

## Επίδραση της φύσης του μετάλλου και του φορέα, στην ενεργότητα και τον μηχανισμό της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου σε υποστηριγμένους μεταλλικούς καταλύτες

**Α. Ανδρουλάκης<sup>1</sup>, Ι. Γεντεκάκης<sup>1\*</sup> και Π. Παναγιωτοπούλου<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup> Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση της φύσης του μετάλλου (Re, Ni, Pt, Ir, Rh, Ru) και του φορέα (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, YSZ, ZrO<sub>2</sub>) στην καταλυτική ενεργότητα και τον μηχανισμό της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (Dry Reforming of Methane, DRM). Βρέθηκε ότι η καταλυτική συμπεριφορά επηρεάζεται σημαντικά από το συνδυασμό μετάλλου-φορέα που χρησιμοποιείται με τους καταλύτες Rh και Ru να εμφανίζουν σημαντικά υψηλότερη ενεργότητα σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες, η οποία αυξάνεται περαιτέρω όταν διασπείρονται στους φορείς YSZ ή ZrO<sub>2</sub>. Ο μηχανισμός της αντίδρασης μελετήθηκε με την τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR) και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το CO<sub>2</sub> ροφάται κατά κύριο λόγο στην επιφάνεια του φορέα με τη μορφή ανθρακικών ειδών, ενώ το CH<sub>4</sub> ροφάται διασπαστικά στην επιφάνεια του μετάλλου οδηγώντας στο σχηματισμό ειδών CH<sub>x</sub> και ροφημένων ατόμων υδρογόνου. Τα είδη CH<sub>x</sub> αλληλεπιδρούν με ομάδες OH του φορέα σχηματίζοντας φορμικά είδη και τελικά CO ροφημένο στην επιφάνεια του μετάλλου. Μέρος του παραγόμενου CO πιθανό να σχηματίζεται και μέσω αλληλεπίδρασης των ανθρακικών ειδών με ροφημένα άτομα υδρογόνου κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης.

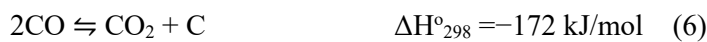
### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παραγωγή αερίου σύνθεσης (H<sub>2</sub> + CO) μέσω αναμόρφωσης υδρογονανθράκων έχει προσελκύσει έντονο ερευνητικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον. Το αέριο σύνθεσης χαρακτηρίζεται ως ενδιάμεσο προϊόν υψίστης σημασίας για τη χημική βιομηχανία καθώς αποτελεί πρώτη ύλη σε διεργασίες παραγωγής υδρογόνου, αμμωνίας, οξυγονωμένων χημικών ενώσεων και υδρογονανθράκων μέσω της αντίδρασης Fischer-Tropsch [1]. Ανάμεσα στους υδρογονάνθρακες που έχουν μελετηθεί το CH<sub>4</sub> παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, η αναμόρφωση του οποίου προς παραγωγή H<sub>2</sub> και CO μπορεί να επιτευχθεί μέσω της αντίδρασής του με H<sub>2</sub>O (1) ή CO<sub>2</sub> (2) καθώς και μέσω της μερικής οξείδωσης του με O<sub>2</sub> (3).



Ανάμεσα στις παραπάνω διεργασίες η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (2) κατατάσσεται αναμφίβολα μεταξύ των πεδίων της εφαρμοσμένης κατάλυσης που συγκεντρώνει μεγάλο ενδιαφέρον υπό το πρίσμα της προστασίας του περιβάλλοντος, της παραγωγής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές και της κυκλική οικονομίας. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι η αντίδραση DRM περιλαμβάνει την ταυτόχρονη ελαχιστοποίηση δύο βασικών αερίων του θερμοκηπίου (CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>) και παρέχει έναν αποτελεσματικό τρόπο για την αξιοποίηση/ανακύκλωση του CO<sub>2</sub> και την άμεση χρήση του ευρέως παραγόμενου βιοαερίου. Επιπλέον, το αέριο σύνθεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με χρήση κυψελών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs) ή μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, MEFCs) έπειτα από ελαχιστοποίηση της περιεκτικότητας σε CO (<30 ppm) καθώς αποτελεί δηλητήριο για τα ηλεκτρόδια πλατίνας που χρησιμοποιούνται σε αυτά τα κελιά.

