

ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Co & Fe/ΑΛΟΥΜΙΝΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΠΡΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Ε. Ζέζα, Ε. Παχατουρίδου, Α. Λάππας, Ε. Ηλιοπούλου*

Εθνικό Κέντρο Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης, Θέρμη, Ελλάδα

(*eh@certh.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η πυρόλυση μεθανίου προτείνεται ως μέθοδος παραγωγής υδρογόνου, καθώς δεν εκπέμπονται COx ρύποι, μιας και τα προϊόντα της συγκεκριμένης διεργασίας αφορούν αέριο υδρογόνο και στερεό άνθρακα. Μάλιστα, με τη χρήση κατάλληλων καταλυτών, επιτυγχάνεται η εκλεκτική παραγωγή υδρογόνου και η παραλαβή χρήσιμων αλλοτροπικών νανοδομών άνθρακα. Στην παρούσα εργασία, εξετάζεται αφενός η σύνθεση καταλυτικών υλικών Fe ή Co, υποστηριγμένων σε υπόστρωμα αλουμίνας, με διάφορες μεθόδους, αφετέρου, η επίδραση προσθήκης προωθητή (ελάχιστη ποσότητα Pd). Έτσι, διαπιστώνεται αρχικά η υπεροχή των καταλυτών σιδήρου σε σχέση με εκείνους του κοβαλτίου (στην πρώτη περίπτωση 31% μετατροπή μεθανίου στους 850° C, ύστερα από 30 λεπτά, ενώ στη δεύτερη <10% μετατροπή στους 700° C, στον ίδιο χρόνο αντίδρασης). Σε κάθε περίπτωση, η μέθοδος εμποτισμού αερολύματος κρίνεται καταλληλότερη σε σχέση με τη μέθοδο υγρού εμποτισμού. Ωστόσο, η εισαγωγή παλλαδίου βελτιώνει αισθητά την απόδοση των καταλυτών κοβαλτίου, οδηγώντας σε απόδοση 80%, ακόμη και ύστερα από 30 λεπτά αντίδρασης. Από την άλλη, η προσθήκη παλλαδίου στους καταλύτες σιδήρου προωθεί την υψηλή μετατροπή μεθανίου, μόνο τα πρώτα λεπτά της αντίδρασης. Τέλος, ο βέλτιστος καταλύτης Pd-Co μελετάται για 8 ώρες, οπότε και διαπιστώνεται η σταδιακή μείωση του ποσοστού μετατροπής μεθανίου, με ταυτόχρονη όμως παραγωγή ανθρακικών νανοϊνών.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: παραγωγή υδρογόνου, πυρόλυση μεθανίου, καταλύτες Fe, Co, νανοϊνες άνθρακα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια γίνεται λόγος για αναζήτηση εναλλακτικών ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, μεταξύ των οποίων πλεονεκτεί το υδρογόνο, μιας και αποτελεί μια από τις πιο ευέλικτες πηγές καθαρής ενέργειας. Πληθώρα τεχνολογικών διεργασιών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή υδρογόνου, μεταξύ των οποίων ξεχωρίζει η πυρόλυση του μεθανίου ως βιώσιμη μέθοδος απομόνωσής του, μιας και δεν παράγονται ρυπογόνα αέρια θερμοκηπίου, παρά μόνο αέριο υδρογόνο και στερεός άνθρακας ^[1]. Η θερμοδυναμική εξίσωση (1) της αντίδρασης είναι η εξής ^[1]:



Δεδομένου ότι η ενέργεια του δεσμού C – H είναι 435 kJ mol⁻¹ ^[2], ο μηχανισμός είναι πολυσταδιακός και η αφυδρογόνωση είναι σταδιακή ^[3], απαιτούνται θερμοκρασίες που ανέρχονται στους 1300° C. Σε αυτήν την περίπτωση όμως, το λειτουργικό κόστος αυξάνεται και τα αλλοτροπικά ανθρακικά προϊόντα αφορούν άμορφο άνθρακα χαμηλής αξίας ^[1]. Έτσι, προκύπτει η ανάγκη χρήσης κατάλληλου καταλύτη, που θα βελτιώνει την απόδοση της αντίδρασης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και θα οδηγεί σε παραγωγή αξιοποιήσιμων νανοδομών άνθρακα για ποικίλες εφαρμογές ^[1,3]. Άλλωστε, η συγκεκριμένη μέθοδος παραγωγής υδρογόνου είναι οικονομικά ανταγωνιστική, με την προϋπόθεση ότι το ανθρακικό προϊόν είναι υψηλής αξίας ^[3].

