

Μελέτη της Αντίδρασης Μετατόπισης του CO με Ατμό σε Τροποποιημένους Καταλύτες Pt/TiO₂

Ανδρέας Κουρουμλίδης^{1,2}, Γεώργιος Μπάμπος¹, Παρασκευή Παναγιωτοπούλου³ και Δημήτρης Ι. Κονταρίδης^{1*}

¹ Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26504, Πάτρα

² ΕΛΒΙΟ Α.Ε. Συστημάτων Παραγωγής Υδρογόνου & Ενέργειας, Παλαιά Ε.Ο. Πατρών - Αθηνών 10, 26500, Ρίο

³ Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 73100, Χανιά

*dimi@chemeng.upatras.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) σε καταλύτες λευκόχρυσου (Pt) υποστηριγμένους σε τροποποιημένους φορείς διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂). Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση στην καταλυτική συμπεριφορά της ενίσχυσης του φορέα TiO₂ με αλκάλια (Na, Cs) ή αλκαλικές γαίες (Ca, Sr) στον φορέα και της χρήσης ενός δεύτερου μετάλλου σε συνδυασμό με τον Pt. Μεταξύ των ενισχυμένων δειγμάτων που μελετήθηκαν, ο καταλύτης 0.5%Pt/2%CaO/TiO₂ επέδειξε την υψηλότερη ενεργότητα ενώ η προσθήκη Cr, Ru ή Fe στον καταλύτη 0.5%Pt/TiO₂ βελτίωσε την καταλυτική συμπεριφορά. Η απόδοση των πλέον υποσχόμενων δειγμάτων μελετήθηκε περαιτέρω υπό ρεαλιστικές συνθήκες αντίδρασης με χρήση καταλυτών σε μορφή πελλετών ή επιστρώσεων σε μονόλιθους και συγκρίθηκε με εκείνη δύο εμπορικών καταλυτών (SUDCHEMIE και Johnson-Matthey). Βρέθηκε ότι ο αριστοποιημένος καταλύτης επέδειξε ενεργότητα συγκρίσιμη με εκείνη των εμπορικών καταλυτών.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (water-gas shift, WGS) έχει μελετηθεί εκτενώς εξαιτίας της εφαρμογής της σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες, όπως η παραγωγή υδρογόνου από την αναμόρφωση υδρογονανθράκων, η σύνθεση αμμωνίας και η επεξεργασία του αργού πετρελαίου [1,2]. Στις βιομηχανικές εφαρμογές χρησιμοποιούνται τυπικά δύο αντιδραστήρες WGS σε σειρά, με τον πρώτο να λειτουργεί σε θερμοκρασιακό εύρος 350 – 450 °C (high-temperature shift, HTS) και τον δεύτερο σε θερμοκρασίες 180 – 250 °C (low-temperature shift, LTS) [3]. Η αντίδραση HTS επιτρέπει την ποσοτική μετατροπή του CO, η οποία ευνοείται κινητικά σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ η LTS επιτυγχάνει περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης του CO στο αέριο ρεύμα, όπως προβλέπεται από τη θερμοδυναμική της αντίδρασης [3]. Παλαιότερες ερευνητικές προσπάθειες που πραγματοποιήθηκαν στα συμμετέχοντα εργαστήρια έδειξαν ότι οι καταλύτες Pt επιδεικνύουν υψηλότερη ενεργότητα για την αντίδραση WGS σε σχέση με άλλα ευγενή μέταλλα (Pd, Rh, Ru) και ότι η ενεργότητα μεγιστοποιείται όταν ο Pt εναποτίθεται σε «αναγωγίμους» φορείς, όπως το TiO₂ [4]. Επίσης, βρέθηκε ότι η ενίσχυση του TiO₂ με αλκάλια ή αλκαλικές γαίες [5] καθώς και ο συνδυασμός του TiO₂ με ένα δεύτερο οξείδιο [6] μπορεί να βελτιώσει την ενεργότητα των διεσπαρμένων κρυσταλλιτών Pt. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η αξιοποίηση των αποτελεσμάτων των παραπάνω ερευνητικών προσπαθειών [1-6] για τη μελέτη της δυνατότητας περαιτέρω βελτίωσης της καταλυτικής ενεργότητας του Pt για την αντίδραση WGS.

