

## ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΗΣ ΞΗΡΗΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ Ru ΕΝΑΠΟΤΕΘΗΜΕΝΗ ΣΕ ΣΤΕΡΕΟ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ YSZ

**Α. Λυμπέρη<sup>1</sup>, Α. Ζαφειράκη<sup>1</sup>, Α. Μπικογιαννάκης<sup>1</sup>, Γ. Κυριακού<sup>1</sup>, Α. Κατσαούνης<sup>1,\*</sup>**

<sup>1</sup>Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Καραθεοδωρή 1, 26504, Πάτρα, Ελλάδα

(\*[alex.katsaounis@chemeng.upatras.gr](mailto:alex.katsaounis@chemeng.upatras.gr))

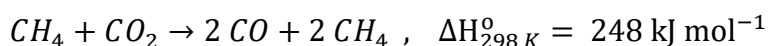
### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αντίδραση της Ξηρής Αναμόρφωσης του Μεθανίου (Dry Reforming of Methane, DRM) αποτελεί μία αντίδραση μεγάλου περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος, αφού χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη δύο από τα σημαντικότερα αέρια του θερμοκηπίου, το CO<sub>2</sub> και το CH<sub>4</sub>, προς παραγωγή αερίου σύνθεσης. Τα δύο μεγαλύτερα προβλήματα που παρουσιάζονται κατά τη διεξαγωγή της αντίδρασης είναι η απαίτηση υψηλών θερμοκρασιών εξαιτίας της ενδόθερμης φύσης της αντίδρασης και η κατανάλωση του παραγόμενου H<sub>2</sub> από την αντίδραση Reverse Water Gas Shift που πραγματοποιείται παράλληλα και επηρεάζει σημαντικά τον λόγο H<sub>2</sub>/CO. Τα προβλήματα αυτά μπορούν να περιοριστούν με την εφαρμογή των αρχών της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης της Κατάλυσης που συνδυάζει βασικές αρχές κλασικής κατάλυσης και ηλεκτροχημείας για την προώθηση καταλυτικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε αγώγιμους καταλύτες εναποτεθειμένους σε στερεούς ηλεκτρολύτες. Στην παρούσα εργασία, μελετάται η ηλεκτροχημική ενίσχυση της DRM σε καταλυτικό υμένιο Ru υποστηριγμένο σε σταθεροποιημένη με ύττρια ζιρκόνια (YSZ) σε χαμηλές θερμοκρασίες με σκοπό τη βελτιστοποίηση του παραγόμενου λόγου H<sub>2</sub>/CO.

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** EPOC, DRM, RWGS, H<sub>2</sub> production

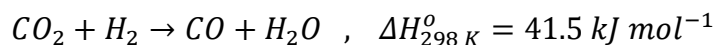
### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η συνεχιζόμενη αύξηση αερίων του θερμοκηπίου (διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), μεθάνιο (CH<sub>4</sub>), κλπ.) στην ατμόσφαιρα του πλανήτη έχει οδηγήσει σε μία πρωτόγνωρη για τα ανθρώπινα δεδομένα αύξηση της θερμοκρασίας της επιφάνειας της Γης και έχει καταστεί μία από τις σημαντικότερες πηγές παγκόσμιας ανησυχίας των τελευταίων δεκαετιών. Έτσι, η ανάπτυξη τεχνολογιών εκμετάλλευσης του CO<sub>2</sub> και του CH<sub>4</sub> μέσω της διάθεσής τους ως πρώτες ύλες σε χρήσιμες βιομηχανικές διεργασίες, καθώς και η αποθήκευσή τους, ώστε να περιοριστεί η διάχυσή τους στην ατμόσφαιρα, αποτελούν διαρκή στόχο της επιστημονικής έρευνας. Μία χημική αντίδραση η οποία κινεί διαρκώς το ενδιαφέρον των παγκόσμιων ακαδημαϊκών και βιομηχανικών εταιρών τις τελευταίες δεκαετίες<sup>[1,2]</sup> είναι η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (DRM). Στην αντίδραση αυτή, οι δύο βασικοί αέριοι ρύποι, το CH<sub>4</sub> και το CO<sub>2</sub>, αντιδρούν προς παραγωγή του αερίου σύνθεσης (syngas), ενός μίγματος μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και υδρογόνου (H<sub>2</sub>) σε στοιχειομετρική αναλογία, που αποτελεί βασική πρώτη ύλη για την παραγωγή καύσιμων υδρογονανθράκων.



