

Ξηρή Αναμόρφωση του Μεθανίου προς Αέριο Σύνθεσης σε Περοβσκιτικού Τύπου Οξειδία $Ba_{0.8}Sr_{0.2}NiO_3$ Ενισχυμένα με Ru

Ι.-Ε. Μπεμπέλης, Δ. Μπογοσιάν, Ρ. Κωνσταντίνου, Γ. Μπάμπος, Δ. Κονταρίδης*

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών. 265 04 Πάτρα, Ελλάδα

*dimi@chemeng.upatras.gr

Περίληψη

Η παραγωγή αερίου σύνθεσης (μίγμα H_2 και CO) από μεθάνιο (CH_4) μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω διαφόρων διεργασιών, όπως είναι η ξηρή αναμόρφωση με CO_2 (DRM), η αναμόρφωση με ατμό και η μερική οξείδωση του CH_4 [1]. Τα πλεονεκτήματα που εμφανίζει η DRM σε σύγκριση με τις άλλες διεργασίες, όπως είναι η αξιοποίηση δύο βασικών αερίων του θερμοκηπίου (CH_4 , CO_2), συνοδεύονται και από σημαντικά μειονεκτήματα, όπως είναι οι υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται εξαιτίας του ενδόθερμου χαρακτήρα της αντίδρασης [2]. Η καταλυτική απόδοση των πιο οικονομικών μετάλλων, όπως Ni και Co, συγκριτικά με εκείνη των ευγενών μετάλλων, είναι αρκετά υψηλή αλλά συνοδεύεται από ταχεία απενεργοποίησή τους λόγω εναπόθεσης άνθρακα. Τα μικτά οξειδία μετάλλων, με δομή και σύσταση παρόμοιες με αυτές των περοβσκιτών τύπου ABO_3 , όπου το A δηλώνει ένα λανθανίδιο και το B ένα μέταλλο μετάπτωσης, καθώς και τύπου $AA'BB'O_3$ που προκύπτουν μέσω μερικής υποκατάστασης των A-κέντρων από στοιχείο της ομάδας των αλκαλικών γαιών (A') και των B-κέντρων από ένα άλλο μέταλλο μετάπτωσης (B') έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας ως πιθανοί καταλύτες για την DRM [2,3]. Η χρήση των υλικών αυτών επιτρέπει την παρασκευή καταλυτών με ομοιόμορφη διασπορά των δραστικών σωματιδίων του μετάλλου (B-κέντρα) σε ένα σταθερό φορέα (A-κέντρα), η οποία μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική μείωση της ποσότητας του άνθρακα που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης [3].

Προς την κατεύθυνση ανάπτυξης καινοτόμων, αποδοτικών και οικονομικών καταλυτών για την DRM, παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της *in situ* ανάφλεξης [4] μια σειρά από περοβσκιτικού τύπου οξειδία βασισμένα σε βάριο ($Ba_{0.8}Sr_{0.2}NiO_3$) ενισχυμένα με μικρές ποσότητες ρουθηνίου ($Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{1-x}Ru_xO_3$, όπου $x = 0.00, 0.01, 0.05, 0.10$). Τα υλικά χαρακτηρίστηκαν ως προς την ειδική τους επιφάνεια και τα δομικά χαρακτηριστικά τους με τη μέθοδο ρόφησης αζώτου σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (μέθοδος BET) και την τεχνική περίθλασης ακτίνων-X (XRD), αντίστοιχα. Η καταλυτική συμπεριφορά των δειγμάτων για την αντίδραση DRM μελετήθηκε στο θερμοκρασιακό εύρος 500 - 800 °C με σύσταση τροφοδοσίας $CH_4:CO_2:Ar = 2:2:1$ και ογκομετρική παροχή εισόδου ίση με 100 cm^3/min . Σύμφωνα με τα αποτελέσματα προκαταρκτικών πειραμάτων, η μερική υποκατάσταση του νικελίου από ρουθίνιο στα B-κέντρα οδήγησε σε υψηλότερη δραστηριότητα συγκριτικά με τον μη τροποποιημένο καταλύτη, η οποία συνοδεύτηκε από το σχηματισμό μεγάλης ποσότητας άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια.

