με τα αποτελέσματα CO-TPD (Σχ. 5.8). Από τα αποτελέσματα *in situ* χημικής προσρόφησης CO-DRIFTS (Σχ. 5.15) γίνεται αντιληπτό ότι τόσο τα είδη CO που λαμβάνονται όσο και η αντίστοιχη επιφανειακή τους συγκέντρωση εξαρτώνται από τη χημική σύσταση του υποστρώματος. Το γεγονός ότι στο Σχήμα 5.15 δεν εντοπίζονται κορυφές απορρόφησης που να αφορούν είδη Rh⁺(CO)₂ και Rh-CO αυτό δεν αποκλείει την ύπαρξή τους. Το τελευταίο μπορεί να αποδοθεί στη χαμηλότερη θερμική σταθερότητα των δικαρβονυλικών σε σχέση με τα γραμμικά και γεφυρωτά είδη CO [78].



Σχήμα 5.14. (α) Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή $2100\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ μετά από προσρόφηση CO ($2\%\text{CO}/\text{He}$) για 5 και 30 min στους 25°C , και (β) αποσυνέλιξη του φάσματος (α). (γ) Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή $3700\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ μετά από προσρόφηση CO ($2\%\text{CO}/\text{He}$) για 5 και 30 min στους 25°C . Καταλύτης: $0.5\%\text{Rh}/\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$.

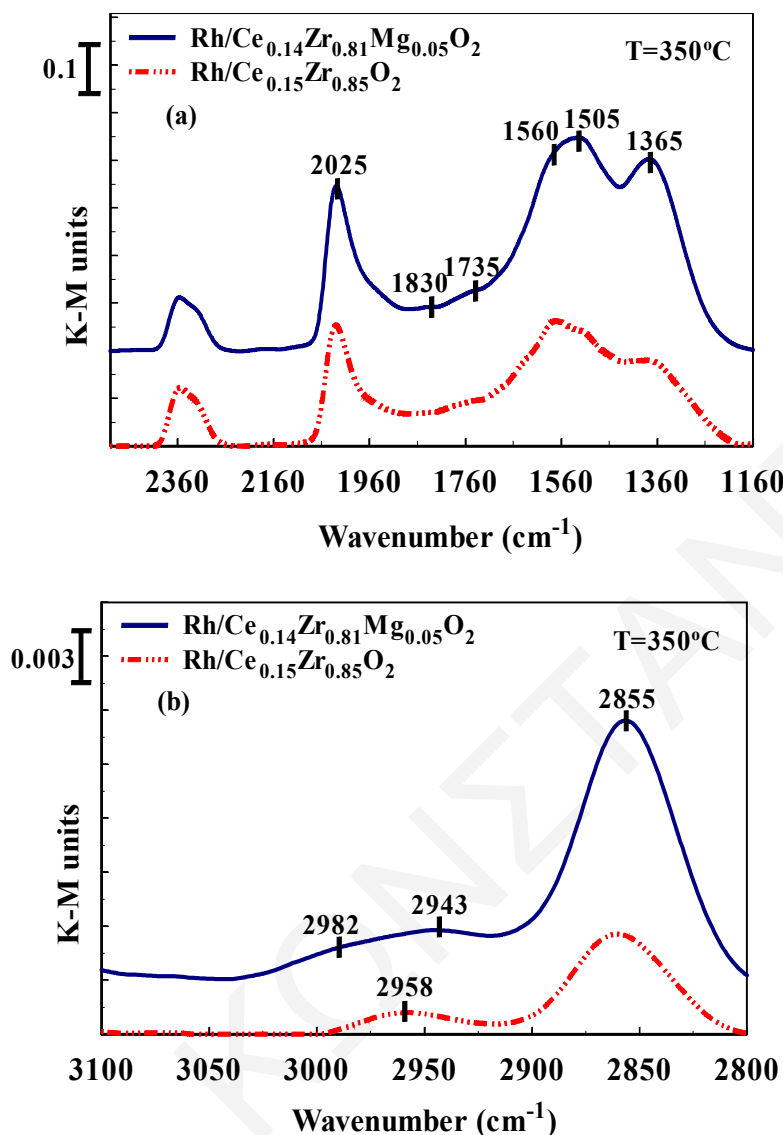


Σχήμα 5.15. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 2050-1850 cm^{-1} μετά από 30 min προσρόφησης CO (2%CO/He) στους 400°C για τους καταλύτες Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ (α) και Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (β).

Η σύγκριση των φασμάτων DRIFTS τα οποία λαμβάνονται μετά από προσρόφηση CO στους 25 (Σχ. 5.13) και 400°C (Σχ. 5.15) οδηγεί επιπρόσθετα στο συμπέρασμα ότι αύξηση της θερμοκρασίας προσρόφησης ευνοεί το σχηματισμό του γεφυρωτού ανθρακικού είδους στην επιφάνεια των δύο υπό μελέτη στηριζόμενων καταλυτών Rh. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με το γεγονός ότι το γεφυρωτό ανθρακικό είδος είναι θερμικά σταθερότερο από το γραμμικό και δικαρβονυλικό [78].

5.2.3.2. Αντίδραση WGS στους Καταλύτες Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂

Η τεχνική *in situ* DRIFTS χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των ενδιάμεσων προσροφημένων ειδών που σχηματίζονται στην επιφάνεια των καταλυτών Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ κατά τη διάρκεια της αντίδρασης WGS (1%CO/40%H₂O/He). Στο Σχήμα 5.16α παρουσιάζονται φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 2500-1160 cm^{-1} μετά από 30 min αντίδρασης WGS στους 350°C παρουσία των υπόψη καταλυτών. Το φάσμα IR στην περιοχή 3100-2800 cm^{-1} το οποίο αφορά τις δονήσεις νCH και δCH + νOCO_{as} [82, 83] των φορμικών ειδών (-COOH) παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.16β. Να σημειωθεί ότι η δόνηση δCH + νOCO_s στο φορμικό είδος (διδοντικό ή γεφυρωτό) εντοπίζεται κάτω από τους 2800 cm^{-1} και δεν παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.16β [82].



Σχήμα 5.16. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 2500-1160 cm⁻¹ (α) και 3100-2800 cm⁻¹ (β) μετά από 30 min αντίδρασης WGS στους 350°C παρουσία των καταλυτών Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂.

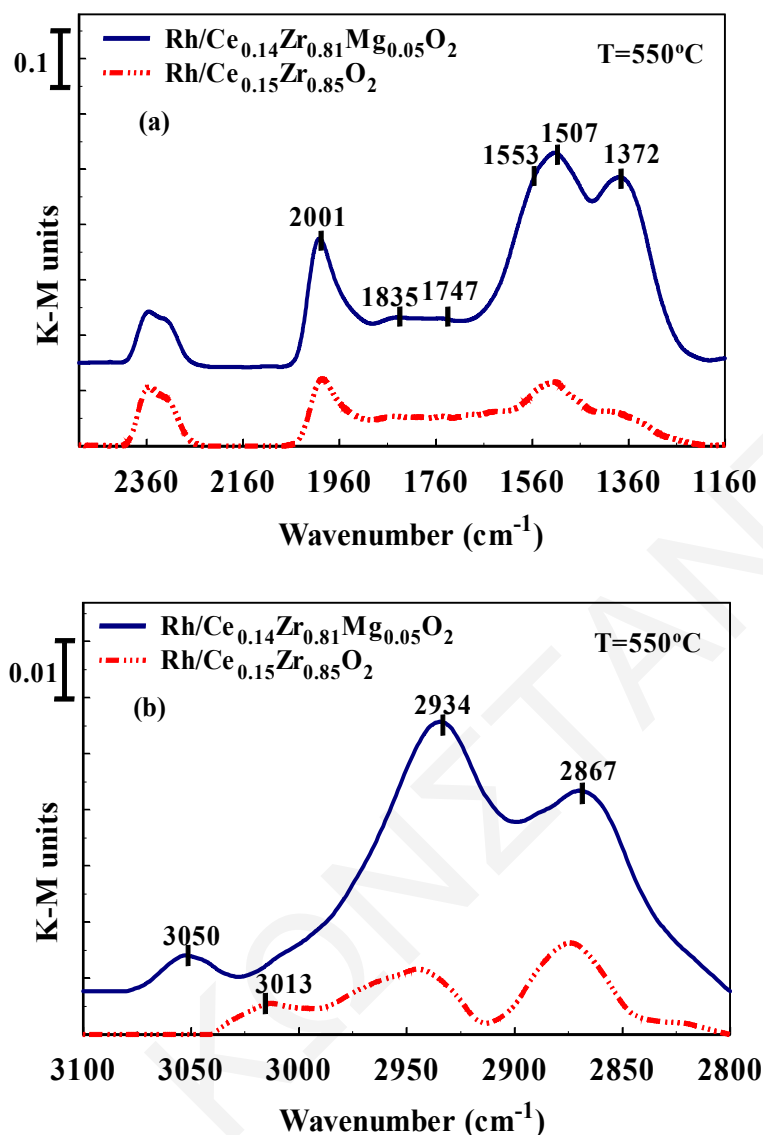
Συνθήκες αντίδρασης: 1%CO/40%H₂O/He, W=0.35 mg.

Κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης WGS παρατηρήθηκε η απευθείας εμφάνιση κορυφών IR χαρακτηριστικών της ύπαρξης CO₂ στην αέρια φάση (2353 και 2317 cm⁻¹) (Σχ. 5.16α). Επιπλέον, δύο κορυφές απορρόφησης εντοπίζονται στους 2025 και 1830 cm⁻¹ (Σχ. 5.16α) οι οποίες ανήκουν στο γραμμικό και γεφυρωτό είδος CO στο Rh, αντίστοιχα [69, 74, 76]. Ταυτόχρονα, οι έντονες ευρείες ζώνες απορρόφησης στους 1560 και 1365 cm⁻¹ οφείλονται στην ασύμμετρη και συμμετρική δόνηση OCO, αντίστοιχα, των φορμικών ειδών [61, 84]. Η κορυφή IR στους 1505 cm⁻¹ αποδίδεται στη δόνηση OCO_{as} του μονοδοντικού

ανθρακικού είδους το οποίο τοποθετείται σε ένα βασικό κέντρο O^{2-} του υποστρώματος, ενώ η ευρεία και ασθενής κορυφή IR στους 1735 cm^{-1} αποδίδεται στο γεφυρωτό ανθρακικό είδος το οποίο σχηματίζεται επίσης στην επιφάνεια των υποστρωμάτων $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ και $Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$.

Από το Σχήμα 5.16β προκύπτει ότι στην περίπτωση του καταλύτη Rh/ $Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ είναι ευδιάκριτες τρεις κορυφές απορρόφησης (2982 , 2943 και 2855 cm^{-1}), γεγονός το οποίο υποδηλώνει την ύπαρξη δύο διαφορετικών φορμικών ειδών (π.χ., γεφυρωτού και διδοντικού). Δεδομένης της χημικής σύστασης του υποστρώματος, το τελευταίο αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τη βιβλιογραφία [61, 83-85]. Από την άλλη, ένα μόνο φορμικό είδος σχηματίζεται πιθανότατα στην επιφάνεια του καταλύτη Rh/ $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ (2958 και 2855 cm^{-1} , Σχ. 5.16β).

Φάσματα *in situ* DRIFTS καταγράφηκαν και κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης WGS (30 min) στους 550°C παρουσία των καταλυτών Rh/ $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ και Rh/ $Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ (Σχ. 5.17). Από το Σχήμα 5.17α διαπιστώνεται η εμφάνιση χαρακτηριστικών κορυφών στην περιοχή $2400-1160\text{ cm}^{-1}$ παρόμοιων με αυτές που λήφθηκαν στους 350°C (Σχ. 5.16α). Αντίθετα, το είδος και ο αριθμός των φορμικών ειδών ($3100-2800\text{ cm}^{-1}$) καθώς και η επιφανειακή τους συγκέντρωση είναι πολύ διαφορετική για τους δύο στηριζόμενους καταλύτες Rh, όπως διαφαίνεται με σύγκριση των φασμάτων στα Σχήματα 5.16β και 5.17β. Συγκεκριμένα, η επιφανειακή συγκέντρωση των φορμικών ειδών είναι υψηλότερη στην περίπτωση του καταλύτη Rh/ $Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ σε σχέση με αυτή στον καταλύτη Rh/ $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$, αποτέλεσμα το οποίο είναι εμφανές και για τις δύο υπό μελέτη θερμοκρασίες αντίδρασης. Με χρήση της τεχνικής SSITKA-DRIFTS καθώς και άλλων δυναμικών ισοτοπικών πειραμάτων αποδεικνύεται ότι τα φορμικά είδη αποτελούν ενεργά ή ανενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης WGS [61, 83, 85], ο σχηματισμός των οποίων εξαρτάται από τη χημική σύσταση του υποστρώματος [61, 83, 85]. Συμπερασματικά, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα του στερεού Rh/ $Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ σε σύγκριση με αυτή του στερεού Rh/ $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ (Σχ. 5.10) έγκειται στην υψηλότερη επιφανειακή συγκέντρωση ενεργών φορμικών ειδών ($\mu\text{mol/g}$), ο σχηματισμός των οποίων φαίνεται να ευνοείται λόγω της παρουσία Mg^{2+} στο υπόστρωμα $Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ σε σχέση με το $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$.



Σχήμα 5.17. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 2500-1160 cm^{-1} (α) και 3100-2800 cm^{-1} (β) μετά από 30 min αντίδρασης WGS στους 550°C παρουσία των καταλυτών $\text{Rh/Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$ και $\text{Rh/Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$.

Συνθήκες αντίδρασης: 1%CO/40% H_2O /He, W=0.35 mg.

5.3. Στηριζόμενοι Καταλύτες 0.5%Rh/Ce-Zr-La-O

5.3.1. Χαρακτηρισμός Καταλυτών 0.5%Rh/Ce-Zr-La-O

5.3.1.1. Ειδική Επιφάνεια B.E.T., Όγκος και Διάμετρος Πόρων

Στον Πίνακα 5.5 δίνονται η ειδική επιφάνεια B.E.T. (m^2/g), ο ειδικός όγκος πόρων (cm^3/g) και η μέση διάμετρος πόρων (nm) που προσδιορίστηκαν για τα εμπορικά μικτά μεταλλοξειδία $\text{Zr}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$ και $\text{Ce}_{0.13}\text{Zr}_{0.83}\text{La}_{0.04}\text{O}_2$ μετά από πύρωση τους (§ 3.1.1). Να σημειωθεί ότι το μεταλλοξείδιο $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$ είναι το αναφερόμενο στο

υποκεφάλαιο 5.2. Από τον Πίνακα 5.5 προκύπτει ότι τα δύο στερεά τα οποία περιέχουν La ($Zr_{0.93}La_{0.07}O_2$ και $Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$) διαθέτουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, όγκο πόρων και μέση διάμετρο πόρων σε σχέση με το στερεό $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$. Επιπλέον, διαπιστώνεται ότι και τα τρία υπό μελέτη στερεά είναι μεσοπορώδη με διάμετρο πόρων στην περιοχή 8.2-9.2 nm. Ο ειδικός όγκος πόρων παρατηρείται ότι αυξάνεται από 0.12 σε 0.19 cm^3/g (58% αύξηση) αυξανόμενης της ειδικής επιφάνειας B.E.T. από 42.6 σε 65.3 m^2/g (35% αύξηση) μετά την εισαγωγή 4 atom% La^{3+} στο πλέγμα του στερεού $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$. Όμοια με τα προηγούμενα αποτελέσματα αναφέρονται και από τους Vidmar et al. [86] κατά τη διερεύνηση της επίδρασης των τρισθενών κατιόντων Y^{3+} , La^{3+} και Ga^{3+} στις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες στερεού διαλύματος Ce-Zr-O. Συγκεκριμένα, οι ερευνητές έδειξαν ότι η προσθήκη των τρισθενών ιόντων σε περιεκτικότητες ίσες ή μεγαλύτερες από 2.5 mol% στο στερεό Ce-Zr-O είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της ειδικής επιφάνειας του. Επιπρόσθετα, οι Yue et al. [87] παρατήρησαν ότι προσθήκη 1% κ.β. μετάλλων σπάνιων γαιών (La, Pr, Nd, Sm και Y) στο στερεό διάλυμα Ce-Zr-O/ Al_2O_3 οδηγεί σε αύξηση της επιφάνειας B.E.T. και ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας της αλούμινας. Από τα παραπάνω αναφερόμενα αποτελέσματα είναι έκδηλο ότι οι φυσικές ιδιότητες των τριών υπό μελέτη στερεών εμπορικών μικτών υποστρωμάτων σχετίζονται με τη χημική σύσταση της δομής τους.

Πίνακας 5.5. Τιμές ειδικής επιφάνειας B.E.T., ειδικού όγκου πόρων και μέσης διαμέτρου πόρων των εμπορικών μικτών μεταλοξειδίων $Zr_{0.93}La_{0.07}O_2$, $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ και $Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$, μετά από πύρωση τους στους 750°C για 5 h υπό ροή αέρα και ακολούθως *in situ* στους 200°C υπό ροή N_2 για 2 h.

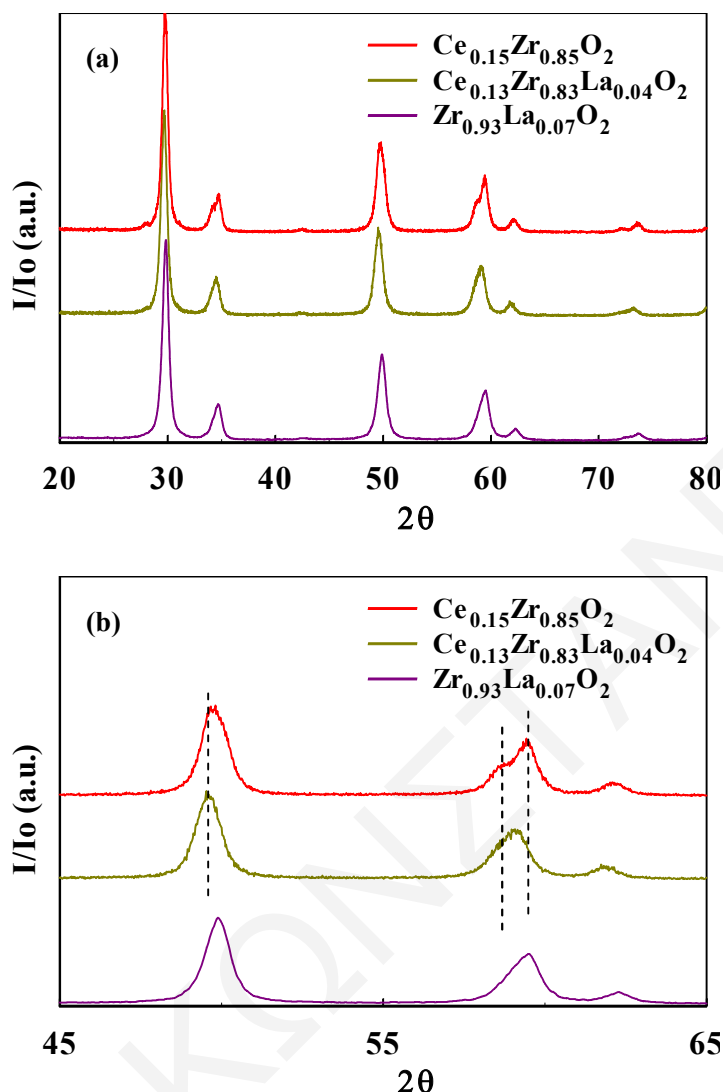
Μικτά Μεταλλοξείδια (atom%)	B.E.T. (m^2/g)	Ειδικός Όγκος Πόρων (cm^3/g)	Μέση Διάμετρος Πόρων (nm)
$Zr_{0.93}La_{0.07}O_2$	68.8	0.21	9.2
$Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$	42.6	0.12	8.2
$Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$	65.3	0.19	9.0

5.3.1.2. Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X

Στο Σχήμα 5.18 παρουσιάζονται περιθλασογράμματα ακτίνων-X που καταγράφηκαν για τα εμπορικά στερεά $Zr_{0.93}La_{0.07}O_2$, $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ και $Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$ μετά από πύρωση

τους υπό ροή αέρα για 5 h στους 750°C. Όπως προκύπτει από τα περιθλασογράμματα του Σχήματος 5.18, το μικτό μεταλλοξείδιο $Zr_{0.93}La_{0.07}O_2$ παρουσιάζει κορυφές περίθλασης οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της τετραγωνικής δομής του ZrO_2 , γεγονός το οποίο υποδηλώνει τη δημιουργία στερεού διαλύματος μεταξύ των οξειδικών φάσεων La_2O_3 και ZrO_2 . Είναι γνωστό ότι οι χημικές και οι φυσικές ιδιότητες του ZrO_2 μπορούν να τροποποιηθούν με την εισαγωγή κατιόντων τα οποία διαθέτουν σθένος μικρότερο από 4+, όπως για παράδειγμα: Y^{3+} , La^{3+} , Mg^{2+} και Ca^{2+} [88]. Η παρουσία των ιόντων αυτών είναι δυνατό να σταθεροποιήσει την κυβική ή τετραγωνική δομή του ZrO_2 σε θερμοκρασία δωματίου σχηματίζοντας στερεό διάλυμα [88-92]. Στο στερεό διάλυμα ZrO_2 λαμβάνει χώρα αντικατάσταση των ιόντων Zr^{4+} από κατιόντα μικρότερου σθένους με αποτέλεσμα το σχηματισμό κενών θέσεων οξυγόνου, έτσι ώστε ο αρχικός κρύσταλλος να παραμένει ηλεκτρικά ουδέτερος [88-90]. Επιπλέον, για τα μικτά μεταλλοξείδια $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ και $Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$ παρατηρούνται κορυφές περίθλασης χαρακτηριστικές στερεού διαλύματος CeO_2 - ZrO_2 με τετραγωνική δομή (Σχ. 5.18). Στην περίπτωση του στερεού $Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$ δεν παρατηρείται ξεχωριστή φάση La_2O_3 αλλά διεύρυνση και μικρή μετατόπιση των χαρακτηριστικών κορυφών του στερεού διαλύματος $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ προς μικρότερες γωνίες Bragg 2θ (Σχ. 5.18β). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει τη διαστολή της τετραγωνικής δομής του στερεού διαλύματος ευνοώντας έτσι την αύξηση των ενδοατομικών αποστάσεων στο υπόψη κρυσταλλικό πλέγμα λόγω εισαγωγής του μεγαλύτερου ιόντος La^{3+} (ιοντική ακτίνα $La^{3+} = 1.18 \text{ \AA}$, $Zr^{4+} = 0.84 \text{ \AA}$ και $Ce^{4+} = 0.97 \text{ \AA}$).

Το μέσο μέγεθος των πρωτογενών κρυσταλλικών σωματιδίων (primary crystal size) των στερεών διαλυμάτων $Zr_{0.93}La_{0.07}O_2$, $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ και $Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$ (Σχ. 5.18) υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την κορυφή της κρυσταλλικής έδρας (111) ($\sim 2\theta=29.7$) και την εξίσωση Scherrer (Εξ. 3.1). Υπολογίστηκε μέγεθος κρυσταλλιτών ίσο με 12.5 nm για το μικτό μεταλλοξείδιο $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$, και 11.8 nm για τα $Zr_{0.93}La_{0.07}O_2$ και $Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$. Τα ευρήματα αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα τρία υπό μελέτη στερεά διαλύματα είναι νανοκρυσταλλικά, διαθέτοντας επομένως αυξημένη θερμική σταθερότητα έναντι συσσωμάτωσης [87, 88]. Αναφορικά με τις παραπάνω τιμές των πρωτογενών κρυσταλλιτών αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι τα δύο στερεά τα οποία περιέχουν La ($Zr_{0.93}La_{0.07}O_2$ και $Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$) παρουσιάζουν ίδιο μέγεθος πρωτογενών κρυσταλλικών σωματιδίων. Ταυτόχρονα, διαπιστώνεται ότι η εισαγωγή 4 atom% La^{3+} στο στερεό διάλυμα $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ προκαλεί μικρή μείωση του μέσου μεγέθους πρωτογενών κρυσταλλιτών του λαμβανόμενου $Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$ στερεού σε σχέση με το αρχικό.



Σχήμα 5.18. Περιθλασογράμματα ακτίνων-X στην περιοχή $2\theta = 20-80^\circ$ (α) και $2\theta = 45-65^\circ$ (β) για τα στερεά $Zr_{0.93}La_{0.07}O_2$, $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ και $Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$.

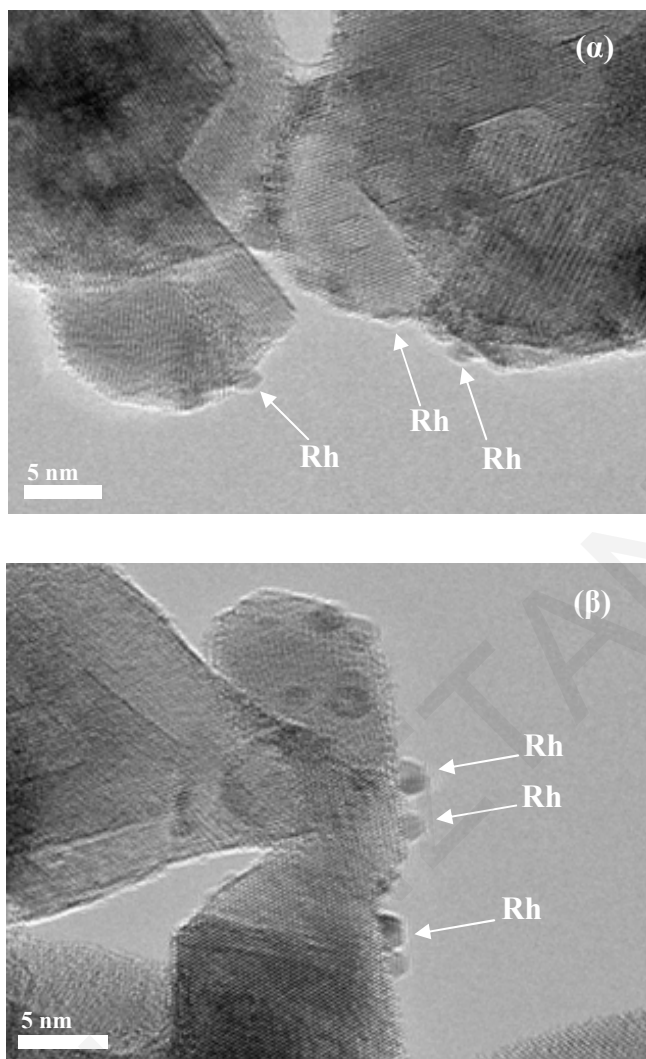
5.3.1.3. Εύρεση Διασποράς και Μέσου Μεγέθους Σωματιδίων Rh

Με χρήση της τεχνικής H_2 -TPD πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός της διασποράς (D, %) και του μέσου μεγέθους των σωματιδίων Rh για τους στηριζόμενους καταλύτες 0.5%Rh/Ce-Zr-La-O. Η διασπορά του Rh βρέθηκε ίση με 33, 25 και 54% και το μέσο μέγεθος των σωματιδίων Rh 3.0, 4.0 και 1.9 nm, αντίστοιχα, για τα στερεά 0.5%Rh/ $Zr_{0.93}La_{0.07}O_2$, 0.5%Rh/ $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ και 0.5%Rh/ $Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$. Από τις προηγούμενες τιμές γίνεται αντιληπτό ότι με την προσθήκη La^{3+} στο πλέγμα του στερεού $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ είναι δυνατή η αύξηση της διασποράς Rh, γεγονός το οποίο έχει ως επακόλουθο τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων Rh και επομένως την αύξηση της συγκέντρωσης των επιφανειακών ενεργών κέντρων Rh ($\mu\text{molRh}_s/\text{g}$). Πιο συγκεκριμένα, η

διασπορά του Rh διπλασιάζεται με την εισαγωγή 4 atom% La^{3+} στο στερεό διάλυμα $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$. Επιπλέον, εξακριβώνεται ότι αμφότεροι οι στηριζόμενοι καταλύτες οι οποίοι περιέχουν La ($\text{Rh}/\text{Zr}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{O}_2$ και $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.13}\text{Zr}_{0.83}\text{La}_{0.04}\text{O}_2$) παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές διασποράς σε σχέση με το στερεό $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$. Με βάση τις παραπάνω αναφερόμενες παρατηρήσεις μπορεί να ειπωθεί ότι η διασπορά του Rh επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία La^{3+} στο υπόστρωμα. Το τελευταίο σχετίζεται άμεσα με τη διαφορετική ηλεκτρονιακή πυκνότητα οξυγόνου στο κάθε οξειδικό υπόστρωμα η οποία προκύπτει κατά το στάδιο της οξειδωσης/αναγωγής των στηριζόμενων καταλυτών, επηρεάζοντας έτσι την ισχύ του χημικού δεσμού Rh-O-M (M') (M, M' : διαφορετικά μεταλλοκατιόντα υποστρώματος). Ανάλογες εισηγήσεις αναφέρθηκαν και στην περίπτωση των στηριζόμενων καταλυτών 0.5%Rh/Ce-Zr-Mg-O (§ 5.2.1.4). Το τελευταίο συνάδει και με τα ευρήματα CO_2 -TPD τα οποία θα παρουσιαστούν στη συνέχεια (§ 5.3.1.7). Αξίζει να σημειωθεί ότι αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του στερεού CeO_2 - ZrO_2 επιτυγχάνεται με εισαγωγή τρισθενών κατιόντων (π.χ., Y^{3+} , La^{3+}) [93]. Η ενίσχυση της χημειοροφητικής ικανότητας στηριζόμενων καταλυτών ως προς το H_2 και κατ'επέκταση της διασποράς της μεταλλικής φάσης (συμπεριλαμβανομένου και του Rh) μετά από εισαγωγή La^{3+} στο υπόστρωμα έχει επίσης αναφερθεί [94-96].

5.3.1.4. HRTEM

Στα Σχήματα 5.19α και β παρουσιάζονται φωτογραφίες υψηλής ευκρίνειας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (HRTEM) που λήφθηκαν μετά από οξειδωση (20% O_2/He , 600°C, 2h) και αναγωγή (100% H_2 , 200°C, 2 h) των καταλυτών 0.5%Rh/ $\text{Zr}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{O}_2$ και 0.5%Rh/ $\text{Ce}_{0.13}\text{Zr}_{0.83}\text{La}_{0.04}\text{O}_2$, αντίστοιχα. Από τις φωτογραφίες HRTEM φαίνεται ξεκάθαρα ότι και οι δύο υπό μελέτη καταλύτες (Σχ. 5.19α και β) διαθέτουν κρυσταλλίτες Rh σφαιρικού σχήματος. Η υψηλής ποιότητας φωτογραφίες HRTEM επιτρέπουν τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των σωματιδίων Rh. Στην περίπτωση του καταλυτικού συστήματος 0.5%Rh/ $\text{Zr}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{O}_2$ το μέσο μέγεθος των κρυσταλλικών σωματιδίων Rh είναι ~ 2.6 nm, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.19α. Επιπλέον, από το Σχήμα 5.19β είναι εμφανής η παρουσία ενός υψηλά διασπαρμένου στηριζόμενου καταλύτη Rh με μέσο μέγεθος σωματιδίων περίπου 2.1 nm. Υπενθυμίζεται ότι ανάλογες μετρήσεις αναφέρθηκαν στο υποκεφάλαιο 5.2.1.5 για τον καταλύτη 0.5%Rh/ $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$ (3.5 nm). Οι τιμές του μέσου μεγέθους σωματιδίων Rh, οι οποίες λήφθηκαν με χρήση της τεχνικής HRTEM, επιβεβαίωσαν την ορθότητα των αποτελεσμάτων εκλεκτικής χημειορόφησης H_2 (§ 5.3.1.3).

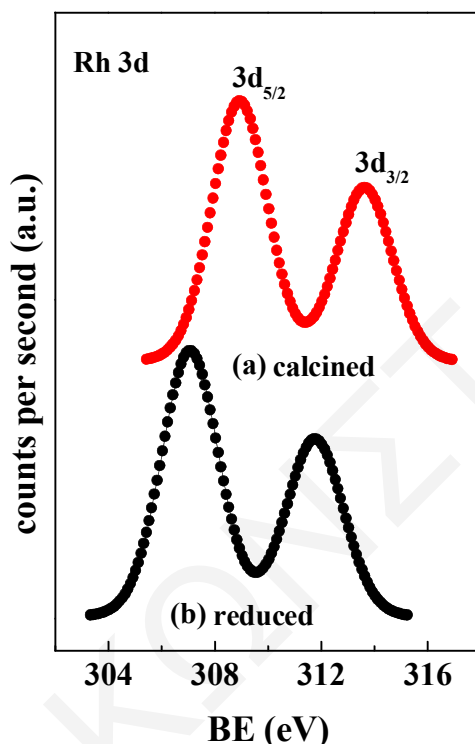


Σχήμα 5.19. Φωτογραφίες υψηλής ευκρίνειας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (HRTEM) που λήφθηκαν μετά από οξείδωση/αναγωγή των καταλυτών Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂ (α) και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ (β).