Οι συνηθέστεροι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την παραπάνω διεργασία περιλαμβάνουν μέταλλα όπως Ni, Ru, Rh, κλπ ενώ μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί κυρίως σε αντιδραστήρες

σταθερής κλίσης αλλά και κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) [1-5]. Η DRM είναι μια ισχυρά ενδόθερμη αντίδραση που απαιτεί ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες (>600°C), γεγονός που αυξάνει έντονα το κόστος πραγματοποίησής της. Ένα επιπλέον τεχνικό πρόβλημα είναι η ανταγωνιστική δράση της αντίδρασης της αντίστροφης μετατόπισης του μονοξειδίου του άνθρακα με ατμό (Reverse Water-Gas Shift, RWGS), που πραγματοποιείται παράλληλα με την DRM, η οποία καταναλώνει το παραγόμενο H<sub>2</sub> προς επιπλέον παραγωγή CO και οδηγεί στη μείωση του λόγου H<sub>2</sub>/CO σε τιμές μικρότερες της μονάδας.



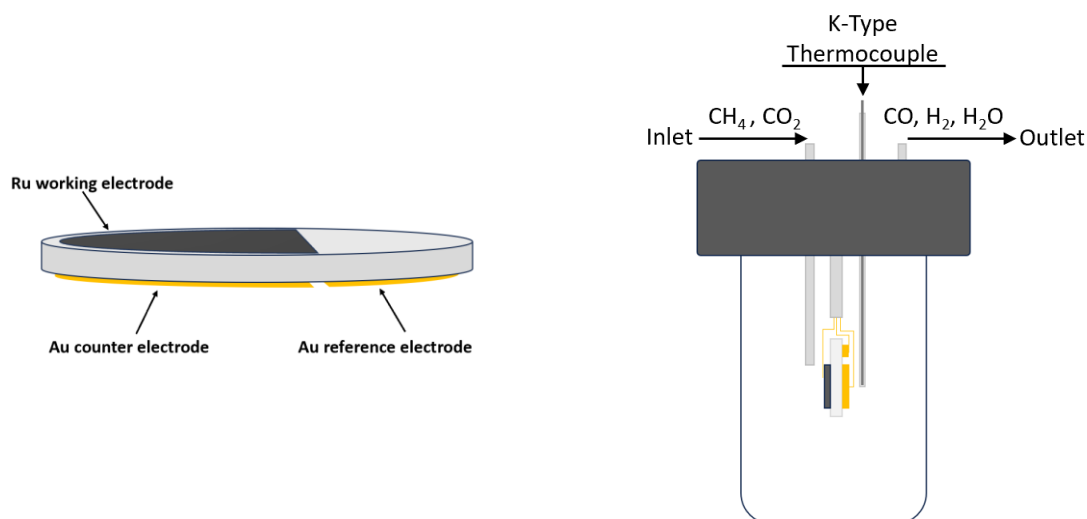
Εξαιτίας όλων των παραπάνω, η εφαρμογή της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης σε βιομηχανική κλίμακα καθίσταται πολύ δύσκολη και είναι αναγκαία η εύρεση μίας λύσης προκειμένου να επιτευχθούν ηπιότερες συνθήκες αντίδρασης, με στόχους την αύξηση της εκλεκτικότητας και της δραστικότητας του χρησιμοποιούμενου καταλύτη και τη μείωση του λειτουργικού κόστους της διεργασίας.