Οι καταλύτες που έχουν διερευνηθεί μέχρι σήμερα στην πυρόλυση μεθανίου ταξινομούνται με βάση τη φυσική τους κατάσταση σε στερεούς καταλύτες και τήγματα μετάλλων ή αλάτων. Οι στερεοί καταλύτες διαχωρίζονται σε ανθρακικούς και μεταλλικούς. Οι πιο αποδοτικοί είναι οι στερεοί μεταλλικοί καταλύτες, αφού μετατρέπουν εκλεκτικά το μεθάνιο σε υδρογόνο και ανθρακικές κρυσταλλικές νανοδομές και μάλιστα, σε θερμοκρασίες μικρότερες των 1000° C. Ο

περιορισμός στη χρήση των συγκεκριμένων καταλυτών αφορά την απενεργοποίηση της επιφάνειάς τους λόγω της εναπόθεσης του στερεού άνθρακα σε αυτήν καθώς και την μεθοδο διαχωρισμού των χρήσιμων νανοδομών άνθρακα [1]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα αποδοτικότερα μέταλλα με φθίνουσα σειρά είναι Ni, Co, Ru, Rh > Pt, Re, Ir > Pd, Cu, W, Fe, Mo, μεταξύ των οποίων επιλέγονται κυρίως τα Ni, Co, Fe διότι είναι οικονομικά και ενεργά στοιχεία μετάπτωσης [3]. Για την αύξηση της καταλυτικής σταθερότητας και τη μείωση του κόστους επιλέγονται υποστρώματα, όπως MgO, TiO₂, SiO₂ ή γ-Al₂O₃, με το τελευταίο να παρουσιάζει μεγάλη και σταθερή ειδική επιφάνεια [4]. Επιπλέον, για την αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας προστίθενται σε πολύ μικρά ποσοστά ευγενή μέταλλα όπως Pd, Ir, Pt, Rh [5]. Σημαντική επίδραση έχει και η επιλογή κατάλληλης μεθόδου παρασκευής των καταλυτών, καθώς επηρεάζει την κρυσταλλικότητα, το πορώδες και κατ' επέκταση τις τελικές καταλυτικές ιδιότητες [6].

Στην παρούσα εργασία, εξετάζεται αρχικά η σύνθεση καταλυτικών υλικών 5% κ.β. Fe ή Co, υποστηριγμένων σε υπόστρωμα γ-Al₂O₃, είτε με τη συμβατική μέθοδο του υγρού εμποτισμού (Wet Impregnation, WI), είτε με εκείνη του εμποτισμού αερολύματος (Spray Impregnation, SI). Κατόπιν, πραγματοποιείται μελέτη της συμπεριφοράς των καταλυτών αυτών, καθώς και προωθημένων δειγμάτων, όπου έχει προστεθεί 0.5% κ.β. Pd, με τις μεθόδους ξηρού (DI) εμποτισμού, ή εμποτισμού αερολύματος (SI). Τέλος, διερευνάται η σταθερότητα του βέλτιστου καταλύτη 0.5% Pd-5% Co/Al₂O₃ (σύνθεσης με SI) στους 700°C για 8 ώρες για την μελέτη της αντοχής του.

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Οι καταλύτες σιδήρου (με φόρτιση 5% κ.β.) παρασκευάζονται με τη μέθοδο υγρού εμποτισμού και εμποτισμού αερολύματος, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση την Fe(NO₃)₃·9H₂O (Sigma Aldrich) και ως υπόστρωμα, γ-alumina (Saint Gobain). Κατά τον υγρό εμποτισμό, αρχικά αναμιγνύεται υδατικό διάλυμα του πρόδρομου άλατος, με το υπόστρωμα και ακολουθεί ανάδευση στους 72° C για 1 ώρα σε περιστροφικό εξατμιστήρα (χωρίς κενό). Κατόπιν, η θερμοκρασία ανεβαίνει στους 82° C, ώστε να εξατμιστεί το νερό υπό κενό. Το στερεό υλικό που προκύπτει, ξηραίνεται στους 110° C για ένα βράδυ και έπειτα πυρώνεται στους 450° C για 5 h υπό ροή αέρα.