5.3.1.5. Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων-X (XPS)

Η ατομική σύσταση της επιφάνειας και η οξειδική κατάσταση των επιφανειακών ατόμων των υπό μελέτη στερεών προσδιορίστηκε με χρήση της φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας ακτίνων-X. Στο Σχήμα 5.20 παρουσιάζονται φάσματα XPS Rh 3d που λήφθηκαν για τον καταλύτη Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ μετά από οξείδωση στους 600°C για 2 h υπό ροή 20%O₂/He (calcined, Σχ. 5.20α) και αναγωγή στους 200°C για 2 h υπό ροή καθαρού H₂ (reduced, Σχ. 5.20β). Μετά από οξείδωση του καταλύτη Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ λαμβάνονται δύο έντονες κορυφές XP στα 308.9 και 313.6 eV οι οποίες αφορούν τα ενεργειακά επίπεδα Rh 3d_{5/2} και Rh 3d_{3/2}, αντίστοιχα. Με βάση τη βιβλιογραφία [43, 74, 97] αυτές οι ενέργειες σύνδεσης οφείλονται στην οξειδωτική κατάσταση Rh³⁺ (Rh₂O₃). Οι κορυφές XP του Rh 3d οι οποίες

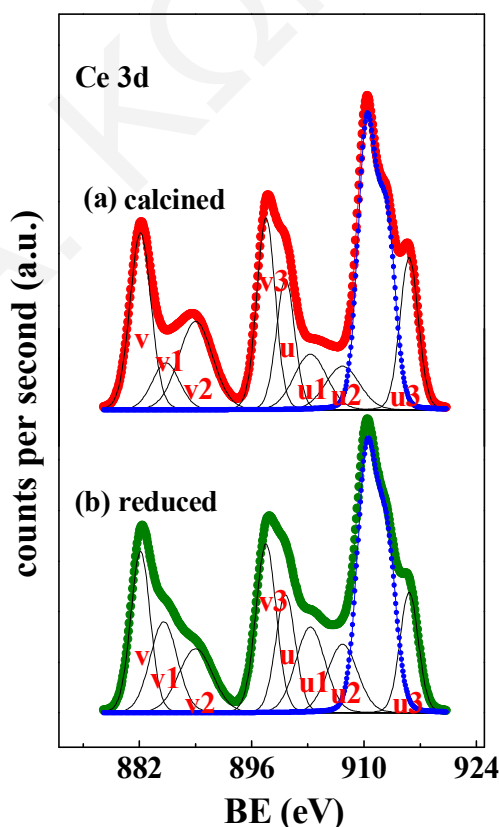
εμφανίζονται στα 307.1 (Rh 3d_{5/2}) και 311.7 eV (Rh 3d_{3/2}) κατά το στάδιο της αναγωγής (Σχ. 5.20β) αφορούν το είδος Rh⁰ [43, 74, 97]. Από τα αποτελέσματα αυτά γίνεται αντιληπτό ότι πλήρης αναγωγή των κρυσταλλιτών Rh₂O₃ λαμβάνει χώρα κατά τις εφαρμοζόμενες συνθήκες προκατεργασίας του καταλύτη Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ (Σχ. 5.20β). Όμοια με τα παραπάνω αναφερόμενα φάσματα XPS (Σχ. 5.20α και β) καταγράφηκαν και στην περίπτωση των στερεών Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂ και Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂.



Σχήμα 5.20. Φάσματα XPS Rh 3d που λήφθηκαν στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 302-318eV για τον καταλύτη Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ μετά από οξείδωση (α) και αναγωγή (β).

Στο Σχήμα 5.21 παρουσιάζονται φάσματα XPS Ce 3d που λήφθηκαν μετά από οξείδωση (Σχ. 5.21α) και αναγωγή (Σχ. 5.21β) του καταλυτικού συστήματος Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.21, το φάσμα XPS Ce 3d αποτελείται από αρκετές δορυφορικές κορυφές (satellites) λόγω του φαινομένου shake-up, shake-off και πολλαπλού διαχωρισμού (multiple splitting) που σχετίζονται με την παρουσία των διαφορετικών οξειδωτικών καταστάσεων Ce (Ce³⁺ και Ce⁴⁺) [98-103]. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 5.21 διαφαίνονται οι κορυφές XP οι οποίες ανήκουν στα ενεργειακά επίπεδα Ce 3d_{5/2} και Ce 3d_{3/2} και συμβολίζονται με ν και υ, αντίστοιχα [98-101]. Συγκεκριμένα, οι κορυφές XP οι οποίες αφορούν το ενεργειακό επίπεδο Ce 3d_{5/2} είναι οι ν (882.9 eV), ν1 (885.6 eV), ν2 (889.1eV) και ν3 (897.9eV), ενώ οι υ (900.3eV), υ1 (903.4 eV), υ2 (907.2 eV) και υ3 (915.8 eV) ανήκουν στο Ce 3d_{3/2} [98-101]. Η παρουσία των κορυφών ν και ν2 και οι υ και υ2 οφείλεται

στο φαινόμενο shake-down το οποίο δημιουργείται λόγω μεταφοράς ηλεκτρονιακού φορτίου από το O 2p στο Ce 4f. Οι διπλές αυτές κορυφές είναι αποτέλεσμα της μίξης των τελικών ηλεκτρονιακών καταστάσεων Ce $3d^9 4f^2$ και Ce $3d^9 f^1$ (Ce (IV)). Επιπλέον, οι κορυφές v3 και u3 οφείλονται αποκλειστικά στην τελική κατάσταση $3d^9 4f^0$ (Ce (IV)), ενώ οι v1 και u1 είναι οι μοναδικές δορυφορικές κορυφές οι οποίες αποδίδονται στο είδος Ce^{3+} . Όμοια φάσματα XPS Ce 3d αναφέρονται και στη βιβλιογραφία για στερεά διαλύματα CeO_2-ZrO_2 [100, 101, 104]. Να σημειωθεί ότι στο Σχήμα 5.21 δίνεται επίσης η διπλή κορυφή Auger Zr_{MNN} γύρω στα 910 eV [104]. Συγκρίνοντας τα φάσματα 5.21α και β διαπιστώνεται ότι οι κορυφές XP στα 885.6 (v1) και 903.4 eV (u1) αυξάνονται κατά το στάδιο της αναγωγής, υποδηλώνοντας ότι μέρος των ειδών Ce^{4+} ανάγεται σε Ce^{3+} . Τα αποτελέσματα αυτά συνάδουν με αντίστοιχα των Rynkowski et al. [99] οι οποίοι έδειξαν ότι κατά την αναγωγή του Ce^{4+} σε Ce^{3+} προκύπτει μείωση της έντασης των κορυφών v3 και u3 και αύξηση των v1 και u1. Ταυτόχρονα, η επιβεβαίωση της αναγωγής του στερεού καταλύτη Rh/ $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ προέκυψε με εύρεση του λόγου Ce^{4+}/Ce^{3+} . Ο λόγος Ce^{4+}/Ce^{3+} βρέθηκε ίσος με 13.3 στην περίπτωση του οξειδωμένου καταλύτη, ενώ 2.1 μετά από αναγωγή του στους 200°C, γεγονός το οποίο υποδεικνύει τη σημαντική αναγωγή του είδους Ce^{4+} σε Ce^{3+} και βρίσκεται σε συμφωνία με τις μελέτες H₂-TPR (Σχ. 5.22).



Σχήμα 5.21. Φάσματα XPS Ce 3d που λήφθηκαν στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 872-925 eV για τον καταλύτη Rh/ $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ μετά από οξείδωση (α) και αναγωγή (β).

Στον Πίνακα 5.6 δίνονται οι ενέργειες σύνδεσης (binding energies, eV) των τροχιακών (3d και 1s) Rh, Ce, Zr, La και O για τα καταλυτικά συστήματα 0.5%Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂, 0.5%Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και 0.5%Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ μετά από οξείδωση και αναγωγή. Οι τιμές των ενεργειών σύνδεσης των ενεργειακών επιπέδων Ce 3d_{5/2}, Zr 3d_{5/2}, La 3d_{5/2} βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τις αναμενόμενες τιμές για τα αντίστοιχα μεταλλοξείδια [99-101, 104, 105]. Επιπλέον, συμπεραίνεται ότι στους τρεις υπό μελέτη στηριζόμενους καταλύτες τα σωματίδια Rh βρίσκονται στην οξειδωτική κατάσταση Rh⁰ (Rh 3d_{5/2}=307.1eV). Στην περίπτωση του επιπέδου O 1s εντοπίζονται δύο κορυφές XP στα 529.9/530 eV και στα 531.6/531.7 eV, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.6. Με βάση τη βιβλιογραφία [102, 106] οι προηγούμενες ενέργειες σύνδεσης είναι χαρακτηριστικές των πλεγματικών οξυγόνων και των προσροφημένων επιφανειακών ειδών που περιέχουν οξυγόνο (O²⁻) στο μόριο τους, αντίστοιχα. Τα προσροφημένων επιφανειακά είδη O²⁻ είναι δυνατό να βρίσκονται στη μορφή προσροφημένων ανθρακικών ειδών λόγω σχηματισμού του τελευταίου από το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα ή υδροξυλομάδων (-OH) που προκύπτουν από μόρια νερού καθώς και από την αναγωγή των στηριζόμενων καταλυτών Rh [102, 106]. Οι τιμές στις παρενθέσεις του Πίνακα 5.6 αντανακλούν τα διαφορετικά ποσοστά συμμετοχής των δύο ειδών O²⁻ (πλεγματικά ή προσροφημένα επιφανειακά). Από τις τιμές αυτές είναι έκδηλο ότι ο στηριζόμενος καταλύτης 0.5%Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ διαθέτει μεγαλύτερη συγκέντρωση (μmol/m²) πλεγματικών οξυγόνων σε σχέση με τους 0.5%Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και 0.5%Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂, σε συμφωνία με τις μετρήσεις OSC που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια (Πίν. 5.10). Το αντίθετο παρατηρείται για τα προσροφημένα επιφανειακά είδη O²⁻.

Πίνακας 5.6. Ενέργειες σύνδεσης (eV) που μετρήθηκαν με φωτοηλεκτρονική μικροσκοπία ακτίνων-X (XPS) στα στερεά καταλυτικά συστήματα Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ μετά από οξείδωση και αναγωγή.

Καταλυτικό Σύστημα	Rh 3d _{5/2}	Ce 3d _{5/2}	Zr 3d _{5/2}	La 3d _{5/2}	O 1s
Rh/Zr _{0.93} La _{0.07} O ₂	307.1	-	182.2	834.7	529.9 (69) 531.6 (31)
Rh/Ce _{0.15} Zr _{0.85} O ₂	307.1	882.9	182.2	-	530.0 (74) 531.7 (26)
Rh/Ce _{0.13} Zr _{0.83} La _{0.04} O ₂	307.1	882.9	182.1	834.8	529.9 (76) 531.6 (24)

Στον Πίνακα 5.7 δίνεται η επιφανειακή ατομική σύσταση (atom%) των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν για κάθε υπό μελέτη στηριζόμενο καταλύτη Rh μετά από οξείδωση και

αναγωγή. Ο καταλύτης Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ επιδεικνύει την υψηλότερη επιφανειακή συγκέντρωση Rh και O. Επίσης, είναι εμφανές ότι η σύσταση Rh στην επιφάνεια αυξάνεται μετά από προσθήκη La³⁺ (Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂) στο υπόστρωμα Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂. Το τελευταίο βρίσκεται σε αρμονία με τη σημαντικά μεγαλύτερη διασπορά του καταλύτη Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ σε σχέση με τον Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ (§ 5.3.1.3). Η μικρή ποσότητα ανθρακικών που παρατηρείται και στις τρεις υπό μελέτη περιπτώσεις (Πίν. 5.7) πιθανότατα οφείλεται στην έκθεση του κάθε στερεού καταλυτικού συστήματος σε ατμόσφαιρα περιβάλλοντος κατά τη μεταφορά του στον αναλυτή XPS, η οποία δεν απομακρύνθηκε υπό τις εφαρμοζόμενες συνθήκες προκατεργασίας.

Πίνακας 5.7. Ατομική επιφανειακή σύσταση (atom%) των στερεών Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ μετά από οξείδωση και αναγωγή όπως προσδιορίστηκε με χρήση της τεχνικής XPS.

Καταλυτικό Σύστημα	Rh atom%	La atom%	Zr atom%	Ce atom%	O atom%	Ανθρακικά atom%
Rh/Zr _{0.93} La _{0.07} O ₂	0.2	4.0	25.5	-	69.5	0.8
Rh/Ce _{0.15} Zr _{0.85} O ₂	0.2	-	25.9	5.9	66.8	1.2
Rh/Ce _{0.13} Zr _{0.83} La _{0.04} O ₂	0.4	2.5	14.4	5.8	74.2	0.9

5.3.1.6. Αναγωγικές Ιδιότητες Στερεών Ce-Zr-La-O και Rh/Ce-Zr-La-O

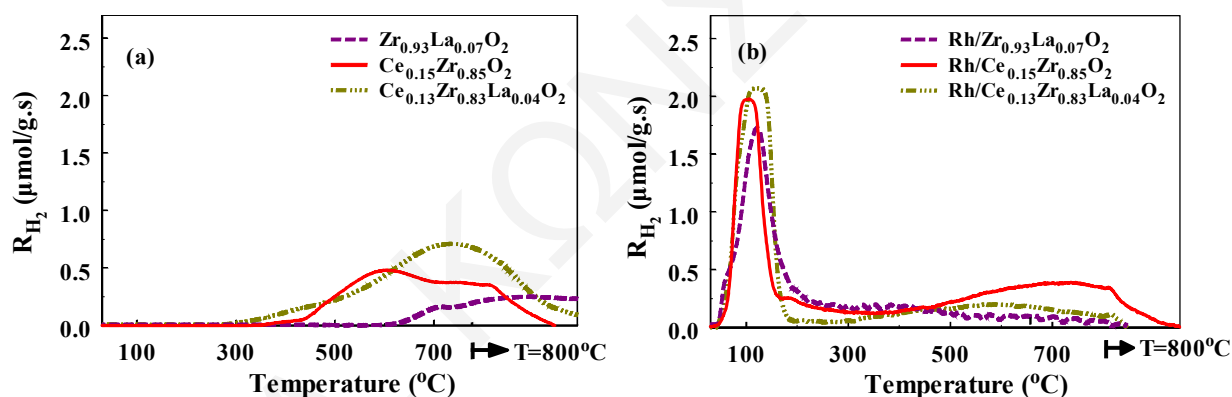
Ο χαρακτηρισμός των μικτών μεταλλοξειδίων Ce-Zr-La-O και των αντίστοιχων στηριζόμενων καταλυτών 0.5%Rh/Ce-Zr-La-O ως προς τις αναγωγικές τους ιδιότητες πραγματοποιήθηκε με χρήση της τεχνικής H₂-TPR. Στο Σχήμα 5.22 παρουσιάζονται τα θερμοκρασιακά προφίλ H₂-TPR που λήφθηκαν για τα στερεά διαλύματα Zr_{0.93}La_{0.07}O₂, Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂, Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ (Σχ. 5.22α) και τους αντίστοιχους στηριζόμενους καταλύτες 0.5%Rh (Σχ. 5.22β). Η αναγωγή των στερεών Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 300°C με ευρείες κορυφές να τοποθετούνται στην περιοχή 500-800°C, ενώ η αναγωγή του στερεού Zr_{0.93}La_{0.07}O₂ επιτυγχάνεται στην υψηλή θερμοκρασιακή περιοχή 600-800°C (Σχ. 5.22α). Οι παρατηρήσεις αυτές υποδηλώνουν ότι οι δεσμοί M-O-M και M-O-M' (M, M': διαφορετικά μεταλλοκατίοντα) που αφορούν τόσο επιφανειακά όσο και πλεγματικά οξυγόνα είναι ισχυρότεροι στην περίπτωση του Zr_{0.93}La_{0.07}O₂ σε σχέση με τα άλλα δύο υπό μελέτη στερεά μικτά μεταλλοξείδια. Το προφίλ H₂-TPR του μικτού μεταλλοξειδίου Zr_{0.93}La_{0.07}O₂ αποτελείται από μια ασθενή κορυφή στους 717°C και μια ευρεία κορυφή που σχηματίζεται

ισοθερμοκρασιακά στους 800°C. Στο σημείο αυτό είναι ουσιώδες να σημειωθεί ότι το ZrO_2 ανάγεται σε θερμοκρασίες άνω των 500°C, λόγω αναγωγής μικρής συγκέντρωσης του είδους Zr^{4+} σε Zr^{3+} στην επιφάνεια ή την υποεπιφάνεια του τελευταίου μεταλλοξειδίου [88, 107, 108]. Από την άλλη, έχει αναφερθεί ότι το απλό μεταλλοξείδιο La_2O_3 δύσκολα ανάγεται παρουσία H_2 σε θερμοκρασίες μικρότερες των 1000°C [109], ενώ η κορυφή αναγωγής που βρέθηκε στους 810°C αποδόθηκε στην αναγωγή του LaO_2CO_3 σε La_2O_3 , CO_2 και H_2O [110]. Με βάση τις προηγούμενες πληροφορίες μπορεί να ειπωθεί ότι οι κορυφές που λαμβάνονται στο Σχήμα 5.22α για το στερεό $Zr_{0.93}La_{0.07}O_2$ οφείλονται στην αναγωγή του είδους Zr^{4+} στις πλεγματικές θέσεις Zr-O-Zr και σε μικρότερο βαθμό στις Zr-O-La-O. Όπως αναφέρθηκε και στο υποκεφάλαιο 5.2.1.6, το στερεό διάλυμα $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ εμφανίζει μια κορυφή αναγωγής στους 610°C η οποία διαθέτει ώμο στις υψηλότερες θερμοκρασίες (700-800°C). Όσον αφορά το στερεό $Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$, μια έντονη ευρεία κορυφή αναγωγής εντοπίζεται στους 742°C. Συγκρίνοντας τα προφίλ H_2 -TPR των μικτών μεταλλοξειδίων $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ και $Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$ γίνεται αντιληπτό ότι η παρουσία La^{3+} στο υπόστρωμα οδηγεί στη μετατόπιση των κορυφών αναγωγής προς υψηλότερες θερμοκρασίες (μεγαλύτερη ενέργεια δεσμού M-O-M ή M-O-M'). Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε αρμονία με τη μελέτη των Vidmar et al. [86] οι οποίοι έδειξαν ότι με την εισαγωγή ξένων τρισθενών κατιόντων Y^{3+} και La^{3+} στο πλέγμα στερεών διαλυμάτων CeO_2 - ZrO_2 επηρεάζονται οι φυσικές και οξειδοαναγωγικές ιδιότητές τους.

Η συνολική ποσότητα ($\mu\text{mol/g}$) υδρογόνου η οποία καταναλώνεται κατά τη διάρκεια των περαμάτων H_2 -TPR ισοδυναμεί με τη συνολική συγκέντρωση οξυγόνου στο στερεό το οποίο αντιδρά με το υδρογόνο προς παραγωγή H_2O . Για τα υπό μελέτη μεταλλοξείδια (Σχ. 5.22α) βρέθηκε η ακόλουθη σειρά κατανάλωσης H_2 : $Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$ (366 $\mu\text{mol/g}$) > $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ (263 $\mu\text{mol/g}$) > $Zr_{0.93}La_{0.07}O_2$ (52 $\mu\text{mol/g}$). Τα αποτελέσματα αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το στερεό $Zr_{0.93}La_{0.07}O_2$ περιέχει σημαντικά μικρότερη συγκέντρωση οξυγόνου σε σχέση με τα υπόλοιπα στερεά που έχουν μελετηθεί και ότι η παρουσία 4 atom% La^{3+} ενισχύει την ικανότητα αναγωγής του στερεού διαλύματος $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$. Το τελευταίο αναφέρθηκε επίσης από τους Guo et al. [111] μετά από σύγκριση των αναγωγικών ιδιοτήτων εργαστηριακά παρασκευασθέντων στερεών διαλυμάτων Ce-Zr-La-O.

Στην περίπτωση των στηριζόμενων καταλυτών 0.5%Rh/Ce-Zr-La-O (Σχ. 5.22β) παρατηρείται ότι τα προφίλ H_2 -TPR εμφανίζουν εκτός από κορυφές που αντιστοιχούν στην αναγωγή των οξειδικών φάσεων του υποστρώματος και οξείες κορυφές (~ 25-175°C) που αντιστοιχούν στην αναγωγή των κρυσταλλιτών Rh_2O_3 , η παρουσία των οποίων αποδείχτηκε στις μελέτες XPS (Σχ. 5.20). Από τη σύγκριση των Σχημάτων 5.22α και β διαπιστώνεται ότι

η αναγωγή των οξειδίων Ce-Zr-La-O πραγματοποιείται σε σημαντικά υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τους στηριζόμενους καταλύτες Rh. Οι κορυφές αναγωγής που αφορούν τους κρυσταλλίτες Rh_2O_3 (25-175°C) διαθέτουν μέγιστο στους 126, 106 και 123°C για τους καταλύτες $Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O_2$, $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ και $Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$, αντίστοιχα. Επιπλέον, η αναγωγή των επιφανειακών ειδών Ce^{4+} λαμβάνει χώρα στη θερμοκρασιακή περιοχή 175-300°C, σε αρμονία με τα αποτελέσματα XPS (§ 5.3.1.5). Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η αναγωγή των κρυσταλλιτών Rh_2O_3 πραγματοποιείται σε υψηλότερη θερμοκρασία στην περίπτωση του στερεού $Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$ σε σχέση με το $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$. Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει την ύπαρξη ισχυρότερων αλληλοεπιδράσεων μετάλλου-υποστρώματος στο πρώτο καταλυτικό σύστημα, γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [112]. Το ευρύ προφίλ H_2 -TPR που λαμβάνεται στη θερμοκρασιακή περιοχή 300-800°C για τους τρεις υπό μελέτη στηριζόμενους καταλύτες Rh (Σχ. 5.22β) αποδίδεται στην αντίδραση των επιφανειακών και πλεγματικών οξυγόνων κάθε υποστρώματος με το H_2 .



Σχήμα 5.22. Προφίλ H_2 -TPR που λήφθηκαν για τα στερεά διαλύματα $Zr_{0.93}La_{0.07}O_2$, $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$, $Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$ (α) και τους στηριζόμενους καταλύτες $Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O_2$, $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ και $Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$ (β). Συνθήκες αναγωγής: 2% H_2/He , $F=30$ NmL/min, $W_{(α)}=0.5$ g, $W_{(β)}=0.2$ g.

Η συνολική ποσότητα H_2 που καταναλώθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων H_2 -TPR στα καταλυτικά συστήματα $Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O_2$, $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ και $Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$ βρέθηκε ίση με 173, 634 και 481 $\mu\text{mol/g}$, αντίστοιχα. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι ο καταλύτης $Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$ καταναλώνει μεγαλύτερη ποσότητα H_2 σε σχέση με τον $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 25-250°C, υποδεικνύοντας έτσι ότι η παρουσία La^{3+} ενισχύει την ικανότητα αναγωγής του υποστρώματος Ce-Zr-O σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Το τελευταίο συμπέρασμα εξάγεται μετά την παραδοχή ότι όλη

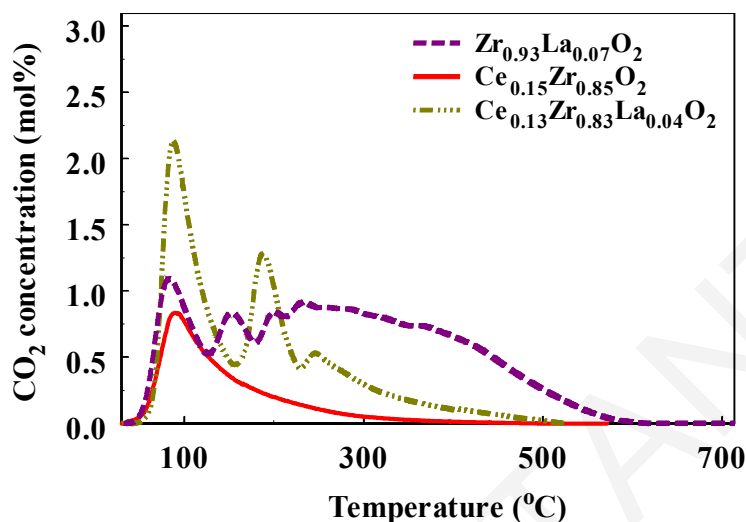
η ποσότητα του Rh (0.5% κ.β.) που βρίσκεται στη μορφή Rh_2O_3 ανάγεται σε Rh^0 και στα τρία υπό μελέτη στερεά. Υπενθυμίζεται ότι ανάλογες παρατηρήσεις λήφθηκαν και για τα στερεά Rh/Ce-Zr-Mg-O (§ 5.2.1.6).

5.3.1.7. Επιφανειακή Βασικότητα Στερεών Ce-Zr-La-O και Rh/Ce-Zr-La-O

Ο χαρακτηρισμός των μικτών μεταλλοξειδίων $Zr_{0.93}La_{0.07}O_2$, $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$, $Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$ και των αντίστοιχων στηριζόμενων καταλυτών Rh πραγματοποιήθηκε επίσης με χρήση της τεχνικής CO_2 -TPD. Στο Σχήμα 5.23 παρουσιάζονται θερμοκρασιακά προφίλ CO_2 -TPD που λήφθηκαν για τα υποστρώματα της σειράς Ce-Zr-La-O μετά από χημική προσρόφηση CO_2 σε θερμοκρασία δωματίου. Με βάση τις κορυφές εκρόφησης CO_2 είναι δυνατός ο διαχωρισμός των βασικών κέντρων μιας στερεής επιφάνειας με χαμηλή, μέτρια και υψηλή ισχύ [12, 15-17, 21, 25, 113]. Το προφίλ CO_2 -TPD του στερεού $Zr_{0.93}La_{0.07}O_2$ (Σχ. 5.23) αποτελείται από τέσσερις ευδιάκριτες κορυφές εκρόφησης στους 86, 155, 205 και 238°C. Ταυτόχρονα, παρατηρείται ένας ευρύς ώμος στην περιοχή 240-600°C. Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει ότι και τα τρία είδη βασικών κέντρων εντοπίζονται στην επιφάνεια του μικτού μεταλλοξειδίου $Zr_{0.93}La_{0.07}O_2$. Τρεις έντονες και καλά διαχωρισμένες κορυφές εκρόφησης CO_2 στους 89, 190 και 247°C λαμβάνονται για το στερεό $Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$, ενώ η κορυφή στους 92°C που αποδίδεται σε ασθενές βασικό κέντρο αφορά το στερεό $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ (Σχ. 5.23). Από τα τελευταία ευρήματα καθίσταται εμφανές ότι η εισαγωγή 4 atom% La^{3+} στο πλέγμα του στερεού $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ (λόγος Ce/Zr σταθερός) οδηγεί σε αύξηση της ισχύς των επιφανειακών βασικών κέντρων, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα H_2 -TPR (Σχ. 5.22α).

Η ποσότητα CO_2 ($\mu mol/g$) η οποία εκροφάται μέχρι και τους 700°C από την επιφάνεια του στερεού $Zr_{0.93}La_{0.07}O_2$ βρέθηκε μεγαλύτερη (200.3 $\mu mol/g$) σε σχέση με τα στερεά $Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$ (179.5 $\mu mol/g$) και $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ (66.5 $\mu mol/g$). Η ποσότητα αυτή αντανάκλα τη βασικότητα των υπό μελέτη υλικών και η σειρά μείωσης της βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με τη σειρά μείωσης της ειδικής επιφάνειας B.E.T. (m^2/g) [20, 21]. Από τις ποσότητες του εκροφούμενου CO_2 συμπεραίνεται επίσης ότι με την προσθήκη 4 atom% La^{3+} στο στερεό διάλυμα $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ και ταυτόχρονα διατήρηση του λόγου Ce/Zr σταθερού επιτυγχάνεται αύξηση της συγκέντρωσης των επιφανειακών βασικών κέντρων. Ανάλογα αποτελέσματα λήφθηκαν κατά την εισαγωγή Mg^{2+} στο στερεό διάλυμα $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ (Σχ. 5.5). Υπογραμμίζεται ότι η συγκέντρωση των βασικών κέντρων κυμαίνεται ανάλογα με το είδος και την ποσότητα των ξένων ιόντων που προστίθενται σε ένα μικτό μεταλλοξείδιο [17]. Αξίζει να σημειωθεί ότι η διαφορετική επιφανειακή συγκέντρωση και ισχύς των βασικών

επιφανειακών κέντρων σχετίζεται άμεσα με τη διαφορετική κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των επιφανειακών/πλεγματικών οξυγόνων κάθε υποστρώματος, λόγω ύπαρξης διαφορετικού χημικού περιβάλλοντος (οξυγόνα με διαφορετικό αριθμό ένταξης).



Σχήμα 5.23. Προφίλ CO₂-TPD που λήφθηκαν για τα στερεά διαλύματα Zr_{0.93}La_{0.07}O₂, Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂, Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂. Συνθήκες προσρόφησης: 3%CO₂/He, 25°C, 30 min, W=0.5 g, F=30NmL/min.

Αντίστοιχα προφίλ CO₂-TPD (Σχ. 5.23) λήφθηκαν και για τους στηριζόμενους καταλύτες Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.24α. Τα προφίλ CO-TPD τα οποία προκύπτουν κατά την εκλεκτική χημική προσρόφηση CO₂ στους στηριζόμενους καταλύτες Rh δίνονται επίσης στο Σχήμα 5.24β. Ο σχηματισμός του γραμμικού είδους CO στο Rh (Rh-CO) που λήφθηκε κατά τη χημική προσρόφηση *in situ* CO₂-DRIFTS (§ 5.3.3.1) μετά από αναγωγή των υπό μελέτη στηριζόμενων καταλυτών Rh, επιβεβαίωσε την παραγωγή CO στα πειράματα CO₂-TPD. Σημαντική πληροφορία αποτελεί επιπλέον το γεγονός ότι η αναγωγή των στηριζόμενων καταλυτών Rh ευνοεί το σχηματισμό κενών θέσεων οξυγόνου στην επιφάνεια/υποεπιφάνεια και στο κυρίως πλέγμα του φορέα ενός στηριζόμενου καταλύτη [25]. Στις κενές θέσεις οξυγόνου ευνοείται η διάσπαση του CO₂ σε CO. Τα προαναφερόμενα έχουν συζητηθεί εκτενέστερα τόσο στο υποκεφάλαιο 5.2.1.8 για τους καταλύτες 0.5%Rh/Ce-Zr-Mg-O όσο και στη βιβλιογραφία [29-33, 114, 115].

Όπως διαπιστώνεται από το Σχήμα 5.24α, ο καταλύτης Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂ παρουσιάζει δύο κορυφές εκρόφησης CO₂ με μέγιστο στους 83 και 154°C καθώς και ένα ευρύ ώμο σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 200°C. Μια κορυφή εκρόφησης CO₂ παρατηρείται για τον καταλύτη Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ (T_M=106°C), ενώ τρεις κορυφές εμφανίζονται στους 71, 128 και

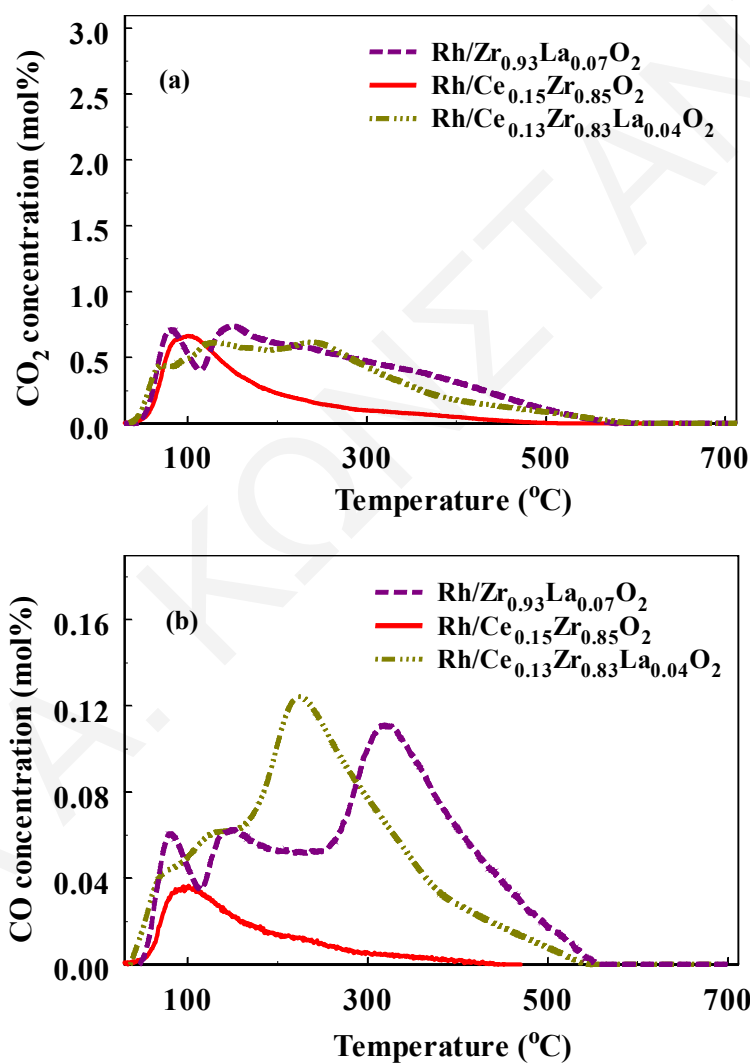
243°C για τον καταλύτη Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂. Οι κορυφές εκρόφησης CO₂ που προκύπτουν για τους τρεις στηριζόμενους καταλύτες Rh υποδηλώνουν το σχηματισμό δύο τουλάχιστον ανθρακικών προσροφημένων ειδών, γεγονός το οποίο βρίσκεται σε αρμονία με αποτελέσματα *in situ* CO₂-DRIFTS (§ 5.3.3.1) καθώς και βιβλιογραφικά αναφερόμενα [21].