Το φαινόμενο της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης της Κατάλυσης (Electrochemical Promotion of Catalysis, EPOC) μπορεί να αποτελέσει μια καινοτόμο λύση. Το φαινόμενο αυτό είναι μία εναλλακτική προσέγγιση της κλασικής καταλυτικής ενίσχυσης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την τροποποίηση των ιδιοτήτων αγώγιμων καταλυτικών υμενίων εναποτεθειμένων σε στερεούς ηλεκτρολύτες<sup>[6,7]</sup>. Πιο συγκεκριμένα, κατά την επιβολή μίας διαφοράς δυναμικού, ΔU<sub>WR</sub>, τα ιόντα που περιέχονται μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη (π.χ. ο στερεός ηλεκτρολύτης σταθεροποιημένη με ύττρια ζιρκόνια περιέχει ιόντα O<sup>2-</sup>), μεταναστεύουν στη διεπιφάνεια καταλύτη- αντιδρώντος μείγματος και δημιουργούν μία ουδέτερη ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα. Σαν αποτέλεσμα, προκαλείται μία μεταβολή στο έργο εξόδου, Φ, του καταλύτη, ΔΦ=eΔU<sub>WR</sub>, η οποία οδηγεί σε τροποποίηση των δεσμών ρόφησης των αντιδρώντων ειδών με την καταλυτική επιφάνεια και, κατά συνέπεια, αλλαγή στις επιφανειακές καλύψεις των διάφορων ειδών. Έτσι, ιδιότητες του καταλύτη, όπως η απόδοση και η εκλεκτικότητα, μπορούν να επηρεαστούν με έναν έντονο και αντιστρεπτό τρόπο<sup>[6-8]</sup>.

Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιείται η μελέτη της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου σε χαμηλή θερμοκρασία με χρήση καταλυτικού υμενίου ρουθηνίου (Ru) εναποτεθειμένου σε στερεό ηλεκτρολύτη σταθεροποιημένης με ύττρια ζιρκονίας (YSZ, αγώγος O<sup>2-</sup>), με σκοπό τη μετατόπιση της εκλεκτικότητας προς την DRM και, συνεπακόλουθα, την προσέγγιση του λόγου H<sub>2</sub>/CO σε τιμή κοντά στη μονάδα.

## ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Ο στερεός ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία ήταν πελλέτα αποτελούμενη από 8% mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized ZrO<sub>2</sub> (YSZ) με διάμετρο 18 mm και πάχος 2 mm. Για την παρασκευή του ηλεκτροδίου αναφοράς (reference electrode, RE) και του βοηθητικού ηλεκτροδίου (counter electrode, CE), χρησιμοποιήθηκε οργανομεταλλική πάστα χρυσού (Metalor Au201 Gold Resinate 24%), η εναπόθεση των οποίων έγινε με επάλειψη με πινέλο, πύρωση στους 450 °C για 30 min και κατόπιν στους 700 °C για 60 min. Το καταλυτικό υμένιο Ru (ηλεκτρόδιο εργασίας, working electrode, WE) εναποτέθηκε απέναντι από το βοηθητικό ηλεκτρόδιο στάγδην με χρήση ενός διαλύματος πρόδρομης ένωσης RuCl<sub>3</sub> διαλυμένης σε ισοπροπανόλη. Ακολούθησε πύρωση στους 500 °C για 60 min και αναγωγή εντός του αντιδραστήρα χρησιμοποιώντας μείγμα 15 % H<sub>2</sub>/He στους 400 °C για 3 ώρες. Η τελική φόρτιση σε καταλύτη ήταν 1.3 mg. Σχηματική αναπαράσταση της θέσης των τριών ηλεκτροδίων φαίνεται στα αριστερά του Σχήματος 1.