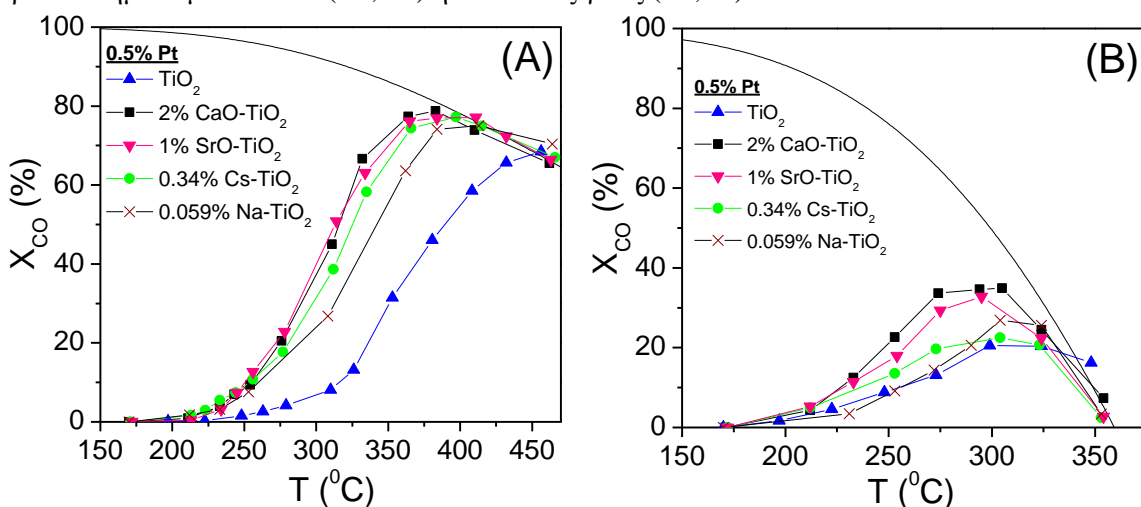
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η εναπόθεση της μεταλλικής φάσης στον μη ενισχυμένο φορέα TiO₂ καθώς και στους τροποποιημένους φορείς TiO₂ πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Προζυγισμένη ποσότητα φορέα προστίθεται σε υδατικό διάλυμα άλατος του/των μετάλλου/μετάλλων ((NH₃)₂Pt(NO₂)₂, Fe(NO₃)₃·9H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O, Cr(NO₃)₃·9H₂O, Ru(NO)(NO₃)₃) υπό συνεχή ανάδευση. Ακολουθεί εξάτμιση του νερού στους 70 °C, ξήρανση στους 110 °C για 24 h και αναγωγή με H₂ στους 300 °C για 2 h. Η ενίσχυση του φορέα TiO₂ με μικρές ποσότητες αλκαλίων (0.06 % Na, 0.34 % Cs) ή οξειδίων αλκαλικών γαίων (2% CaO, 1% SrO) πραγματοποιήθηκε επίσης με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Στην περίπτωση της ενίσχυσης του φορέα με Na, Cs ή SrO, προζυγισμένη ποσότητα TiO₂ (Degussa P25) προστίθεται σε υδατικό διάλυμα άλατος του ενισχυτή (NaNO₃, CsNO₃,