Η σειρά με βάση την ποσότητα εκροφούμενου CO₂ βρέθηκε: Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂ (169 μmol/g) > Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ (147.8 μmol/g) > Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ (64.8 μmol/g). Η σειρά αυτή είναι όμοια με την αντίστοιχη για τα εμπορικά υποστρώματα Ce-Zr-La-O (Σχ. 5.23). Στον Πίνακα 5.8 δίνονται οι συγκεντρώσεις CO και CO₂ (μmol/g) που εκροφήθηκαν από την επιφάνεια των τριών υπό μελέτη μεταλλοξειδίων Ce-Zr-La-O και των αντίστοιχων στηριζόμενων καταλυτών Rh. Ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός ότι η ποσότητα εκροφούμενου CO₂ είναι μικρότερη στην περίπτωση των στηριζόμενων καταλυτών Rh απ' ό,τι των υποστρωμάτων. Το αποτέλεσμα αυτό ενισχύει την άποψη ότι μέρος του CO₂ προσροφάται διασπαστικά στις κενές θέσεις οξυγόνου της δομής του υποστρώματος των στηριζόμενων καταλυτών, οδηγώντας στο σχηματισμό CO (Σχ. 5.7). Επιπλέον, από τις τιμές του Πίνακα 5.8 διαπιστώνεται ότι η συνολική ποσότητα ισοδύναμου άνθρακα (άθροισμα CO₂+CO) είναι ελαφρώς μεγαλύτερη (~ 10%) στην περίπτωση των υποστρωμάτων Ce-Zr-La-O σε σχέση τους αντίστοιχους στηριζόμενους καταλύτες Rh. Το τελευταίο πιθανότατα οφείλεται σε μικρή μείωση της ειδικής επιφάνειας των στηριζόμενων καταλυτών σε σχέση με τα μικτά μεταλλοξείδια η οποία αναμένεται να λαμβάνει χώρα κατά το στάδιο εμποτισμού του Rh στο κάθε υπόστρωμα καθώς και κατά την προκατεργασία των καταλυτών (οξειδωση/αναγωγή).

Πίνακας 5.8. Ποσότητα εκροφούμενου CO και CO₂ (μmol/g) όπως προσδιορίστηκε με χρήση της τεχνικής CO₂-TPD για τα στερεά Zr_{0.93}La_{0.07}O₂, Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂, Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ και τους αντίστοιχους στηριζόμενους καταλύτες Rh.

Καταλυτικό Σύστημα	Ποσότητα Εκροφούμενου CO (μmol/g)	Ποσότητα Εκροφούμενου CO ₂ (μmol/g)	Σύνολο (μmol/g)
Zr _{0.93} La _{0.07} O ₂	-	200.3	200.3
Ce _{0.15} Zr _{0.85} O ₂	-	66.5	66.5
Ce _{0.13} Zr _{0.83} La _{0.04} O ₂	-	179.5	179.5
0.5%Rh/Zr _{0.93} La _{0.07} O ₂	20.4	169.0	189.4
0.5%Rh/Ce _{0.15} Zr _{0.85} O ₂	8.4	64.8	73.2
0.5%Rh/Ce _{0.13} Zr _{0.83} La _{0.04} O ₂	19.5	147.8	167.3

Τα προφίλ CO-TPD τα οποία φαίνονται στο Σχήμα 5.24β ομοιάζουν τόσο στη μορφή όσο και στη θέση εμφάνισης των κορυφών εκρόφησης με τα προφίλ CO₂-TPD του Σχήματος 5.24α. Για τον καταλύτη Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂ διακρίνονται τρεις κορυφές εκρόφησης CO (85, 147 και 325°C), ενώ ο καταλύτης Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ εμφανίζει μια κορυφή στους 100°C. Επίσης, τρεις κορυφές εκρόφησης CO (72, 127 και 227°C) σχηματίζονται παρουσία του στερεού Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂. Επιπλέον, από τον Πίνακα 5.8 προκύπτει ότι περίπου 2.5 φορές μικρότερη ποσότητα CO εκροφάται στην περίπτωση του στερεού Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ σε σχέση με τους στηριζόμενους καταλύτες Rh που περιέχουν La.



Σχήμα 5.24. Προφίλ CO₂ (α) και CO-TPD (β) που λήφθηκαν για τα καταλυτικά συστήματα Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂, Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ και Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ μετά από χημική προσρόφηση CO₂ στους 25°C. Συνθήκες προσρόφησης: 3%CO₂/He, 30 min, W=0.5 g, F=30 NmL/min.

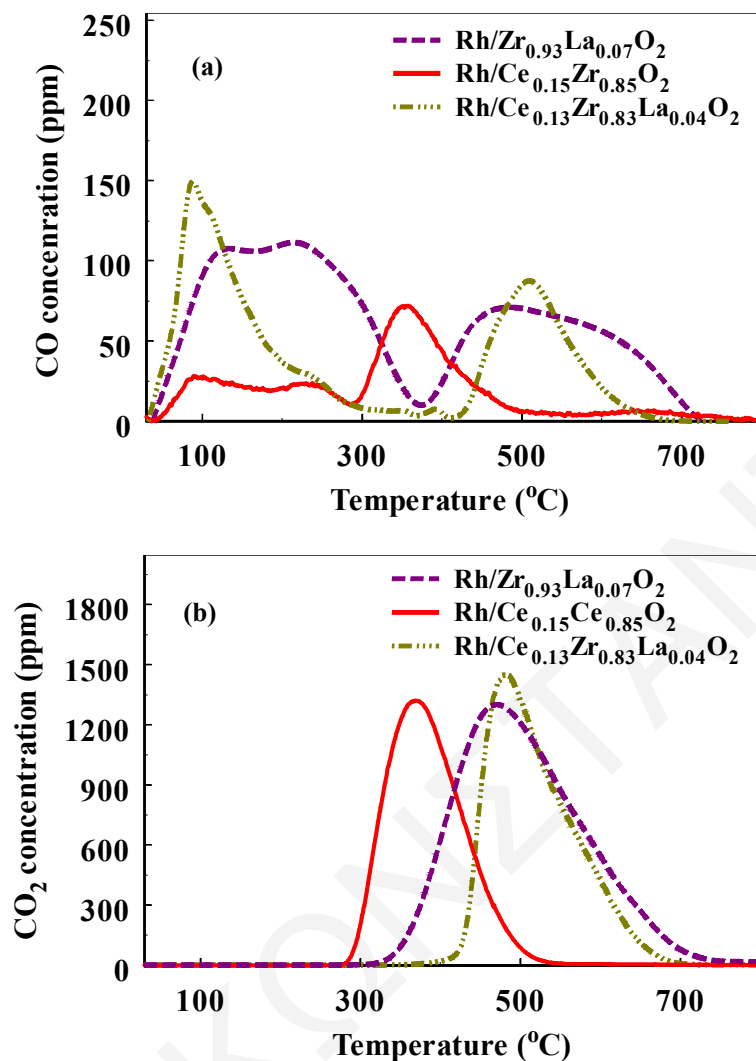
5.3.1.8. CO-TPD για τους Στηριζόμενους Καταλύτες Rh/Ce-Zr-La-O

Στα Σχήματα 5.25α και β παρουσιάζονται προφίλ CO και CO₂-TPD, αντίστοιχα, που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια της χημικής προσρόφησης CO παρουσία των καταλυτικών συστημάτων Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂. Σύμφωνα με τα όσα αναφέρθηκαν στο υποκεφάλαιο 5.2.1.9, η παραγωγή CO₂ καθώς και H₂ είναι επίσης πιθανή κατά τη θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση CO (Εξς. 5.1-5.3).

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.25α, όλα τα προφίλ CO-TPD αποτελούνται από τρεις κορυφές εκρόφησης, δύο από τις οποίες εμφανίζονται στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 25-300°C και μια σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 300°C. Συγκεκριμένα, για τον καταλυτή Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂ λαμβάνονται κορυφές εκρόφησης CO στους 128, 224 και 534°C, ενώ για τους Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ οι κορυφές εμφανίζονται στους 98, 230, 357°C και 87, 245, 512°C, αντίστοιχα (Πίν. 5.8). Υπενθυμίζεται ότι τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν το σχηματισμό τριών τουλάχιστο προσροφημένων ειδών CO στην επιφάνεια Rh (γραμμικό, γεφυρωτό και δικαρθονυλικό) και βρίσκονται σε συμφωνία με αντίστοιχα είδη που προέκυψαν για τους καταλύτες της σειράς Rh/Ce-Zr-Mg-O (§ 5.2.3.1). Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η προσθήκη 4 atom% La³⁺ στη χημική σύσταση του υποστρώματος Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ οδηγεί σε σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας εκρόφησης των ισχυρά προσροφημένων ειδών CO (T > 300°C). Η παρατήρηση αυτή είναι εμφανής και στο Σχήμα 5.25β για το εκροφούμενο CO₂.

Στα προφίλ CO₂-TPD (Σχ. 5.25β) παρατηρείται και για τους τρεις υπό μελέτη στηριζόμενους καταλύτες Rh μια έντονη κορυφή εκρόφησης σε θερμοκρασίες άνω των 300°C. Οι κορυφές εκρόφησης CO₂ εντοπίζονται στους 480, 448 και 484°C για τα στερεά Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂, αντίστοιχα. Οι ποσότητες CO και CO₂ (μmol/g) που εκροφήθηκαν μέχρι και τους 700°C από την επιφάνεια των τριών υπό μελέτη στηριζόμενων καταλυτών Rh δίνονται στον Πίνακα 5.9. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται σημαντικά μεγαλύτερη ποσότητα εκροφούμενου CO₂ σε σχέση με την ποσότητα CO. Επιπλέον, αμφότερες οι ποσότητες CO και CO₂ (Πίν. 5.8) είναι μεγαλύτερες στα δύο στερεά τα οποία περιέχουν La³⁺ (Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂) σε σχέση με το στερεό Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂.

Με βάση όλα τα προαναφερόμενα είναι δυνατό να ειπωθεί ότι το υπόστρωμα των υπό μελέτη καταλυτών Rh επιδρά σημαντικά τόσο στη μορφή όσο και στη θέση εμφάνισης των κορυφών εκρόφησης CO (Σχ. 5.25α) και CO₂ (Σχ. 5.25β) στα πειράματα CO-TPD. Η συμμετοχή μέρους του υποστρώματος στην προαγωγή της προσρόφησης του μορίου CO στις επιφάνειες των μετάλλων μετάπτωσης έχει αναφερθεί από άλλους ερευνητές [116, 117].



Σχήμα 5.25. Προφίλ CO (α) και CO₂-TPD (β) που λήφθηκαν για τα καταλυτικά συστήματα Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ μετά από χημική προσρόφηση CO στους 25°C. Συνθήκες προσρόφησης: 2%CO/He, 30 min, W=0.5 g, F=30 NmL/min.

Πίνακας 5.9. Θερμοκρασίες εμφάνισης μέγιστου (T_{max}) κατά την εκρόφιση CO και ποσότητες CO και CO₂ (μmol/g) όπως προσδιορίστηκαν με χρήση της τεχνικής CO-TPD για τους καταλύτες Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂.

Καταλυτικό Σύστημα	T _{max} ⁽¹⁾ (°C)	T _{max} ⁽²⁾ (°C)	T _{max} ⁽³⁾ (°C)	Ποσότητα	Ποσότητα
				Εκροφούμενου CO (μmol/g)	Εκροφούμενου CO ₂ (μmol/g)
0.5%Rh/Zr _{0.93} La _{0.07} O ₂	128	224	534	3.5	19.6
0.5%Rh/Ce _{0.15} Zr _{0.85} O ₂	98	230	357	1.02	13.1
0.5%Rh/Ce _{0.13} Zr _{0.83} La _{0.04} O ₂	87	245	512	2.9	14.4

5.3.1.9. Αποθηκευτική Ικανότητα Οξυγόνου σε Στηριζόμενους Καταλύτες Rh/Ce-Zr-La-O

Στον Πίνακα 5.10 δίνονται οι τιμές των ποσοτήτων OSC και OSCC ($\mu\text{mol O/g}$) που μετρήθηκαν με τη χρήση της τεχνικής παλμών H_2/O_2 στη θερμοκρασιακή περιοχή 350-550°C για τα καταλυτικά συστήματα Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂. Ο κάθε καταλύτης αρχικά προκατεργάστηκε με μίγμα 20%O₂/He στους 600°C για 2 h.

Πίνακας 5.10. Ποσότητες OSC και OSCC ($\mu\text{mol/g}$) που μετρήθηκαν με τη χρήση της τεχνικής παλμών H_2/O_2 για τα στερεά Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 350-550°C.

Καταλυτικό Σύστημα	Θερμοκρασία (°C)	OSC ($\mu\text{mol O/g}$)	OSCC ($\mu\text{mol O/g}$)
0.5%Rh/Zr _{0.93} La _{0.07} O ₂	350	111	135
	400	112	136
	450	117	148
	550	140	180
0.5%Rh/Ce _{0.15} Zr _{0.85} O ₂	350	288	354
	400	309	397
	450	328	472
	550	365	615
0.5%Rh/Ce _{0.13} Zr _{0.83} La _{0.04} O ₂	350	368	577
	400	402	590
	450	436	662
	550	524	773

Από τον Πίνακα 5.10 είναι έκδηλο ότι οι ποσότητες OSC και OSCC αυξάνονται με αύξηση της θερμοκρασίας. Επιπλέον, παρατηρείται ότι ο καταλύτης Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ διαθέτει καλύτερη αποθηκευτική ικανότητα οξυγόνου (OSC και OSCC) σε σχέση με τα άλλα δύο υπό μελέτη στερεά. Αντίθετη συμπεριφορά παρατηρείται για το στερεό Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂. Επιπλέον, συμπεραίνεται ότι η εισαγωγή 4 atom% La³⁺ στο πλέγμα του στερεού διαλύματος Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ οδηγεί σε αύξηση των ποσοτήτων OSC και OSCC (σύγκριση Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂). Συγκεκριμένα, στους 350°C η ποσότητα OSCC αυξάνεται 1.6 φορές και στους 550°C 1.3 φορές. Ομοίως, η ποσότητα OSC

αυξάνεται 1.3 και 1.4 φορές στους 350 και 550°C, αντίστοιχα. Η βελτίωση της αποθηκευτικής ικανότητας OSC σε χαμηλές θερμοκρασίες έχει αναφερθεί επίσης από τους Vidmar et al. [86] μετά από προσθήκη La^{3+} ή Y^{3+} στο πλέγμα του στερεού διαλύματος $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Εκτός αυτού, οι Dai et al. [93] έδειξαν το σχηματισμό ατελειών στο στερεό διάλυμα $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ μετά από εισαγωγή Y^{3+} , γεγονός το οποίο οδήγησε στην αύξηση της κινητικότητας ατόμων οξυγόνου. Τα αποτελέσματα OSC/OSCC βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα $\text{H}_2\text{-TPR}$ (Σχ. 5.22).

5.3.2. Καταλυτική Συμπεριφορά Στηριζόμενων Καταλυτών Rh/Ce-Zr-La-O

Στα Σχήματα 5.26α, β και γ παρουσιάζονται η μετατροπή της φαινόλης (X_P , %), η συγκέντρωση (mol%, ξηρή βάση) και απόδοση του παραγόμενου H_2 (Y_{H_2} , %) και ο λόγος των προϊόντων CO/CO_2 , αντίστοιχα, που λήφθηκαν κατά την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό παρουσία των στερεών $\text{Rh}/\text{Zr}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{O}_2$, $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$, $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.13}\text{Zr}_{0.83}\text{La}_{0.04}\text{O}_2$ και 44% κ.β. $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ στη θερμοκρασιακή περιοχή 350-550°C. Ο στηριζόμενος καταλύτης Ni είναι εμπορικά διαθέσιμος (Süd-Chemie, code C11-PR) και χρησιμοποιείται για την καταλυτική αναμόρφωση της πίσσας. Στα Σχήματα 5.26α και β δίνεται επίσης η ενεργότητα των μικτών μεταλλοξειδίων $\text{Zr}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$ και $\text{Ce}_{0.13}\text{Zr}_{0.83}\text{La}_{0.04}\text{O}_2$ στους 400 και 450°C. Το καταλυτικό σύστημα $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.13}\text{Zr}_{0.83}\text{La}_{0.04}\text{O}_2$ παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές μετατροπής φαινόλης στο θερμοκρασιακό εύρος 350-500°C σε σχέση με τα υπόλοιπα υπό μελέτη στερεά (Σχ. 5.26α). Η σειρά καταλυτικής ενεργότητας βρέθηκε να είναι: $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.13}\text{Zr}_{0.83}\text{La}_{0.04}\text{O}_2 > \text{Rh}/\text{Zr}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{O}_2 > \text{Rh}/\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2 \sim \text{Ni-based (C11-PR)}$. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι στη χαμηλότερη θερμοκρασία αντίδρασης ($T=350^\circ\text{C}$) τα τέσσερα στερεά παρουσιάζουν μικρές διαφορές στις τιμές μετατροπής της φαινόλης. Όμοια με την τελευταία συμπεριφορά παρατηρείται επίσης στους 550°C, με τον καταλύτη Ni να έχει πρακτικά ίδια δραστηριότητα με τον καταλύτη $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.13}\text{Zr}_{0.83}\text{La}_{0.04}\text{O}_2$. Εντούτοις, στους 400°C το καταλυτικό σύστημα $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.13}\text{Zr}_{0.83}\text{La}_{0.04}\text{O}_2$ επιδεικνύει 54% υψηλότερη μετατροπή φαινόλης σε σχέση με τον εμπορικό στηριζόμενο καταλύτη Ni. Στο σημείο αυτό είναι πολύ σημαντικό να υπογραμμιστεί και πάλι ότι ο βιομηχανικός καταλύτης είναι φόρτισης 44% κ.β. Ni, ενώ οι εργαστηριακοί καταλύτες Rh είναι φόρτισης 0.5% κ.β.

Η σύγκριση της ενεργότητας των μικτών μεταλλοξειδίων Ce-Zr-La-O και των αντίστοιχων στηριζόμενων καταλυτών Rh οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η παρουσία Rh ενισχύει σημαντικά τη μετατροπή της φαινόλης και την απόδοση ως προς το παραγόμενο H_2 (Σχ. 5.26α και β). Από τα Σχήματα 5.26α και β είναι έκδηλο ότι η σειρά μείωσης της

ενεργότητας των στερεών (ανά γραμμάριο καταλύτη) είναι ανάλογη με τη σειρά μείωσης της διασποράς Rh, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι η αντίδραση αναμόρφωσης ευνοείται σε μικρούς κρυσταλλίτες Rh. Ταυτόχρονα, καθίσταται περισσότερο από εμφανές ότι η καταλυτική ενεργότητα εξαρτάται ισχυρά από τη χημική σύσταση του υποστρώματος. Υπενθυμίζεται ότι όμοιες με τις παραπάνω παρατηρήσεις προέκυψαν και για τα στερεά Ce-Zr-Mg-O και Rh/Ce-Zr-Mg-O (Σχ. 5.9α και β).

Η παραγόμενη συγκέντρωση H_2 και η απόδοση της αντίδρασης ως προς το παραγόμενο H_2 παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με τη μετατροπή της φαινόλης (Σχ. 5.26α), όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.26β. Στους $450^\circ C$ περίπου 90% του θεωρητικά μέγιστου παραγόμενου H_2 λαμβάνεται με χρήση του καταλυτικού συστήματος Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂, ενώ μόλις 55% με χρήση του βιομηχανικού στηριζόμενου καταλύτη Ni.

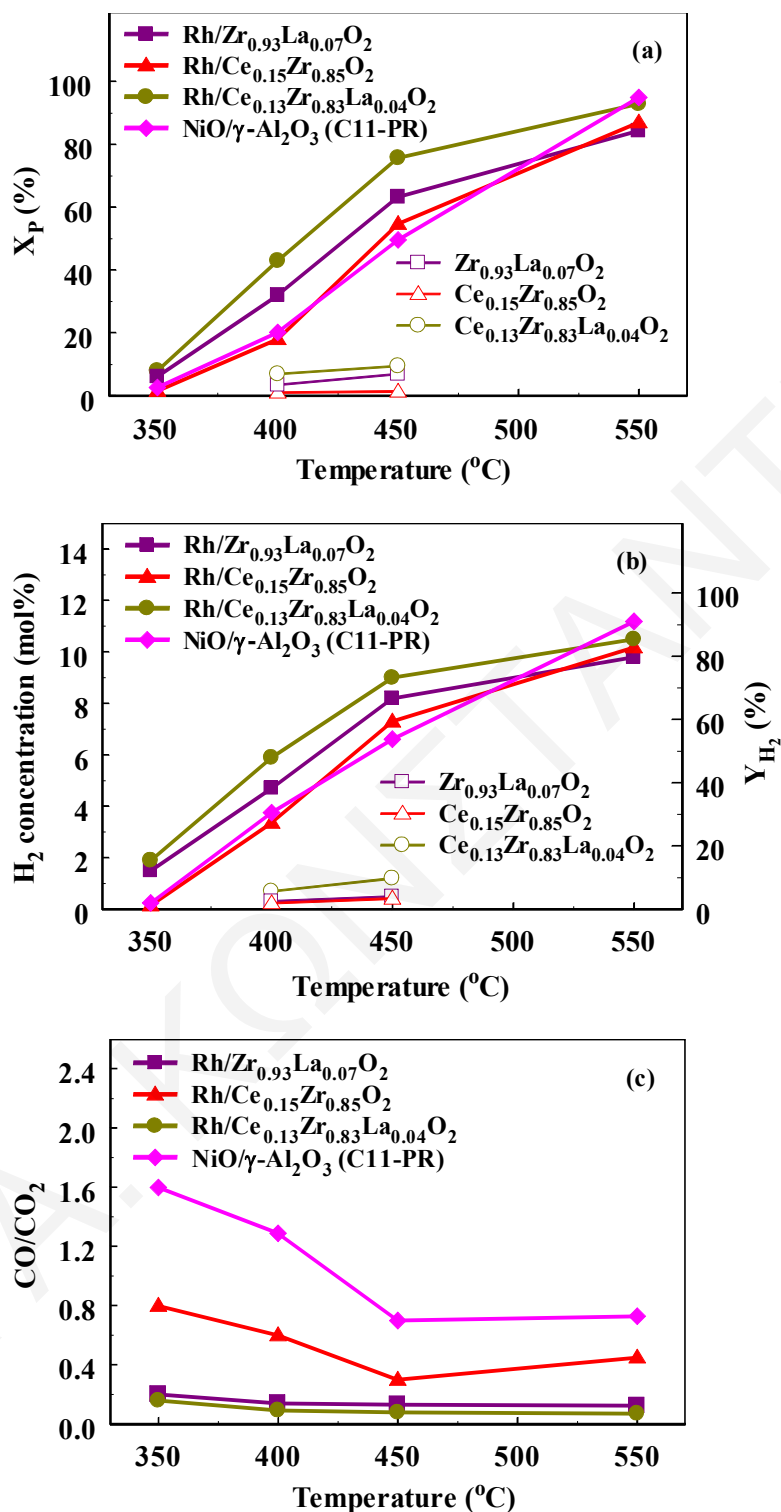
Τα αποτελέσματα τα οποία παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.26α και β βρίσκονται σε εξαιρετική συμφωνία με τα όσα είναι γνωστά από τη βιβλιογραφία [45, 46, 49, 50, 56, 57]. Σύμφωνα με πρόσφατη ανασκόπηση της βιβλιογραφίας [118] τα Rh, Ni, και Pt φαίνεται να αποτελούν τα καλύτερα υποψήφια βασικά μέταλλα για τη διεργασία αεριοποίησης βιομάζας, με το Rh να διαθέτει την υψηλότερη ανθεκτικότητα έναντι συσσώρευσης ανθρακούχων υπολειμμάτων. Επιπρόσθετα, μελέτες αναμόρφωσης της βιοαιθανόλης με ατμό με στόχο την παραγωγή μοριακού καύσιμου H_2 [56, 57, 119-122] κατέδειξαν τους στηριζόμενους καταλύτες Rh δραστικότερους συγκριτικά με τους καταλύτες Pt, Pd και Au. Τα απλά μεταλλοξείδια CeO₂, MgO και La₂O₃ έχουν επίσης προσδιοριστεί ως κατάλληλα υποστρώματα καταλυτών Rh για την αναμόρφωση βιοαιθανόλης με ατμό [119, 123]. Επιπρόσθετα, ενδιαφέρον αποτελεί η αναφορά ότι η προσθήκη La³⁺ στο κρυσταλλικό πλέγμα στερεών διαλυμάτων Ce-Zr-O ενισχύει τη μετατροπή μεθανίου σε καύσιμο αέριο H_2 [124]. Οι παραπάνω πληροφορίες δικαιολογούν απόλυτα τα καλύτερα καταλυτικά αποτελέσματα τα οποία λήφθηκαν στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή για τους δύο στηριζόμενους καταλύτες Rh που περιέχουν μικρές ποσότητες La³⁺ (4 και 7 atom%) στο υπόστρωμα τους (Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂). Το τελευταίο σχετίζεται ταυτόχρονα με την υψηλότερη βασικότητα των υπόψη καταλυτών (Σχ. 5.23) η οποία υπολογίστηκε με τη βοήθεια των πειραμάτων CO₂-TPD (§ 5.3.1.7).

Έχει αναφερθεί ότι κατά το μηχανισμό αναμόρφωσης του τολουολίου με ατμό σε στηριζόμενους καταλύτες Rh, Pd και Pt λαμβάνει μέρος τόσο το μέταλλο όσο και το υπόστρωμα [51, 52, 125]. Στο δι-λειτουργικό (bi-functional mechanism) αυτό μηχανισμό το τολουόλιο διασπάται στο ευγενές μέταλλο οδηγώντας στο σχηματισμό υδρογονανθρακικών θραυσμάτων (C_xH_y), ενώ το H₂O χημειοροφάται διασπαστικά στο υπόστρωμα

δημιουργώντας τα ενεργά είδη -OH. Τα είδη -OH διαχέονται στα μεταλλικά σωματίδια μέσω της διεπιφάνειας μετάλλου-υποστρώματος, όπου και αντιδρούν με τα είδη C_xH_y προς παραγωγή CO, CO₂ και H₂. Το μηχανιστικό αυτό δίκτυο έχει επίσης προταθεί από τους Polychronopoulos et al. [53] στην περίπτωση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό παρουσία στηριζόμενων καταλυτών Rh και καταλυτών Fe/Mg-Ce-O πραγματοποιώντας πειράματα SSITKA (D₂O) και άλλα ισοτοπικά δυναμικά πειράματα (¹⁸O₂, ¹³CO).

Σύμφωνα με τα προλεγόμενα αναμένεται η υψηλότερη βασικότητα των μεταλλοξειδίων που περιέχουν La να ενισχύει τη χημειορόφηση του νερού, οδηγώντας στην αύξηση της συγκέντρωσης των ειδών -OH και κατ'επέκταση στην προώθηση της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό. Να σημειωθεί ότι μελέτες *in situ* χημικής προσρόφησης H₂O-DRIFTS (§ 5.3.3.2) στους 450°C έδειξαν το σχηματισμό τριών διαφορετικών ειδών -OH στην επιφάνεια των καταλυτών Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂. Περισσότερες λεπτομέρειες αναφορικά με τη συσχέτιση της καταλυτικής ενεργότητας των προηγούμενων καταλυτών με τα αποτελέσματα *in situ* H₂O-DRIFTS αναφέρονται στο υποκεφάλαιο 5.3.3.2. Ακόμα ένα σημαντικό στοιχείο το οποίο αξίζει να αναφερθεί είναι ότι αμφότεροι οι καταλύτες που περιέχουν La (Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂) παρουσίασαν βασικά κέντρα μέτριας και υψηλής ισχύς συγκριτικά με τον καταλύτη Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ (Σχ. 5.24). Τα βασικά αυτά κέντρα φαίνεται να ευνοούν το ρυθμό διάσπασης του H₂O, όπως επίσης αναφέρθηκε στην περίπτωση των καταλυτικών συστημάτων Rh/Ce-Zr-Mg-O (§ 5.2.2.2). Ταυτόχρονα, η σημαντικά μεγαλύτερη αποθηκευτική ικανότητα οξυγόνου (OSC και OSCC) που παρουσιάζει το στερεό Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ στην θερμοκρασιακή περιοχή 350-550°C σε σχέση με τα άλλα δύο υπό μελέτη στερεά (Πίν. 5.10) ενισχύει επιπλέον τα λαμβανόμενα στην παρούσα περίπτωση καταλυτικά αποτελέσματα (Σχ. 5.26α και β).

Με βάση την παραπάνω διαθέσιμη συζήτηση, γίνεται αντιληπτό ότι η υψηλότερη δραστηριότητα του καταλυτικού συστήματος Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ σχετίζεται με την προαγωγή του ρυθμορυθμιστικού βήματος του δι-λειτουργικού μηχανισμού, που ουσιαστικά συνδέεται με το σχηματισμό και τη διάχυση ενεργών ειδών O/OH από το υπόστρωμα στην επιφάνεια του Rh. Οι ρυθμοί σχηματισμού και διάχυσης των ειδών O/OH φαίνεται να ευνοούνται από την αύξηση της επιφανειακής *βασικότητας* του υποστρώματος και της *κινητικότητας των ατόμων οξυγόνου*, καθώς επίσης και από την παρουσία *νανοσωματιδίων Rh*. Η εισαγωγή του La³⁺ στο πλέγμα του στερεού διαλύματος Ce-Zr-O ενδέχεται να έχει ενίσχυσει στο μέγιστο τους τρεις προηγούμενους παράγοντες.



Σχήμα 5.26. Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της φαινόλης (X_p , %) (α), στη συγκέντρωση (mol%, ξηρή βάση) και απόδοση του παραγόμενου H_2 (Y_{H_2} , %) (β), και στο λόγο CO/CO_2 (γ) για τα στερεά $Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O_2$, $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$, $Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$ και 44% κ.β. $NiO/\gamma-Al_2O_3$. Αντίστοιχα αποτελέσματα για τα υποστρώματα Ce-Zr-La-O φαίνονται στα (α) και (β). Συνθήκες αντίδρασης: 0.6% $C_6H_5OH/40\%H_2O/He$, $W=0.3$ g, $F=200$ NmL/min.

Οι στηριζόμενοι καταλύτες που περιέχουν La επιδεικνύουν επίσης σημαντικά χαμηλές τιμές για το λόγο CO/CO₂ όπως ξεκάθαρα φαίνεται στο Σχήμα 5.26γ, όπου ο χαμηλότερος λόγος CO/CO₂ λαμβάνεται για το στερεό Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂. Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν την επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος στους ρυθμούς των αντιδράσεων αναμόρφωσης της φαινόλης (Εξ. 3.7) και WGS (Εξ. 3.8), οι οποίοι ελέγχουν τη συνολική απόδοση των παραγόμενων H₂, CO₂ και CO. Το γεγονός ότι το στερεό Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ επιδεικνύει το χαμηλότερο λόγο CO/CO₂ (Σχ. 5.26γ) και την υψηλότερη συγκέντρωση παραγόμενου H₂ (Σχ. 5.26β) ενισχύει την άποψη ότι το συγκεκριμένο οξειδικό υπόστρωμα προωθεί σε μεγαλύτερο βαθμό την αντίδραση WGS. Το τελευταίο αποδείχτηκε και με πειράματα *operando* WGS-DRIFTS-MS (§ 5.3.3.4). Η επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος στο λόγο CO/CO₂ παρατηρήθηκε τόσο στην παρούσα Διατριβή για τα συστήματα Rh/Ce-Zr-Mg-O (Σχ. 5.9γ) όσο και στη βιβλιογραφία [56, 57].

Εν κατακλείδι, μελετήθηκε επίσης κατά πόσο η αντίδραση WGS βρίσκεται κοντά στην ισορροπία στην έξοδο της καταλυτικής κλίνης. Στην περίπτωση πραγματοποίησης της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό στους 350°C παρουσία του στηριζόμενου καταλύτη Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ λαμβάνονται: $y_{H_2}=0.019$, $y_{CO_2}=0.0039$, $y_{CO}=0.0039$ και $y_{H_2O}=0.4$ (y_i = μοριακό κλάσμα αερίων). Με βάση τα μοριακά αυτά κλάσματα και τη θερμοδυναμική σταθερά της αντίδρασης WGS ($K_{WGS,th}$) στους 350°C, η οποία είναι ίση με 20.45, υπολογίζεται ότι το θεωρητικό γινόμενο $y_{CO_2} \cdot y_{H_2}$ είναι ίσο με 50.7×10^{-4} , ενώ το αντίστοιχο πειραματικό 7.4×10^{-4} . Στους 550°C το θεωρητικό γινόμενο $y_{CO_2} \cdot y_{H_2}$ είναι 44.3×10^{-4} και το πειραματικό 46.5×10^{-4} ($K_{WGS,th}=3.43$, $y_{H_2}=0.105$, $y_{CO_2}=0.0443$, $y_{CO}=0.0032$, $y_{H_2O}=0.4$). Από τα αποτελέσματα αυτά είναι εμφανές ότι υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες η αντίδραση WGS βρίσκεται μακριά από την ισορροπία στους 350°C, ενώ με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης (π.χ., 550°C) πλησιάζει την ισορροπία.