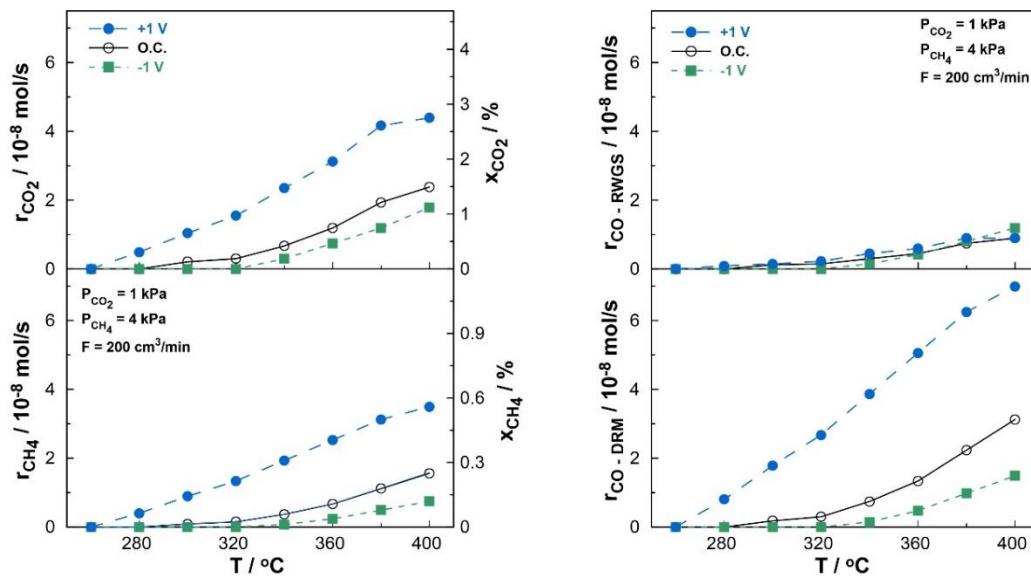
**Σχήμα 1:** Σχηματική αναπαράσταση της θέσης των WE, CE και RE στην πελλέτα στερεού ηλεκτρολύτη YSZ (αριστερά). Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας στην οποία υποδεικνύονται η θέση και η συνδεσμολογία της πελλέτας καθώς και η θέση του θερμοστοιχείου (δεξιά).

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας, σχηματική αναπαράσταση του οποίου φαίνεται στα δεξιά του Σχήματος 1, και ο οποίος έχει περιγραφεί εκτενώς σε προηγούμενη εργασία [6]. Η αναλογία των αντιδρώντων και η συνολική ογκομετρική παροχή ρυθμίστηκαν ηλεκτρονικά χρησιμοποιώντας ροόμετρα από την εταιρία Brooks Instruments. Πιστοποιημένες φιάλες αερίων 5% CH<sub>4</sub>/He, 5% CO<sub>2</sub>/He και καθαρό 99.999% He αναμείχθηκαν σε αναλογία αντιδρώντων P<sub>CO<sub>2</sub></sub>:P<sub>CH<sub>4</sub></sub>= 1:4 (αναγωγικές συνθήκες) με συνολική ογκομετρική παροχή ίση με F= 200 cm<sup>3</sup>/min. Το θερμοκρασιακό εύρος της μελέτης ήταν μεταξύ 260 και 440 °C και η θερμοκρασία ελέγχθηκε με θερμοστοιχείο τύπου K τοποθετημένο πολύ κοντά στην πελλέτα. Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση του μείγματος εξόδου πραγματοποιήθηκε με χρήση αναλυτή υπερύθρου (Fuji Electric, ZRE-3) με δυνατότητα ανίχνευσης CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> και O<sub>2</sub> σε συνδυασμό με αέριο χρωματογράφο (Shimadzu GC-2010 Plus), ενώ για την επιβολή δυναμικών και ρευμάτων έγινε χρήση ποτενσιοστάτη- γαλβανοστάτη (Amel 7050).