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ υπό συνεχή ανάδευση. Στην περίπτωση ενίσχυσης του φορέα TiO_2 με CaO , η απαιτούμενη ποσότητα της πρόδρομης ένωσης του ενισχυτή (CaO) διαλύεται σε υδατικό διάλυμα HNO_3 ($\text{pH}=1$). Ακολουθεί εξάτμιση του νερού στους 70°C , ξήρανση στους 110°C για 24 h και πύρωση στους 600°C για 5 h. Η φόρτιση σε Pt ήταν σε όλες τις περιπτώσεις ίση με 0.5 wt.%. Επιπλέον παρασκευάστηκαν δομημένοι καταλύτες 0.5%Pt/1%CaO/ TiO_2 (κεραμικός μονόλιθος κορδιερίτη, μεταλλικός μονόλιθος, πελλέτες). Οι καταλύτες σε μονόλιθος κυλινδρικού σχήματος μήκους 3.7 cm και διαμέτρου 2.4 cm, εναποτέθηκαν με την εξής διαδικασία: ο καταλύτης Pt παρασκευάστηκε όπως προηγουμένως και στη συνέχεια αλέστηκε ώστε να αποκτήσει μορφή λεπτόκοκκης σκόνης ($d < 63\mu\text{m}$). Το υλικό προστέθηκε σε συγκεκριμένη ποσότητα νερού έτσι ώστε να δημιουργηθεί αιώρημα στο οποίο εμβαπτίζεται ο μονόλιθος μέχρις ότου εμποτιστεί με την επιθυμητή ποσότητα καταλύτη. Ανάμεσα στις εμβαπτίσεις ο εμποτισμένος μονόλιθος ξηραίνεται στους 110°C για 24 h και ακολουθεί πύρωση στους 300°C για 3h. Τέλος οι καταλύτες x%Pt/1%CaO/ TiO_2 ($x = 0.5$ και 1 wt.%) υπό μορφή πελλετών παρασκευάστηκαν ως εξής: απαιτούμενη ποσότητα CaO προστίθεται σε δοχείο BUCHI το οποίο περιέχει υδατικό διάλυμα HNO_3 ($\text{pH}=1$), στη συνέχεια προστίθενται σε αυτό οι πελλέτες TiO_2 (Aerolyst 7711, 1/16"). Το δοχείο προσαρμόζεται στη συσκευή Rotavapor για την απομάκρυνση του νερού η οποία συντελείται στους 40°C υπό κενό. Οι ενισχυμένες με CaO πελλέτες TiO_2 ξηραίνονται στους 110°C για 24 h και εν συνεχεία πυρώνονται στους 600°C για 5 h. Ο φορέας προστίθεται σε δοχείο BUCHI κατάλληλου όγκου το οποίο περιέχει το διάλυμα πρόδρομης ένωσης Pt και ακολουθεί απομάκρυνση του νερού στους 40°C υπό κενό στη συσκευή Rotavapor. Οι πελλέτες που προκύπτουν ξηραίνονται στους 110°C για 24 h και εν συνεχεία ανάγονται στους 300°C για 2 h. Οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν με διάφορες τεχνικές όπως η φυσική ρόφηση N_2 σε θερμοκρασία υγρού αζώτου, η περίθλαση ακτίνων X (XRD) και η εκλεκτική χημειορόφηση H_2 . Οι καταλυτικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε πειραματική διάταξη που αποτελούνταν από έναν αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, ρυθμιστές ροής μάζας για τον έλεγχο της ροής των αερίων της τροφοδοσίας (He , CO , CO_2 , H_2), και μία αντλία HPLC και έναν εξεταστή για την προσθήκη της επιθυμητής συγκέντρωσης του H_2O στην τροφοδοσία. Τα πειράματα ελέγχου της καταλυτικής ενεργότητας πραγματοποιήθηκαν στη θερμοκρασιακή περιοχή 170 - 450°C υπό ρεαλιστικές συνθήκες αντίδρασης με σύσταση τροφοδοσίας (σε mol) 9.7% CO , 38.7% H_2O , 44.8% H_2 , 6.8% CO_2 (HTS) και 1.6% CO , 29.9% H_2O , 52.2% H_2 , 16.3% CO_2 (LTS), συνολική ροή $220\text{ cm}^3/\text{min}$, ατμοσφαιρική πίεση και μάζα καταλύτη 750 mg (1.8 g στην περίπτωση πελλετών και μονόλιθων).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