Παρόλα τα οφέλη της, η DRM βρίσκει περιορισμένη βιομηχανική εφαρμογή, λόγω του έντονα ενδοθερμικού χαρακτήρα της αντίδρασης που απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες (650-800 °C) προκειμένου να επιτευχθούν υψηλές μετατροπές και λόγοι H<sub>2</sub>/CO κοντά στη μονάδα [2]. Ανάλογα με την φύση του καταλύτη και τις συνθήκες αντίδρασης συχνά λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα με την αντίδραση DRM η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (Reverse Water-Gas Shift, RWGS) (4) καταναλώνοντας πολύτιμο H<sub>2</sub> και παράγοντας CO οδηγώντας με αυτό τον τρόπο σε μείωση του λόγου H<sub>2</sub>/CO. Ένα επιπλέον μειονέκτημα της αντίδρασης αποτελεί η εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη που λαμβάνει χώρα μέσω της διάσπασης του μεθανίου (5) ή/και της αντίδρασης Boudouard (6) οδηγώντας σε σταδιακή απενεργοποίηση του καταλύτη. Για τον λόγο αυτό η σύνθεση οικονομικά αποδοτικών, ενεργών και ανθεκτικών καταλυτών (στην εναπόθεση άνθρακα και την πυροσυσσωμάτωση) για την αντίδραση DRM, ικανών να οδηγούν στην παραγωγή αερίου σύνθεσης με αναλογία H<sub>2</sub>/CO κοντά στη μονάδα, αποτελεί πρόκληση συγκεντρώνοντας τα τελευταία χρόνια ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον.



Στην παρούσα εργασία μελετάτε η καταλυτική ενεργότητα και ο μηχανισμός της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου σε συνάρτηση της φύσης του μετάλλου (Re, Ni, Pt, Ir, Rh, Ru) και του φορέα (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, YSZ, ZrO<sub>2</sub>). Σκοπός είναι η ανάπτυξη καταλυτών με υψηλή ενεργότητα και η κατανόηση της επίδρασης των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του καταλύτη στην καταλυτική συμπεριφορά και το μηχανισμό της αντίδρασης προκειμένου να προσδιοριστούν τα χαρακτηριστικά εκείνα που ενισχύουν την παραγωγή αερίου σύνθεσης.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιώντας σαν πρόδρομες ενώσεις άλατα μετάλλων (Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, IrCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, ReCl<sub>5</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) και εμπορικούς φορείς (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, YSZ, ZrO<sub>2</sub>). Μετά τον εμποτισμό ακολούθησε ξήρανση των στερεών στους 110 °C για 12 h και αναγωγή στους 400 °C (300 °C για το Rh και το Pt) για 2 h. Η φόρτιση σε μέταλλο κυμαίνονταν μεταξύ 0.5-1.0 wt.%. Η ειδική επιφάνεια των καταλυτών μετρήθηκε με τη τεχνική της φυσικής ρόφησης αζώτου σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (BET), ενώ η διασπορά και το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του μετάλλου προσδιορίστηκαν με τη τεχνική της εκλεκτικής χημειορόφησης με H<sub>2</sub> (CO για τους καταλύτες Ru/CeO<sub>2</sub> και Rh/CeO<sub>2</sub>). Τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας πραγματοποιήθηκαν σε προ-ανηγμένους καταλύτες στη θερμοκρασιακή περιοχή 400-750 °C με σύσταση τροφοδοσίας αποτελούμενη από 50% CH<sub>4</sub> και 50% CO<sub>2</sub>, μάζα καταλύτη 50 mg και συνολική ροή 100 cm<sup>3</sup>/min. Ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης μετρήθηκε σε διαφορετικές συνθήκες (X<sub>CH<sub>4</sub></sub>, X<sub>CO<sub>2</sub></sub> <10-15%) με σκοπό την ελαχιστοποίηση της επίδρασης των φαινομένων μεταφοράς μάζας και θερμότητας. Με βάση τις μετρήσεις αυτές και χρησιμοποιώντας τις τιμές της διασποράς από τα πειράματα εκλεκτικής χημειορόφησης με H<sub>2</sub> υπολογίστηκαν οι συχνότητες αναστροφής (TOF) της μετατροπής του CH<sub>4</sub> και του CO<sub>2</sub> για κάθε καταλύτη. Εξάιρεση αποτελεί ο καταλύτης Ni για τον οποίο δεν μπόρεσε να μετρηθεί με ακρίβεια ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης λόγω της εξαιρετικά χαμηλής του διασποράς (<1%). Η μελέτη του μηχανισμού της αντίδρασης πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της *in situ* υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR). Τα πειράματα διεξήχθησαν στο θερμοκρασιακό εύρος 25-500 °C με σύσταση τροφοδοσίας αποτελούμενη από 10%CH<sub>4</sub>+10%CO<sub>2</sub>/He.