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

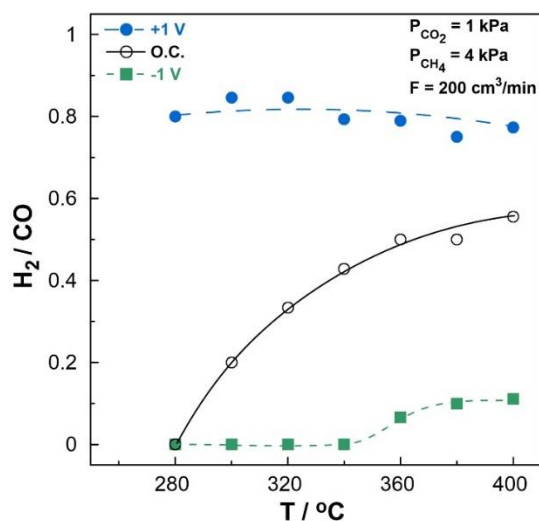
Στο σχήμα 2, απεικονίζονται οι καμπύλες θερμοκρασιακής εξάρτησης των ρυθμών (light-off) σε συνθήκες ανοικτού και κλειστού κυκλώματος για σταθερή ογκομετρική παροχή F= 200 cm<sup>3</sup>/min και λόγο αντιδρώντων P<sub>CO<sub>2</sub></sub>:P<sub>CH<sub>4</sub></sub>= 1:4. Πιο συγκεκριμένα, η επίδραση της θερμοκρασίας στους καταλυτικούς ρυθμούς κατανάλωσης του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα καθώς και οι μετατροπές των δύο αντιδρώντων φαίνονται στα αριστερά του Σχήματος 2, ενώ ο καταλυτικός ρυθμός παραγωγής του μονοξειδίου του άνθρακα τόσο παραγόμενο από την DRM όσο και από την αντίδραση RWGS φαίνονται στα δεξιά του Σχήματος 2. Παρατηρείται ότι ο ρυθμός κατανάλωσης και των δύο αντιδρώντων αυξάνεται σχεδόν μονότονα με τη θερμοκρασία, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με την ενδόθερμη συμπεριφορά των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται. Επιπλέον, ο ρυθμός του CO<sub>2</sub> είναι πάντα μεγαλύτερος από αυτόν του CH<sub>4</sub> κάτω από όλες τις συνθήκες αντίδρασης, εξαιτίας της παράλληλης κατανάλωσής του από την RWGS. Μία έντονη αύξηση στο παραγόμενο από την DRM μονοξείδιο του άνθρακα παρουσιάζεται κατά την επιβολή θετικού δυναμικού, U= +1 V, ενώ ταυτόχρονα η ποσότητα CO που παράγεται από την αντίδραση RWGS παραμένει σχεδόν σταθερή. Κάτω από αυτές τις συνθήκες ανοδικής πόλωσης (U= +1 V), ιόντα οξυγόνου, O<sup>2-</sup>, που περιέχονται στον στερεό ηλεκτρολύτη (YSZ), μεταναστεύουν στην καταλυτική

επιφάνεια του Ru οδηγώντας σε μείωση του έργου εξόδου του καταλύτη, έχοντας ως αποτέλεσμα την ενίσχυση του δεσμού ρόφησης του μεθανίου (ηλεκτρονιοδότης) με τον καταλύτη. Κατά συνέπεια, η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου επιδεικνύει ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά.