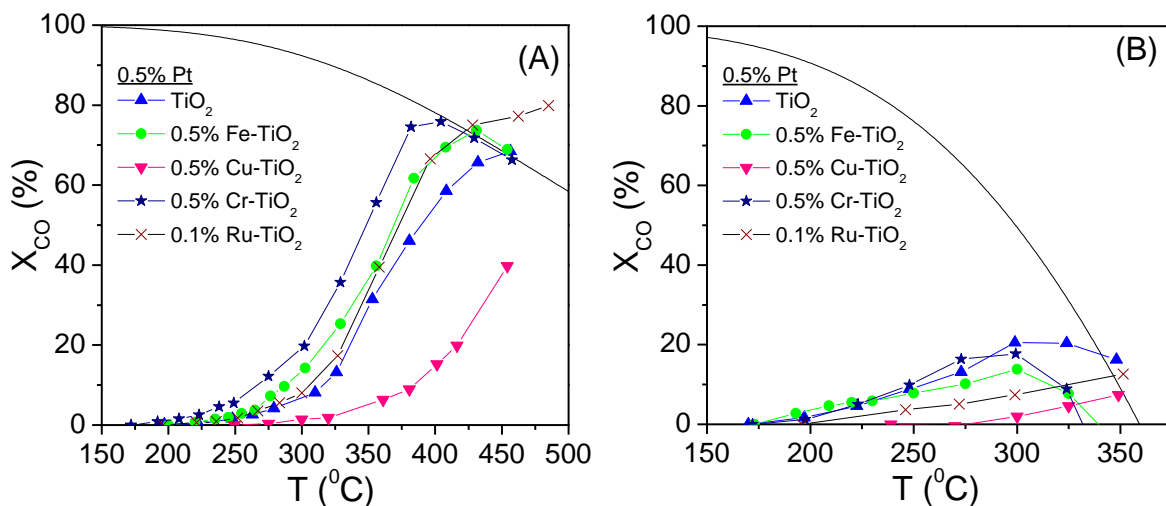
Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται η εξάρτηση από τη θερμοκρασία της μετατροπής του CO σε συνθήκες αντίδρασης HTS (Σχήμα 1A) και LTS (Σχήμα 1B) για καταλύτες Pt διεσπαρμένους σε φορέα TiO_2 τροποποιημένο με αλκάλια (Na, Cs) ή αλκαλικές γαίες (Ca, Sr).



Σχήμα 1. Εξάρτηση της μετατροπής του CO από της θερμοκρασίας για τις αντιδράσεις (A) HTS και (B) LTS σε καταλύτες Pt/ TiO_2 ενισχυμένους με αλκάλια ή αλκαλικές γαίες και σύγκριση με τη θερμοδυναμικά επιτρεπτή μετατροπή (διακεκομμένη γραμμή).

Παρατηρείται ότι υπό συνθήκες HTS (Σχήμα 1A) η προσθήκη μικρής ποσότητας ενισχυτών οδηγεί σε μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής του CO προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Βέλτιστη συμπεριφορά παρουσιάζουν οι καταλύτες Pt/1%SrO/TiO₂ και Pt/2%CaO/TiO₂, οι οποίοι καθίστανται ενεργοί ήδη από τους 200 °C και οδηγούν σε μετατροπές ισορροπίας στους 380-390 °C. Υπό συνθήκες LTS (Σχήμα 1B) παρατηρείται βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς για τους ενισχυμένους με SrO και CaO καταλύτες Pt/TiO₂, ενώ η προσθήκη Na ή Cs οδηγεί σε παραπλήσιες μετατροπές με τον μη ενισχυμένο καταλύτη. Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα που ελήφθησαν τόσο υπό συνθήκες υψηλής όσο και χαμηλής θερμοκρασίας, την καλύτερη συμπεριφορά επέδειξε ο ενισχυμένος με CaO καταλύτης, ο οποίος επιτυγχάνει μέγιστη μετατροπή CO ίση με 79 % στους 380 °C υπό συνθήκες HTS και 35% στους 300 °C υπό συνθήκες LTS. Η προσθήκη προωθητών στο TiO₂ μπορεί να οδηγήσει σε ενίσχυση της αλληλεπίδρασης της επιφάνειας του φορέα με είδη οξυγόνου προκαλώντας μεταφορά φορτίου προς το υπόστρωμα διευκολύνοντας με αυτόν τον τρόπο την αναγωγή των Ti⁴⁺ σε Ti³⁺ που αποτελούν ενεργές θέσεις για τη ρόφηση του CO, επιταχύνοντας την αντίδραση WGS [5].