Η μέθοδος του εμποτισμού αερολύματος λαμβάνει χώρα σε στήλη Romace Innojet Ventilus V2/2.5. Πρωτίστως, προστίθεται στη στήλη το υπόστρωμα αλούμινας, το οποίο και προθερμαίνεται στους 100° C. Έπειτα, υδατικό διάλυμα σιδήρου ψεκάζεται στο υπόστρωμα. Τελικά, τα προκύπτοντα υλικά πυρώνονται στους 450° C για 5 h, υπό ροή αέρα.

Αναφορικά με τους καταλύτες σιδήρου όπου προστίθεται παλλαδίο (0.5% κ.β.) με τη μέθοδο ξηρού εμποτισμού, τα βήματα είναι τα εξής: Υδατικό διάλυμα πρόδρομου άλατος παλλαδίου Pd(NO₃)₂·2H₂O (Sigma Aldrich) εισάγεται σταδιακά στο καταλυτικό υλικό και ύστερα από κάθε βήμα, πραγματοποιείται ενδιάμεση ξήρανση στους 100° C. Τα τελικά δείγματα ξηραίνονται στους 110° C για ένα βράδυ και πυρώνονται στους 500° C για 5 ώρες υπό ροή αέρα.

Οι καταλύτες κοβαλτίου (με φόρτιση 5% κ.β.) συντίθενται με τις ίδιες μεθόδους, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση Co(CH₃CO₂)₂·4H₂O (Fluka, purity 99%). Η προσθήκη παλλαδίου πραγματοποιείται και εδώ με την ίδια ακριβώς διαδικασία. Οι καταλύτες που προκύπτουν, θα ονομάζονται στο εξής Co/Al-x, Fe/Al-x, Pd(γ)-Co/Al-x, Pd(γ)-Fe/Al-x (όπου γ είναι η μέθοδος εισαγωγής Pd, είτε με ξηρό εμποτισμό (DI), είτε με εμποτισμό αερολύματος (SI) και x η μέθοδος εμποτισμού Co ή Fe, είτε υγρού εμποτισμού (WI), είτε εμποτισμού αερολύματος (SI).

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των φρέσκων καταλυτών αποτυπώνονται με τη βοήθεια διαφόρων τεχνικών: ICP-AES, φυσιορόφηση N₂ (μέθοδος BET), XRD, SEM. Για τη διερεύνηση της καταλυτικής ενεργότητας, τοποθετούνται 5 g του εκάστοτε καταλύτη σε αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης, υπό ροή 500ml/min 10% CH₄/He. Πριν από κάθε αντίδραση, πραγματοποιείται αναγωγική προκατεργασία των υλικών υπό 100% H₂, για 30 λεπτά. Η αναγωγή για τους καταλύτες σιδήρου και κοβαλτίου διεξάγεται στους 850° C και 700° C, αντίστοιχα. Η θερμοκρασία αναγωγής κάθε καταλύτη, αντιστοιχεί και στην θερμοκρασία αντίδρασης. Η ανάλυση των αερίων

πραγματοποιήθηκε με αναλυτή FTIR (MKS multigas), καθώς και με αέριο χρωματογράφο (GC 7890, Agilent Technologies). Η καταλυτική ενεργότητα των υλικών αντιστοιχεί στο ποσοστό μετατροπής του μεθανίου και υπολογίζεται ως εξής :

$$CH_4 \text{ conversion (\%)} = \frac{C_{CH_4,in} - C_{CH_4,out}}{C_{CH_4,in}} \times 100 \quad (2)$$