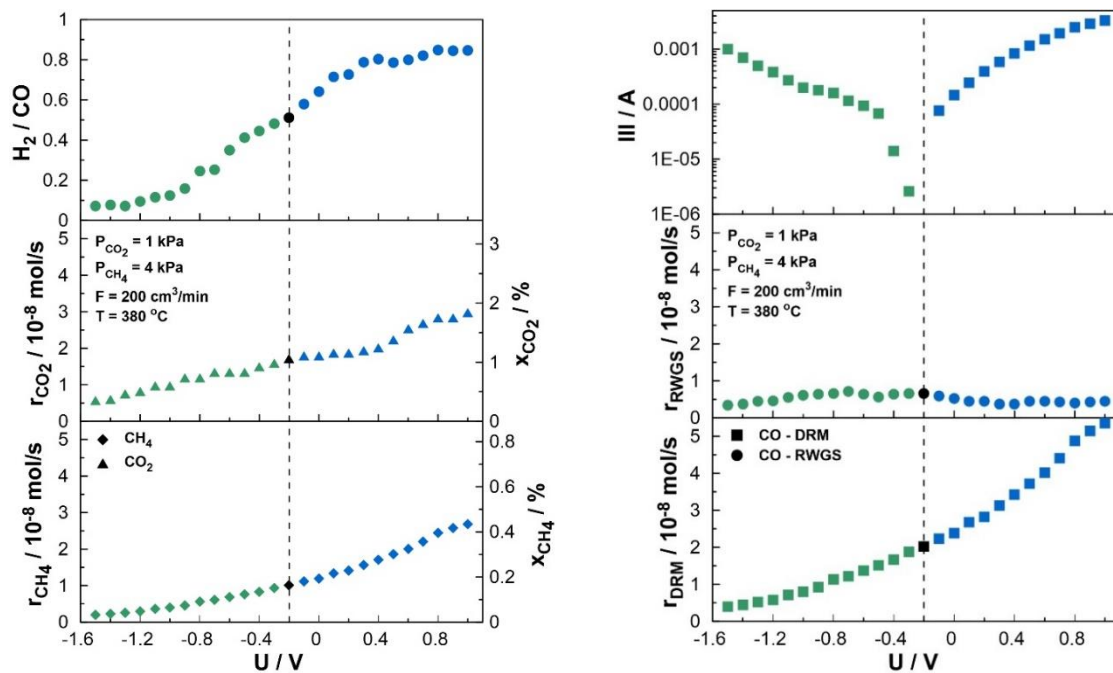
**Σχήμα 2:** Επίδραση της θερμοκρασίας στον καταλυτικό ρυθμό κατανάλωσης και στη μετατροπή του  $\text{CH}_4$  (κάτω αριστερά) και του  $\text{CO}_2$  (πάνω αριστερά) και στον καταλυτικό ρυθμό παραγωγής του  $\text{CO}$  από την DRM αντίδραση (κάτω δεξιά) και την αντίδραση RWGS (πάνω δεξιά) για συνθήκες ανοικτού κυκλώματος (open circuit, o.c.), θετικής (+1 V) και αρνητικής (-1 V) πόλωσης.  $P_{\text{CH}_4} = 4 \text{ kPa}$  και  $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ kPa}$ .  $F_T = 200 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Αντίθετα, κάτω από συνθήκες καθοδικής πόλωσης ( $U = -1\text{V}$ ), το  $\text{CO}$  που παράγεται από την DRM μειώνεται, με συνακόλουθη μείωση του παραγόμενου υδρογόνου. Αξίζει να σημειωθεί ότι η επίδραση της καθοδικής πόλωσης στον ρυθμό της RWGS στην παρούσα μελέτη είναι αμελητέα σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες EPOC [9–11] στις οποίες είχε αναφερθεί ηλεκτρόφιλη συμπεριφορά. Η απόκλιση από την ηλεκτρόφιλη συμπεριφορά στη συγκεκριμένη μελέτη έχει να κάνει με την πολυπλοκότητα του συστήματος των δύο αντιδράσεων, καθώς το προϊόν της μίας αντίδρασης χρησιμοποιείται σαν αντιδρών στη δεύτερη γεγονός που οδηγεί σε σημαντική μείωση του παραγόμενου υδρογόνου.



**Σχήμα 3:** Επίδραση της θερμοκρασίας στον λόγο  $\text{H}_2/\text{CO}$  για συνθήκες ανοικτού κυκλώματος (open circuit, o.c.), θετικής (+1 V) και αρνητικής (-1 V) πόλωσης.  $P_{\text{CH}_4} = 4 \text{ kPa}$  και  $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ kPa}$ .  $F_T = 200 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Οι παραπάνω παρατηρήσεις μπορούν να επιβεβαιωθούν και από το Σχήμα 3, στο οποίο παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στον λόγο του παραγόμενου υδρογόνου προς το συνολικό παραγόμενο μονοξείδιο του άνθρακα ( $H_2/CO$ ). Κάτω από συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, η αύξηση του λόγου καθώς ανεβαίνει η θερμοκρασία, έρχεται σε συμφωνία με τη θερμοδυναμική του συστήματος των αντιδράσεων. Σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης ( $U = +1V$ ), εμφανίζεται αύξηση του λόγου  $H_2/CO$  ακόμα και στις χαμηλότερες θερμοκρασίες με τιμή ίση με  $\sim 0.8$  σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος. Αξίζει να σημειωθεί ότι τόσο υψηλές τιμές  $H_2/CO$  έχουν παρατηρηθεί στη βιβλιογραφία με χρήση καταλυτών Ru<sup>[4,12-14]</sup> για θερμοκρασίες  $> 600$  °C. Αντίθετα, κατά την επιβολή αρνητικού δυναμικού ( $U = -1V$ ), ο λόγος  $H_2/CO$  μειώνεται σημαντικά (τιμές μικρότερες του 0.1) και, μάλιστα, σε θερμοκρασίες  $< 340$  °C, η έλλειψη παραγόμενου υδρογόνου οδηγεί στην αδυναμία παραγωγής CO από την αντίδραση RWGS, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.