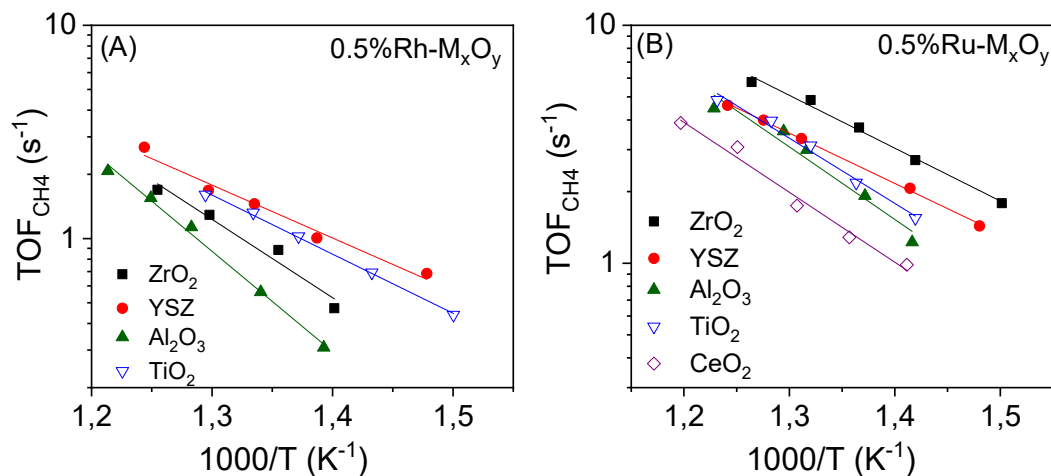
## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις φυσικής ρόφησης έδειξαν ότι η ειδική επιφάνεια των φορέων μεταβάλλεται σημαντικά λαμβάνοντας τιμές μεταξύ 3.3 m<sup>2</sup>/g για το CeO<sub>2</sub> και 75 m<sup>2</sup>/g για το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις εκλεκτικής χημειορόφησης με H<sub>2</sub> έδειξαν ότι η διασπορά και το μέγεθος των σωματιδίων του μετάλλου εξαρτώνται σημαντικά τόσο από την φύση του μετάλλου όσο και από τη φύση του φορέα. Συγκεκριμένα, η διασπορά κυμαίνεται από τιμές <1.0% για τον καταλύτη 1%Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> έως και 99.0% για τους καταλύτες 1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.5%Rh/YSZ, 0.5%Rh/TiO<sub>2</sub>

και 0.5%Rh/ZrO<sub>2</sub>. Αντίστοιχα, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου κυμαίνεται μεταξύ 0.9 nm για τον καταλύτη 1%Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 31.5 nm για τον καταλύτη 1%Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Η επίδραση της φύσης του μετάλλου στην καταλυτική συμπεριφορά εξετάστηκε σε καταλύτες μετάλλων (Ni, Pt, Ru, Rh, Ir, Re) με περιεκτικότητα 1 wt.% υποστηριγμένων σε φορέα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Τα αποτελέσματα (δεν παρουσιάζονται εδώ) έδειξαν ότι η καταλυτική συμπεριφορά βελτιώνεται ακολουθώντας τη σειρά Re < Pt < Ni < Ir < Rh < Ru. Βέλτιστη συμπεριφορά παρουσίασαν οι καταλύτες Rh και Ru οι οποίοι ενεργοποιούνται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 400 °C οδηγώντας σε μετατροπές θερμοδυναμικής ισορροπίας ίσες με 80% στους 750 °C. Οι συχνότητες αναστροφής των CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> αυξάνονται περίπου κατά δύο τάξεις μεγέθους ακολουθώντας τη σειρά Pt < Re < Ir < Rh < Ru. Ο λόγος H<sub>2</sub>/CO αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας με τα μέταλλα Ru, Rh και Ir να προσεγγίζουν τιμές κοντά στην μονάδα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 700 °C, σε αντίθεση με τους καταλύτες Ni, Re και Pt οι οποίοι παρουσιάζουν σημαντικά χαμηλότερες τιμές H<sub>2</sub>/CO σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε.