5.3.3. *In situ* DRIFTS

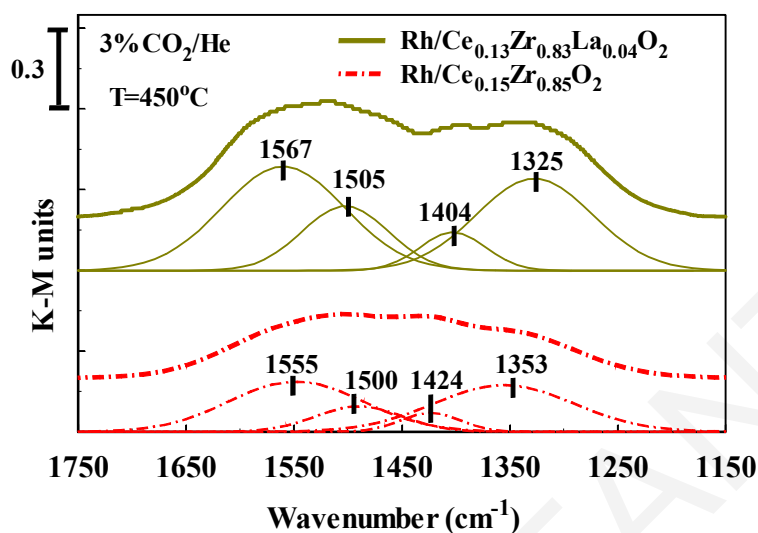
5.3.3.1. Χημική Δομή Προσροφημένων Ανθρακικών Ειδών για τους Καταλύτες Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂

Η εύρεση της δομής προσροφημένων ανθρακικών ειδών τα οποία σχηματίζονται στην επιφάνεια των καταλυτών Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της τεχνικής *in-situ* DRIFTS. Υπενθυμίζεται ότι οι αναφερόμενοι καταλύτες επέδειξαν την υψηλότερη και χαμηλότερη δραστηριότητα, αντίστοιχα, ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό (Σχ. 5.26). Στο Σχήμα 5.27 παρουσιάζονται φάσματα *in*

situ DRIFTS (K-M units) που καταγράφηκαν στην περιοχή 1750-1150 cm^{-1} μετά από έκθεση των καταλυτών Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ στο αέριο μίγμα 3%CO₂/He για 30 min στους 450°C. Οι κορυφές απορρόφησης που προκύπτουν μετά από αποσυνέλιξη του συνολικού φάσματος κάθε υπό μελέτη στερεού δίνονται επίσης στο ίδιο σχήμα. Στην περίπτωση του στερεού Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ διακρίνεται μια ευρεία ζώνη απορρόφησης με κέντρο στους 1505 cm^{-1} που αφορά τη δόνηση τάσης OCO_{as} του μονοδοντικού ανθρακικού είδους (CO₃²⁻), ενώ η ευρεία κορυφή που τοποθετείται στους 1567 cm^{-1} υποδηλώνει την ύπαρξη της δόνησης OCO_{as} των φορμικών (-COOH) και διδοντικών ανθρακικών ειδών (Σχ. 5.27) [23, 126, 127]. Ο σχηματισμός των τελευταίων ειδών είναι γνωστό ότι ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες (Κεφ. 4). Η κορυφή IR η οποία τοποθετείται στους 1404 cm^{-1} αφορά τη δόνηση τάσης OCO_s του μονοδοντικού είδους το οποίο σχηματίζεται στο υπόστρωμα του στερεού Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ [18, 23]. Επίσης, η κορυφή στους 1325 cm^{-1} αποδίδεται στη συμμετρική δόνηση τάσης (OCO_s) των διδοντικών φορμικών ειδών [126, 127]. Τα είδη αυτά έδωσαν κορυφές και στην περιοχή 2900-2800 cm^{-1} οι οποίες οφείλονται στο συνδυασμό των δονήσεων νCH και δCH + νOCO_{as} (διδοντικών (bidentate)). Ο σχηματισμός των φορμικών ειδών απαιτεί τη συμμετοχή των ειδών -OH του υποστρώματος, γεγονός το οποίο επιβεβαιώθηκε με την εμφάνιση αρνητικών κορυφών IR στην περιοχή 3600-3400 cm^{-1} (δεν παρουσιάζονται εδώ) και βρίσκεται σε αρμονία με προηγούμενα αποτελέσματα [127].

Όμοια με τα παραπάνω ποιοτικά αποτελέσματα λήφθηκαν και για το στερεό Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.27. Όλες οι αναφερόμενες στην προηγούμενη παράγραφο κορυφές απορρόφησης εντοπίζονται στους 1500 cm^{-1} (OCO_{as}) και 1424 cm^{-1} (OCO_s) για το μονοδοντικό είδος, και στους 1353 cm^{-1} για το διδοντικό φορμικό (OCO_s). Η κορυφή IR με κέντρο στους 1555 cm^{-1} αφορά τη συνύπαρξη φορμικών (-COOH) και διδοντικών ανθρακικών ειδών. Μια ενδιαφέρουσα παρατήρηση η οποία προκύπτει μετά από σύγκριση των δύο φασμάτων στο Σχήμα 5.27 είναι ότι η επιφανειακή συγκέντρωση των χημικά προσροφημένων ειδών που ανιχνεύθηκαν για τα στερεά Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ είναι διαφορετική. Συγκεκριμένα, η επιφανειακή συγκέντρωση των φορμικών ειδών είναι διπλάσια στην περίπτωση παρουσίας La³⁺ στο υπόστρωμα του υπό μελέτη στηριζόμενου καταλύτη Rh (Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂) απ'ότι απουσίας αυτού (Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂). Το τελευταίο υποδηλώνει ταυτόχρονα αύξηση της συγκέντρωσης των φορμικών ειδών παρουσία αερίου CO₂, γεγονός το οποίο είναι ουσιώδες για την αντίδραση WGS στην οποία τα φορμικά αποτελούν πιθανά ενεργά ή ανενεργά ενδιάμεσα είδη [61, 83, 85]. Είναι επίσης αξιόλογο να σημειωθεί ότι και οι δύο υπό μελέτη καταλύτες εμφάνισαν

κορυφές απορρόφησης γύρω στους 2005 cm^{-1} οι οποίες αφορούν το γραμμικό είδος CO στο Rh (Rh-CO), σε συμφωνία με τα όσα συζητήθηκαν στο υποκεφάλαιο 5.3.1.7.



Σχήμα 5.27. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή $1750\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ μετά από 30 min προσρόφησης CO_2 ($3\%\text{CO}_2/\text{He}$) στους 450°C για τους καταλύτες $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$ και $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.13}\text{Zr}_{0.83}\text{La}_{0.04}\text{O}_2$.

5.3.3.2. Χημική Προσρόφηση H_2O στους Καταλύτες $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$ και $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.13}\text{Zr}_{0.83}\text{La}_{0.04}\text{O}_2$

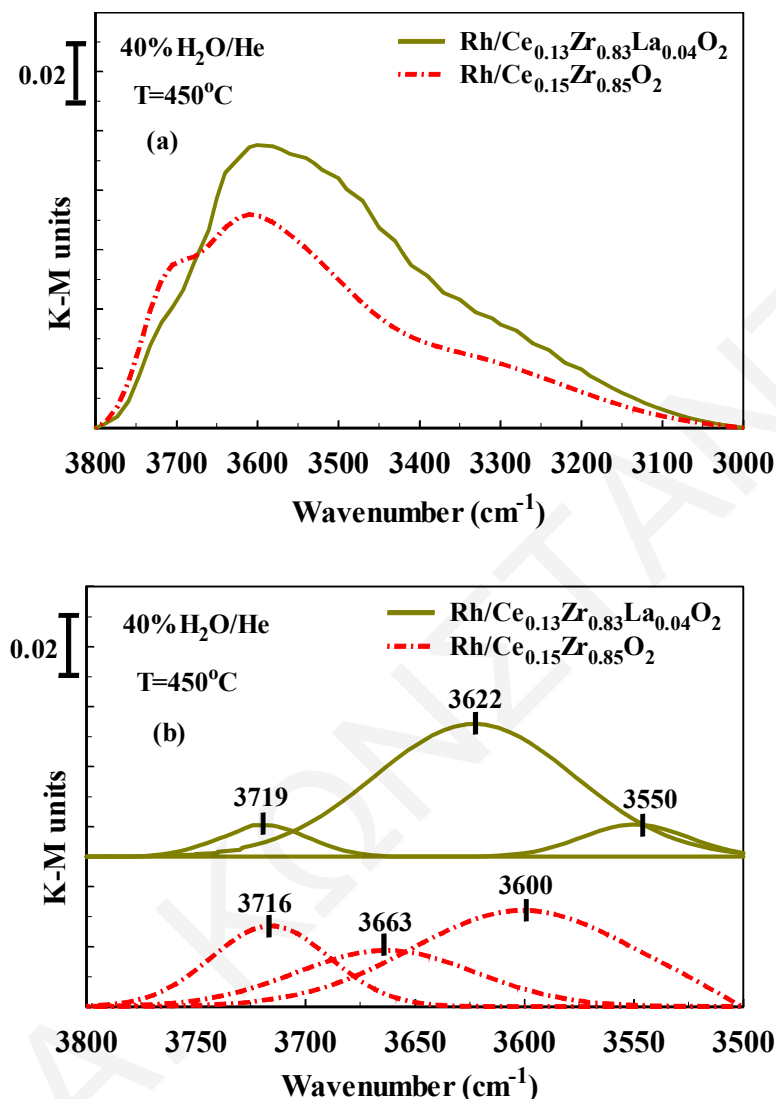
Μελέτες *in situ* χημικής προσρόφησης H_2O -DRIFTS πραγματοποιήθηκαν στην επιφάνεια των πυρωμένων ($20\%\text{ O}_2/\text{Ar}$, 600°C , 2 h) καταλυτών $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$ και $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.13}\text{Zr}_{0.83}\text{La}_{0.04}\text{O}_2$. Στο Σχήμα 5.28α παρουσιάζονται φάσματα *in situ* DRIFTS (K-M units) που λήφθηκαν στην περιοχή $3800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ μετά από 30 min κατεργασίας των στερεών $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$ και $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.13}\text{Zr}_{0.83}\text{La}_{0.04}\text{O}_2$ με το αέριο μίγμα $40\%\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ στους 450°C . Από το Σχήμα 5.28α διακρίνονται δύο αρκετά ευρεία φάσματα DRIFTS, γεγονός το οποίο υποδηλώνει το σχηματισμό των ειδών -OH μετά από αλληλεπίδραση του H_2O (g) σε αμφότερες τις υπό μελέτη καταλυτικές επιφάνειες.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [23, 128] ο σχηματισμός των επιφανειακών ειδών -OH είναι αποτέλεσμα της διασπαστικής προσρόφησης του νερού σε μια επιφάνεια μεταλλοξειδίου ($\text{M}^{n+}\text{-O}^{n-}$) στην οποία το ανιόν οξυγόνου (O^{n-}) βρίσκεται δεσμευμένο με το άτομο υδρογόνου του νερού, ενώ το υδροξύλιο του νερού δεσμεύεται με το μεταλλοκατιόν (M^{n+}) της στερεής επιφάνειας. Είναι γνωστό ότι υπάρχουν αρκετά είδη -OH, τα οποία διαφέρουν ως προς τη φύση των κέντρων M^{n+} και O^{n-} (διαφορετικός αριθμός ένταξης) στα

οποία σχηματίζονται [128]. Τα διαφορετικά είδη υδροξυλίων, αλλά και η δημιουργία δεσμών υδρογόνου μεταξύ ειδών M-OH ή του είδους M-OH με μόριο νερού υπό συνθήκες υψηλής επιφανειακής κάλυψης οδηγούν στην έντονη διαπλάτυνση της περιοχής 3800-3000 cm^{-1} [23, 128, 129]. Τα υδροξύλια τα οποία συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου εντοπίζονται κάτω από τους 3500 cm^{-1} και εμποδίζουν τον ακριβή προσδιορισμό των ελεύθερων ειδών -OH (απουσία δεσμών υδρογόνου) [128].

Οι Daturi et al. [130] και οι Ouyang et al. [131] χρησιμοποιώντας την τεχνική *in situ* FTIR μελέτησαν τα είδη -OH που σχηματίζονται στην επιφάνεια στερεών διαλυμάτων $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ μετά από διεργασίες οξειδωσης και αναγωγής στους 400°C. Οι ερευνητές παρατήρησαν μεταβολές της ν-OH κυρίως στην περιοχή 3800-3500 cm^{-1} , στην οποία τοποθετούνται τα ελεύθερα είδη -OH [128]. Με βάση τα αποτελέσματα των Daturi et al. [130] τα τελευταία είδη βρίσκονται προσροφημένα μόνο στα μεταλλοκατιόντα Ce^{4+} . Με στόχο την ταυτοποίηση των διαφορετικών ελεύθερων ειδών -OH στην επιφάνεια του καταλύτη Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ πραγματοποιήθηκε αποσυνέλιξη του αντίστοιχου φάσματος IR (Σχ. 5.28α) στην περιοχή 3800-3500°C. Το αποτέλεσμα της αποσυνέλιξης παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.28β. Τρεις καλά διαχωρισμένες κορυφές απορρόφησης λαμβάνονται στους 3716, 3663 και 3600 cm^{-1} οι οποίες αποδίδονται στο *mono-coordinated* ($\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{Ce} \end{matrix}$), στο *douply bridged* ($\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{Ce} \quad \text{Ce} \end{matrix}$), και στο *triply bridged* ($\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{O} \\ / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \\ \text{Ce} \quad \text{Ce} \quad \text{Ce} \end{matrix}$) είδος -OH αντίστοιχα, σε εξαιρετική συμφωνία με αποτελέσματα που αναφέρονται σε στερεές επιφάνειες $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ και CeO_2 [130-132]. Ομοίως για το στερεό Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ εμφανίζονται κορυφές IR στους 3719, 3622 και 3550 cm^{-1} (Σχ. 5.28β). Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση του καταλύτη Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ τα τρία διαφορετικά είδη ελεύθερων -OH εντοπίστηκαν μετά την παραδοχή ότι ο σχηματισμός τους πραγματοποιείται στα είδη Ce^{4+} , λόγω της μηδαμινής ατομικής επιφανειακής σύστασης La που ανιχνεύθηκε στο υπόψη στερεό με χρήση της τεχνικής XPS (Πίν. 5.7). Συγκρίνοντας τις κορυφές απορρόφησης που προκύπτουν μετά από αποσυνέλιξη των φάσματος DRIFTS για τα στερεά Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ (Σχ. 5.28β), διαπιστώνεται ελαφριά μετατόπιση των *douply* και *triply bridged* ειδών -OH προς μικρότερους κυματάρηθους στην περίπτωση του τελευταίου σε σχέση με το πρώτο στερεό. Συνεπώς, καθίσταται εμφανές ότι η παρουσία La³⁺ στο υπόστρωμα Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ οδήγησε σε ισχυροποίηση των δεσμών Ce^{4+} -OH συγκριτικά με το Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂. Είναι πιθανό η ενίσχυση των δεσμών Ce^{4+} -OH να έχει δημιουργήσει αυξημένη συγκέντρωση ειδών -OH στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος. Σαν αποτέλεσμα του τελευταίου είναι η αύξηση του ρυθμού αντίδρασης των ειδών -OH με τα

είδη C_xH_y , που λαμβάνονται μετά από προσρόφηση/διάσπαση της φαινόλης, προς παραγωγή CO , CO_2 και H_2 (§ 5.3.2).



Σχήμα 5.28. (α) Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 3800-3000 cm^{-1} μετά από 30 min προσρόφησης H_2O (g) (40% H_2O/He) στους 450°C για τους καταλύτες $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ και $Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$, και (β) αποσυνέλιξη του φάσματος (α) στην περιοχή 3800-3500 cm^{-1} .

5.3.3.3. Αντίδραση WGS στους Καταλύτες $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ και $Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$

Στα Σχήματα 5.29α και β παρουσιάζονται φάσματα *in situ* DRIFTS (K-M units) που λήφθηκαν στις περιοχές 2500-1180 cm^{-1} και 3100-2800 cm^{-1} , αντίστοιχα, μετά από 30 min κατεργασίας του καταλύτη $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ με τα αέρια μίγματα 1% $CO/40\%H_2O/He$ (WGS) ή 1% $CO/40\%H_2O/7\%H_2/He$ (H_2 -WGS) στους 450°C. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.29α, η

έντονη διπλή κορυφή απορρόφησης στην περιοχή $2390\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ αφορά την ύπαρξη CO_2 στην αέρια φάση και εμφανίζεται μετά από κατεργασία του στερεού και με τα δύο υπό μελέτη αέρια μίγματα. Η αντίδραση με το μίγμα $1\%\text{CO}/40\%\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ (Σχ. 5.29α) οδηγεί στην εμφάνιση μιας καλά διαχωρισμένης κορυφής IR στους 1980 cm^{-1} και μιας αρκετά ευρείας και ασθενούς κορυφής στους 1844 cm^{-1} που οφείλονται στο προσροφημένο γραμμικό και γεφυρωτό είδος CO στην επιφάνεια Rh, αντίστοιχα [69, 74, 133]. Η ευρεία ζώνη απορρόφησης στους 1670 cm^{-1} ανήκει στην ασύμμετρη δόνηση τάσης OCO_{as} του γεφυρωτού φορμικού είδους με τις ζώνες απορρόφησης που αφορούν τις δονήσεις νCH και $\delta\text{CH} + \nu\text{OCO}_{\text{as}}$ του ίδιου είδους να τοποθετούνται στην περιοχή $3100\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$ (Σχ. 5.29β) [61, 82]. Επιπλέον, η κορυφή IR στους 1520 cm^{-1} αποδίδεται στην ασύμμετρη δόνηση κάμψης OCO_{as} του διδοντικού φορμικού είδους, ενώ η κορυφή-ώμος στους 1380 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση OCO_{s} του μονοδοντικού είδους το οποίο βρίσκεται προσροφημένο στο υπόστρωμα $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$ [61, 83, 84, 133-135].

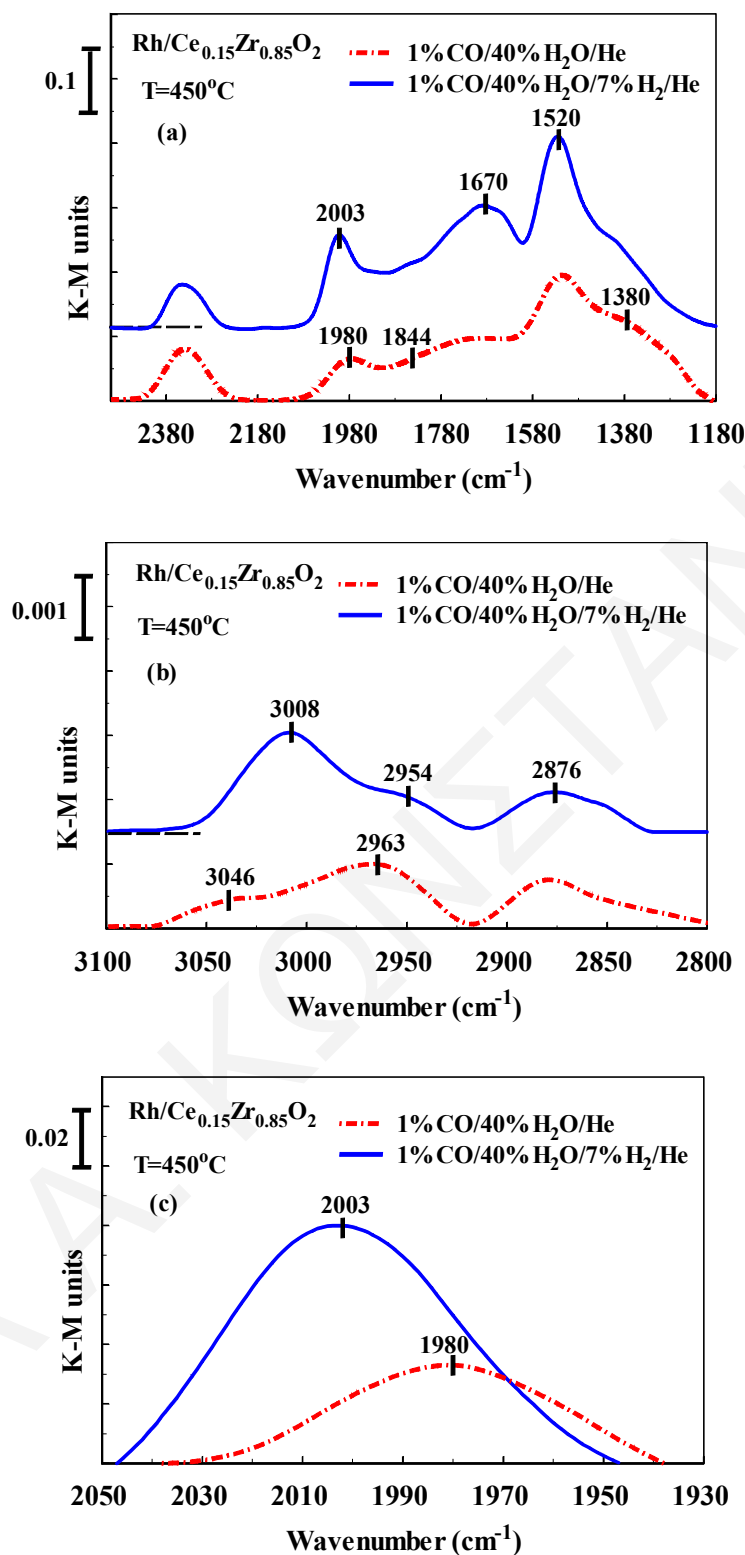
Κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης WGS παρουσία H_2 ($1\%\text{CO}/40\%\text{H}_2\text{O}/7\%\text{H}_2/\text{He}$) δεν παρατηρούνται σημαντικές ποιοτικές αλλαγές στο φάσμα σε σχέση με το αντίστοιχο που λήφθηκε απουσία H_2 . Οι μόνες διαφορές εντοπίζονται στην επιφανειακή συγκέντρωση των διαφορετικών προσροφημένων ειδών στην επιφάνεια του στερεού Rh/ $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$. Γενικά παρατηρείται αύξηση της επιφανειακής συγκέντρωσης των φορμικών ειδών και ειδικότερα των γεφυρωτών φορμικών ειδών (1670 cm^{-1}). Η αύξηση αυτή πιστοποιήθηκε και με αύξηση των κορυφών IR στην περιοχή $3100\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$ (3008 και 2954 cm^{-1}) [61, 133]. Επιπλέον, διαφαίνεται μικρή μείωση της κορυφής-ώμος στους 1380 cm^{-1} (μονοδοντικό είδος). Από τη βιβλιογραφία [133] είναι γνωστό ότι το H_2 αντιδρά με το μονοδοντικό είδος οδηγώντας στην παραγωγή φορμικών ειδών, γεγονός το οποίο ενισχύει τα παραπάνω αποτελέσματα. Στο σημείο αυτό είναι αξιόλογο να σημειωθεί ότι η ταυτόχρονη αλληλεπίδραση του υπόψη στερεού με το αέριο μίγμα CO_2/H_2 είναι επίσης δυνατό να οδηγήσει στο σχηματισμό φορμικών ειδών [18, 123, 136, 137]. Η ελαφριά μετακίνηση του προσροφημένου γραμμικού είδους CO στο Rh (από 1980 στους 2003 cm^{-1}) και η αύξηση της επιφανειακής του συγκέντρωσης είναι επίσης εμφανής στο Σχήμα 5.29α. Περαιτέρω λεπτομέρειες θα αναφερθούν στη συνέχεια (Σχ. 5.29γ και 5.30γ).

Στο Σχήμα 5.29β εμφανίζονται τρεις κορυφές απορρόφησης (3046 , 2963 και 2876 cm^{-1}) μετά από πραγματοποίηση της αντίδρασης WGS απουσία H_2 στην τροφοδοσία. Οι κορυφές αυτές υποδεικνύουν το σχηματισμό δύο διαφορετικών φορμικών ειδών, του γεφυρωτού (3046 και 2963 cm^{-1}) και διδοντικού (2876 cm^{-1}) στην επιφάνεια του υποστρώματος του υπό μελέτη καταλύτη [61, 83, 84, 133-135]. Επιπλέον, συγκρίνοντας τα δύο φάσματα DRIFTS

(Σχ. 5.29β) γίνεται αντιληπτό ότι η προσθήκη H_2 στην τροφοδοσία της αντίδρασης WGS οδηγεί σε ελαφριά μετατόπιση όλων των προηγούμενων κορυφών IR προς μικρότερους κυματαριθμούς. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [133] η μετατόπιση αυτή πιθανόν να οφείλεται στη δημιουργία των ενεργών επιφανειακών κέντρων Ce^{3+} ή/και Ce^{3+}/Ce^{4+} , αλλά ταυτόχρονα και στην αύξηση του σχηματισμού επιφανειακών φορμικών ειδών. Η εμφάνιση αντίστοιχων κέντρων Zr^{3+} ή/και Zr^{3+}/Zr^{4+} δεν υφίσταται στην παρούσα περίπτωση καθότι το ZrO_2 ανάγεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των $500^\circ C$ [88, 107, 108, 133].

Στο Σχήμα 5.29γ παρουσιάζονται φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή $2050-1930\text{ cm}^{-1}$ μετά από 30 min πραγματοποίησης των αντιδράσεων WGS και H_2 -WGS στην επιφάνεια του καταλύτη Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂. Η αναφερόμενη στο Σχήμα 5.29γ κορυφή IR αφορά το προσροφημένο γραμμικό είδος CO στο Rh. Συγκρίνοντας τα δύο παραπάνω φάσματα DRIFTS (Σχ. 5.29γ) προκύπτει ότι μετά από προσθήκη H_2 στην τροφοδοσία της αντίδρασης WGS λαμβάνεται ελαφριά μετατόπιση της θέσης εμφάνισης του είδους Rh-CO προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς (από 1980 στους 2003 cm^{-1}) και αύξηση της επιφανειακής του συγκέντρωσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν βρέθηκαν διαφορές σε παρόμοια με τα προηγούμενα φάσματα στην περιοχή $1855-1835\text{ cm}^{-1}$ στην οποία εντοπίζεται το γεφυρωτό ανθρακικό είδος (1844 cm^{-1} , Σχ. 5.30β). Οι Solymosi et al. [136, 137] μελέτησαν την προσρόφηση των μορίων CO_2 και H_2 στην επιφάνεια καταλύτη Rh/Al₂O₃. Οι ερευνητές παρατήρησαν αύξηση και μετατόπιση προς μικρότερους κυματαριθμούς της κορυφής IR που αφορά το γραμμικό είδος CO στο Rh καθώς και αύξηση των φορμικών ειδών στο υπόστρωμα. Επιπλέον, δεν παρατήρησαν μετατόπιση ή αύξηση της επιφανειακής συγκέντρωσης του γεφυρωτού είδους CO. Οι ερευνητές [136, 137] απέδωσαν την αύξηση και μετατόπιση της κορυφής IR που αφορά το είδος Rh-CO στο σχηματισμό καρβονυλικών υδριδίων στο Rh ($Rh <_{H}^{CO}$).

Με βάση όλα τα προαναφερόμενα η πιθανότητα σχηματισμού καρβονυλικών υδριδίων στο Rh δεν υφίσταται για το υπό μελέτη στην παρούσα περίπτωση καταλυτικό σύστημα. Οι πληροφορίες που λαμβάνονται από το Σχήμα 5.29γ οδηγούν στο συμπέρασμα ότι κατά την προσθήκη H_2 στην τροφοδοσία πραγματοποιείται μετατόπιση της αντίδρασης WGS προς τα αντιδρώντα. Ως επακόλουθο λαμβάνει χώρα αύξηση της επιφανειακής συγκέντρωσης του γραμμικά προσροφημένου είδους CO στο Rh, οδηγώντας έτσι στην αύξηση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των γειτονικά προσροφημένων ειδών και την εξασθένηση των δεσμών Rh-CO [138], αποτέλεσμα το οποίο δικαιολογεί τη μετατόπιση της κορυφής που αντιστοιχεί στο είδος Rh-CO προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς.



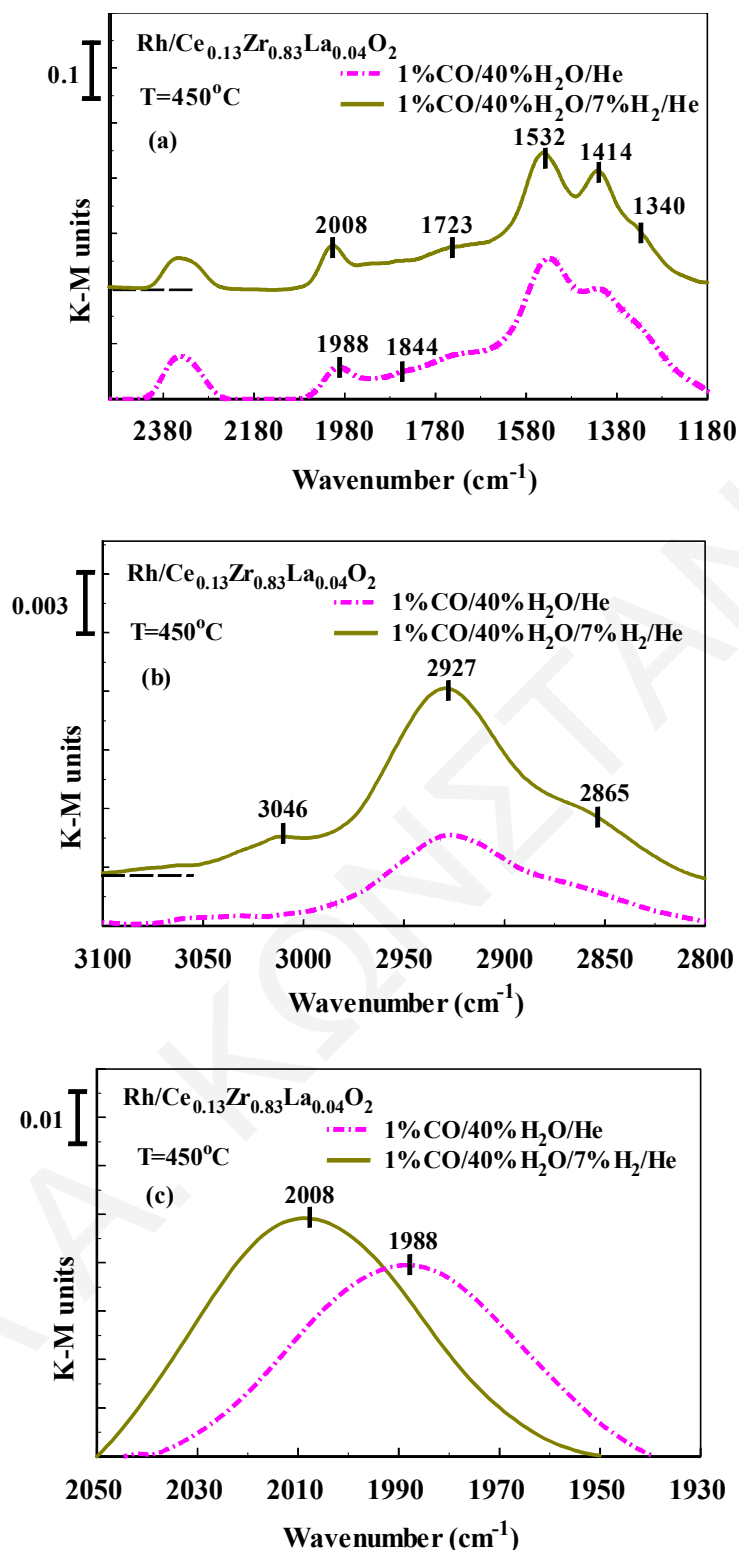
Σχήμα 5.29. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 2500-1180 cm^{-1} (α), 3100-2800 (β), και 2050-1930 cm^{-1} (γ) μετά από 30 min έκθεσης του στερεού $\text{Rh/Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$ στα αέρια μίγματα 1%CO/40% H_2O /He (WGS) και 1%CO/40% H_2O /7% H_2 /He (H_2 -WGS) στους 450°C. Συνθήκες αντίδρασης: F=100 NmL/min, W=0.35 mg.

Στο σημείο αυτό είναι ουσιώδες να αναφερθεί ότι η αφαίρεση του φάσματος του στερεού Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ το οποίο λήφθηκε υπό ροή 40%H₂O/He στους 450°C από το φάσμα που λήφθηκε υπό ροή 40%H₂O/7%H₂/He στην ίδια θερμοκρασία οδήγησε σε μηδενική απορρόφηση. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι η παρουσία H₂ δεν επηρεάζει την ικανότητα απορρόφησης και αντανάκλαστικότητα του υπό μελέτη στερεού. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η παρουσία 7% H₂ στο αέριο μίγμα 1%CO/40%H₂O/He αποτελεί τον κύριο λόγο αύξησης του είδους Rh-CO, όπως ξεκάθαρα διαφάνηκε στο Σχ. 5.29γ.

Όμοια με τα παραπάνω φάσματα *in situ* DRIFTS (Σχ. 5.29) καταγράφηκαν παρουσία του καταλύτη Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ (Σχ. 5.30). Στο Σχήμα 5.30α οι ζώνες απορρόφησης εντοπίζονται στους 1988 (2008 στην περίπτωση H₂-WGS), 1844, 1723, 1532, 1414 και 1340 cm⁻¹ που ανήκουν στα είδη Rh-CO, Rh₂CO, γεφυρωτό ανθρακικό, φορμικό με δόνηση κάμψης OCO_{as}, μονοδοντικό ανθρακικό και φορμικό με δόνηση κάμψης OCO_s, αντίστοιχα (Σχ. 5.30α) [61, 83, 84, 133-135].

Οι κύριες διαφορές οι οποίες προκύπτουν με σύγκριση των φασμάτων *in situ* DRIFTS στα Σχήματα 5.29 και 5.30 και πιθανότατα οφείλονται στην παρουσία La³⁺ στο υπόστρωμα του καταλύτη Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ σε σχέση με τον Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂, είναι οι ακόλουθες:

- (α) Η επιφανειακή συγκέντρωση των γεφυρωτών φορμικών ειδών είναι υψηλότερη στην περίπτωση του καταλύτη Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ σε σχέση με τον Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ (σύγκριση Σχ. 5.29β και 5.30β). Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας B.E.T. μετά την εισαγωγή 4 atom% La³⁺ στο πλέγμα του στερεού Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ (Πίν. 5.5). Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με τη μελέτη των Denkwitz et al. [133] αναφορικά με την επίδραση της παρουσίας H₂ στην τροφοδοσία της αντίδρασης WGS σε καταλύτες Au/CeO₂.
- (β) Η μορφή και η θέση εμφάνισης των κορυφών απορρόφησης των γεφυρωτών και διδοντικών φορμικών ειδών για τους δύο υπό μελέτη καταλύτες είναι διαφορετική (σύγκριση Σχ. 5.29β και 5.30β).
- (γ) Η παρουσία H₂ στην τροφοδοσία της αντίδρασης WGS ενισχύει σε μεγαλύτερο βαθμό την επιφανειακή συγκέντρωση του είδους Rh-CO στην περίπτωση του καταλύτη Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ σε σχέση με τον Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ (σύγκριση Σχ. 5.29γ και 5.30γ). Το αποτέλεσμα αυτό δικαιολογεί απόλυτα την υψηλότερη ενεργότητα του τελευταίου σε σχέση με το πρώτο καταλυτικό σύστημα (Σχ. 5.26). Αναφορικά με το τελευταίο υπογραμμίζεται ότι σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας το H₂ αποτελεί μέρος του παραγόμενου μίγματος αερίων CO/CO₂/H₂/H₂O, το οποίο έρχεται σε επαφή με τον υπό μελέτη καταλύτη πριν την έξοδο του από την καταλυτική κλίνη.