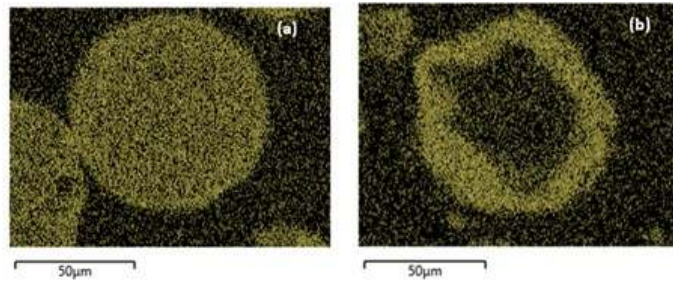
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα αποτελέσματα από τον χαρακτηρισμό πορώδους δομής (μέθοδος BET) φανερώνουν πως η αρχική εισαγωγή Fe ή Co στο υπόστρωμα γ -Al₂O₃ ή μετέπειτα του Pd στους καταλύτες μειώνει την ειδική επιφάνεια και το πορώδες, όπως είναι αναμενόμενο. Τα υλικά χαρακτηρίζονται ως μεσοπορώδη, γεγονός επιθυμητό για την καταλυτική ενεργότητα των υλικών [7]. Τα παραπάνω δεδομένα, καθώς και τα ποσοστά των μετάλλων, συγκεντρώνονται στον **Πίνακα 1**. Τα αποτελέσματα από την ανάλυση XRD δείχνουν για τους καταλύτες Fe, εκτός από τις αναμενόμενες κορυφές της γ -Al₂O₃, και κορυφές λόγω του σχηματισμού του οξειδίου Fe₂O₃. Αντίστοιχα στα ακτινογραφήματα των καταλυτών Co καταλύτες, εμφανίζονται κορυφές της γ -Al₂O₃ και του Co₃O₄. Οι καταλύτες που προκύπτουν μετά την προσθήκη παλλαδίου, παρουσιάζουν κορυφή PdO μικρής έντασης, παρά το μικρό ποσοστό του παλλαδίου.

Πίνακας 1. Φυσικοχημικές ιδιότητες φρέσκων καταλυτών.

Καταλύτης	Co ή Fe (% κ.β.)	Pd (% κ.β.)	Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	Όγκος πόρων (cm ³ /g)	Μέγεθος πόρων (nm)
γ -Al ₂ O ₃	-	-	238.2	0.61	10.29
Fe/Al-WI	4.5	-	221.9	0.62	11.20
Fe/Al-SI	4.7	-	215.2	0.57	10.60
Co/Al-WI	5.4	-	182.6	0.59	13.03
Co/Al-SI	5.1	-	197.4	0.57	11.60
Pd(DI)-Fe/Al-WI	4.5	0.49	211.1	0.57	10.79
Pd(DI)-Fe/Al-SI	4.7	0.46	201.5	0.56	11.10
Pd(DI)-Co/Al-WI	5.4	0.57	172.4	0.60	13.84
Pd(DI)-Co/Al-SI	5.1	0.58	196.8	0.54	10.94
Pd(SI)-Co/Al-SI	5.1	0.50	189.8	0.56	11.88

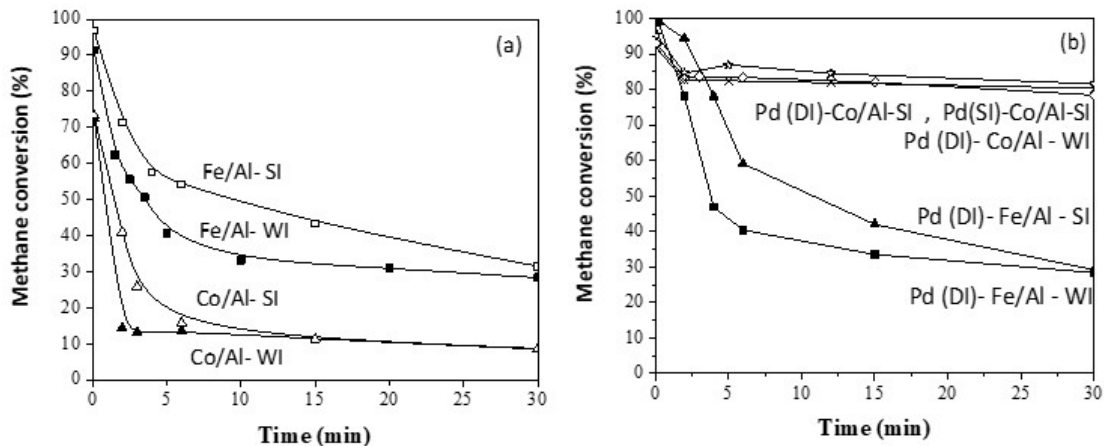
Από τις εικόνες SEM διαπιστώνεται ο τρόπος εναπόθεσης του Co επάνω στο υπόστρωμα. Στην περίπτωση της εναπόθεσης μέσω υγρού εμποτισμού, αυτή εμφανίζεται ως ομοιογενής σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος. Αντιθέτως, η εναπόθεση των μετάλλων μέσω του εμποτισμού αερολύματος οδηγεί σε δομές πυρήνα – κελύφους, όπως διαφαίνεται στο **Σχήμα 1**. Το ίδιο παρατηρήθηκε και στους καταλύτες Fe.