Η επίδραση της φύσης του φορέα εξετάστηκε σε καταλύτες Ru και Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένων σε εμπορικά οξειδία μετάλλων (YSZ, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>) και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 1 στο οποίο παρουσιάζονται οι συχνότητες αναστροφής του CH<sub>4</sub> για κάθε καταλύτη. Παρατηρείται ότι και στις δύο σειρές καταλυτών η φύση του φορέα επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική ενεργότητα με τρόπο που εξαρτάται από τη φύση του μετάλλου. Για τους καταλύτες Rh, το TOF<sub>CH<sub>4</sub></sub> σε δεδομένη θερμοκρασία αυξάνεται περίπου κατά 2.6 φορές ακολουθώντας τη σειρά Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < ZrO<sub>2</sub> < TiO<sub>2</sub> < YSZ, ενώ για τους καταλύτες Ru η ενεργότητα αυξάνεται κατά 2.8 φορές σύμφωνα με τη σειρά CeO<sub>2</sub> < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < TiO<sub>2</sub> < YSZ < ZrO<sub>2</sub>. Συγκρίνοντας τα δύο σχήματα παρατηρείται ότι οι καταλύτες Ru εμφανίζονται, γενικά, πιο ενεργοί σε σχέση με τους καταλύτες Rh οδηγώντας σε υψηλότερους ειδικούς ρυθμούς αντίδρασης. Σε όλες τις περιπτώσεις ο λόγος H<sub>2</sub>/CO αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Όλοι οι καταλύτες σε θερμοκρασίες άνω των 700 °C έδωσαν τιμές λόγου H<sub>2</sub>/CO παραπλήσιες της μονάδας, με εξαίρεση τον καταλύτη Ru/CeO<sub>2</sub>, ο οποίος παρουσίασε σημαντικά χαμηλότερες τιμές H<sub>2</sub>/CO πιθανόν λόγω της αντίδρασης RWGS η οποία είναι γνωστό ότι ενισχύεται σε υποστηριγμένους σε CeO<sub>2</sub> φορείς

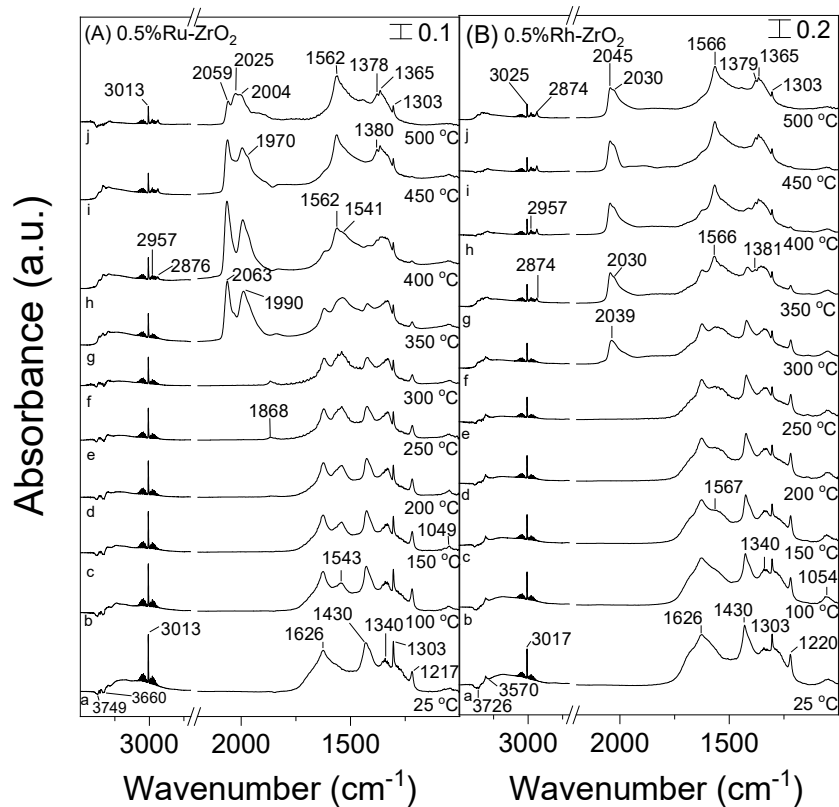


**Σχήμα 1.** Επίδραση της φύσης του φορέα στη συχνότητα αναστροφής του CH<sub>4</sub> σε υποστηριγμένους καταλύτες (A) Rh και (B) Ru.