Εισαγωγή

Η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (CH_4) προς αέριο σύνθεσης (εξ. 1) είναι μία από τις πιο ελπιδοφόρες καταλυτικές αντιδράσεις για την αξιοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), η οποία τυπικά πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες από 600 έως 1000 °C [5].



Σημαντικό πρόβλημα της ανωτέρω διεργασίας αποτελεί η απενεργοποίηση του καταλύτη, λόγω της εναπόθεσης άνθρακα (κώκ) στην επιφάνειά του. Ο εναποτιθέμενος άνθρακας σχηματίζεται μέσω της αντίδρασης διάσπασης του CH_4 (εξ. 2), καθώς και της αντίδρασης Boudouard (εξ. 3).



Η επίτευξη μετατροπών βιομηχανικής κλίμακας σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες απαιτεί τη χρήση ενός καταλύτη με υψηλή δραστηριότητα και εκλεκτικότητα, και με καλή σταθερότητα έναντι της εναπόθεσης άνθρακα. Τα υποστηριζόμενα μέταλλα μετάπτωσης των ομάδων 8, 9 και 10 του Περιοδικού Πίνακα είναι γνωστό ότι είναι δραστικοί και σταθεροί καταλύτες για την αντίδραση DRM [6]. Παρά την υψηλή

καταλυτική ενεργότητα και την ανθεκτικότητα των ευγενών μετάλλων στην εναπόθεση άνθρακα, το κόστος και η περιορισμένη διαθεσιμότητά τους δεν επιτρέπουν την εκτεταμένη βιομηχανική εφαρμογή τους [6, 7]. Από την άλλη μεριά, οι καταλύτες με βάση το νικέλιο είναι σχετικά φθηνοί, ωστόσο απενεργοποιούνται γρηγορότερα σε σύγκριση με τα ευγενή μέταλλα λόγω της εναπόθεση άνθρακα [7]. Εναλλακτικά προς τους υποστηριζόμενους μεταλλικούς καταλύτες, τα περοβσκιτικού τύπου οξειδία προσελκύουν συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον ως πρόδρομα καταλυτικά υλικά για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου. Τα μικτά αυτά οξειδία παρουσιάζουν υψηλή θερμική σταθερότητα, αντίθετα με τα ευγενή μέταλλα τα οποία μπορεί να υποστούν πυροσυσσωμάτωση (sintering) σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ το κόστος τους είναι αρκετά χαμηλό συγκριτικά με εκείνο των καταλυτών ευγενών μετάλλων [7]. Επιπλέον, ο κατάλληλος συνδυασμός μεταλλικών κέντρων στη δομή τους επιτρέπει την παρασκευή μιας ευρείας οικογένειας δραστικών καταλυτών.