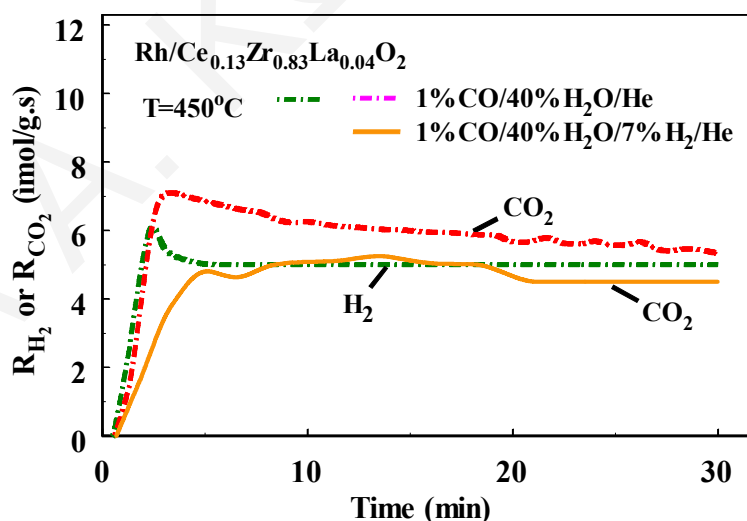


Σχήμα 5.30. Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 2500-1180 cm^{-1} (α), 3100-2800 (β), και 2050-1930 cm^{-1} (γ) μετά από 30 min έκθεσης του στερεού $\text{Rh/Ce}_{0.13}\text{Zr}_{0.83}\text{La}_{0.04}\text{O}_2$ στα αέρια μίγματα 1%CO/40% H_2O /He (WGS) και 1%CO/40% H_2O /7% H_2 /He (H_2 -WGS) στους 450°C. Συνθήκες αντίδρασης: F=100 NmL/min, W=0.35 mg.

5.3.3.4. Operando WGS-DRIFTS-MS στους Καταλύτες $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ και $Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$

Οι δυναμικές αποκρίσεις των αερίων H_2 και CO_2 που παράγονται κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων *in situ* WGS-DRIFTS (Σχ. 2.29 και 2.30) καταγράφηκαν με on-line φασματογράφο μάζας. Στο Σχήμα 5.31 παρουσιάζονται οι δυναμικές καμπύλες απόκρισης H_2 και CO_2 που λήφθηκαν κατά την αντίδραση WGS καθώς και του CO_2 κατά την αντίδραση H_2 -WGS παρουσία του καταλύτη $Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$. Οι δυναμικές καμπύλες απόκρισης έχουν εκφραστεί ως κινητικός ρυθμός παραγόμενου H_2 (R_{H_2} , $\mu\text{mol/g.s}$) και CO_2 (R_{CO_2} , $\mu\text{mol/g.s}$). Αναφέρεται ότι μετά από 30 min έκθεσης του καταλύτη $Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ στο αέριο μίγμα 1%CO/40% H_2 O/He (WGS) στους 450°C λήφθηκε ρυθμός παραγωγής H_2 ίσος με 3.5 $\mu\text{mol/g.s}$. Επίσης, παρατηρήθηκε μείωση του παραγόμενου ρυθμού CO_2 μετά από προσθήκη 7% κ.ό H_2 στην τροφοδοσία της αντίδρασης WGS. Συγκεκριμένα, ο παραγόμενος ρυθμός CO_2 μειώθηκε κατά 1.7 φορές. Το τελευταίο υποδηλώνει ότι η τάξη της αντίδρασης WGS είναι αρνητική ως προς το H_2 σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [83, 133].

Στην περίπτωση του στηριζόμενου καταλύτη $Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$ (Σχ. 5.31) ο R_{H_2} είναι ίσος με 5.0 $\mu\text{mol/g.s}$ μετά από 30 min αντίδρασης WGS. Επιπρόσθετα, μείωση του παραγόμενου ρυθμού CO_2 από περίπου 5 σε 4.5 $\mu\text{mol/g.s}$ προκύπτει μετά από αύξηση της συγκέντρωσης H_2 στην τροφοδοσία της αντίδρασης WGS (7% κ.ό. H_2).



Σχήμα 5.31. Δυναμικές αποκρίσεις H_2 και CO_2 που λαμβάνονται κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων WGS-DRIFTS και H_2 -WGS-DRIFTS για 30 min στους 450°C παρουσία του καταλύτη $Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$. Συνθήκες αντίδρασης: $F=100 \text{ NmL/min}$, $W=0.35 \text{ mg}$.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι ο ρυθμός της αντίδρασης WGS είναι μικρότερος παρουσία H_2 στην τροφοδοσία και για τους δύο καταλύτες. Επίσης, διαπιστώνεται ότι κατά την αντίδραση H_2 -WGS ο παραγόμενος ρυθμός CO_2 είναι μεγαλύτερος παρουσία του στηριζόμενου καταλύτη που περιέχει La σε σχέση με τον καταλύτη Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η παρουσία La³⁺ στο υπόστρωμα Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ ευνοεί σε μεγαλύτερο βαθμό την αντίδραση WGS, η οποία αποτελεί μέρος του δικτύου αντιδράσεων της καταλυτικής αναμόρφωσης φαινόλης με ατμό. Το τελευταίο βρίσκεται σε συμφωνία με τα καταλυτικά αποτελέσματα στα Σχήματα 5.26β και γ (υψηλότερη συγκέντρωση παραγόμενου H_2 και μικρότερος λόγος CO/CO₂).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] X. Wang, G. Lu, Y. Guo, Y. Xue, L. Jiang, Y. Guo, Z. Zhang, *Catal. Today* 126 (2007) 412.
- [2] M.Y. Youn, J.G. Seo, K.M. Cho, S. Park, D.R. Park, J.C. Jung, I. K. Song, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 5052.
- [3] M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (7) (1993) 1745.
- [4] C.E. Hori, H. Permana, K.Y.S. Ng, A. Brenner, K. More, K.M. Rahmoeller, D. Belton, *Appl. Catal. B: Environ.* 16 (1998) 105.
- [5] J. Kašpar, P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, N. Hickey, V. Sergo, *Inorganica Chim. Acta* 349 (2003) 217.
- [6] S. Rossignol, Y. Madier, D. Duprez, *Catal. Today* 50 (1999) 261.
- [7] C. Janvier, M. Pijolat, F. Valdivieso, M. Soustelle, C. Zing, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1331.
- [8] B. Yue, R. Zhou, Y. Wang, X. Zheng, *J. Mol. Catal.* 238 (2005) 241.
- [9] J.R. Anderson, K.C. Pratt, "Introduction to Characterization and Testing of Catalysts", Academic Press, New York, 1985.
- [10] Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh, S. Matsumoto, *J. Catal.* 242 (2006) 103.
- [11] M. Boaro, M. Vicario, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Catal. Today* 77 (2003) 407.
- [12] C. de Leitenburg, A. Trovarelli, J. Kašpar, *J. Catal.* 166 (1997) 98.
- [13] G.R. Rao, P. Fornasiero, R.D. Monte, J. Kašpar, G. Vlaic, G. Balducci, S. Meriani, G. Gubitosa, M. Graziani, *J. Catal.* 162 (1996) 1.
- [14] P. Fornasiero, R.D. Monte, G.R. Rao, J. Kašpar, S. Meriani, A. Trovarelli, M. Graziani, *J. Catal.* 151 (1995) 168.
- [15] Z.-Y. Ma, C. Yang, W. Wie, W.-H. Li, Y.-H. Sun, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 227 (2005) 119.
- [16] Y. Li, D. He, Q. Zhu, X. Zhang, B. Xu, *J. Catal.* 221 (2004) 584.
- [17] W. Khaodee, B. Jongsomjit, S. Assabumrungrat, P. Praserthdam, S. Godo, *Catal. Commun.* 8 (2007) 548.
- [18] G. Busca, V. Lorenzelli, *Mater. Chem.* 7 (1982) 89.
- [19] M. Daturi, C. Binet, J.C. Lavalley, G. Blanchard, *Surf. Interface Anal.* 30 (2000) 273.

- [20] S. Ge, D. He, Z. Li, *Catal. Lett* 126 (2008) 193.
- [21] F. Gaillard, *Catal. Lett.* 95 (2004) 23.
- [22] E. Florez, P. Fuentealba, F. Mondragón, *Catal. Today* 133/135 (2008) 216.
- [23] C. Binet, M. Daturi, J.-C. Lavalley, *Catal. Today* 50 (1999) 207.
- [24] T. Szailer, É. Novák, A. Oszkó, A. Erdohelyi, *Top. Catal.* 46 (2007) 79.
- [25] A. Trovarelli, C. De Letenburg, G. Dolcetti, J. LLorca, *J. Catal.* 151 (1995) 111.
- [26] A. Trovarelli, C. Mustazza, G. Dolcetti, J. Kašpar, M. Graziani, *Appl. Catal.* 65 (1990) 129.
- [27] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, G. J. Dolcetti. *Chem. Soc. Chem. Commun.* (1991) 472.
- [28] J.V. Evans, T.L. Whateley, *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 2769.
- [29] Z. Hou, T. Yashima, *Catal. Lett.* 89 (2003) 193.
- [30] J. Gamman, G.J. Millar, G. Rose, J. Dreman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94 (1998) 701.
- [31] K. Tanaka, J.M. White, *J. Catal.* 79 (1983) 81.
- [32] T. Jin, Y. Zhou, G.J. Mains, J.M. White, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 5931.
- [33] T. Jin, T. Okuhara, G.J. Mains, J.M. White, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3310.
- [34] R.W. McCabe, L.D. Schmidt, *Surf. Sci.* 60 (1976) 85.
- [35] T. Arakawa, K. Takada, Y. Tsunemine, *Mat. Res. Bull.* 24 (1989) 395.
- [36] T. Ioannides, X. Verykios, *J. Catal.* 140 (1993) 353.
- [37] A.M. Efstathiou, *J. Mol. Catal.* 69 (1991) 41.
- [38] V.A. Tshipouriari, A.M. Efstathiou, X.E. Verykios, *J. Catal.* 161 (1996) 31.
- [39] L.G. Tejuca, A.T. Bell, J.L.G. Fierro, M.A. Peña, *Appl. Surf. Sci.* 31 (1988) 301.
- [40] L.H. Dubois, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* 91 (1980) 514.
- [41] P.S. Lambrou, C.N. Costa, S.Y. Christou, A.M. Efstathiou, *Appl. Catal. B: Environ.* 54 (2004) 237.
- [42] R.A. Daley, S.Y. Christou, A.M. Efstathiou, J.A. Anderson, *Appl. Catal. B: Environ.* 64 (2006) 189.
- [43] K. Polychronopoulou, J.L.G. Fierro, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 228 (2004) 417.
- [44] F. Frusteri, S. Freni, L. Spadaro, V. Chiodo, G. Bonura, S. Donato, S. Cavallaro, *Catal. Commun.* 5 (2004) 611.
- [45] M. Asadullah, K. Tomishige, K. Fujimoto, *Catal. Commun.* 2 (2001) 63.
- [46] M. Asadullah, T. Miyazawa, S. Ito, K. Kumimori, K. Tomishige, *Energy Fuels* 17 (2003) 842.

- [47] M. Asadullah, S. Ito, K. Kumimori, M. Yamada, K. Tomishige, *J. Catal.* 208 (2002) 255.
- [48] M. Asadullah, T. Miyazawa S. Ito, K. Kumimori, M. Yamada, K. Tomishige, *Appl. Catal. A: Gen.* 255 (2003) 169.
- [49] K. Tomishige, T. Miyazawa, M. Asadullah, S. Ito, K. Kumimori, *Green Chem.* 5 (2003) 399.
- [50] K. Tomishige, M. Asadullah, K. Kumimori, *Catal. Today* 89 (2004) 389.
- [51] D. Duprez, P. Pereira, A. Miloudi, R. Maurel, *J. Catal.* 75 (1982) 151.
- [52] D. Duprez, *Appl. Catal. A: Gen.* 82 (1992) 111.
- [53] K. Polychronopoulou, A.M. Efstathiou, *Catal. Today* 112 (2006) 89.
- [54] L. Garcia, R. French, S. Czernik, E. Chornet, *Appl. Catal. A: Gen.* 201 (2000) 225.
- [55] C. Rioche, S. Kulkarni, F.C. Meunier, J.P. Breen, R. Burch, *Appl. Catal. B: Environ.* 61 (2005) 130.
- [56] C. Diagne, H. Idriss, K. Pearson, M.A. Gómez-García, A. Kiennemann, *C.R. Chimie* 7 (2004) 617.
- [57] C. Diagne, H. Idriss, A. Kiennemann, *Catal. Commun.* 3 (2002) 565.
- [58] F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, L. Spadaro, O.D. Blasi, G. Bonura, S. Gavallaro, *Appl. Catal. A: Gen.* 270 (2004) 1.
- [59] J.M. Moe, *Chem. Eng. Pro.* 58 (1962) 33.
- [60] Y. Choi, H.G. Stenger, *J. Pow. Sour.* 124 (2003) 432.
- [61] G.G. Olympiou, C.M. Kalamaras, C.D. Zeinalipour-Yazdia, A.M. Efstathiou, *Catal. Today* 127 (2007) 304.
- [62] D.I. Kondarides, T. Chafik, X.E. Verykios, *J. Catal.* 191 (2000) 147.
- [63] C.A. Rice, S.D. Worley, C.W. Curtis, J.A. Guin, A.R. Tarrer, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 6487.
- [64] A.C. Yang, C.W. Garland, *J. Phys. Chem.* 61 (1957) 1504.
- [65] Y.T. Yates, Jr., T.M. Duncan, S.D. Worley, R.W. Vaughan, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 1219.
- [66] S. Trautmann, M. Baerns, *J. Catal.* 150 (1994) 335.
- [67] Z.L. Zhang, A. Kladi, X.E. Verykios, *J. Mol. Catal.* 89 (1994) 229.
- [68] J. Raskó, J. Bontovics, *Catal. Lett.* 58 (1999) 27.
- [69] M. Haneda, K. Shinoda, A. Nagane, O. Houshito, H. Takagi, Y. Nakahara, K. Hiroe, T. Fujitani, H. Hamada, *J. Catal.* 259 (2008) 223.
- [70] T. Bászagi, T.S. Zakar, F. Solymosi, *Appl. Catal. B: Environ.* 66 (2006) 147.

- [71] H.F.J. Van't Blik, J.B.A.D. Van Zon, T. Huizinga, J.C. Vis, D.C. Koningsberger, R. Prins, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3139.
- [72] F. Solymosi, M. Pásztor, *J. Phys. Chem.* 89 (1983) 4783.
- [73] F. Solymosi, M. Pásztor, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 5312.
- [74] D.I. Kondarides, Z. Zhang, X.E. Verykios, *J. Catal.* 176 (1998) 536.
- [75] C. Larese, M.L. Granados, F.C. Calisteo, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 132.
- [76] C. Force, J.P. Belzunequi, J. Sanz, A. M.-Arias, J. Soria, *J. Catal.* 197 (2001) 192.
- [77] J.N. van Vegten, D. Ferri, M. Maciejewski, F. Krumeich, A. Baiker, *J. Catal.* 249 (2007) 269.
- [78] H.C. Yao, W.G. Rothschild, *J. Chem. Phys.* 68 (11) (1978) 4774.
- [79] P. Basu, D. Panayotov, J.T. Yates, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2074.
- [80] P. Basu, D. Panayotov, J.T. Yates, Jr., *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3133.
- [81] S.S.C. Chuang, S. Debnath, *J. Mol. Catal.* 79 (1993) 323.
- [82] G. Busca, J. Lamotte, J.-C. Lavalley, V. Lorenzelli, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5197.
- [83] C.M. Kalamaras, P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 264 (2009) 117.
- [84] T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* 136 (1992) 493.
- [85] G. Jacobs, L. Williams, U. Graham, G.A. Thomas, D.E. Sparks, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: Gen.* 252 (2003) 107.
- [86] P. Vidmar, P. Fornasiero, J. Kašpar, G. Gubitosa, M. Graziani, *J. Catal.* 171 160.
- [87] B. Yue, R. Zhou, Y. Wang, X. Zheng, *Appl. Catal. A: Gen.* 295 (2005) 31.
- [88] J.D.A. Bellido, E.M. Assaf, *Appl. Catal. A: Gen.* 352 (2009) 179.
- [89] A. Dwivedi, A.N. Cormack, *Phylos Mag* 7 (1990) 1.
- [90] K.S. Mazdiyasi, C.T. Lynch, J.S. Smith II, *J. Am. Ceram. Soc.* 50 (10) (1967) 532.
- [91] L.N. Ikryannikova, A.A. Aksenov, G.L. Markaryan, G.P. Muraveva, B.G. Kostyuk, A.N. Kharlanov, E.V. Lunina, *Appl. Catal. A* 210 (2001) 225
- [92] P. Papavasiliou, A. Tsetsekou, V. Matsouka, M. Konsolakis, I.V. Yentekakis, N. Boulos, *Appl. Catal. B: Env.* 90 (2009) 347.
- [93] H.-T. Dai, J.-G. Duh, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 866.
- [94] M. Ferrandon, T. Krause, *Appl. Catal. A: Gen.* 311 (2006) 135.
- [95] F. Oudet, A. Vejux, P. Courtine, *Appl. Catal.* 50 (1989) 79.

- [96] H. Wang, Y. Chen, Q. Zhang, Q. Zhu, M. Gong, M. Zhao, *J. Nat. Gas. Chem.* 18 (2009) 211.
- [97] M. Kawai, M. Uda, M. Ichikawa. *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 1654.
- [98] P. Burroughs, A. Hammett, A.F. Orchard and G.J. Thornton. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 17 (1976), p. 1686.
- [99] J. Rynkowski, J. Farbotko, R. Touroude, L. Hilaire, *Appl. Catal. A: Gen.* 203 (2000) 335.
- [100] H. He, H.X. Dai, L.H. Ng, K.W. Wong, C.T. Au, *J. Catal.* 206 (2002) 1.
- [101] H. He, H.X. Dai, C.T. Au, *Catal. Today* 90 (2004) 245.
- [102] J. Guo, D. Wu, L. Zhang, M. Gong, M. Zhao, Y. Chen, *J. Alloy. Compd.* 460 (2008) 485.
- [103] A. Talo, J. Lahtinen, P. Hautojärvi, *Appl. Catal. A: Gen.* 5 (1995) 221.
- [104] S. Ricote, G. Jacobs, M. Milling, Y. Ji, P.M. Patterson, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: Gen.* 303 (2006) 35.
- [105] A.S. Ivanova, B.L. Moroz, E.M. Moroz, Yu.V. Larichev, E.A. Paukshtis, V.I. Bukhtiyarov, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 3265.
- [106] L. Zhu, J.J. Yu, X.Z. Wang, *J. Hazard. Mater.* 140 (2007) 205.
- [107] J.S. Rieck, A.T. Bell, *J. Catal.* 96 (1985) 88.
- [108] Z.-Q. Zou, M. Meng, J.-Y. Luo, Y.-Q. Zha, Y.-N. Xie, T.-D. Hu, T. Lui, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 249 (2006) 240.
- [109] G. Adachi, N. Iwanaka, *Chem. Rev.* 98 (1998) 1479.
- [110] M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Hamada, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 3146.
- [111] J. Guo, S. Yuan, M. Gong, L. Zhang, D. Wu, M. Zhao, Y. Chen, *Acta. Phys. Chim. Sin* 23 (1) (2007) 73.
- [112] X. Mo, J. Gao, N. Umnajkaseam, J.G. Goodwin Jr., *J. Catal.* 267 (2009) 167.
- [113] Y. Li, D. He, Z. Cheng, C. Su, J. Li, Q. Zhu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 175 (2001) 267.
- [114] M. Luo, Y. Zhong, B. Zhu, X. Yuan, X. Zheng, *Appl. Surf. Sci.* 115 (1997) 185.
- [115] G.S. Zafiris, R.J. Corte, *J. Catal.* 139 (1993) 561.
- [116] H. Cordatos, R.J. Gorte, *J. Catal.* 159 (1996) 112.
- [117] J.S. Rieck, A.T. Bell, *J. Catal.* 99 (1986) 278.
- [118] M.M. Yung, W.S. Jablonski, K.A. Magrini-Bair, *Energy Fuels* 23 (2009) 1874.
- [119] M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 3238.
- [120] D.K. Liguras, D.I. Kondarides and X.E. Verykios, *Appl. Catal. B: Env.* 43 (2003) 345.

- [121] S. Cavallaro, V. Chiodo, S. Freni, N. Mondello and F. Frusteri, *Appl. Catal. A: Gen.* 249 (2003) 119.
- [122] A. Erdohelyi, J. Rasko, T. Kecskes, M. Toth, M. Domok and K. Baan, *Catal. Today* 116 (2006) 367.
- [123] M.C. Sánchez, R.M. Navarro, J.L. Fierro, *Inter. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 1462.
- [124] T.G. Kuznetsova, V.A. Sadykov, S.A. Veniaminov, G.M. Alikina, E.M. Moroz, V.A. Rogov, O.N. Martyanov, V.F. Yudanov, I.S. Abornev, S. Neophytides, *Catal, Today* 91 (2004) 161.
- [125] D.C. Grenoble, *J. Catal.* 51 (1978) 203.
- [126] J.F. Múnera, S.Irusta, L.M. Cornaglia, E.A. Lombardo, D.V. Cesar, M. Schmal, *J. Catal.* 245 (2007) 25.
- [127] X.E. Verykios, *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 1045.
- [128] A.A. Tsyganenko, V.N. Filimonov, *J. Mol. Struct.* 19 (1973) 576.
- [129] M.A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* 46 (2002) 1.
- [130] M. Daturi, E. Finocchio, C. Binet, J.C. Lavalley, F. Fally, V. Perrichon, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4884.
- [131] J. Ouyang, H. Yang, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 6921.
- [132] A. Badri, C. Binet, J.-C. Lavalley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 4669.
- [133] Y. Denkwitz, A. Karpenko, V. Plzak, R. Leppelt, B. Schumacher, R.J. Behm, *J. Catal.* 246 (2007) 74.
- [134] T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* 141 (1993) 71.
- [135] T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* 129 (1993) 343.
- [136] F. Solymosi, A. Erdöhelyi, K. Kocsis, *J. Catal.* 65 (1980) 428.
- [137] F. Solymosi, M. Pásztor, *J. Catal.* 104 (1987) 312.
- [138] P. Winslow, A.T. Bell, *J. Catal.* 86 (1984) 158.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΕΡΙΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΑΠΟ ΦΑΙΝΟΛΗ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΣΤΗΡΙΖΟΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Fe

6.1. Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρατίθενται και συζητούνται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό παρουσία στηριζόμενων καταλυτών Fe, με στόχο τον καθαρισμό βιομηχανικού αερίου ρεύματος από φαινόλη. Για παράδειγμα, αέριο ρεύμα το οποίο προκύπτει από την αεριοποίηση/αναμόρφωση βιομάζας. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν ως προς τις φυσικοχημικές και καταλυτικές τους ιδιότητες στερεοί στηριζόμενοι καταλύτες Fe φόρτισης 0.5, 2.5 και 5.0% κ.β. σε Fe, χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα το δραστικότερο μικτό μεταλλοξείδιο της σειράς Ce-Zr-Mg-O ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό. Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των προαναφερόμενων καταλυτών έγινε με τη χρήση των τεχνικών XPS, H₂-TPR, CO₂- και CO-TPD. Όμοια πειράματα πραγματοποιήθηκαν και για το καταλυτικό σύστημα 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂-Ασβεστίτης C3 (80:20 w/w). Η δραστικότητα των εργαστηριακά παρασκευασθέντων στηριζόμενων καταλυτών Fe μελετήθηκε στη θερμοκρασιακή περιοχή 350-750°C και συσχετίστηκε με αυτή βιομηχανικού καταλύτη Ni. Ο υπολογισμός των ανθρακούχων υπολειμμάτων μετά από αντίδραση αναμόρφωσης υπολογίστηκε μέσω αντίδρασης τους με οξυγόνο (χρήση μίγματος O₂/He). Καταλυτικές μετρήσεις της αντίδρασης αναμόρφωσης φαινόλης με ατμό διεξήχθησαν επίσης παρουσία του καταλυτικού συστήματος 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂-Ασβεστίτης C3 (80:20 και 60:40 w/w) στους 650°C.

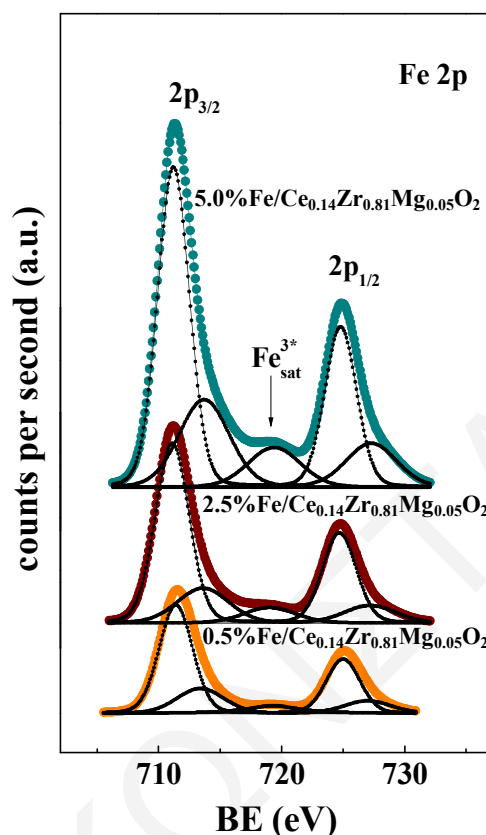
6.2. Μελέτη Καταλυτών x% κ.β. Fe/Ce-Zr-Mg-O

6.2.1. Χαρακτηρισμός Καταλυτών x% κ.β. Fe/Ce-Zr-Mg-O

6.2.1.1. Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων-X (XPS)

Στο Σχήμα 6.1 παρουσιάζονται φάσματα XPS Fe 2p που λήφθηκαν για τους καταλύτες x% κ.β. Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (όπου x=0.5, 2.5 και 5.0) μετά από οξείδωση στους 600°C για 2 h υπό ροή 20%O₂/He και ακολούθως αναγωγή στους 200°C για 2 h υπό ροή καθαρού H₂. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.1, τα φάσματα αποτελούνται από δύο έντονες κορυφές XP στα 711.2 και 725 eV οι οποίες αντιστοιχούν στα ενεργειακά επίπεδα Fe 3p_{3/2} και Fe 3p_{1/2},

αντίστοιχα [1-6]. Επιπλέον, διακρίνεται μια δορυφορική κορυφή των ειδών Fe^{III} , περίπου 8.0 eV άνω της κορυφή του $\text{Fe } 2p_{3/2}$. Η εμφάνιση δορυφορικών κορυφών αναφέρεται σε αρκετά φάσματα XPS οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης [7].

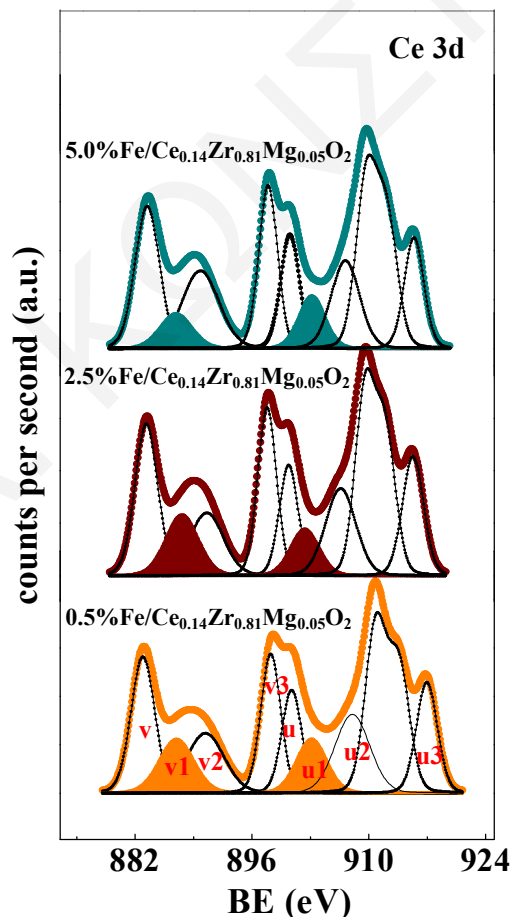


Σχήμα 6.1. Φάσματα XPS Fe 2p που λήφθηκαν στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 702-737 eV για τους καταλύτες x% κ.β. $\text{Fe}/\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ (όπου $x=0.5, 2.5$ και 5.0) μετά από οξείδωση (600°C) και αναγωγή (200°C).

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα και τα όσα είναι γνωστά από τη βιβλιογραφία [1-6] συμπεραίνεται ότι τα σωματίδια Fe στους τρεις υπό μελέτη στηριζόμενους καταλύτες βρίσκονται στην οξειδωτική κατάσταση Fe^{3+} (Fe_2O_3). Ο σχηματισμός της φάσης Fe_2O_3 (αιματίτης) έχει αναφερθεί μετά από κατεργασία στηριζόμενων καταλυτών Fe με αδρανή ατμόσφαιρα He ή μίγμα O_2/He [6]. Επομένως, γίνεται αντιληπτό ότι κατά τις παρούσες εφαρμοζόμενες συνθήκες προκατεργασίας (οξείδωση/αναγωγή) δεν κατέστη εφικτή η αναγωγή των κρυσταλλιτών Fe_2O_3 σε Fe_3O_4 ή/και FeO ή/και μεταλλικό Fe. Η δυσκολία αναγωγής των στηριζόμενων καταλυτών Fe είναι γενικά γνωστή και εξαρτάται από τη χημική σύσταση του υποστρώματος, τη μέθοδο σύνθεσης, το είδος προκατεργασίας καθώς και τη φόρτιση Fe [8-10]. Από το Σχήμα 6.1 είναι επίσης έκδηλο ότι τόσο οι κύριες κορυφές XP ($\text{Fe } 3p_{3/2}$ και $\text{Fe } 3p_{1/2}$) όσο και η δορυφορική κορυφή ($\text{Fe}^{3+}_{\text{sat}}$) αυξάνονται με αύξηση της

φόρτισης Fe από 0.5 σε 5.0% κ.β. Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει ότι η παρουσία της φάσης Fe_2O_3 ενισχύεται με αύξηση της συγκέντρωσης Fe στο υπόψη στερεό.

Στο Σχήμα 6.2 παρουσιάζονται φάσματα XPS Ce 3d που λήφθηκαν μετά από οξείδωση και αναγωγή των τριών υπό μελέτη στηριζόμενων καταλυτών Fe. Όπως αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 5.3.1.5 το φάσμα Ce 3d παρουσιάζει κορυφές XP οι οποίες ανήκουν στα ενεργειακά επίπεδα Ce $3d_{5/2}$ και Ce $3d_{3/2}$ και συμβολίζονται με ν και υ, αντίστοιχα. Οι δορυφορικές κορυφές ν1 και υ1 αφορούν το είδος Ce^{3+} . Εξετάζοντας προσεκτικά τις τελευταίες κορυφές (σκιασμένη περιοχή) παρατηρείται μια πολύ μικρή αύξηση του εμβαδού τους με μείωση της φόρτισης Fe. Ο λόγος $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ βρέθηκε ίσος με 95/6, 95/5 και 98/2 για τους καταλύτες $0.5\%\text{Fe}/\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$, $2.5\%\text{Fe}/\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ και $5.0\%\text{Fe}/\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$, αντίστοιχα. Τα προηγούμενα ενισχύουν την άποψη ότι κατά την παρούσα προκατεργασία (οξείδωση/αναγωγή) δεν έγινε κατορθωτή η μερική ή πλήρης αναγωγή των υπό μελέτη στηριζόμενων καταλυτών Fe.



Σχήμα 6.2. Φάσματα XPS Ce 3d που λήφθηκαν στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 872-925 eV για τους καταλύτες x% κ.β. $\text{Fe}/\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ (όπου x=0.5, 2.5 και 5.0%) μετά από οξείδωση (600°C) και αναγωγή (200°C).

Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζονται οι ενέργειες σύνδεσης (binding energies, eV) των τροχιακών (2p, 2s και 1s) Fe, Ce, Zr, Mg και O για τα καταλυτικά συστήματα 0.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂, 2.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ μετά από οξείδωση και αναγωγή. Οι τιμές των ενεργειών σύνδεσης των ενεργειακών επιπέδων Ce 3d_{5/2}, Zr 3d_{5/2}, Mg 2s βρίσκονται σε εξαιρετική συμφωνία με τις αναμενόμενες τιμές για τα αντίστοιχα μεταλλοξειδία [11-13]. Η κορυφή XP του ενεργειακού επιπέδου Fe 3p_{3/2} στα 711.2 eV ανήκει στη φάση Fe₂O₃ [1-6]. Επιπλέον, η κορυφή XP του οξυγόνου αποτελείται από δύο συνεισφορές, μια στη χαμηλή ενέργεια σύνδεσης (529.9 eV) που αντιστοιχεί στο πλεγματικό είδος O²⁻ καθώς και μια στην υψηλότερη ενέργεια σύνδεσης (~531.9 eV) που αντιστοιχεί στο οξυγόνο επιφανειακών ανθρακικών ειδών ή υδροξυλομάδων (-OH) [14, 15] (§ 5.3.1.5). Οι τιμές στην παρένθεση δείχνουν το ποσοστό κάθε είδους O²⁻ (πλεγματικό ή επιφανειακό). Από τις τιμές αυτές είναι δυνατό να ειπωθεί ότι η συγκέντρωση (μmol/m²) των πλεγματικών οξυγόνων μειώνεται ελαφρώς με αύξηση της φόρτισης Fe από 0.5 σε 5.0% κ.β, ενώ ακριβώς το αντίθετο παρατηρείται για τα επιφανειακά είδη O²⁻.