Σχήμα 1. Εικόνες SEM καταλυτών Co συντιθέμενων με (α) υγρό εμπότισμό (b) εμπότισμό αερολύματος.

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ

Στα σχήματα 2a, b παρουσιάζονται τα καταλυτικά αποτελέσματα των καταλυτών Fe και Co, χωρίς και με Pd, αντίστοιχα. Στην περίπτωση των καταλυτών σιδήρου, ο Fe/Al-SI καταλύτης παρουσιάζει 97% αρχική μετατροπή, ενώ ο Fe/Al-WI 91%. Ύστερα από 30 λεπτά αντίδρασης, ο Fe/Al-SI διατηρεί την υπεροχή του, όσον αφορά τη μετατροπή του μεθανίου. Οι καταλύτες κοβαλτίου και στις δύο περιπτώσεις έχουν αρχική μετατροπή 73%, ωστόσο στα επόμενα λεπτά, ο Co/Al-SI παρουσιάζει ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά, ενώ τα δείγματα (Co/Al-SI και Co/Al-WI) εξισώνονται μετά τα 15 πρώτα λεπτά αντίδρασης. Συμπερασματικά, η μέθοδος εμπότισμού αερολύματος οδηγεί σε αποδοτικότερους καταλύτες, ενώ βάσει του **Σχήματος 2a**, αναδεικνύονται ως ενεργότεροι, οι καταλύτες σιδήρου. Στο **Σχήμα 2b** φανερώνεται η επίδραση της προσθήκης 0.5% κ.β. παλλαδίου με ξηρό εμπότισμό (DI) ή εμπότισμό αερολύματος (SI). Πιο συγκεκριμένα, η μετατροπή του μεθανίου πάνω σε προωθημένους καταλύτες Fe/Al-x αυξάνεται στο 99%, ενώ τα επόμενα λεπτά της αντίδρασης, η ενεργότητά τους είναι παρόμοια με εκείνη των καταλυτών χωρίς πρόσμιξη. Αντίθετα, η εισαγωγή παλλαδίου στους καταλύτες κοβαλτίου έχει αξιοσημείωτα θετική επίδραση τόσο στην ενεργότητα όσο και τη σταθερότητά τους.

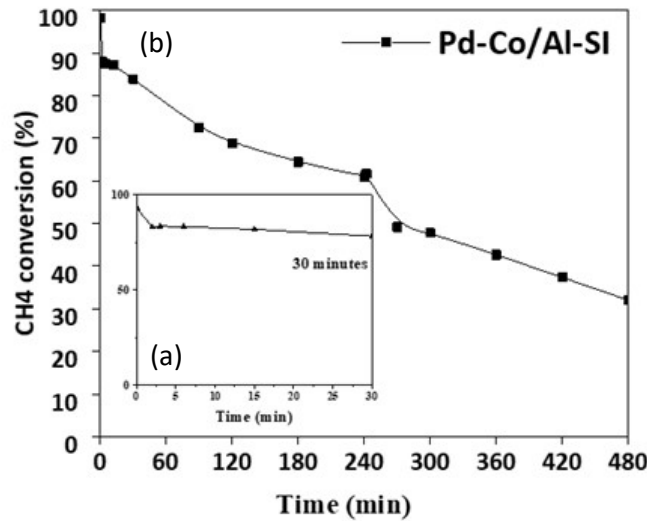


Σχήμα 2. (α) Σύγκριση καταλυτών σιδήρου – κοβαλτίου και σύγκριση μεθόδων σύνθεσης. (b) επίδραση παλλαδίου στην καταλυτική μετατροπή CH_4 και σταθερότητα. (Μελέτη για 30 λεπτά καταλυτών Fe στους $850^\circ C$, καταλυτών Co στους $700^\circ C$, τροφοδοσία: $10\% CH_4/He$).