**Σχήμα 4:** Επίδραση του επιβαλλόμενου δυναμικού στον καταλυτικό ρυθμό κατανάλωσης και στη μετατροπή του  $CH_4$  (κάτω αριστερά) και του  $CO_2$  (μέση, αριστερά), στον λόγο  $H_2/CO$  (πάνω, αριστερά), στον καταλυτικό ρυθμό παραγωγής του  $CO$  μέσω της DRM (κάτω, δεξιά) και μέσω της RWGS (μέση, δεξιά) και στο ρεύμα (πάνω, δεξιά).  $T = 380$  °C.  $P_{CH_4} = 4$  kPa και  $P_{CO_2} = 1$  kPa.  $F_T = 200$  cm<sup>3</sup>/min.

Στο Σχήμα 4, παρουσιάζεται η επίδραση του επιβαλλόμενου δυναμικού στον ρυθμό κατανάλωσης και στη μετατροπή του  $CH_4$  και του  $CO_2$ , στον λόγο  $H_2/CO$ , στον ρυθμό παραγωγής του  $CO$  τόσο από την DRM όσο και από την RWGS και στο παραγόμενο ρεύμα για σταθερή θερμοκρασία  $T = 380$  °C. Αρχικά, παρατηρείται αύξηση του ρυθμού κατανάλωσης και των δύο αντιδρώντων καθώς αυξάνεται η τιμή του επιβαλλόμενου δυναμικού, η οποία συνοδεύεται με αύξηση του ρυθμού κατανάλωσης του μεθανίου στις πιο θετικές τιμές του δυναμικού. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από την ενίσχυση του δεσμού ρόφησης του  $CH_4$  με ταυτόχρονη αποδυνάμωση του δεσμού ρόφησης του  $CO_2$  σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης, γεγονός που οδηγεί στην ταυτόχρονη αύξηση στο παραγόμενο από την DRM μονοξείδιο του άνθρακα και, συνεπώς, σε αύξηση του λόγου  $H_2/CO$ , όπως φαίνεται και στο σχήμα 4. Όλα τα παραπάνω, επιβεβαιώνουν την ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά της DRM αντίδρασης, η οποία παρατηρήθηκε και στο Σχήμα 2. Από την άλλη, ο ρυθμός παραγωγής του  $CO$  από την αντίδραση RWGS φαίνεται να παραμένει σχεδόν σταθερός τόσο για θετικές όσο και για αρνητικές μεταβολές του επιβαλλόμενου δυναμικού, παρατήρηση που έρχεται σε συμφωνία και με το Σχήμα 2. Για τιμές δυναμικού μεγαλύτερες από αυτές του