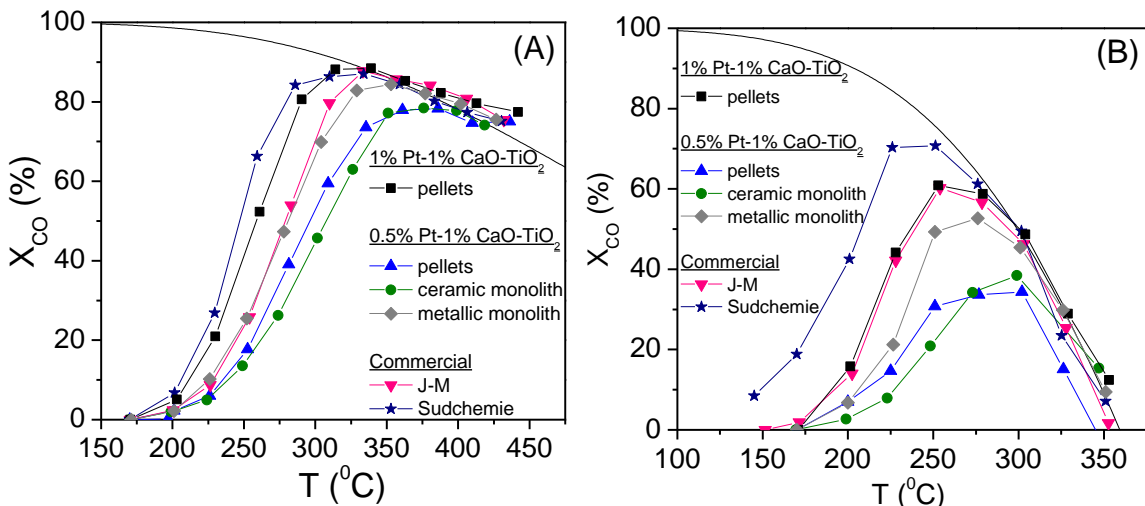
Στο Σχήμα 2 παρουσιάζονται οι καμπύλες μετατροπής του CO σε συνθήκες υψηλής (Σχ. 2A) και χαμηλής (Σχ. 2B) θερμοκρασίας για διμεταλλικούς καταλύτες (0.5%Pt-0.5%M)/TiO₂ (M: Fe, Cu, Cr) και (0.5%Pt-0.1%Ru)/TiO₂.



Σχήμα 2. Εξάρτηση της μετατροπής του CO από τη θερμοκρασία για τις αντιδράσεις (A) HTS και (B) LTS σε διμεταλλικούς καταλύτες Pt-M/TiO₂ (M: Fe, Cu, Cr και Ru) και σύγκριση με τη θερμοδυναμικά επιτρεπτή μετατροπή (διακεκομμένη γραμμή).

Παρατηρείται ότι υπό συνθήκες HTS η προσθήκη Cr, Ru ή Fe οδηγεί σε μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής του CO προς χαμηλότερες θερμοκρασίες ενώ η προσθήκη Cu οδηγεί σε εμφανώς χειρότερη συμπεριφορά συγκριτικά με τον καταλύτη αναφοράς Pt/TiO₂ (Σχήμα 2A). Υπό συνθήκες LTS (Σχήμα 2B) η καταλυτική απόδοση δεν μεταβάλλεται σημαντικά με την προσθήκη δεύτερου μετάλλου στον καταλύτη Pt/TiO₂. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση των καταλυτών (0.5%Pt-0.5%Cr)/TiO₂ και (0.5%Pt-0.1%Ru)/TiO₂ ανιχνεύθηκαν σημαντικές ποσότητες CH₄ υπό συνθήκες HTS. Αυτό υποδεικνύει ότι παράλληλα με την αντίδραση WGS λαμβάνει χώρα και η αντίδραση μεθανοποίησης του CO η οποία ξεκινά στους 330 °C για τον πρώτο καταλύτη και στους 300 °C για τον δεύτερο. Η παραγωγή μεθανίου είναι εντονότερη στην περίπτωση του καταλύτη (0.5%Pt-0.1%Ru)/TiO₂ με συνέπεια την επίτευξη μετατροπών CO μεγαλύτερων από τη μετατροπή ισορροπίας της αντίδρασης WGS.