Οι περοβσκίτες ABO_3 , όπου το A είναι μία σπάνια γαία (λ.χ. La) και το B ένα μέταλλο μετάπτωσης (λ.χ. Mn), είναι μία κατηγορία μικτών οξειδίων με συγκεκριμένη δομή (περοβσκιτική δομή). Η βασική δομική μονάδα αποτελείται από έναν κύβο, στο κέντρο του οποίου βρίσκεται ένα κατιόν A, στις κορυφές του οκτώ (8) κατιόντα B και στην εσωτερική πλευρά των ακμών του δώδεκα (12) ανιόντα οξυγόνου. Κάθε κατιόν B βρίσκεται στο κέντρο οκταέδρου στο οποίο υπάρχουν έξι (6) ανιόντα οξυγόνου στις κορυφές του. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι υποκατεστημένοι περοβσκίτες $AA'BB'O_3$, οι οποίοι προκύπτουν με μερική υποκατάσταση της σπάνιας γαίας A από αλκαλική γαία A' και του μετάλλου μετάπτωσης B από ένα άλλο μέταλλο μετάπτωσης B'. Μέσω αυτής της διαδικασίας μπορούν να προκύψουν περοβσκιτικά οξειδία του τύπου $AA'BB'O_3$ με βελτιωμένες ιδιότητες (π.χ. ιοντική αγωγιμότητα, καταλυτική δραστηριότητα), κατάλληλα για συγκεκριμένες εφαρμογές. Παράδειγμα αποτελούν οι περοβσκίτες $La_xSr_{1-x}Fe_yCo_{1-y}O_3$ για αναγωγή O_2 σε κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) [4]. Όσον αφορά τις διεργασίες αναμόρφωσης, η χρήση περοβσκιτών επιτρέπει την ομοιόμορφη διασπορά των μεταλλικών δραστικών σωματιδίων (B-κέντρα) σε ένα σταθερό φορέα (A-κέντρα) με αποτέλεσμα την καταστολή των αντιδράσεων που οδηγούν στο σχηματισμό άνθρακα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης [3].

Τα τελευταία χρόνια, αρκετοί περοβσκίτες με βάση το λανθάνιο έχουν χρησιμοποιηθεί ως καταλύτες της αντίδρασης αναμόρφωσης του βιοαερίου, όπως φαίνεται από πρόσφατες εργασίες ανασκόπησης [8, 10]. Οι περοβσκίτες με βάση το La παρουσιάζουν υψηλές μετατροπές CH_4 και CO_2 και σε κάποιες περιπτώσεις, οι μετατροπές αυτές πλησιάζουν την τιμή 100% σε θερμοκρασία 800 °C [8]. Αν και πρόκειται για πολλά υποσχόμενους καταλύτες, με πολλούς από αυτούς να έχουν αξιολογηθεί λεπτομερώς σε αρκετές επιστημονικές εργασίες, υπάρχει έλλειψη συστηματικής μελέτης όσον αφορά σε σειρές περοβσκιτών με βάση κάποια σπάνια γαία (όπως Ba). Στην παρούσα εργασία, και έχοντας ως στόχο την ανάπτυξης καινοτόμων, σχετικά οικονομικών και ενεργών ως προς την αντίδραση DRM καταλυτικών υλικών, παρασκευάστηκε μια σειρά από περοβσκιτικού τύπου οξειδία βασισμένα σε βάριο ($Ba_{0.8}Sr_{0.2}NiO_3$) ενισχυμένα με μικρές ποσότητες ρουθηνίου ($Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{1-x}Ru_xO_3$, όπου $x = 0.01, 0.05, 0.10$). Ανάμεσα στις διάφορες μεθόδους σύνθεσης περοβσκιτικών οξειδίων (sol-gel, υδροθερμική, πυρόλυσης-ψεκασμού, συγκαταβύθισης), επιλέχθηκε και χρησιμοποιήθηκε εκείνη της *in situ* ανάφλεξης (combustion) [8] εξαιτίας της υπάρχουσας τεχνογνωσίας του εργαστηρίου [4]. Το κύριο πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι η παραγωγή καθαρών και ομογενοποιημένων οξειδίων (μετά και την επιπλέον θερμική επεξεργασία).