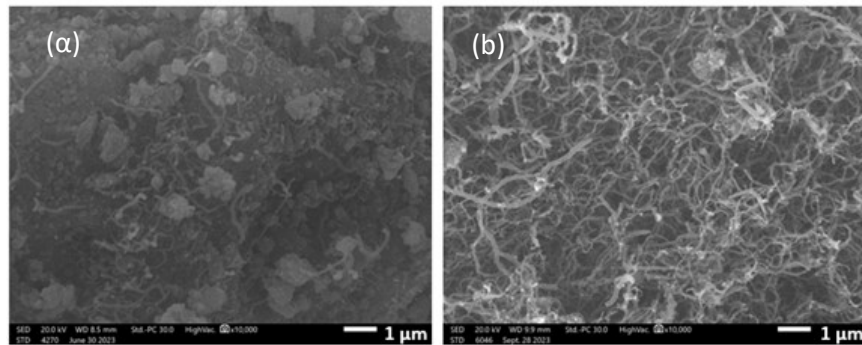
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΣΤΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Όπως διαφαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα (Σχήμα 2), ο καταλύτης Pd(SI)-Co/Al-SI παρουσιάζει τη βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά. Έτσι, επιλέγεται για περαιτέρω διερεύνηση της σταθερότητάς του στην αντίδραση πυρόλυσης μεθανίου υποβάλλοντας το σε αντίδραση για 8 h TOS (time on stream), στους $700^\circ C$. Τα πρώτα λεπτά της αντίδρασης, η μετατροπή του CH_4 ανέρχεται στο 83%, ενώ στο επόμενο διάστημα μειώνεται σταδιακά, ώπου καταλήγει στο 32%, όπως διαφαίνεται στο **Σχήμα 3**.

Σημαντική κρίνεται και η παραγωγή ανθρακικών νανοϊνών, καθώς αποτελούν αξιοποιήσιμα προϊόντα, σε εφαρμογές αεροδιαστημικής, σε ηλεκτρονικές συσκευές κ.α. Στο **Σχήμα 4α,β** παρουσιάζονται οι εικόνες SEM των ανθρακικών νανοϊνών στην επιφάνεια του Pd(SI)-Co/Al-SI, τα πρώτα 30 λεπτά της αντίδρασης και μετά από 8 ώρες, αντίστοιχα. Διαπιστώνεται πως η αύξηση του χρόνου αντίδρασης αυξάνει το μήκος και την ποσότητα των ανθρακικών ινών.



Σχήμα 3. Διάγραμμα σταθερότητας καταλύτη Pd-Co/Al-SI μετά από (α) 30 min (ένθετο) και (β) 8h αντίδρασης στους 700°C.



Σχήμα 4. Εικόνες SEM ανθρακικών νανοϊνών στον καταλύτη Pd(SI)-Co/Al-SI σε διάστημα (α) 30 min και (β) 8hr αντίδρασης στους 700°C.

Τέλος, ο καταλύτης Pd(SI)-Co/Al-SI χαρακτηρίζεται μετά από 30 min και 8 h αντίδρασης, ενώ μελετάται και η αναγέννηση του χρησιμοποιούμενου καταλύτη μετά από 8 ώρες αντίδρασης, ώστε να ελεγχθεί εάν επανέρχονται τα μορφολογικά του χαρακτηριστικά και συνεπώς, εάν μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί (Πίνακας 2). Η αναγέννηση πραγματοποιείται στους 550° C για 2 ώρες, υπό ροή αέρα. Αρχικά, η προκατεργασία του καταλύτη με H₂ προκαλεί μείωση της ειδικής επιφάνειας, η οποία δεν επηρεάζεται περαιτέρω με το πείραμα των 30min. Σημαντική μείωση στην ειδική επιφάνεια σημειώνεται μετά από 8 ώρες αντίδρασης, λόγω και του υψηλού ποσοστού άνθρακα που σχηματίζεται στον καταλύτη (~49%). Η αναγέννηση του καταλύτη και η καύση του σχηματιζόμενου άνθρακα, δεν επαναφέρουν τις ιδιότητες του καταλύτη στην αρχική τους κατάσταση. Παρόλα αυτά, ο καταλύτης δεν αξιολογήθηκε σε δεύτερο κύκλο αντίδρασης στην παρούσα μελέτη.