Η απόδοση των πλέον υποσχόμενων καταλυτών μελετήθηκε περαιτέρω υπό ρεαλιστικές συνθήκες αντίδρασης με χρήση δειγμάτων σε μορφή πελλετών (0.5%Pt/1%CaO/TiO₂ και 1%Pt/1%CaO/TiO₂) ή επιστρώσεων σε μονόλιθους (0.5%Pt/1%CaO/TiO₂) και συγκρίθηκε με εκείνη δύο εμπορικών καταλυτών (SUDCHEMIE and Johnson-Matthey) (Σχήμα 3).



Σχήμα 3. Εξάρτηση της μετατροπής του CO από τη θερμοκρασία για τις αντιδράσεις (A) HTS και (B) LTS σε δομημένους καταλύτες Pt και εμπορικούς καταλύτες (SUDCHEMIE, Johnson-Matthey).

Οι καταλύτες 0.5%Pt/1%CaO/TiO₂ υπό μορφή πελλετών και κεραμικού μονόλιθου παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά τόσο υπό συνθήκες HTS (Σχήμα 3A) όσο και υπό συνθήκες LTS (Σχήμα 3B). Καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζει ο μεταλλικός μονόλιθος επιτυγχάνοντας μέγιστη μετατροπή 84% στους 350 °C υπό συνθήκες HTS προσεγγίζοντας τον εμπορικό καταλύτη της Johnson Matthey (Σχήμα 3A). Υπό συνθήκες LTS παρατηρείται επίσης υψηλότερη ενεργότητα με τη μέγιστη μετατροπή (52%) να επιτυγχάνεται στους 275 °C (Σχήμα 3B). Η αύξηση της περιεκτικότητας σε Pt από 0.5% σε 1% οδηγεί σε περαιτέρω βελτίωση της απόδοσης, με τη μέγιστη μετατροπή (89%) να επιτυγχάνεται στους 340 °C, ξεπερνώντας τον εμπορικό καταλύτη της Johnson Matthey και φθάνοντας αυτόν του καταλύτη της SUDCHEMIE υπό συνθήκες HTS ενώ υπό συνθήκες LTS η απόδοσή του είναι με παρόμοια με την αντίστοιχη του καταλύτη της Johnson Matthey.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η απόδοση ως προς την αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό του καταλύτη 0.5%Pt/TiO₂ μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά με την προσθήκη μικρής ποσότητας προωθητών στον φορέα TiO₂. Ανάμεσα στους καταλύτες Pt που μελετήθηκαν, την υψηλότερη απόδοση επέδειξαν οι καταλύτες ενισχυμένοι με CaO ή SrO, ενώ τη βέλτιστη συμπεριφορά τόσο σε HTS όσο και σε LTS συνθήκες εμφάνισε ο καταλύτης 0.5%Pt/2%CaO/TiO₂.

Η προσθήκη Cr, Ru ή Fe στη διεσπαρμένη μεταλλική φάση οδηγεί σε αύξηση της ενεργότητας του καταλύτη 0.5%Pt/TiO₂. Ωστόσο η παρουσία Cr και Ru προωθεί σε μεγάλο βαθμό την αντίδραση της μεθανοποίησης του CO.

Ο αριστοποιημένος σε μορφή πελλετών καταλύτης 1%Pt/2%CaO/TiO₂ εμφάνισε παρόμοια συμπεριφορά με εμπορικούς καταλύτες της SUDCHEMIE και της Johnson-Matthey υπό συνθήκες HTS και LTS, αντίστοιχα.

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) (MIS 5074538/ T1EΔΚ 00955).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] C.M. Kalamaras, P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, A.M. Efstathiou, J. Catal. 264 (2009) 117.
- [2] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, J. Catal. 267 (2009) 57.
- [3] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, J. Catal. 225 (2004) 327.
- [4] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, Catal. 112 (2006) 49.
- [5] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, Appl. Catal. B 101 (2011) 738.
- [6] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, J. Catal. 127 (2007) 319.