Πίνακας 6.1. Ενέργειες σύνδεσης (eV) που μετρήθηκαν με φωτοηλεκτρονική μικροσκοπία ακτίνων-X (XPS) στους καταλύτες x% κ.β. Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (όπου x=0.5, 2.5 και 5.0) μετά από οξείδωση (600°C) και αναγωγή (200°C).

Καταλυτικό Σύστημα	Fe 3p _{5/2}	Ce 3d _{5/2}	Zr 3d _{5/2}	Mg 2s	O 1s
0.5%Fe/Ce _{0.14} Zr _{0.81} Mg _{0.05} O ₂	711.2	882.8	182.2	88.8	529.9 (81) 532.0 (19)
2.5%Fe/Ce _{0.14} Zr _{0.81} Mg _{0.05} O ₂	711.2	882.8	182.2	88.9	529.9 (80) 531.9 (20)
5.0%Fe/Ce _{0.14} Zr _{0.81} Mg _{0.05} O ₂	711.2	882.9	182.3	88.9	529.9 (77) 531.8 (23)

Στον Πίνακα 6.2 δίνεται η επιφανειακή ατομική σύσταση (atom%) όλων των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν με χρήση της τεχνικής XPS για τους υπό μελέτη στηριζόμενους καταλύτες Fe μετά από οξείδωση και αναγωγή. Στον ίδιο Πίνακα παρουσιάζεται επίσης η ονομαστική ολική συγκέντρωση του κάθε στοιχείου. Συγκρίνοντας τη μετρούμενη (XPS) και ονομαστική ατομική συγκέντρωση Fe προκύπτει ότι η δεύτερη είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την πρώτη, γεγονός το οποίο υποδηλώνει ότι: (α) τα σωματίδια Fe δεν εμφανίζονται ομοιόμορφα διασπαρμένα στο υπόστρωμα και (β) φαίνεται να ευνοείται ο σχηματισμός μεγάλων σωματιδίων οξειδίου σιδήρου [16]. Επιπλέον, στην περίπτωση του στηριζόμενου καταλύτη 0.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ το 27% (0.3/1.1) των συνολικών ατόμων Fe εντοπίζονται στην

επιφάνειά του. Ομοίως, στους καταλύτες $2.5\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ και $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ τα επιφανειακά άτομα Fe βρίσκονται σε ποσοστό 18% (0.8/4.4) και 10% (1.1/10.6), αντίστοιχα. Από τις προηγούμενες παρατηρήσεις διαφαίνεται ότι τα επιφανειακά άτομα Fe μειώνονται με αύξηση της φόρτισης Fe από 0.5 σε 5.0% κ.β. Το τελευταίο αποτελεί σημαντική ένδειξη μείωσης της διασποράς των κρυσταλλιτών Fe και κατ'έπекταση αύξηση του μεγέθους τους με αύξηση της φόρτισης των υπό μελέτη στηριζόμενων καταλυτών σε Fe [16, 17]. Από τον Πίνακα 6.2 παρατηρείται ότι οι μετρούμενες ατομικές επιφανειακές συγκεντρώσεις Zr και O βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τις αντίστοιχες ονομαστικές, ενώ οι συγκεντρώσεις Ce και Mg είναι υψηλότερες από τις αναμενόμενες και για τους τρεις στηριζόμενους καταλύτες Fe. Η μικρή ποσότητα ανθρακικών η οποία παρατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις (Πίν. 6.2) οφείλεται στην έκθεση κάθε στερεού σε ατμόσφαιρα περιβάλλοντος κατά τη μεταφορά του στον αναλυτή XPS.

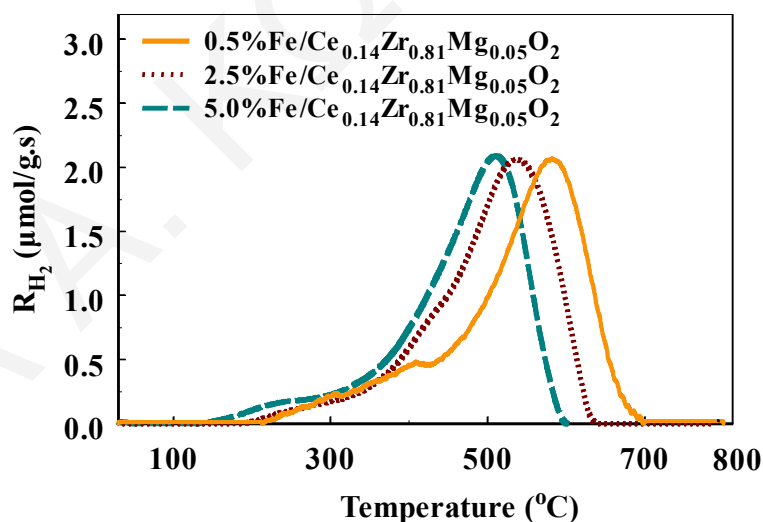
Πίνακας 6.2. Μετρούμενη (XPS) και ονομαστική ολική (*) ατομική επιφανειακή σύσταση (atom%) των καταλυτών x% κ.β. $Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ (όπου x=0.5, 2.5 και 5.0%) μετά από οξείδωση (600°C) και αναγωγή (200°C).

Καταλυτικό Σύστημα	Fe atom%	Zr atom%	Ce atom%	Mg atom%	O atom%	Ανθρακικά atom%
$0.5\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$	0.3	23.4	6.1	3.1	64.4	2.8
	1.1*	26.7*	4.6*	1.7*	65.9*	
$2.5\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$	0.8	23.5	6.3	2.8	64.6	2.0
	4.4*	25.4*	4.4*	1.6*	63.0*	
$5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$	1.1	23.2	6.0	2.4	64.8	2.5
	10.6*	24.1*	4.2*	1.5*	59.6*	

6.2.1.2. Θερμοπρογραμματιζόμενη Αναγωγή με Υδρογόνο (H_2 -TPR)

Στο Σχήμα 6.3 παρουσιάζονται τα θερμοκρασιακά προφίλ H_2 -TPR (ρυθμός κατανάλωσης H_2 , $\mu\text{mol/g.s}$) που λήφθηκαν για τους στηριζόμενους καταλύτες $0.5\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$, $2.5\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ και $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ μετά από οξείδωση στους 600°C για 2 h υπό ροή 20% O_2/He . Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.3, περίπου στους 200°C αρχίζει η αναγωγή των τριών υπό μελέτη στερεών καταλυτών, ενώ ευδιάκριτες κορυφές παρουσιάζονται στη θερμοκρασιακή περιοχή 500-800°C. Το στερεό $0.5\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ εμφανίζει δύο ευρείες κορυφές αναγωγής με ώμους στους 300

και 414°C και μια καλά διαχωρισμένη κορυφή στους 585°C. Για τον καταλύτη 2.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ μια ασθενής ευρεία κορυφή εντοπίζεται στους 280°C και μια έντονη στους 540°C. Ομοίως, για τον καταλύτη 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ λαμβάνονται κορυφές στους 240 και 512°C. Από τα προηγούμενα είναι έκδηλο ότι αύξηση της φόρτισης Fe από 0.5 σε 5.0% κ.β. οδηγεί σε μετατόπιση των κορυφών αναγωγής προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Το τελευταίο υποδεικνύει ότι η αναγωγή κρυσταλλιτών Fe₂O₃ μεγαλύτερου μεγέθους είναι πιο εύκολη από αυτή σε μικρότερου μεγέθους. Αναφέρεται ότι η θέση εμφάνισης των κορυφών αναγωγής εξαρτάται από το μέγεθος των κρυσταλλικών σωματιδίων κάθε στερεού [17-19]. Οι Park et al. [17] από μελέτες H₂-TPR σε πέντε στηριζόμενους καταλύτες Fe/Al₂O₃ με διαφορετικό μέγεθος κρυσταλλιτών Fe₂O₃ παρατήρησαν μετατόπιση του προφίλ H₂-TPR προς χαμηλότερες θερμοκρασίες και ενίσχυση της έντασης της κορυφής αναγωγής στη χαμηλότερη θερμοκρασία με αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλικών σωματιδίων Fe₂O₃. Οι ισχυρότερες αλληλοεπιδράσεις μέταλλου-υποστρώματος που αναπτύσσονται παρουσία μικρότερων σωματιδίων Fe₂O₃ αναφέρεται ότι εμποδίζουν την αναγωγή των τελευταίων, με αποτέλεσμα να επεκτείνεται το προφίλ H₂-TPR σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τα αναφερόμενα αποτελέσματα στην παρούσα Διατριβή (Σχ. 6.3).



Σχήμα 6.3. Προφίλ H₂-TPR που λήφθηκαν για τους στηριζόμενους καταλύτες 0.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂, 2.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂. Συνθήκες αναγωγής: 2%H₂/He, F=30 NmL/min, W=0.2 g.

Οι κορυφές οι οποίες λαμβάνονται στα προφίλ H₂-TPR (Σχ. 6.3) μπορούν να αποδοθούν τόσο στην αναγωγή του Fe₂O₃, το οποίο σχηματίζεται μετά από οξείδωση του στερεού, όπως

διαπιστώθηκε από τις μελέτες XPS (§ 6.2.1.2), όσο και στην αντίδραση των επιφανειακών/υποεπιφανειακών (~ 300-400°C) και πλεγματικών οξυγόνων (> 500°C) του υποστρώματος ($\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$) [19, 20]. Με βάση τη βιβλιογραφία [17, 19-22] η αναγωγή του Fe_2O_3 λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια: $3\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{Fe}^{3+}) \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) \rightarrow 6\text{Fe} (\text{Fe}^0)$ ή και σε τρία στάδια: $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{FeO} \rightarrow 6\text{Fe}$. Σύμφωνα με τους Khan et al. [19] σε θερμοκρασίες στην περιοχή 200-400°C ο αιματίτης (Fe_2O_3) ανάγεται σε μαγνητίτη (Fe_3O_4), ενώ στους 400 με 800°C είναι δυνατή η αναγωγή του μαγνητίτη σε βουστίτη (FeO). Σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 700°C αρχίζει η μετατροπή του βουστίτη σε μεταλλικό Fe. Τα προαναφερόμενα ενισχύουν τα αποτελέσματα XPS (Σχ. 6.1) όπου ανιχνεύθηκε η φάση Fe_2O_3 μετά από αναγωγή των στηριζόμενων καταλυτών x% κβ. Fe/ $\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ στους 200°C. Στο σημείο αυτό αξίζει να υπογραμμιστεί ότι η έναρξη της αναγωγής του $\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ (Σχ. 5.4α) πραγματοποιείται στους 300°C, ενώ ευρείες κορυφές εμφανίζονται στην περιοχή 500-800°C και οι οποίες αφορούν την αναγωγή των επιφανειακών/υποεπιφανειακών και πλεγματικών οξυγόνων του οξειδικού υποστρώματος.

Έχοντας υπόψη όλα τα παραπάνω είναι δυνατό να ειπωθεί ότι η πρώτη ευρεία κορυφή που παρατηρείται στα προφίλ H_2 -TPR (Σχ. 6.3) περιλαμβάνει την αναγωγή του αιματίτη σε μαγνητίτη ($3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4$) και την αντίδραση των επιφανειακών/υποεπιφανειακών οξυγόνων του υποστρώματος $\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ με H_2 . Η υψηλότερη θερμοκρασία αναγωγής αφορά τη μετατροπή $2\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{FeO} \rightarrow 6\text{Fe}$ και την αντίδραση των οξυγόνων της κυρίας δομής του μικτού οξειδίου με H_2 . Τα ευρήματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία αναφορικά με τα στερεά Fe_2O_3 - CeZrO_2 [19] και $\text{Fe}_{1.81}\text{Ce}_{0.81}\text{O}_3$ [20].

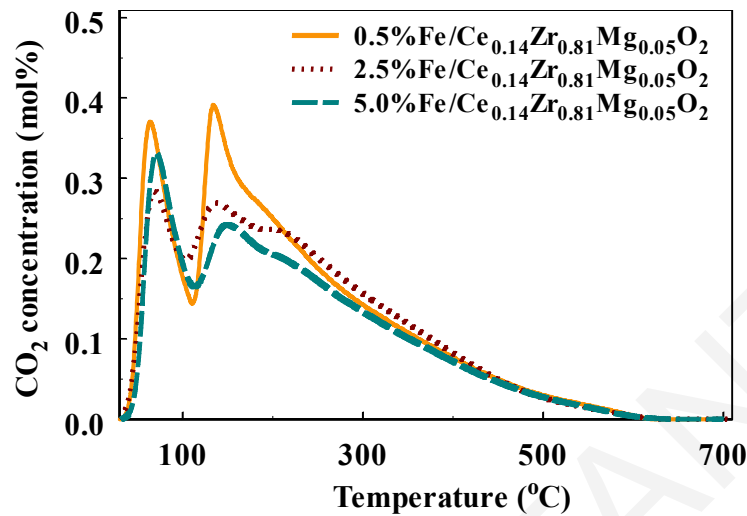
Η συνολική ποσότητα υδρογόνου που καταναλώθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων H_2 -TPR βρέθηκε να ισούται με 700, 681 και 634 $\mu\text{mol/g}$ για τα στερεά 0.5%Fe/ $\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$, 2.5%Fe/ $\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ και 5.0%Fe/ $\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$, αντίστοιχα. Από τα αποτελέσματα αυτά γίνεται αντιληπτό ότι παρόλο που η αναγωγή των μεγάλων κρυσταλλιτών Fe_2O_3 ευνοείται περισσότερο αντί των μικρών, εντούτοις η συνολική ποσότητα H_2 που καταναλώνεται παρουσία των τελευταίων είναι ελαφρώς μεγαλύτερη των πρώτων. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στη μείωση των επιφανειακών ενεργών κέντρων Fe_2O_3 με αύξηση της φόρτισης Fe. Υπενθυμίζεται ότι η συνολική ποσότητα οξυγόνου που αντέδρασε για το μικτό μεταλλοξείδιο $\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ βρέθηκε ίση με 358 $\mu\text{mol/g}$, που είναι σημαντικά μικρότερη από τις υπολογιζόμενες ποσότητες για τους αντίστοιχους στηριζόμενους καταλύτες Fe. Επομένως, συμπεραίνεται ότι η εναπόθεση Fe στο υπόστρωμα $\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ ενισχύει την ικανότητα αναγωγής του τελευταίου.

6.2.1.3. Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση CO₂ (CO₂-TPD)

Στο Σχήμα 6.4 παρουσιάζονται τα θερμοκρασιακά προφίλ CO₂-TPD που λήφθηκαν για τους καταλύτες 0.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂, 2.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ μετά από χημική προσρόφηση CO₂ σε θερμοκρασία δωματίου. Όπως διαπιστώνεται από το Σχήμα 6.4, οι υπό μελέτη στηριζόμενοι καταλύτες Fe εμφανίζουν δύο ευδιάκριτες κορυφές εκρόφησης CO₂ και μια ευρεία στην περιοχή 200-700°C. Πιο συγκεκριμένα, δύο οξείες κορυφές στους 67 και 135°C και μια ευρεία με ώμο στους 190°C παρατηρείται στην περίπτωση του καταλύτη 0.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂. Τα προηγούμενα είδη κορυφών τοποθετούνται στους 70, 141, 212 και 72, 150, 217°C για τα στερεά 2.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂, αντίστοιχα. Με βάση τις κορυφές εκρόφησης CO₂ μπορεί να λεχθεί ότι είναι πιθανός ο σχηματισμός τριών τουλάχιστον ανθρακικών προσροφημένων ειδών στην επιφάνεια των στερεών x% κ.β. Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂. Τα τρία διαφορετικά ανθρακικά είδη τοποθετούνται σε βασικά κέντρα της επιφάνειας με χαμηλή (T~100°C), μέτρια (T~300°C) και υψηλή ισχύ (T > 400°C) σε συμφωνία και με τη βιβλιογραφία [23-25]. Οι Noh et al. [24] αναφέρουν ότι ο σχηματισμός του μονοδοντικού, πολυδοντικού και διδοντικού ανθρακικού είδους ευνοείται κατά την προσρόφηση CO₂ στην επιφάνεια των στερεών Fe₃O₄/ZrO₂ και Fe₃O₄/CeZrO₂. Η παρουσία αυτών των ανθρακικών ειδών αποδείχτηκε επίσης μετά από προσρόφηση CO₂ στην επιφάνεια του α-Fe₂O₃ [26]. Η σειρά μείωσης της θερμικής σταθερότητάς τους βρέθηκε να είναι: πολυδοντικό > διδοντικό > μονοδοντικό [26].

Από το Σχήμα 6.4 είναι εμφανές ότι με αύξηση της φόρτισης Fe από 0.5 σε 5.0% κ.β. μειώνονται σημαντικά οι δύο πρώτες κορυφές εκρόφησης CO₂ οι οποίες αφορούν βασικά κέντρα με χαμηλή και μέτρια ισχύ, ενώ δεν παρατηρούνται αισθητές διαφορές στην περιοχή 300-700°C, όπου εντοπίζονται τα ισχυρά βασικά κέντρα [24]. Η συνολική ποσότητα CO₂ (μmol/g) η οποία εκροφάται από την επιφάνεια του στερεού 0.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ μέχρι και τους 700°C βρέθηκε ίση με 163 μmol/g. Ομοίως, για τα υλικά 2.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ υπολογίστηκαν οι ποσότητες 155 και 138 μmol CO₂/g, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η βασικότητα των υπό μελέτη στερεών μειώνεται ελαφρώς με αύξηση της φόρτισης Fe. Το τελευταίο πιθανότατα έγκειται στο γεγονός ότι με αύξηση της φόρτισης Fe μειώνονται τα επιφανειακά βασικά κέντρα Fe₂O₃ (§ 6.2.1.1). Είναι αξιόλογο να σημειωθεί ότι οι ποσότητες εκροφούμενου CO₂ είναι μικρότερες στην περίπτωση των στηριζόμενων καταλυτών Fe απ' ό,τι του υποστρώματος Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (202 μmol/g, § 5.2.1.7). Το αποτέλεσμα αυτό ενισχύει την άποψη ότι μέρος του CO₂ προσροφάται διασπαστικά στις κενές θέσεις οξυγόνου

της δομής του υποστρώματος οδηγώντας στο σχηματισμό CO, όπως συζητήθηκε στο Κεφ. 5 (Σχ. 5.7).



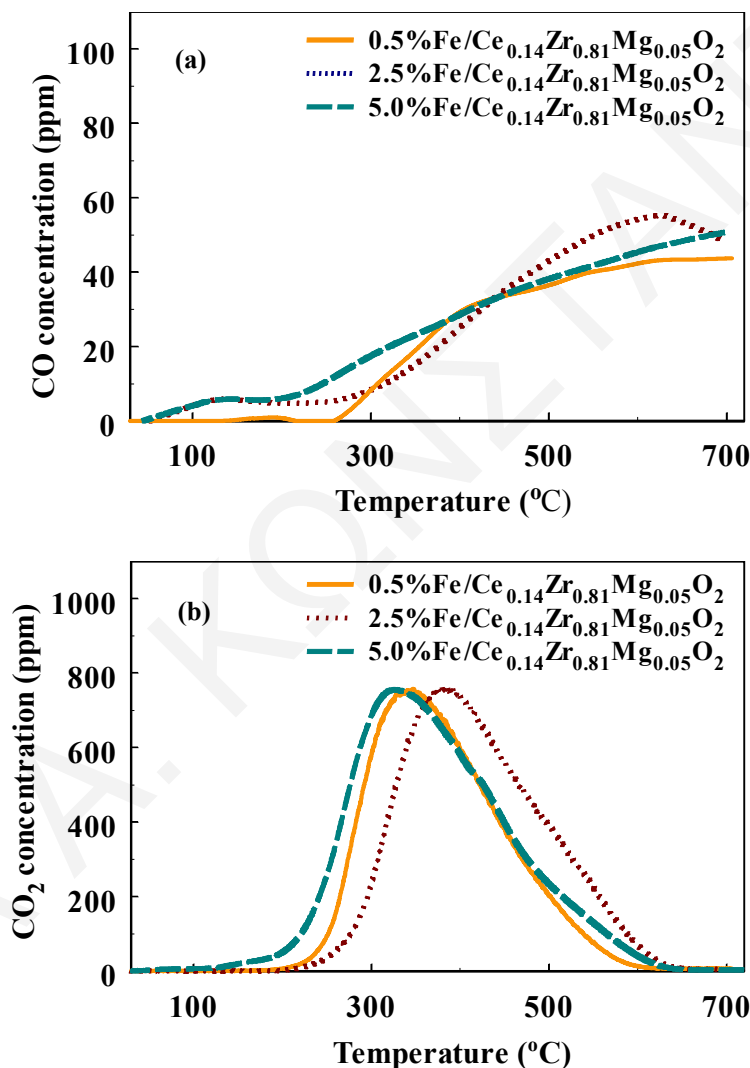
Σχήμα 6.4 Προφίλ CO₂-TPD που λήφθηκαν για τους στηριζόμενους καταλύτες 0.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂, 2.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂. Συνθήκες προσρόφησης: 3%CO₂/He, 25°C, 30 min, W=0.2 g, F=30 NmL/min.

6.2.1.4. Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση CO (CO-TPD)

Στα Σχήματα 6.5α και β παρουσιάζονται τα προφίλ CO και CO₂-TPD, αντίστοιχα, που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια χημικής προσρόφησης CO παρουσία των καταλυτών 0.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂, 2.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ μετά από οξείδωση (20%O₂/He, 600°C, 2h) και αναγωγή (H₂, 200°C, 2 h). Υπενθυμίζεται ότι η παραγωγή CO₂ και H₂ είναι επίσης πιθανή κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων CO-TPD (Εξς. 5.1-5.3). Να σημειωθεί ότι ανιχνεύθηκαν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις H₂ κατά την εκρόφηση CO.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 6.5α, μια ευρεία κορυφή-ώμος στους 140°C εμφανίζεται στους καταλύτες 2.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂, ενώ μια δεύτερη σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 300°C και για τα τρία υπό μελέτη στερεά. Δύο κορυφές εκρόφησης CO αναφέρονται επίσης από τους Perrichon et al. [27] για τους καταλύτες Fe/SiO₂ και Fe/Al₂O₃. Από τη σύγκριση των Σχημάτων 6.5α και β προκύπτει ότι η εκρόφηση CO είναι ιδιαίτερα ασθενής σε σχέση με την εκρόφηση CO₂, γεγονός που βρίσκεται σε εξαιρετική συμφωνία με τα αποτελέσματα CO-TPD των Galvita et al. [28] σε καταλύτη Fe₂O₃-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂. Παρουσία του τελευταίου καταλυτικού συστήματος οι ερευνητές πραγματοποίησαν επίσης πειράματα *in situ* χημικής προσρόφησης CO-DRIFTS

στους 60°C διαπιστώνοντας σε μεγάλο ποσοστό το σχηματισμό ανθρακικών ειδών σε σχέση με προσροφημένα είδη CO. Ο σχηματισμός προσροφημένων ανθρακικών στα είδη Fe³⁺ κατά την προσρόφηση CO σε θερμοκρασία δωματίου αποδείχτηκε και από τους Ivanova et al. [29]. Βιβλιογραφικά [27, 28, 30] υποστηρίζεται ότι η μικρή ποσότητα CO που λαμβάνεται (Σχ. 6.5α) έγκειται στη διασπαστική προσρόφηση του παραγόμενου σε χαμηλές θερμοκρασίες CO₂ (Σχ. 6.5β) στις κενότητες οξυγόνου του υποστρώματος (Εξ. 5.3) καθώς και στην αντίδραση Boudouard (Εξ. 5.2).



Σχήμα 6.5. Προφίλ CO (α) και CO₂-TPD (β) που λήφθηκαν για τα καταλυτικά συστήματα 0.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂, 2.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ μετά από χημική προσρόφηση CO στους 25°C. Συνθήκες προσρόφησης: 2%CO/He, 30 min, W=0.2 g, F=30 NmL/min.

Όσον αφορά την εκρόφιση CO₂ (Σχ. 6.5β), μια ευρεία και καλά διαχωρισμένη κορυφή λαμβάνεται για τα στερεά 0.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂, 2.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ στους 344, 403 και 333°C, αντίστοιχα. Οι ποσότητες CO₂ και CO (μmol/g) που εκροφήθηκαν μέχρι και τους 700°C από την επιφάνεια των τριών υπό μελέτη στηριζόμενων καταλυτών Fe δίνονται στον Πίνακα 6.3. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται σημαντικά μεγαλύτερη ποσότητα εκροφούμενου CO₂ σε σχέση με την ποσότητα CO. Επιπλέον, αμφότερες οι ποσότητες CO και CO₂ (Πίν. 6.3) αυξάνονται αυξανόμενης της φόρτισης Fe από 0.5 σε 5.0% κ.β. Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε αρμονία με τα αποτελέσματα XPS στα οποία παρατηρήθηκε ενίσχυση της παρουσίας Fe₂O₃ με αύξηση της συγκέντρωσης Fe στο υπό μελέτη καταλυτικό σύστημα.

Πίνακας 6.3. Ποσότητες CO και CO₂ (μmol/g) που εκροφήθηκαν κατά την πραγματοποίηση πειραμάτων CO-TPD για τα καταλυτικά συστήματα 0.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂, 2.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂.

Καταλυτικό Σύστημα	Ποσότητα Εκροφούμενου CO (μmol/g)	Ποσότητα Εκροφούμενου CO ₂ (μmol/g)
0.5%Fe/Ce _{0.14} Zr _{0.81} Mg _{0.05} O ₂	2.9	27.8
2.5%Fe/Ce _{0.14} Zr _{0.81} Mg _{0.05} O ₂	3.4	28.2
5.0%Fe/Ce _{0.14} Zr _{0.81} Mg _{0.05} O ₂	3.5	32.3

6.2.2. Καταλυτική Συμπεριφορά Στερεών x% κ.β. Fe/Ce-Zr-Mg-O

6.2.2.1. Επίδραση Θερμοκρασίας Αντίδρασης

Η αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό μελετήθηκε στη θερμοκρασιακή περιοχή 450-750°C παρουσία των στερεών x% κ.β. Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂. Στα Σχήματα 6.6α, β και γ παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στη μετατροπή της φαινόλης (X_p,%), στη συγκέντρωση του παραγόμενου H₂ (mol%, ξηρή βάση) και στο λόγο των προϊόντων CO/CO₂, αντίστοιχα, για τα καταλυτικά συστήματα 0.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂, 2.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂. Στα Σχήματα 6.6α και β δίνεται επίσης η ενεργότητα του υποστρώματος Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ στους 650 και 700°C. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 6.6α, ο καταλύτης 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ επιδεικνύει τις υψηλότερες τιμές μετατροπής φαινόλης σε ολόκληρο το υπό μελέτη θερμοκρασιακό εύρος σε σχέση με τους άλλους δύο καταλύτες Fe. Στους 650°C επιτυγχάνεται 30% μετατροπή φαινόλης με χρήση του καταλυτικού συστήματος

5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂, ενώ μόλις 10% παρουσία του 0.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι και οι τρεις στηριζόμενοι καταλύτες Fe ενεργοποιούνται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 550°C. Αυτό αποτελεί σημαντική διαφορά σε σχέση με τα στερεά 0.5%Rh/Ce-Zr-Mg-O και 0.5%Rh/Ce-Zr-La-O (Σχ. 5.9 και 5.26) τα οποία παρουσίασαν εξαιρετικά υψηλή ενεργότητα στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 350-550°C.

Η παραγόμενη συγκέντρωση H₂ εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά με τη μετατροπή φαινόλης (Σχ. 6.6α), όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.6β. Η μέγιστη τιμή παραγόμενου H₂ που λαμβάνεται είναι ίση με 11.3 mol% παρουσία του στερεού 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ στους 750°C. Είναι γνωστό ότι η μέγιστη θεωρητικά αναμενόμενη συγκέντρωση παραγόμενου H₂ με βάση το δίκτυο των αντιδράσεων (3.6) και (3.7) και για σύσταση τροφοδοσίας 0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/He είναι 11.76 mol% (επί ξηρής βάσης). Επομένως, συμπεραίνεται ότι υπό τις εφαρμοζόμενες πειραματικές συνθήκες είναι δυνατή η λήψη συγκέντρωσης παραγόμενου H₂ πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή.

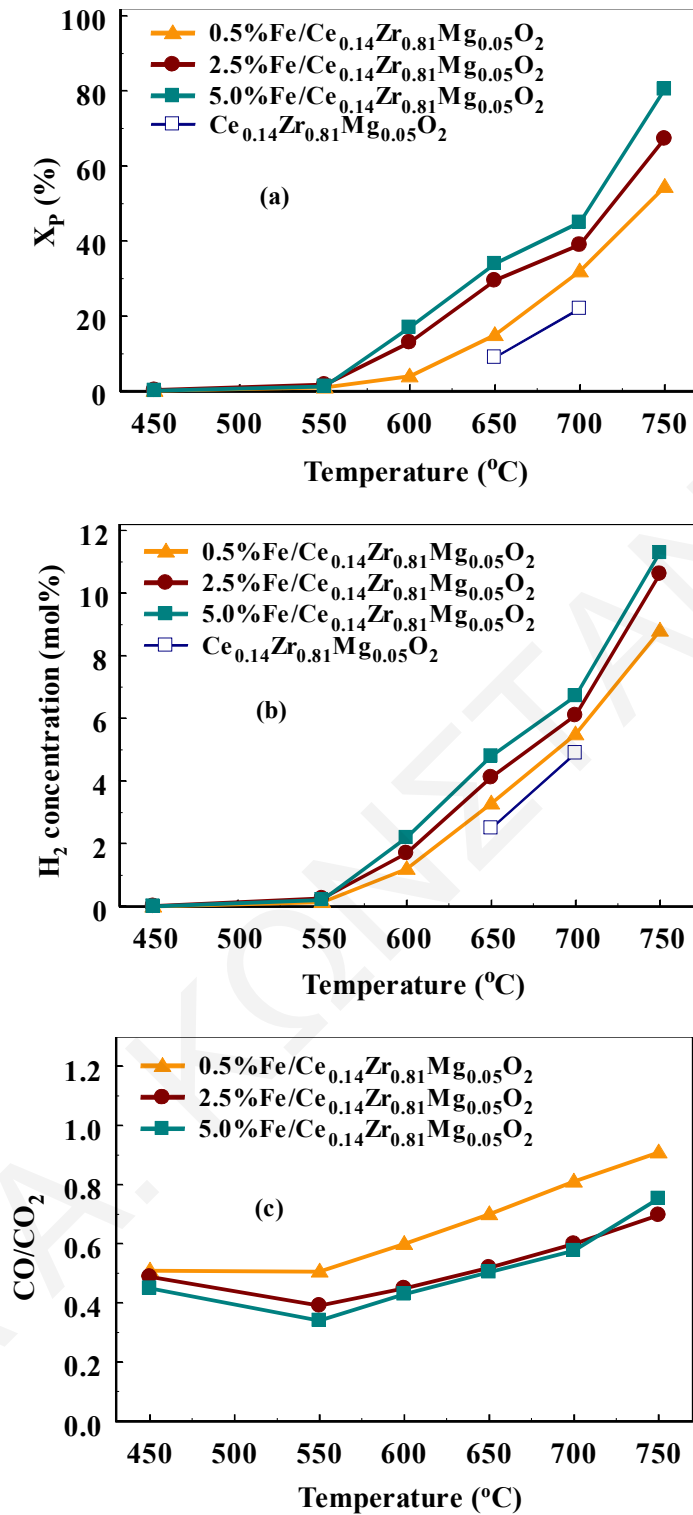
Η σύγκριση της ενεργότητας του υποστρώματος Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και των στηριζόμενων καταλυτών Fe οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η παρουσία Fe ενισχύει τη μετατροπή φαινόλης και την παραγωγή H₂ (Σχ. 6.6α και β). Η ενίσχυση της ενεργότητας αλούμινας μετά τον εμποτισμό της με Fe αναφέρθηκε και από τους Matsuoka et al. [31] κατά την αναμόρφωση βιομάζας-ξύλο στη θερμοκρασιακή περιοχή 500-700°C. Ταυτόχρονα, οι μελετητές παρατήρησαν αύξηση της παραγόμενης συγκέντρωσης H₂ με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης, γεγονός το οποίο συνάδει με τα αποτελέσματα του Σχήματος 6.6β. Από τα Σχήματα 6.6α και β είναι επίσης έκδηλο ότι η σειρά αύξησης της ενεργότητας των στερεών είναι παράλληλη της αύξησης της φόρτισης του Fe. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε προηγούμενη μελέτη του εργαστηρίου Ετερογενούς Κατάλυσης του Πανεπιστημίου Κύπρου [5] ο καταλύτης 5.0% κ.β. Fe/50Mg-50Ce-O, το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο sol-gel, βρέθηκε δραστικότερος ως προς την αντίδραση αναμόρφωση της φαινόλης με ατμό στην περιοχή 600-700°C σε σχέση με αντίστοιχους καταλύτες με φορτίσεις 1, 2.5 και 10% κ.β. σε Fe.