δυναμικού ανοικτού κυκλώματος, η αύξηση του παραγόμενου H<sub>2</sub> (εξαιτίας της ηλεκτρόφοβης συμπεριφοράς της DRM) μπορεί να αυξήσει τον ρυθμό πραγματοποίησης της αντίδρασης RWGS. Ωστόσο, ο ρυθμός της τελευταίας αναμένεται να μειωθεί εξαιτίας της ηλεκτρόφιλης συμπεριφοράς που έχει παρατηρηθεί σε προηγούμενες μελέτες. Έτσι, ο συνδυασμός των παραπάνω αφήνει το παραγόμενο από την RWGS μονοξείδιο σχεδόν σταθερό. Αντίθετα, για αρνητική διαφορά δυναμικού, η εκλεκτικότητα μετατοπίζεται προς την RWGS όπως είναι φανερό από τη μείωση του λόγου H<sub>2</sub>/CO, παρόλα αυτά, η έλλειψη παραγόμενου H<sub>2</sub> καθιστά αδύνατη την αύξηση του παραγόμενου CO από την αντίδραση RWGS.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η ηλεκτροχημική ενίσχυση της Ξηρής Αναμόρφωσης του Μεθανίου χρησιμοποιώντας καταλύτη Ru εναποθετισμένο σε στερεό ηλεκτρολύτη σταθεροποιημένη με ύττρια ζιρκόνια. Κάτω από συνθήκες ανοδικής πόλωσης, στους 380 °C, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της παραγωγής CO μέσω της DRM, με ταυτόχρονη αύξηση του λόγου H<sub>2</sub>/CO (~0.8) σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος μελέτης, με τιμές συγκρίσιμες με αυτές που έχουν παρατηρηθεί στην βιβλιογραφία [4,12-14] για θερμοκρασίες > 600 °C. Τα παραπάνω, σε συνδυασμό με την επίδραση του επιβαλλόμενου δυναμικού στον καταλυτικό ρυθμό παραγωγής του CO, επιβεβαίωσαν την ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά της DRM, ενώ παρατηρήθηκε απόκλιση από την αναμενόμενη ηλεκτρόφιλη συμπεριφορά της RWGS εξαιτίας της περιορισμένης ποσότητας παραγόμενου υδρογόνου και της πολυπλοκότητας του συστήματος των δύο αντιδράσεων.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υποστηρίχθηκε οικονομικά από το «Ίδρυμα Ανδρέας Μεντζελόπουλος».

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Jang W-J, Shim J-O, Kim H-M, Yoo S-Y, Roh H-S. (2019). *Catal. Today*, 324, 15-26.
- [2] Ashok J, Pati S, Hongmanorom P, Tianxi Z, Junmei C, KKawi S. (2020). *Catal. Today*, 356.
- [3] Arora S, Prasad R. (2016). *RSC Adv.*, 6, 108668-1086688.
- [4] Rezaei M, Alavi S M, Sahebdehfar S, Yan Z-Y. (2006). *J. Nat. Gas. Chem.*, 15, 4, 327-334.
- [5] Pakhare D, Spivey J. (2014). *Chem. Soc. Rev.*, 43, 7813-7837.
- [6] Vayenas C G, Bebelis S, Pliangos C, Brosda S, Tsiplakides D. (2001). Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- [7] Vernoux P, Lizarraga L, Tsampas M N, Sapountzi F M, De Lucas-Consuegra A, Valverde J L, Souentie S, Vayenas C G, Tsiplakides D, Balomenou S, Baranova E A. (2013). *Chem. Rev*, 113, 10, 8192-8260.
- [8] Vayenas C G, Brosda S, Pliangos C. (2001). *J. Catal.*, 203,2, 329-350.
- [9] Lympieri A, Chatziliias C, Xydias F, Martino E, Kyriakou G, Katsaounis A. (2023). *Nanomaterials*, 13, 1930.
- [10] Chatziliias C, Martino E, Katsaounis A, Vayenas C G. (2021). *Appl Catal B*, 284.
- [11] Kalaitzidou I, Makri M, Theleritis D, Katsaounis A, Vayenas C G. (2016). *Surf Sci*, 646.
- [12] Androulakis A, Yentekakis I V, Panagiotopoulou P. (2023). *Int J Hydrogen Energy*.
- [13] Safariamin M, Tidahy L H, Abi-Aad E, Siffert S, Aboukais A. (2009). *Comptes Rendus Chimie*, 12.
- [14] Ferreira-Aparicio P, Rodríguez-Ramos I, Anderson J A, Guerrero-Ruiz A. (2000). *Appl Catal A*, 202, 183-196.