Η αλληλεπίδραση του καταλύτη με το μείγμα της αντίδρασης μελετήθηκε επίσης με *in-situ* πειράματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR). Τυπικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 2 για τους καταλύτες 0.5%Ru/ZrO<sub>2</sub> και 0.5%Rh/ZrO<sub>2</sub>, για τους οποίους βρέθηκε ότι η αντίδραση DRM, προχωρά μέσω διασπαστικής ρόφησης του CH<sub>4</sub> στην επιφάνεια του μετάλλου οδηγώντας στο σχηματισμό ειδών CH<sub>x</sub> (2957 και 2876 cm<sup>-1</sup>) και ροφημένων ατόμων υδρογόνου. Τα είδη CH<sub>x</sub> αλληλεπιδρούν με ομάδες OH του φορέα σχηματίζοντας φορμικά είδη (1562-1566 cm<sup>-1</sup>, 1378-1381 cm<sup>-1</sup>) και τελικά CO ροφημένο στην επιφάνεια του μετάλλου (2059, 2025, 2004 cm<sup>-1</sup> για το Ru, 2045, 2030 cm<sup>-1</sup> για το Rh). Το CO<sub>2</sub> ροφάται κατά κύριο λόγο στην επιφάνεια του φορέα με τη μορφή ανθρακικών ειδών (1626, 1430, 1340, 1217 cm<sup>-1</sup>), η αλληλεπίδραση των οποίων με ροφημένα άτομα υδρογόνου πιθανό να συνεισφέρουν σε μικρό βαθμό στο σχηματισμό CO στην μεταλλική επιφάνεια

κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης. Και για τις δύο σειρές καταλυτών βρέθηκε ότι ο σχετικός πληθυσμός των καρβονυλικών ειδών αυξάνεται με αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας.

Για τους καταλύτες Rh παρατηρήθηκε ότι καθώς αυξάνεται η καταλυτική ενεργότητα η κορυφή που αντιστοιχεί σε CO γραμμικά ροφημένο σε ανηγμένες θέσεις  $Rh^0$  μετατοπίζεται προοδευτικά προς μεγαλύτερους κυμαριθμούς υποδεικνύοντας ότι ο δεσμός Rh-CO εξασθενεί και ο δεσμός C-O ισχυροποιείται, οδηγώντας σε ταχύτερη εκρόφιση του CO στην αέρια φάση. Στην περίπτωση καταλυτών Ru, εκτός από είδη CO ροφημένα σε ανηγμένες θέσεις  $Ru^0$  ( $2025\text{ cm}^{-1}$ ) εμφανίζονται και είδη CO ροφημένα σε μερικώς οξειδωμένες θέσεις  $Ru^{\delta+}$  ( $2063$ ,  $1990\text{ cm}^{-1}$ ), η συμμετοχή των οποίων στο μηχανιστικό μονοπάτι της αντίδρασης διερευνάται.



**Σχήμα 2.** Φάσματα DRIFT για τους καταλύτες (A)  $0.5\%Ru/ZrO_2$  και (B)  $0.5\%Rh/ZrO_2$  μετά από αλληλεπίδραση με μείγμα  $10\%CH_4+10\%CO_2/He$  σε θερμοκρασίες  $25-500\text{ }^\circ\text{C}$ .

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας έδειξαν ότι η ενεργότητα υποστηριγμένων μεταλλικών καταλυτών για την αντίδραση DRM εξαρτάται σημαντικά τόσο από τη φύση του μετάλλου όσο και από τη φύση του φορέα, με τους καταλύτες Ru/YSZ και Rh/ZrO<sub>2</sub> να εμφανίζουν τα βέλτιστα αποτελέσματα. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων FTIR φανερώνουν ότι η αντίδραση προχωρά μέσω ενός δι-λειτουργικού μηχανισμού με συμμετοχή τόσο του μετάλλου όσο και του φορέα. Ο σχετικός πληθυσμός καθώς και οι θέσεις ρόφησης των ειδών CO επηρεάζονται σημαντικά από τη φύση του μετάλλου και του φορέα και σχετίζονται άμεσα με την καταλυτική ενεργότητα για την αντίδραση DRM.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Yentekakis I.V., Panagiotopoulou P., Artemakis G. (2021) *Appl. Catal. B* 296: 120-210
- [2] Aramouni N.A.K., Touma J.G., Tarboush B.A., Zeaiter J., Ahmad M.N. (2018) *Renewable Sustainable Energy Rev.* 82: 2570-2585

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Δράσης ΕΡΕΥΝΩ - ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ - ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνεΚ) (Κωδικός έργου: Τ2ΕΔΚ-00955.