Από το Σχήμα 6.6γ παρατηρείται ότι ο καταλύτης 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές για το λόγο CO/CO₂. Το γεγονός ότι με το συγκεκριμένο στερεό επιτυγχάνεται υψηλότερη συγκέντρωση παραγόμενου H₂ (Σχ. 6.6β) και χαμηλότερος λόγος CO/CO₂ (Σχ. 6.6γ) σε ολόκληρο το υπό μελέτη θερμοκρασιακό εύρος, υποδεικνύει ότι το στερεό αυτό προωθεί σε μεγαλύτερο βαθμό την αντίδραση WGS (Εξ. 3.8). Επιπρόσθετα, από το Σχήμα 6.6γ είναι εμφανές ότι η τιμή του λόγου CO/CO₂ αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, αποτέλεσμα που είναι σύμφωνο με τη θερμοδυναμική της αντίδρασης WGS,

η οποία ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες [19, 32]. Υπογραμμίζεται ότι η προώθηση της αντίδρασης WGS παρουσία καταλυτών που περιέχουν Fe_2O_3 έχει αναφερθεί και στη βιβλιογραφία [33, 34].

Η ποσότητα ($\mu\text{mol/g}$ καταλύτη) των ανθρακούχων υπολειμμάτων τα οποία συσσωρεύονται στην επιφάνεια των υπό μελέτη στηριζόμενων καταλυτών Fe μετά από αντίδραση του αερίου μίγματος $0.6\%\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/40\%\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ στους 750°C για 30 min, υπολογίστηκε μετά από ισοθερμοκρασιακή αντίδραση υπό ροή $20\%\text{O}_2/\text{He}$ (Εξ. 3.15). Για τον καταλύτη $5.0\%\text{Fe}/\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ η ποσότητα των ανθρακούχων υπολειμμάτων βρέθηκε ίση με $278 \mu\text{mol/g}$. Ομοίως, οι ποσότητες 568 και $406 \mu\text{mol/g}$ καταλύτη υπολογίστηκαν για τα στερεά $0.5\%\text{Fe}/\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ και $2.5\%\text{Fe}/\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$, αντίστοιχα. Από τις προηγούμενες τιμές προκύπτει ότι η ποσότητα των ανθρακούχων ειδών μειώνεται με αύξηση της φόρτισης Fe. Το τελευταίο δικαιολογεί πλήρως την υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα του καταλύτη $5.0\%\text{Fe}/\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ σε σχέση με τους $2.5\%\text{Fe}/\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ και $0.5\%\text{Fe}/\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ (Σχ. 6.6α και β). Η ενίσχυση της αεριοποίησης του άνθρακα παρουσία οξειδίων του Fe έχει αναφερθεί και βιβλιογραφικά [35, 36].

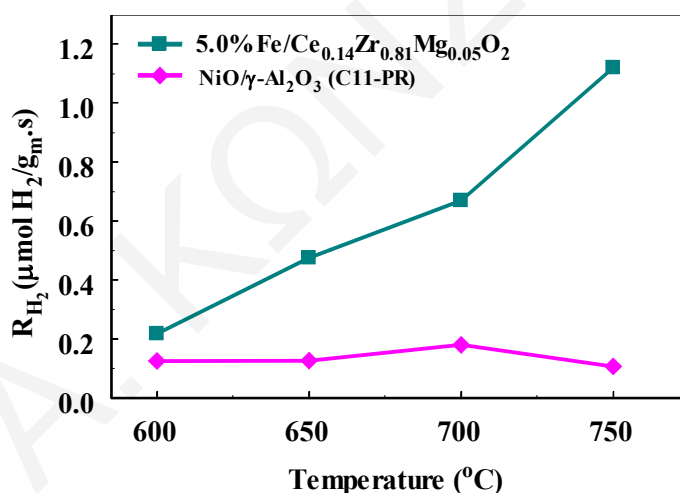
Οι Polychronopoulou et al. [5] μελέτησαν το μηχανισμό αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό σε καταλύτη Fe/50Mg-50Ce-O. Με βάση το μηχανισμό αυτό η φαινόλη προσροφάται διασπαστικά στις φάσεις Fe_2O_3 και FeO, οι οποίες λαμβάνονται μετά από οξείδωση/αναγωγή του προηγούμενου καταλύτη, δημιουργώντας φαινόξυ-ιόντα [37] των οποίων η διάσπαση οδηγεί στα είδη C_xH_y . Τα τελευταία οξειδώνονται από τα είδη O/OH τα οποία διαχέονται από το υπόστρωμα στις οξειδικές φάσεις Fe (back-spillover οξυγόνου) [38] προς παραγωγή CO_x και H_2 . Η καταλυτική συμπεριφορά ενός στηριζόμενου καταλύτη Fe εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την οξειδωτική κατάσταση του Fe [39]. Από τη μια τα όξινα κέντρα Fe^{3+} προάγουν τη διάσπαση του μορίου της φαινόλης και από την άλλη η παρουσία μεταλλικού Fe (Fe^0) καταστέλλει το σχηματισμό καρβιδίου, Fe_3C [40, 41]. Η αναγωγή των υπό μελέτη στηριζόμενων καταλυτών Fe κατά τη διάρκεια της αντίδρασης φαινόλης με ατμό είναι δυνατή λόγω της παρουσίας αναγωγικής αέριας ατμόσφαιρας. Οι μελέτες H_2 -TPR (Σχ. 6.3) και CO-TPD (Σχ. 6.5) οδήγησαν στην εξακρίβωση του τελευταίου. Ταυτόχρονα, η επανοξείδωση των καταλυτών Fe είναι πιθανή λόγω της παρουσία των μορίων H_2O και CO_2 [39, 42]. Στην περίπτωση πραγματοποίησης της αντίδρασης Fischer-Tropsch σε καταλύτες Fe βρέθηκε ότι οι μεταβολές του Fe_2O_3 σε Fe_3O_4 και Fe_3C καθορίζουν την ενεργότητα και το ρυθμό απενεργοποίησης ενός καταλύτη [43, 44]. Η παραπάνω συζήτηση θα πρέπει να ληφθεί υπόψη προκειμένου να καταστεί δυνατή η εξήγηση της καταλυτικής συμπεριφοράς των στηριζόμενων καταλυτών x% κ.β. Fe/ $\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$.



Σχήμα 6.6. Επίδραση της θερμοκρασίας στην μετατροπή της φαινόλης (X_p , %) (α), στη συγκέντρωση παραγόμενου H₂ (mol%, ξηρή βάση) (β) και στο λόγο CO/CO₂ (γ) για τα καταλυτικά συστήματα 0.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂, 2.5%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂. Αντίστοιχα αποτελέσματα για το στερεό Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ φαίνονται στα (α) και (β). Συνθήκες οξείδωσης / αναγωγής: 20%O₂/He, 600 $^{\circ}$ C, 2h / H₂, 200 $^{\circ}$ C, 2 h. Συνθήκες αντίδρασης: 0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/He, W=0.3 g, F=200 NmL/min.

6.2.2.2. Σύγκριση με Εμπορικό Καταλύτη Ni

Η ενεργότητα του δραστικότερου εργαστηριακά παρασκευασθέντος στηριζόμενου καταλύτη Fe ($5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$) συσχετίστηκε με αυτή υφιστάμενου βιομηχανικού καταλύτη Ni (44% κ.β. NiO/ γ -Al₂O₃, Sud-Chemie, code C11-PR) ο οποίος χρησιμοποιείται για την καταλυτική αναμόρφωση της πίσσας. Στο Σχήμα 6.7 παρουσιάζεται ο ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός παραγωγής H₂ (ανά γραμμάριο Fe ή Ni) στη θερμοκρασιακή περιοχή 600-750°C για τους δύο παραπάνω καταλύτες. Ο εργαστηριακός καταλύτης $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ εμφανίζεται σημαντικά πιο ενεργός από τον εμπορικό σε ολόκληρη την υπό μελέτη θερμοκρασιακή περιοχή. Συγκεκριμένα, στους 700°C ο στηριζόμενος καταλύτης Fe παρουσιάζει τέσσερις φορές υψηλότερο ρυθμό παραγωγής H₂ σε σχέση με τον υπό μελέτη εμπορικό στηριζόμενο καταλύτη Ni (C11-PR) και περίπου δέκα φορές υψηλότερο ρυθμό στους 750°C. Στο σημείο αυτό είναι ουσιώδες να αναφερθεί ότι ο εμπορικός καταλύτης διαθέτει 44% κ.β. φόρτιση σε Ni, ενώ ο εργαστηριακός καταλύτης είναι φόρτισης μόλις 5.0% κ.β. σε Fe.



Σχήμα 6.7. Ολοκληρωτικός ρυθμός παραγωγής H₂ (ανά γραμμάριο μετάλλου) στη θερμοκρασιακή περιοχή 600-750°C για τον εργαστηριακό καταλύτη $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ και τον εμπορικό 44% κ.β. NiO/ γ -Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: $0.6\%C_6H_5OH/40\%H_2O/He$, $W=0.3$ g, $F=200$ NmL/min.

6.3. Μελέτη Καταλυτικού Συστήματος $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ –Ασβεστίτης C3

Με βάση τα προαναφερόμενα αποτελέσματα προκύπτει ότι ο στηριζόμενος καταλύτης $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ αποτελεί το δραστικότερο της σειράς καταλυτών x% κ.β. Fe/ $Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ που μελετήθηκαν ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της

φαινόλης με ατμό. Με στόχο την αύξηση του παραγόμενου H_2 ο καταλύτης $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ αναμίχθηκε με το φυσικό ασβεστίτη C3 ο οποίος διαθέτει καλή προσροφητική ικανότητα ως προς το CO_2 . Η αντικατάσταση στην καταλυτική κλίνη μικρής ποσότητας στερεού $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ (20 και 40% κ.β.) με τον ασβεστίτη C3 πραγματοποιήθηκε με απλή μηχανική ανάμιξη.

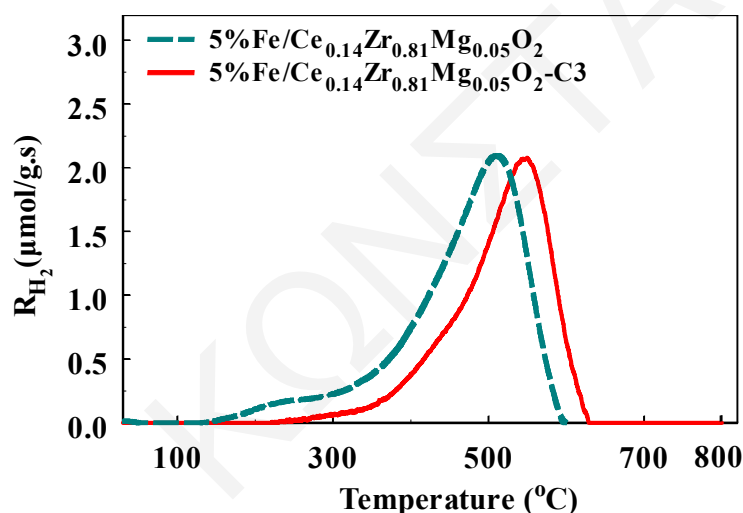
6.3.1. Χαρακτηρισμός Καταλυτικού Συστήματος $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ -Ασβεστίτης C3

6.3.1.1. H_2 -TPR

Η τεχνική H_2 -TPR χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό του καταλυτικού συστήματος $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ -Ασβεστίτης C3 (80:20 w/w) ως προς τις αναγωγικές του ιδιότητες. Στο Σχήμα 6.8 παρουσιάζεται το θερμοκρασιακό προφίλ H_2 -TPR του στερεού μετά από οξείδωση στους $850^\circ C$ υπό ροή $20\%O_2/He$ για 2 h. Με την οξείδωση του στερεού επιτυγχάνεται εκτός από τη λήψη της φάσης Fe_2O_3 και η μετατροπή του ασβεστίτη C3 ($CaCO_3$) στην ενεργή του μορφή, CaO (Σχ. 4.1). Για σκοπούς σύγκρισης στο Σχήμα 6.8 δίνεται επίσης το προφίλ H_2 -TPR του στερεού $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ (Σχ. 6.3). Από το Σχήμα 6.8 παρατηρείται ότι το προφίλ του καταλύτη $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ -Ασβεστίτης C3 μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τον $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$. Σε βιβλιογραφικές μελέτες [45-48] η αναγωγή του CaO αναφέρεται ως μηδαμινή και λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες υψηλότερες των $700^\circ C$. Συνεπώς, με τη μείωση των οξειδίων του στερεού $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ κατά 20% και προσθήκη αντίστοιχης ποσότητας ασβεστίτη θα αναμενόταν η μείωση του ρυθμού αναγωγής κατά ανάλογο ποσοστό και καμία μετατόπιση του προφίλ H_2 -TPR. Το τελευταίο δικαιολογεί απόλυτα τη μικρότερη ποσότητα υδρογόνου που καταναλώθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων H_2 -TPR παρουσία του καταλυτικού συστήματος $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ -Ασβεστίτης C3 (546 $\mu mol/g$) σε σχέση με το $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ (634 $\mu mol/g$).

Ακόμα ένα στοιχείο το οποίο αξίζει σχολιασμού είναι η υψηλότερη θερμοκρασία οξείδωσης η οποία χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη (Σχ. 6.8) για το καταλυτικό σύστημα $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ -Ασβεστίτης C3 ($850^\circ C$) συγκριτικά με το $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ ($600^\circ C$). Συνεπώς, η πιθανή θερμική συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών του στερεού $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ στο σύστημα $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ -Ασβεστίτης C3, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας οξείδωσης ($850^\circ C$), θα πρέπει να ληφθεί υπόψη. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα H_2 -TPR που λήφθηκαν για τα καταλυτικά συστήματα x% κ.β. $Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ (Σχ. 6.3) η αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών Fe_2O_3 οδηγεί σε μετατόπιση του προφίλ H_2 -TPR προς

χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η συμπεριφορά αυτή δεν δικαιολογεί τη μετατόπιση που παρατηρείται στο Σχήμα 6.8 για το καταλυτικό σύστημα 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂-Ασβεστίτης C3 σε σχέση με το 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂. Επίσης, θα πρέπει να υπογραμμιστεί ότι ο ενδεχόμενος σχηματισμός των φάσεων Ca₂Fe₂O₅ και CaFe₂O₄, λόγω αντίδρασης του CaO με το Fe₂O₃, δεν υφίσταται αφού σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [49] λαμβάνει χώρα μόνο μετά από πραγματοποίηση οξειδωσης του μίγματος Fe₂O₃-CaO σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 1000°C. Ωστόσο, η επιφανειακή αντίδραση CaO με το Fe₂O₃ όπως και με το στερεό υπόστρωμα Ce-Zr-Mg-O δεν μπορεί να αποκλειστεί, έχοντας ως αποτέλεσμα την ενίσχυση των δεσμών του επιφανειακού οξυγόνου με τα κατιόντα Ca²⁺, Mg²⁺, Zr⁴⁺ και Ce⁴⁺ οδηγώντας έτσι στη μετατόπιση του προφίλ H₂-TPR προς υψηλότερες θερμοκρασίες.

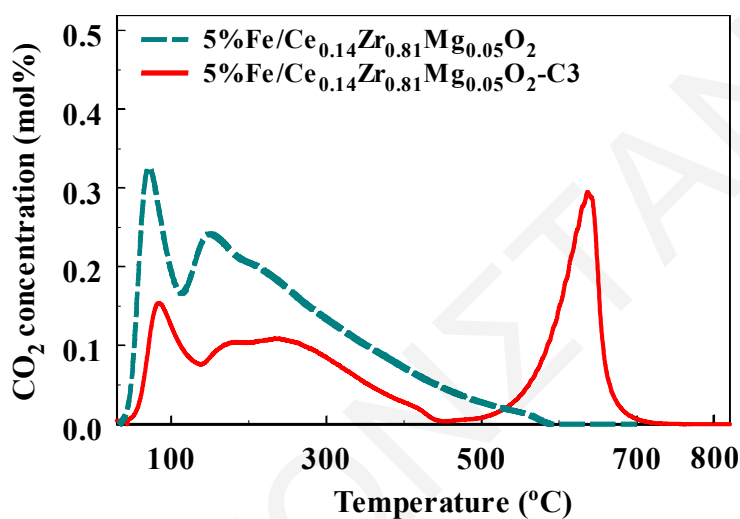


Σχήμα 6.8. Προφίλ H₂-TPR που λήφθηκαν για τα καταλυτικά συστήματα 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂-Ασβεστίτης C3 (80:20 w/w). Συνθήκες αναγωγής: 2%H₂/He, F=30 NmL/min, W=0.2 g.

6.3.1.2. CO₂-TPD

Στο Σχήμα 6.9 παρουσιάζονται τα θερμοκρασιακά προφίλ CO₂-TPD που λήφθηκαν για τα καταλυτικά συστήματα 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂-Ασβεστίτης C3 και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂. Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 6.2.1.3, με βάση τις κορυφές εκρόφησης CO₂ που λαμβάνονται είναι δυνατός ο διαχωρισμός βασικών κέντρων με χαμηλή (T ~ 100°C), μέτρια (T ~ 300°C) και υψηλή ισχύ (T > 400°C) [23-25]. Συγκρίνοντας τα δύο προφίλ CO₂-TPD (Σχ. 6.9) γίνεται αντιληπτό ότι η αντικατάσταση 20% κ.β. του στερεού 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ με ασβεστίτη C3 οδηγεί σε ελαφριά μετατόπιση του προφίλ του

στηριζόμενου καταλύτη Fe προς υψηλότερες θερμοκρασίες. Ταυτόχρονα, παρατηρείται σημαντική μείωση της συγκέντρωσης των βασικών κέντρων με χαμηλή και μέτρια ισχύ ($T \sim 100\text{-}300^\circ\text{C}$) και έντονη αύξηση των ισχυρών βασικών κέντρων ($T > 400^\circ\text{C}$). Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι η παρουσία του ασβεστίτη C3 ενισχύει την ισχυρή προσρόφηση CO_2 στην επιφάνεια του υπό μελέτη καταλυτικού συστήματος [50, 51]. Όλες οι παραπάνω παρατηρήσεις βρίσκονται σε συμφωνία με την ερευνητική μελέτη των Tao et al. [52] αναφορικά με τη χρήση στηριζόμενων καταλυτών Fe/Mn με πρόσθετο CaO για την αντίδραση Fischer-Tropsch.

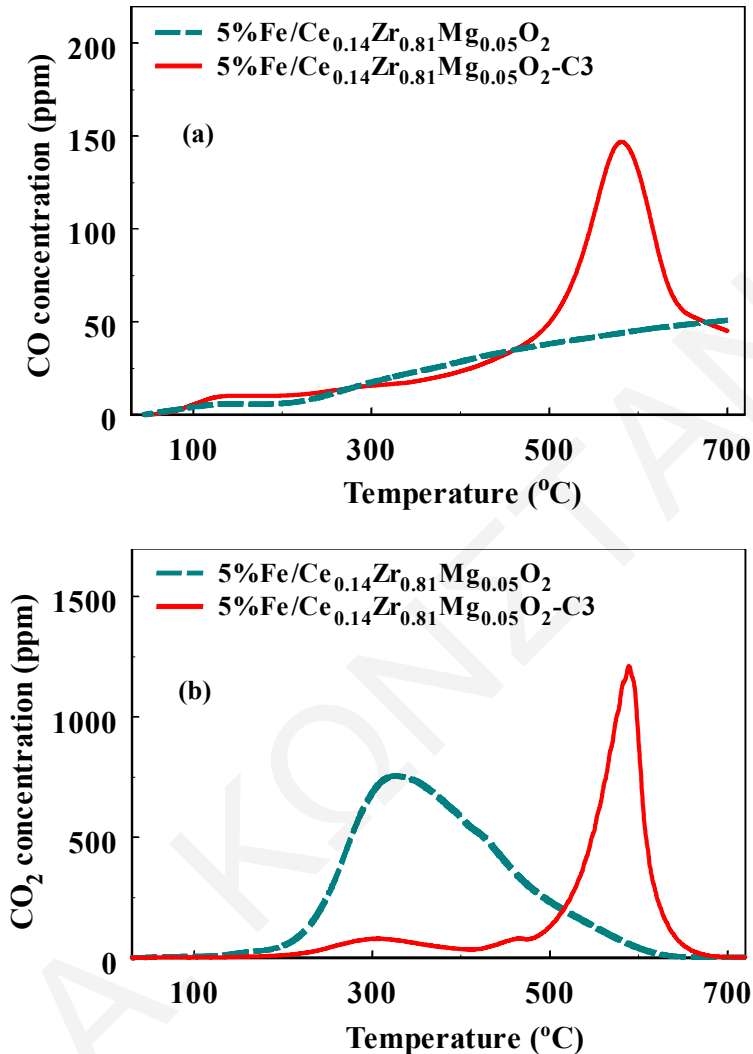


Σχήμα 6.9. Προφίλ CO_2 -TPD που λήφθηκαν για τα καταλυτικά συστήματα $5.0\%\text{Fe}/\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ και $5.0\%\text{Fe}/\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ -Ασβεστίτης C3 (80:20% w/w). Συνθήκες προσρόφησης: $3\%\text{CO}_2/\text{He}$, 25°C , 30 min, $W=0.2$ g, $F=30$ NmL/min.

6.3.1.3. CO-TPD

Στα Σχήματα 6.10α και β παρουσιάζονται τα θερμοκρασιακά προφίλ CO και CO_2 -TPD, αντίστοιχα, που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια της χημικής προσρόφησης CO παρουσία των καταλυτικών συστημάτων $5.0\%\text{Fe}/\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ -Ασβεστίτης C3 και $5.0\%\text{Fe}/\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$. Σύμφωνα με τα όσα αναφέρθηκαν στο υποκεφάλαιο 6.2.1.4 η παραγωγή CO_2 καθώς και H_2 (πολύ μικρή) είναι πιθανή κατά τη θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση CO (Εξς. 5.1-5.3). Από το Σχήμα 6.10 είναι ολοφάνερο ότι η αντικατάσταση μικρής ποσότητας (20% κ.β.) του στερεού $5.0\%\text{Fe}/\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ με ασβεστίτη C3 (καταλυτικό σύστημα $5.0\%\text{Fe}/\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ -Ασβεστίτης C3) ενισχύει την εκρόφηση CO (Σχ. 6.10α) και CO_2 (Σχ. 6.10β) στις υψηλές θερμοκρασίες ($500\text{-}700^\circ\text{C}$). Ταυτόχρονα, η ποσότητα εκροφούμενου CO_2 μειώνεται στη θερμοκρασιακή περιοχή $200\text{-}500^\circ\text{C}$ (Σχ. 6.10β).

Το γεγονός ότι η μεταβολή στις ποσότητες που εκροφούνται δεν είναι ανάλογη της μεταβολής στην % κ.β. σύσταση του στερεού ενισχύει το γεγονός ύπαρξης κάποιας επιφανειακής αλληλεπίδρασης μεταξύ των CaO και Fe₂O₃ ή/και Ce-Zr-Mg-O.



Σχήμα 6.10. Προφίλ CO (α) και CO₂-TPD (β) που λήφθηκαν για τα καταλυτικά συστήματα 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂-Ασβεστίτης C3 (80:20, %κ.β.) μετά τη χημική προσρόφηση του CO στους 25°C. Συνθήκες προσρόφησης: 2%CO/He, 30 min, W=0.2 g, F=30 NmL/min.

Η προσρόφηση CO στην επιφάνεια CaO έχει αποδειχτεί και βιβλιογραφικά [53-55]. Συγκεκριμένα, οι Yanagisawa et al. [53] παρατήρησαν ότι η προσρόφηση/εκρόφηση του CO λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του CaO χωρίς να έχει ως συνεπακόλουθο το σχηματισμό CO₂. Οι ίδιοι ερευνητές υποστηρίζουν επίσης ότι η αντίδραση της απευθείας οξείδωσης ροφημένου CO από άτομα οξυγόνου (O_L) του CaO δεν είναι πιθανή (Εξ. 5.3) [53]. Συνεπώς,

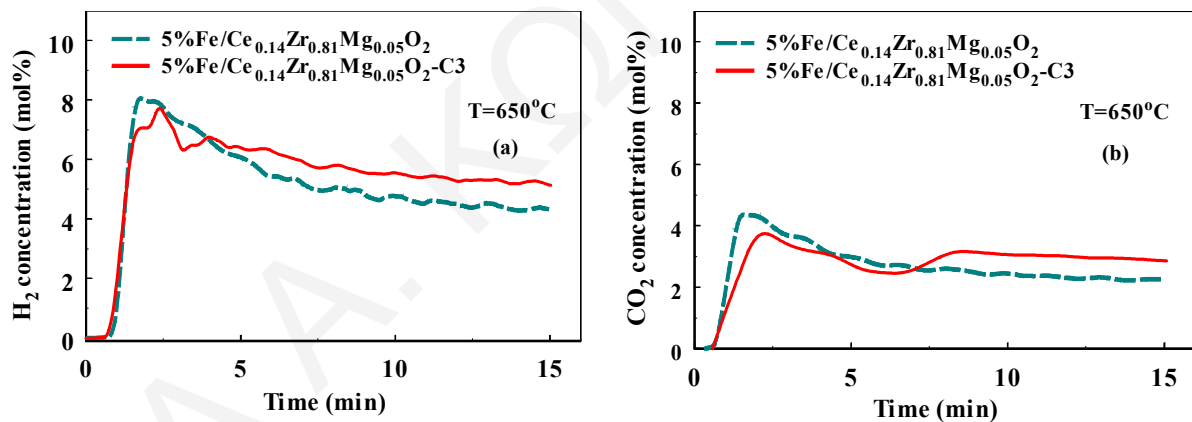
στην παρούσα περίπτωση η τελευταία αντίδραση πραγματοποιείται μόνο στην επιφάνεια του στερεού $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι το προκύπτων προφίλ CO_2 -TPD (Σχ. 6.10β) του συστήματος $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ -Ασβεστίτης C3 ομοιάζει ποιοτικά στην περιοχή $500-700^\circ C$ με το αντίστοιχο το οποίο λαμβάνεται μετά από εκλεκτική χημειορόφηση CO_2 ακολουθούμενη από θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση υπό ροή He (Σχ. 6.9). Για το λόγο αυτό, εικάζεται ότι η ποσότητα CO_2 που εκροφάται στις χαμηλές θερμοκρασίες από το σύστημα $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ -Ασβεστίτης C3 προσροφάται στην επιφάνεια του ασβεστίτη C3 και στη συνέχεια επανεκροφάται σε υψηλότερες θερμοκρασίες ($500-700^\circ C$). Οι ποσότητες εκροφούμενου CO και CO_2 για τα δύο στερεά βρέθηκαν αντίστοιχα, 3.5 και 32.3 ($\mu mol/g$, $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$) και 6.23 και 19.2 ($\mu mol/g$, $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ -Ασβεστίτης C3).

6.3.2. Καταλυτική Συμπεριφορά του Στερεού $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ -Ασβεστίτης C3

Στα Σχήματα 6.11α και β παρουσιάζονται οι καμπύλες δυναμικής απόκρισης H_2 και CO_2 , αντίστοιχα, που λήφθηκαν για τα καταλυτικά συστήματα $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ και $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ -Ασβεστίτης C3 (80:20 w/w) μετά από πραγματοποίηση της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό ($0.6\%C_6H_5OH/40\%H_2O/He$) στους $650^\circ C$. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 6.11α, μετά από τα πρώτα 4 min αντίδρασης η συγκέντρωση του παραγόμενου H_2 είναι υψηλότερη στην περίπτωση του καταλυτικού συστήματος $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ -Ασβεστίτης C3 σε σχέση με το $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$. Επιπλέον, από το Σχήμα 6.11β είναι εμφανές ότι για χρόνους αντίδρασης μικρότερους από 7 min η παραγωγή CO_2 είναι μικρότερη παρουσία του φυσικού προσροφητή C3 απ'ότι απουσία αυτού. Το αντίθετο παρατηρείται για χρόνους αντίδρασης μεγαλύτερους από 7 min. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι μετά από 7 min συνεχούς αντίδρασης οι ενεργές θέσεις προσρόφησης CO_2 στην επιφάνεια του προσροφητή φαίνεται να καλύπτονται πλήρως, όπως επίσης και ο ρυθμός διάχυσης CO_2 στην υποεπιφάνεια του στερεού CaO προς σχηματισμό $CaCO_3$ να καθίσταται πολύ αργός [56]. Αξίζει να επισημανθεί ότι από τα πειράματα CO_2 -TPD αποδείχτηκε η ενίσχυση της προσρόφησης CO_2 στη θερμοκρασιακή περιοχή $500-700^\circ C$ μετά από αντικατάσταση μέρους (20% κ.β.) του στηριζόμενου καταλύτη $5.0\%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O_2$ με το φυσικό ασβεστίτη, C3 (Σχ. 6.9).

Η δράση του C3 μετά από 7 min αντίδρασης φαίνεται ότι παύει να είναι αυτή της μετατόπισης της αντίδρασης WGS προς περαιτέρω παραγωγή H_2 , αφού αναμένεται ταυτόχρονα μείωση του παραγόμενου CO_2 , πράγμα αντίθετο με αυτό που παρατηρήθηκε πειραματικά (Σχ. 6.11β). Για την εξήγηση του αποτελέσματος αυτού είναι επομένως

απαραίτητο να ληφθεί υπόψη η καταλυτική ενεργότητα του ασβεστίτη C3 ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό (Σχ. 4.13), καθώς και το ενδεχόμενο ύπαρξης χημικής επιφανειακής αλληλεπίδρασης μεταξύ των φάσεων CaO και Fe₂O₃ ή/και Ce-Zr-Mg-O στο καταλυτικό σύστημα 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂-Ασβεστίτης C3 (§ 6.3.1.1. και 6.3.3.3). Όμοιες με τις παραπάνω μελέτες (Σχ. 6.11α και β) πραγματοποιήθηκαν από τους Polychronopoulou et al. [5] στο καταλυτικό σύστημα 5.0%Fe/50Mg-50Ce-O-Δολομίτης. Οι ερευνητές αναφέρουν ότι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις H₂ που λαμβάνονται για μικρούς χρόνους αντίδρασης (4-7 min, Σχ. 611α) οφείλονται τόσο στην προσρόφηση του CO₂ στον φυσικό υλικό και κατά συνέπεια τη μετατόπιση της αντίδρασης WGS (Εξ. 3.8) προς υψηλότερες συγκεντρώσεις H₂ (διεργασία AER, § 2.1), όσο και στην καταλυτική ενεργότητα του φυσικού υλικού. Για μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης (> 7 min) υποστηρίζεται ότι η λαμβανόμενη συγκέντρωση H₂ οφείλεται στην επίδραση της καταλυτικής δράσης του φυσικού προσροφητή αλλά και σε πιθανή επιφανειακή αλληλεπίδραση των δύο στερεών φάσεων της καταλυτικής κλίνης (5.0%Fe/50Mg-50Ce-O-Δολομίτης). Τα συμπεράσματα αυτά ενισχύουν τα λαμβανόμενα αποτελέσματα (Σχ. 6.11) στην παρούσα Διατριβή.



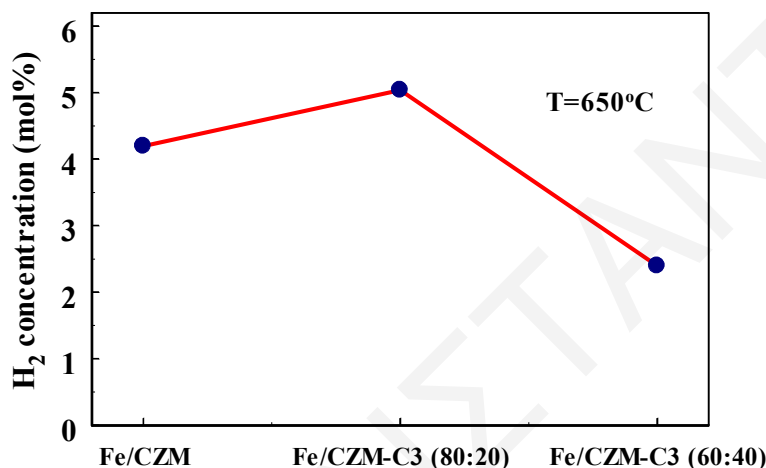
Σχήμα 6.11. Καμπύλες δυναμικής απόκρισης H₂ (α) και CO₂ (β) που λαμβάνονται κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό στους 650°C παρουσία των καταλυτικών συστημάτων 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂-Ασβεστίτης C3 (80:20 w/w).

Συνθήκες οξείδωσης / αναγωγής: 20%O₂/He, 850°C, 2h / H₂, 200°C, 2 h.

Συνθήκες αντίδρασης: 0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/He, T=650°C, W=0.3g, F=200 NmL/min.

Στο Σχήμα 6.12 παρουσιάζεται η συγκέντρωση του παραγόμενου H₂ που λήφθηκε μετά από 30 min αντίδρασης φαινόλης/ατμού στους 650°C παρουσία των καταλυτικών

συστημάτων 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂, 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂-Ασβεστίτης C3 (80:20 w/w) και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂-Ασβεστίτης C3 (60:40 w/w). Παρατηρείται ότι η χρήση του καταλυτικού συστήματος 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂-Ασβεστίτης C3 (80:20 w/w) οδηγεί στην υψηλότερη συγκέντρωση παραγόμενου H₂. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν την ύπαρξη βέλτιστου λόγου καταλύτη (Fe/CZM) / προσροφητή C3 και συνάδουν με τη συζήτηση που έχει αναφερθεί πιο πάνω για τα αποτελέσματα του Σχήματος 6.11.



Σχήμα 6.12. Συγκέντρωση παραγόμενου H₂ (mol%, ξηρή βάση) μετά από 30 min αντίδρασης φαινόλης/ατμού στους 650°C παρουσία των καταλυτικών συστημάτων 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ (Fe/CZM), 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂-Ασβεστίτης C3 (80:20, w/w) (Fe/CZM-C3 (80:20)) και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂-Ασβεστίτης C3 (60:40 w/w) (Fe/CZM-C3 (60:40)). Συνθήκες οξείδωσης / αναγωγής: 20%O₂/He, 850°C, 2h / H₂, 200°C, 2 h. Συνθήκες αντίδρασης: 0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/He, W=0.3g, F=200 NmL/min.