Πίνακας 2. Φυσικοχημικές ιδιότητες Pd(Si)-Co/Al-Si ύστερα από κάθε στάδιο της συνολικής μελέτης

Καταλύτης Pd(Si)-Co/Al-Si	C (κ.β.%)	Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	Όγκος πόρων (cm ³ /g)	Μέγεθος πόρων (nm)
Φρέσκος	-	189.8	0.56	11.88
Ανηγμένος (700° C/30 min)	-	172.2	0.54	12.57
Χρησιμοποιημένος (700° C/30 min)	5.52	175.4	0.55	12.8
Χρησιμοποιημένος (700° C/480 min)	48.86	143.1	0.57	15.9
Αναγεννημένος (550° C/120 min)	0.05	136.7	0.53	15.4

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μέθοδος σύνθεσης με εμπότισμο αερολύματος, τόσο στην περίπτωση καταλυτών Fe όσο και καταλυτών Co, οδηγεί σε αποδοτικότερους καταλύτες, συγκριτικά με τη μέθοδο υγρού εμπότισμού. Επιπλέον, οι καταλύτες σιδήρου αρχικά αποδεικνύονται καλύτεροι σε σχέση με τους καταλύτες κοβαλτίου. Η προσθήκη παλλαδίου δε διαφοροποιεί σημαντικά τη συμπεριφορά των καταλυτών σιδήρου, ωστόσο ευνοεί την καταλυτική ενεργότητα αλλά και σταθερότητα των καταλυτών κοβαλτίου. Μάλιστα, συμβάλλει στην αντοχή στην απενεργοποίηση της καταλυτικής επιφάνειας από την εναπόθεση άμορφου άνθρακα, κάτι που εξηγεί τη σταθερά υψηλή απόδοση. Ο καταλύτης Pd(Si)-Co/Al-Si παρουσιάζει σχετικά σταθερή και συνάμα ενθαρρυντική μετατροπή του μεθανίου για χρονικό διάστημα 8 ωρών. Επιπλέον, αποδεικνύεται πως η εισαγωγή παλλαδίου προωθεί την ανάπτυξη ανθρακικών νανοϊνών. Ο χρόνος αντίδρασης ευνοεί την περαιτέρω ανάπτυξη των συγκεκριμένων νανοδομών. Η αναγέννηση του καταλύτη ωφελεί στην απομάκρυνση του εναποτιθέμενου άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια, ωστόσο δεν επαναφέρει πλήρως τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του (ειδική επιφάνεια, πορώδες).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] McConnachie M., Konarova M. and Smart S. (2023) "Literature review of the catalytic pyrolysis of methane for hydrogen and carbon production," *Int. J. of Hydrogen Energy* 2023, 48, 66, 25660-25682
- [2] Fan Z., Weng W., Zhou J., Gu D. and Xiao W. (2021) "Catalytic decomposition of methane to produce hydrogen: A review," *J. of Energy Chemistry* 2021, 58, 415–430
- [3] Prabowo J., Lai L., Chivers B., Burke D., Dinh A.H., Ye L., Wang Y., Wang Y., Wei L. and Chen Y. (2024) "Solid carbon co-products from hydrogen production by methane pyrolysis: Current understandings and recent progress," *Carbon* 2024, 216, 118507
- [4] Qian J.X., Chen T.W., Enakonda L.R., Liu D.B., Basset J.-M. and Zhou L. (2020) "Methane decomposition to pure hydrogen and carbon nano materials : State-of-the-art and future perspectives," *Int. J. of Hydrogen Energy* 2020, 45, 32, 15721-15743
- [5] Pudukudy M., Yaakob Z., Jia Q. and Takriff M. S. (2018) "Catalytic decomposition of undiluted methane into hydrogen and carbon nanotubes over Pt promoted Ni/CeO₂ catalysts," *New J. of Chemistry* 2018, 42, 18, 14843-14856
- [6] Santiago M., Restuccia A., Gramm F. and Pérez-Ramírez J. (2011) "Spray deposition method for the synthesis of supported catalysts with superior metal dispersion," *Microporous and Mesoporous Materials* 2011, 146, 1-3, 76-81
- [7] Ahmed W., Noor El-Din M.R., Aboul-Enein A.A. and Awadallah A.E. (2015) "Effect of textural properties of alumina support on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalysts for hydrogen production via methane decomposition," *J. of Natural Gas Science and Engineering* 2015, 25