6.4. Σύγκριση Μέγιστης Απόδοσης της Αντίδρασης Αναμόρφωσης Φαινόλης με Ατμό (0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/He, GHSV =54,000 h⁻¹) σε Όλα τα υπό Μελέτη Στερεά

Στην παρούσα Δ.Δ. πραγματοποιήθηκε η μελέτη νέων καταλυτικών συστημάτων για την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό, με στόχο τον καθαρισμό του αερίου προϊόντος αεριοποίησης/αναμόρφωσης βιομάζας από φαινόλη με ταυτόχρονη παραγωγή H₂. Οι υπό μελέτη στερεοί καταλύτες αφορούσαν φυσικά υλικά (ασβεστίτης, δολομίτης, ολιβίνης), στηριζόμενους καταλύτες Rh χαμηλής φόρτισης (0.5% κ.β.) και στηριζόμενους καταλύτες Fe.

Στον Πίνακα 6.4 παρουσιάζονται οι τιμές της μέγιστης μετατροπής της φαινόλης (X_P,%) και της μέγιστης συγκέντρωσης παραγόμενου H₂ (mol%, ξηρή βάση) που λήφθηκαν κατά

την αντίδραση αναμόρφωσης της φανόλης με ατμό σε δεδομένη θερμοκρασία παρουσία όλων των υπό μελέτη στερεών. Από τον Πίνακα 6.4 είναι εμφανές ότι οι στηριζόμενοι καταλύτες 0.5%Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 0.5%Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ επέδειξαν υψηλότερη δραστηριότητα ως προς την αντίδραση φαινόλης/ατμού σε σχέση με τα υπόλοιπα στερεά. Επίσης, ο στηριζόμενος καταλύτης 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ οδήγησε στους 750°C στην υψηλότερη συγκέντρωση παραγόμενου H₂, η οποία είναι πολύ κοντά στη μέγιστη θεωρητικά αναμενόμενη τιμή (11.76 mol%). Το τελευταίο αποτελεί σημαντική διαφορά σε σχέση με τα καταλυτικά συστήματα 0.5%Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ και 0.5%Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ τα οποία παρουσίασαν σημαντικά υψηλές τιμές συγκέντρωσης παραγόμενου H₂ (~ 10 mol%) στους 550°C. Επιπλέον, τα φυσικά στερεά οξειδίου του ασβεστίου (ασβεστίτης C3, δολομίτης D1, ολιβίνης O1) έδειξαν τις χαμηλότερες τιμές μετατροπής φαινόλης και συγκέντρωσης παραγόμενου H₂. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα φυσικά στερεά πλεονεκτούν σημαντικά έναντι άλλων για χρήση στη βιομηχανική διεργασία αεριοποίησης/αναμόρφωσης της βιομάζας, η οποία πραγματοποιείται σε αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης, λόγω της υψηλής διαθεσιμότητάς τους, του χαμηλού κόστους και της μη τοξικότητάς τους.

Πίνακας 6.4. Τιμές μέγιστης μετατροπής της φαινόλης (X_p,%) και μέγιστης συγκέντρωσης παραγόμενου H₂ (mol%, ξηρή βάση) που λήφθηκαν κατά την αντίδραση αναμόρφωσης της φανόλης με ατμό σε δεδομένη θερμοκρασία παρουσία όλων των υπό μελέτη στην παρούσα Δ.Δ. στερεών.

Στερεό	T (°C)	X _p (%)	H ₂ (mol%)
Ασβεστίτης C3	750	30.2	1.6
Δολομίτης D1	800	35.0	2.0
Ολιβίνης O1	650	28.0	1.8
0.5%Rh/Ce _{0.14} Zr _{0.81} Mg _{0.05} O ₂	550	88.5	10.6
0.5%Rh/Ce _{0.13} Zr _{0.83} La _{0.04} O ₂	550	93.0	10.5
5.0%Fe/Ce _{0.14} Zr _{0.81} Mg _{0.05} O ₂	750	80.5	11.3

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] P. Mills, J.L. Sullivan, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 16 (1983) 723.
- [2] C.R. Brundle, T.J. Chuang, K. Wandelt, *Surf. Sci.* 68 (1997) 459.
- [3] G.C. Allen, M.T. Curtis, A.J. Hooper, P. M. Tucker, *J. Chem. Soc.* (1974) 1525.
- [4] J.C. Garver, G.K. Schweitzer, T.A. Carsol, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 973.
- [5] K. Polychronopoulou, A. Bakandritsos, V. Tzitzios, J.L.G. Fierro. A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 241 (2006) 132.
- [6] P.S. Lambrou, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 240 (2006) 182.
- [7] D.C. Frost, C.A. McDowell, J.S. Woolsey, *Mol. Phys.* 27 (1974) 1473.
- [8] X.Z. Jiang, A. Stevenson, J.A. Dumesic, *J. Catal.* 91 (1985) 11.
- [9] J.-F. Lee, M.-D. Lee, P.K. Tseng, *Appl. Catal.* 52 (1989) 193
- [10] J. Galuszka, T. Sako, J.A. Sawicki, *J. Catal.* 136 (1992) 96.
- [11] H. He, H.X. Dai, L.H. Ng, K.W. Wong, C.T. Au, *J. Catal.* 206 (2002) 1.
- [12] H. He, H.X. Dai, C.T. Au, *Catal. Today* 90 (2004) 245.
- [13] A. Talapatra, S.K. Bandyopadhyay, P. Sen, P. Barat, S. Mukherjee, M. Mukherjee, *Physica C: Supercond.* 419 (2005) 141.
- [14] J. Guo, D. Wu, L. Zhang, M. Gong, M. Zhao, Y. Chen, *J. Alloy. Compd.* 460 (2008) 485.
- [15] L. Zhu, J.J. Yu, X.Z. Wang, *J. Hazard. Mater.* 140 (2007) 205.
- [16] P.S. Lambrou, P.G. Savva, J.L.G. Fierro, A.M. Efstathiou, *Appl. Catal. B: Environ.* 76 (2007) 375.
- [17] J.-Y. Park, Y.-J. Lee, P.K. Khanna, K.-W. Jun, J.W. Bae, Y.H. Kim, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 323 (2010) 84.
- [18] H. Jung, W. Thomson, *J. Catal.* 128 (1991) 218.
- [19] A. Khan, P.G. Smirniotis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 280 (2008) 43.
- [20] V. Galvita, K. Sundmacher, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 9300.
- [21] W.K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T.P. Maniecki, W. Ignaczak, W. Maniukiewicz, *Appl. Catal. A: Gen.* 326 (2007) 17.
- [22] H.-Y. Lin, Y.-W. Chen and C. Li, *Thermochim. Acta* 400 (2003) 61.
- [23] L. Xu, Q. Wang, D. Liang, X. Wang, L. Lin, W. Gi, Y. Xu, *Appl. Catal. A: Gen.* 173 (1998) 19.
- [24] J. Noh, J.-S. Chang, J.-N. Park, K.Y. Lee, S.-E. Park, *Appl. Organometal. Chem.* 14 (2000) 815.

- [25] A.N. Pour, S.M.K. Shahri, H.R. Bozorgzadeh, Y. Zamani, A. Tavasoli, M.A. Marvast, *Appl. Catal. A: Gen.* 348 (2008) 201.
- [26] G. Busca, V. Lorenzelli. *Mater. Chem.* 7 (1982) 89.
- [27] V. Perrichon, *React. Kinet. Catal. Lett.* 4 (1982) 517.
- [28] V. Galvita, L.K. Risko-Struckmann, K. Sundmacher, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 283 (2008) 43.
- [29] E. Ivanova, M. Mihaylov, K. Hadjiivanov, V. Blasin-Aubé, O. Marie, A. Plesniar, M. Daturi, *Appl. Catal. B: Environ.* 93 (2010) 325.
- [30] R. Xu, Z.-Y. Ma, C. Yang, W. Wei, W.-H. Li, Y.-H. Sun, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 218 (2004) 133.
- [31] K. Matsuoka, T. Shimbori, K. Kuramoto, H. Hatano, Y. Suzuki, *Energy Fuels* 20 (2006) 2727.
- [32] A. Khan, P. Chen, P. Boolchand, Panagiotis G. Smirniotis, *J. Catal.* 253 (2008) 91.
- [33] X. Wang, R.J. Gorte, *Appl. Catal. A: Gen.* 247 (2003) 157.
- [34] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R.J. Gorte, J. Wagner, *Appl. Catal. A: Gen.* 215 (2001) 271.
- [35] G. Hu, S. Xu, S. Li, C. Xiao, S. Liu, *Fuel Proc. Tech.* 87 (2006) 375.
- [36] A.V. Kucherove, V.D. Nissenbaum, T.N. Kucherova, L.M. Kustov, *Kinet. Catal.* 43 (2002) 711.
- [37] M. Nakazawa, G.A. Somorjai, *Appl. Surf. Sci.* 68 (1993) 517.
- [38] K. Polychronopoulou, C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *Catal. Today* 112 (2006) 89.
- [39] W. Torres, S.S. Pansare, J.G. Goodwin, *Cat. Rev.* 49 (2007) 407.
- [40] K. Asakura, Y. Iwasawa, *Mater. Chem. Phys.* 18 (1988) 499.
- [41] M. D. Shroff, D. S. Kalakkad, K. E. Coulter, S. D. Kohler, M. S. Harrington, N. B. Jackson, A. G. Sault, A. K. Datye, *J. Catal.* 156 (1995) 185.
- [42] T. Nordgreen, T. Liliedahl, K. Sjöström, *Energy Fuel* 20 (2006) 890.
- [43] F. Blanchard, J.P. Reymond, B. Pommier, S.J. Teichner, *J. Mol. Catal.* 17 (1982) 171.
- [44] J.P. Reymond, P. Mériaudeau, S.J. Teichner, *J. Catal.* 75 (1982) 39.
- [45] J.T. Richardson, B. Turk, M.V. Twigg, *Appl. Catal. A: Gen.* 148 (1996) 97.
- [46] A.A. Lemonidou, M. A. Goula, I.A. Vasalos, *Catal. Today* 16 (1998) 175.
- [47] A.A. Lemonidou, I.A. Vasalos, *Appl. Catal. A: Gen.* 228 (2002) 227.
- [48] J.D.A. Bellido, J.E. De Souza, J.-C. M'Peko, E.M. Assaf, *Appl. Catal. A: Gen.* 358 (2009) 215.

- [49] D. Hirabayashi, T. Yoshikawa, K. Mochizuki, K. Suzuki, Y. Sakai, *Catal. Lett.* 110 (2006) 269.
- [50] M.E. Dry, G.J. Oosthuizen, *J. Catal.* 11 (1968) 18.
- [51] H. Wang, M. Wang, W. Zhang, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Catal. Today* 115 (2006) 107.
- [52] Z. Tao, Y. Yang, C. Zhang, T. Li, J. Wang, H. Wan, H. Xiang, Y. Li, *Catal. Commun.* 7 (2006) 1061.
- [53] Y. Yanagisawa, S.-I. Kashima, *Surf. Sci.* 454 (2000) 379.
- [54] T. Tashiro, J. Ito, R. Sim, K. Miyazawa, E. Hamada, K. Toi, H. Kobayashi, T. Ito, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 6115.
- [55] E. Kadossov, U. Burghaus, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 7390.
- [56] C.S. Martavaltzi, A. A. Lemonidou, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 4134.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα που εξάγονται από την παρούσα Διδακτορική Διατριβή συνοψίζονται ως ακολούθως:

7.1. Καθαρισμός Αερίων Αποβλήτων από Φαινόλη με τη Χρήση Φυσικών Στερεών Υλικών

1. Η ενεργή καταλυτική φάση του CaO λαμβάνεται μετά από πύρωση του ασβεστίτη στους 850°C για 2 h υπό ροή αέρα.
2. Η ικανότητα προσρόφησης CO₂ των πυρωμένων φυσικών ασβεστιτών (CaO) C1-C5 και η καταλυτική τους ενεργότητα ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό δεν οφείλονται στην παρουσία μεταλλικών προσμίξεων, αλλά στη διαφορετική μορφολογία και ετερογένεια κάθε επιφάνειας CaO.
3. Η δραστηκότητα των ασβεστιτών C1-C5 ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό φαίνεται να σχετίζεται άμεσα με: (α) τη συγκέντρωση των επιφανειακών βασικών κέντρων, (β) την εγγενή ενεργότητα των επιφανειακών καταλυτικών κέντρων CaO (intrinsic site reactivity), και (γ) τη συγκέντρωση προσροφημένου CO₂ στη μονοδοντική του μορφή.
4. Με βάση τα καταλυτικά αποτελέσματα που αφορούν το δραστηκότερο φυσικό στερεό C3 (CaO) της σειράς των ασβεστιτών, προκύπτει ότι η μετατροπή της φαινόλης και η απόδοση της αντίδρασης ως προς το H₂ αυξάνονται με αύξηση της θερμοκρασίας (650-800°C), της συγκέντρωσης H₂O στην τροφοδοσία (40-50% κ.ό.), και με μείωση της ταχύτητας χώρου-χρόνου αντιδραστήρα (GHSV) στην περιοχή 40,000-80,000 h⁻¹.
5. Η παρουσία H₂ (15-50% κ.ό.) και CO₂ (2-10% κ.ό.) στην τροφοδοσία (C₆H₅OH/H₂O) οδηγεί σε μείωση της μετατροπής της φαινόλης για τον ασβεστίτη C3 (δραστηκότερο υλικό της σειράς των ασβεστιτών). Ωστόσο, η μείωση της μετατροπής της φαινόλης με αύξηση της συγκέντρωσης H₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας της αντίδρασης είναι μικρότερη αυξανόμενης της συγκέντρωσης H₂O στην τροφοδοσία.
6. Πειράματα χημικής προσρόφησης *in situ* CO₂-DRIFTS έδειξαν το σχηματισμό τριών ανθρακικών ειδών (μονοδοντικό, διτανθρακικού και γεφυρωτό) στην επιφάνεια του πυρωμένου ασβεστίτη C3 (CaO), ενώ παρατηρήθηκε έντονη μείωση της επιφανειακής συγκέντρωσης των διτανθρακικών ειδών (HCO₃⁻) και υδροξυλομάδων (-OH) στην περίπτωση προσρόφησης CO₂ παρουσία H₂O και 30 ή 50% κ.ό. H₂. Τα αποτελέσματα

αυτά υποδηλώνουν ότι η αλληλεπίδραση του H_2 με την επιφάνεια του CaO εμποδίζει το ρυθμό διάσπασης του H_2O , οδηγώντας σε μείωση της συγκέντρωσης ενεργών ειδών $-OH$ απαραίτητων για την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης. Ο ακριβής μηχανισμός αλληλεπίδρασης δεν έχει διερευνηθεί. Φαίνεται ότι η χημική προσρόφηση H_2 και H_2O ανταγωνίζεται τα ίδια ενεργά επιφανειακά κέντρα (O^{n-}).

7. Οι φυσικοί ασβεστίτες (χαμηλού κόστους, μη τοξικά) μπορεί να αποτελέσουν σημαντικά υπονήφια στερεά για εφαρμογή στη βιομηχανική διεργασία αεριοποίησης/αναμόρφωσης της βιομάζας και στον καθαρισμό του λαμβανόμενου αερίου ρεύματος από πίσσα με ταυτόχρονη παραγωγή H_2 . Η μορφολογία της επιφάνειας των πυρωμένων φυσικών ασβεστιτών (CaO) καθώς και η συγκέντρωση του H_2 και CO_2 στο αέριο προϊόν παίζουν καθοριστικό ρόλο στην τελική απόδοση της όλης καταλυτικής διεργασίας
8. Με βάση τα καταλυτικά αποτελέσματα της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό για τον ασβεστίτη C3, δολομίτη D1 και ολιβίνη O1 (μετά από πύρωση τους στους $850^\circ C$), η μετατροπή της φαινόλης και η απόδοση ως προς το παραγόμενο H_2 αυξάνονται αυξανόμενης της θερμοκρασίας αντίδρασης ($650-800^\circ C$) στην περίπτωση του πρώτου και δεύτερου υλικού. Η αντίθετη συμπεριφορά παρατηρείται για τον ολιβίνη.
9. Οι διαφορές οι οποίες εντοπίζονται στην ενεργότητα του πυρωμένου ασβεστίτη C3 (CaO), δολομίτη D1 ($CaO.MgO$) και ολιβίνη O1 ($CaFeSiO_4$, Mg_2SiO_4 , $\alpha-Fe_2O_3$ FeO ή/και $Fe_{1-x}Mg_xO_y$ ή/και $Ca_2Fe_2O_5$) οφείλονται στα διαφορετικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της κάθε υπό μελέτη στερεής επιφάνειας (π.χ., βασικότητα, χημική δομή και ισχύς προσροφημένων ειδών) καθώς και στη διαφορετική στοιχειακή συγκέντρωση της. Εξίσου σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και η παρουσία ετερογένειας στην επιφάνεια του στερεού (ύπαρξη κατανομής εγγενούς ενεργότητας).
10. Η σημαντικά χαμηλότερη ενεργότητα του πυρωμένου ολιβίνη σε σχέση αυτή του δολομίτη ($CaO.MgO$) και ασβεστίτη C3 (CaO), ειδικότερα στις υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης ($750-800^\circ C$), φαίνεται να οφείλεται στην αναγωγή των φάσεων $\alpha-Fe_2O_3$ Fe_3O_4 ή/και $Fe_{1-x}Mg_xO_y$ ή/και $Ca_2Fe_2O_5$.
11. Η υψηλότερη ενεργότητα του πυρωμένου ολιβίνη σε σχέση με το δολομίτη και τον ασβεστίτη C3 στους $650^\circ C$ φαίνεται να σχετίζεται με τη χαμηλότερη συγκέντρωση ανθρακούχων υπολειμμάτων που εναποτίθενται στην επιφάνεια του μετά από αντίδραση ($0.6\%C_6H_5OH/40\%H_2O/He$) καθώς και στη χαμηλότερη επιφανειακή κάλυψη των ανθρακικών και φορμικών ειδών που σχηματίζονται (μελέτες *in situ* DRIFTS παρουσία αέριων μιγμάτων $CO_2/H_2O/H_2$).

12. Η παρουσία H_2 (15% κ.ό.) στην τροφοδοσία (C_6H_5OH/H_2O) επιδρά αρνητικά στην ενεργότητα των τριών πυρωμένων φυσικών μεταλλοξειδίων (ασβεστίτη C3, δολομίτης και ολιβίνης) ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό. Ο πυρωμένος ασβεστίτης παρουσιάζει καλύτερη ενεργότητα ακόμα και στην παρουσία έντονα αναγωγικού αερίου περιβάλλοντος αντίδρασης σε σχέση με τον πυρωμένο δολομίτη και ολιβίνη.
13. Από μελέτες *in-situ* CO_2 -DRIFTS αποδεικνύεται ότι τα κύρια είδη που σχηματίζονται στην επιφάνεια των τριών υπό μελέτη πυρωμένων φυσικών υλικών (ασβεστίτη C3, δολομίτης και ολιβίνης) είναι το διτανθρακικό (HCO_3^-) και το μονοδοντικό (CO_3^{2-}) προσροφημένο CO_2 , με το τελευταίο είδος να είναι το θερμικά σταθερότερο. Η επιφανειακή κάλυψη των σχηματιζόμενων ανθρακικών ειδών στον πυρωμένο ασβεστίτη και δολομίτη αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας προσρόφησης, ενώ το αντίθετο παρατηρήθηκε στην περίπτωση του ολιβίνης. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε αρμονία με τα αποτελέσματα CO_2 -TPD.
14. Από τα αποτελέσματα SSITKA (χρήση D_2O) προκύπτει ότι η συγκέντρωση των ειδών που περιέχουν H (-H και/ή -OH) και τα οποία σχηματίζονται κάτω από συνθήκες αντίδρασης στη θερμοκρασιακή περιοχή 650-750°C με τη συμμετοχή μόνο του H_2O , αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης στην περίπτωση του πυρωμένου ασβεστίτη και δολομίτη, ενώ αντίθετη συμπεριφορά παρατηρείται για τον ολιβίνη. Τα προηγούμενα βρίσκονται σε πολύ καλή συσχέτιση με την απόδοση της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό ως προς το παραγόμενο H_2 (g).
15. Από τις μηχανιστικές μελέτες της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό στα φυσικά στερεά οξειδίου του ασβεστίου με τη χρήση του ισοτόπου $^{18}O_2$ προκύπτει ότι η αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό ευνοείται σε ενεργά κέντρα τα οποία απενεργοποιούνται με αργό ρυθμό λόγω εναπόθεσης C_xH_y .

7.2. Καθαρισμός Αερίων Αποβλήτων από Φαινόλη με τη Χρήση Στηριζόμενων Καταλυτών Rh

1. Η εισαγωγή μικρής ποσότητας Mg^{2+} (2-5 atom%) στο πλέγμα του στερεού διαλύματος $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ ενισχύει την ικανότητα αναγωγής του, την επιφανειακή βασικότητα και την αποθηκευτική ικανότητα οξυγόνου (OSC και OSCC). Επιπρόσθετα, οδηγεί στο σχηματισμό ομοιόμορφα διασπαρμένων κρυσταλλιτών Rh (0.5% κ.β. Rh).
2. Από τις μελέτες CO_2 -TPD βρέθηκε ότι η ποσότητα του εκροφούμενου CO_2 μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας αναγωγής των στερεών 0.5%Rh/ $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$,

- 0.5%Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂ και 0.5%Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ στην περιοχή 300-700°C, ενώ αντίθετη συμπεριφορά παρατηρείται για την ποσότητα του CO. Το τελευταίο σχετίζεται με το σχηματισμό επιφανειακών/υποεπιφανειακών και πλεγματικών κενοτήτων οξυγόνου στις οποίες ευνοείται η διάσπαση του CO₂ σε CO.
3. Η αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό (0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/He) έχει βρεθεί να λαμβάνει χώρα στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 350-550°C παρουσία των στηριζόμενων καταλυτών 0.5%Rh/Ce-Zr-Mg-O. Η χημική σύσταση του υποστρώματος επιδρά σημαντικά στην καταλυτική συμπεριφορά, ενώ η καταλυτική ενεργότητα ευνοείται σε μικρούς κρυσταλλίτες Rh (μεγάλη διασπορά Rh).
 4. Την υψηλότερη ενεργότητα και το χαμηλότερο λόγο CO/CO₂ παρουσιάζει ο στηριζόμενος καταλύτης 0.5% κ.β. Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ συγκρινόμενος με τους Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂ και NiO/γ-Al₂O₃ (44% κ.β. Ni, βιομηχανικός). Ο καταλύτης Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ εμφανίζει πρακτικά σταθερή ενεργότητα μετά από 12 h αντίδρασης.
 5. Πειράματα χημικής προσρόφησης CO-DRIFTS έδειξαν το σχηματισμό τριών ειδών προσροφημένου CO (Rh⁺(CO)₂, Rh-CO και Rh₂CO) στην επιφάνεια των στηριζόμενων καταλυτών 0.5% κ.β. Rh/Ce-Zr-Mg-O. Η επιφανειακή συγκέντρωση των ειδών αυτών εξαρτάται από τη θερμοκρασία προσρόφησης καθώς και από τη χημική σύσταση του υποστρώματος.
 6. Η μεγάλη διασπορά Rh έχει ως συνεπακόλουθο την αυξημένη συγκέντρωση των ειδών Rhⁿ⁺ στην επιφάνεια του καταλύτη 0.5% κ.β. Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂. Το γεγονός αυτό φαίνεται να είναι ένας από τους λόγους που το στερεό παρουσιάζει υψηλότερη μετατροπή και εκλεκτικότητα ως προς την αντίδραση WGS (χαμηλός λόγος CO/CO₂).
 7. Μελέτες *in situ* WGS-DRIFTS στους 350 και 550°C παρουσία των στηριζόμενων καταλυτών Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.83}Mg_{0.02}O₂ και Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ έδειξαν το σχηματισμό γραμμικού και γεφυρωτού είδους CO στο Rh και ανθρακικών και φορμικών ειδών (COOH) στο υπόστρωμα. Η επιφανειακή συγκέντρωση των φορμικών ειδών βρέθηκε υψηλότερη στην περίπτωση του καταλύτη Rh/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ σε σχέση με τον Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂, γεγονός που εξηγεί εν μέρει την υψηλότερη ενεργότητα του πρώτου σε σχέση με το δεύτερο καταλυτικό σύστημα ως προς την αντίδραση WGS. Ταυτόχρονα, υποδεικνύεται ότι η παρουσία Mg²⁺ στο υπόστρωμα Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂ ευνοεί σε μεγαλύτερο βαθμό την αντίδραση WGS.
 8. Η εισαγωγή μικρής ποσότητας La³⁺ (4 atom%) στο πλέγμα του στερεού διαλύματος Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ οδηγεί σε σημαντική αύξηση της διασποράς Rh (0.5% κ.β. Rh), της

- ικανότητας αναγωγής, της βασικότητας και των ποσοτήτων OSC και OSCC των στηριζόμενων καταλυτών Rh. Το στερεό $Zr_{0.93}La_{0.07}O_2$ (7 atom% La) παρουσιάζει επίσης υψηλή επιφανειακή βασικότητα, αλλά μικρή ικανότητα αναγωγής και αποθήκευσης οξυγόνου συγκριτικά με τα μικτά μεταλλοξειδία $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ και $Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O_2$.
9. Ο σχηματισμός του γραμμικού είδους CO στο Rh κατά τη χημική προσρόφηση *in situ* CO₂-DRIFTS μετά από αναγωγή των υπό μελέτη στηριζόμενων καταλυτών Rh επιβεβαίωσε την εμφάνιση εκροφούμενου CO κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων CO₂-TPD στους καταλύτες 0.5%Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂, 0.5%Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και 0.5%Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂.
 10. Η αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό (0.6%C₆H₅OH/40%H₂O/He) λαμβάνει χώρα στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 350-550°C παρουσία στηριζόμενων καταλυτών 0.5%Rh/Ce-Zr-La-O. Συγκεκριμένα, η ενεργότητα των υπό μελέτη στερεών ευνοείται σε μικρούς κρυσταλλίτες Rh, ο σχηματισμός των οποίων εξαρτάται ισχυρά από τη χημική σύσταση του υποστρώματος.
 11. Ο στηριζόμενος καταλύτης 0.5% κ.β. Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ επιδεικνύει σημαντικά υψηλότερη ενεργότητα ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό σε σχέση με τους καταλύτες Rh/Zr_{0.93}La_{0.07}O₂, Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και NiO/γ-Al₂O₃ (44%κ.β. Ni, βιομηχανικός).
 12. Από πειράματα χημικής προσρόφησης *in situ* H₂O-DRIFTS παρουσία των πυρωμένων καταλυτών Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ παρατηρήθηκε ο σχηματισμός τριών διαφορετικών ειδών -OH. Η παρουσία του La³⁺ στο υπόστρωμα οδήγησε στην ισχυροποίηση των δεσμών Ce⁴⁺-OH που αφορούν τα δύο από τα τρία διαφορετικά είδη -OH.
 13. Πειράματα *in situ* WGS-DRIFTS (1%CO/40%H₂O/He) πραγματοποιήθηκαν στην επιφάνεια των καταλυτών Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ και Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ στους 450°C και οδήγησαν στο σχηματισμό γραμμικού (Rh-CO) και γεφυρωτού (Rh₂CO) είδους CO στο Rh και ανθρακικών (CO₃²⁻) και φορμικών ειδών (COOH) ειδών στο υπόστρωμα. Τα τελευταία αποτελούν πιθανά ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης WGS. Η παρουσία H₂ στην τροφοδοσία της αντίδρασης WGS (1%CO/40%H₂O/7%H₂/He) είχε ως συνεπακόλουθο την αύξηση της επιφανειακής συγκέντρωσης του είδους Rh-CO και των γεφυρωτών φορμικών ειδών.
 14. Ο κινητικός ρυθμός παραγόμενου H₂ που λήφθηκε κατά την αντίδραση WGS (μελέτες *operando* WGS-DRIFTS-MS) ήταν 1.4 φορές μεγαλύτερος στην περίπτωση του καταλύτη Rh/Ce_{0.13}Zr_{0.83}La_{0.04}O₂ (5.0 μmol/g.s) σε σχέση με Rh/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂. Το

αποτέλεσμα αυτό δικαιολογεί εν μέρει την ευεργετική επίδραση του La^{3+} στην ενεργότητα της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό (υψηλότερη συγκέντρωση παραγόμενου H_2 και μικρότερος λόγος CO/CO_2).

15. Από τα πειράματα *operando* WGS-DRIFTS-MS αποδείχτηκε η ισχυρά ανασταλτική επίδραση της παρουσίας H_2 στην ενεργότητα της αντίδρασης WGS. Ωστόσο, η επίδραση αυτή ήταν ελάχιστη στην περίπτωση παρουσίας La^{3+} στο υπόστρωμα στηριζόμενου καταλύτη Rh (0.5% κ.β. $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.13}\text{Zr}_{0.83}\text{La}_{0.04}\text{O}_2$)

7.3. Καθαρισμός Αερίων Αποβλήτων από Φαινόλη με τη Χρήση Στηριζόμενων Καταλυτών Fe

1. Από τα αποτελέσματα XPS προέκυψε ότι μετά από οξείδωση (600°C)/αναγωγή (200°C) των καταλυτών x% κ.β. $\text{Fe}/\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ (όπου $x=0.5, 2.5$ και 5.0% κ.β.) τα σωματίδια Fe βρίσκονται στην οξειδωτική κατάσταση Fe^{3+} (Fe_2O_3).
2. Αύξηση της φόρτισης Fe από 0.5 σε 5.0% κ.β. οδηγεί σε μείωση της διασποράς των κρυσταλλιτών Fe και ταυτόχρονα αύξηση του μεγέθους τους και ενίσχυση της ικανότητας αναγωγής τους (H_2 -TPR).
3. Σημαντική μείωση των βασικών κέντρων με χαμηλή και μέτρια ισχύ παρατηρείται αυξανόμενης της φόρτισης Fe στους καταλύτες x% κ.β. $\text{Fe}/\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ (όπου $x=0.5, 2.5$ και 5.0% κ.β.).
4. Ο καταλύτης 5.0%Fe/ $\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ παρουσιάζει την υψηλότερη ενεργότητα και τη χαμηλότερη συγκέντρωση ενδιάμεσων ανθρακούχων υπολειμμάτων σε σχέση με τους 0.5%Fe/ $\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ και 2.5%Fe/ $\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$. Η αναγωγή των υπό μελέτη στηριζόμενων καταλυτών Fe κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της φαινόλης με ατμό και οι πιθανές μεταβολές στις φάσεις Fe_2O_3 σε Fe_3O_4 και Fe_3C φαίνεται να καθορίζουν την ενεργότητα και το ρυθμό απενεργοποίησης κάθε στερεού.
5. Το καταλυτικό σύστημα 5.0%Fe/ $\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ -Ασβεστίτης C3 (80:20, w/w) παρουσιάζει μικρότερη ικανότητα αναγωγής (H_2 -TPR), υψηλότερη συγκέντρωση ισχυρών βασικών κέντρων (CO_2 -TPD) και υψηλότερη ποσότητα εκροφούμενου CO και CO_2 στις υψηλές θερμοκρασίες ($500\text{-}700^\circ\text{C}$) μετά την πραγματοποίηση πειραμάτων CO-TPD σε σχέση με το στερεό 5.0%Fe/ $\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$.
6. Η συγκέντρωση του παραγόμενου H_2 βρέθηκε υψηλότερη στην περίπτωση του καταλυτικού συστήματος 5.0%Fe/ $\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ -Ασβεστίτης C3 (80:20 w/w) σε σχέση με το 5.0%Fe/ $\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.81}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$. Η προσροφητική ικανότητα ως προς το CO_2 , η καταλυτική ενεργότητα του φυσικού ασβεστίτη, το ενδεχόμενο ύπαρξης χημικής

επιφανειακής αλληλεπίδρασης μεταξύ των φάσεων CaO και Fe₂O₃ ή/και Ce-Zr-Mg-O, καθώς και ο λόγος βάρους του στηριζόμενου καταλύτη προς το στερεό C3 παίζουν σημαντικό ρόλο στην τελικά παραγόμενη συγκέντρωση H₂.

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ως μελλοντική εργασία για επέκταση της ερευνητικής αυτής εργασίας θα μπορούσε να αναφερθούν τα εξής:

- Περαιτέρω χαρακτηρισμός των καταλυτικών συστημάτων x% κ.β. Fe/Ce-Zr-Mg-O και 5.0%Fe/Ce_{0.14}Zr_{0.81}Mg_{0.05}O₂-Ασβεστίτης C3 χρησιμοποιώντας την τεχνική *in situ* DRIFTS. Στόχος η εύρεση συσχέτισης μεταξύ του είδους/ισχύος χημικά προσροφημένων ειδών στην επιφάνεια των υπό μελέτη στερεών και της καταλυτικής τους ενεργότητας.
- Μηχανιστικές μελέτες (SSITKA) της αντίδρασης αναμόρφωσης της φαινόλης με ατμό με χρήση ισοτόπων (D₂O, ¹⁸O₂) στους καλύτερους στηριζόμενους καταλύτες (Rh ή/και Fe) που προέκυψαν κατά τις μετρήσεις αξιολόγησης της καταλυτικής τους συμπεριφοράς.
- Καταλυτικές μελέτες με χρήση H₂, CO και CO₂ στο μίγμα τροφοδοσίας C₆H₅OH/H₂O στους καλύτερους στηριζόμενους καταλύτες Rh και Fe, με στόχο την εξακρίβωση της επίδρασης των H₂, CO και CO₂ στο ρυθμό μετατροπής της φαινόλης και της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς το H₂.