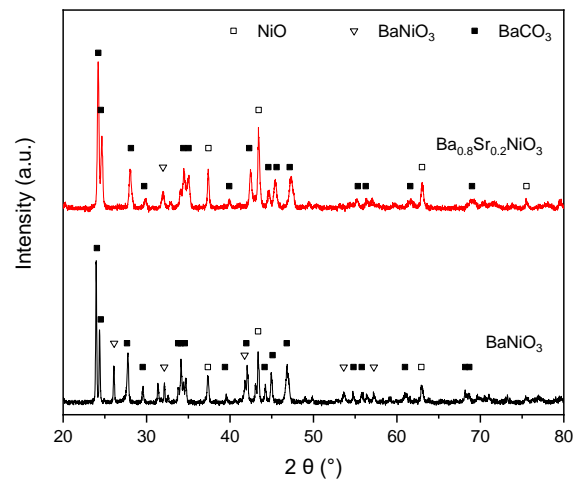
Πειραματικό Μέρος

Τα βήματα της μεθόδου της *in situ* ανάφλεξης περιλαμβάνουν τη διάλυση κατάλληλων ποσοτήτων πρόδρομων ενώσεων μετάλλων, όπως $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ και $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, μαζί με NH_4NO_3 που αποτελεί ενισχυτικό παράγοντα καύσης υπό συνεχή ανάδευση σε τριπλά απεσταγμένο νερό στους 25 °C. Έπειτα, προστίθεται κατάλληλη ποσότητα κιτρικού οξέος ($C_6H_8O_7$), το οποίο αποτελεί το καύσιμο, και στη συνέχεια αμμωνία για την εξουδετέρωση της περίσσειας $C_6H_8O_7$ και τη ρύθμιση του pH στην τιμή 9. Το NH_4NO_3 χρησιμοποιείται ως πρόσθετο οξειδωτικό μέσο για τη μείωση του χρόνου αντίδρασης και την αύξηση της ειδικής επιφάνειας του οξειδίου [9]. Ακολουθεί θέρμανση έως ότου το διάλυμα γίνει παχύρρεστο, και ανάφλεξη με χρήση ενός πιστολιού θερμού αέρα (heat-gun). Τέλος, το προϊόν της καύσης λειοτριβείται σε μορφή σκουρόχρωμης πούδρας και υφίσταται θερμική κατεργασία στους 900 °C σε στάσιμο αέρα για 5 ώρες [4].

Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των υλικών πραγματοποιήθηκε με μετρήσεις ρόφησης αερίου N_2 σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (μέθοδος BET) για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας (SSA), και

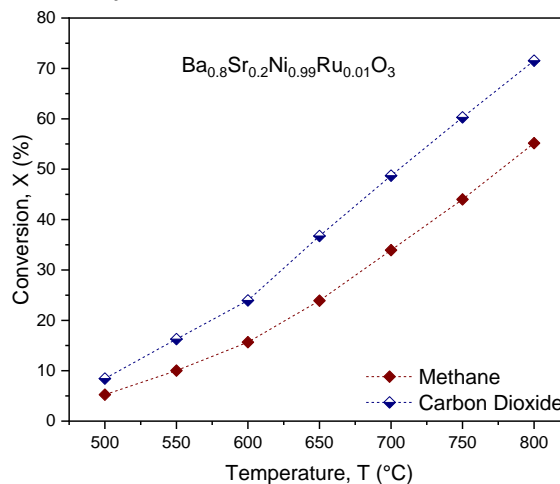
με μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X (XRD) για το δομικό-φασικό χαρακτηρισμό τόσο των παρασκευασθέντων δειγμάτων όσο και των χρησιμοποιημένων δειγμάτων (μετά την αντίδραση). Τα πειράματα ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης στο θερμοκρασιακό εύρος 500-800 °C, με χρήση 100 mg καταλύτη, σύσταση τροφοδοσίας $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 2:2:1$, και συνολική ογκομετρική παροχή ίση με $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Το Ar χρησιμοποιήθηκε ως εσωτερικό πρότυπο, δεδομένου ότι η ογκομετρική ροή μεταβάλλεται από την είσοδο προς την έξοδο του αντιδραστήρα. Η ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων έγινε με αέριο χρωματογράφο.

Αποτελέσματα



Σχήμα 1. Περιθλασιογραφήματα ακτίνων-X για τους περοβσκίτες BaNiO_3 και $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$.

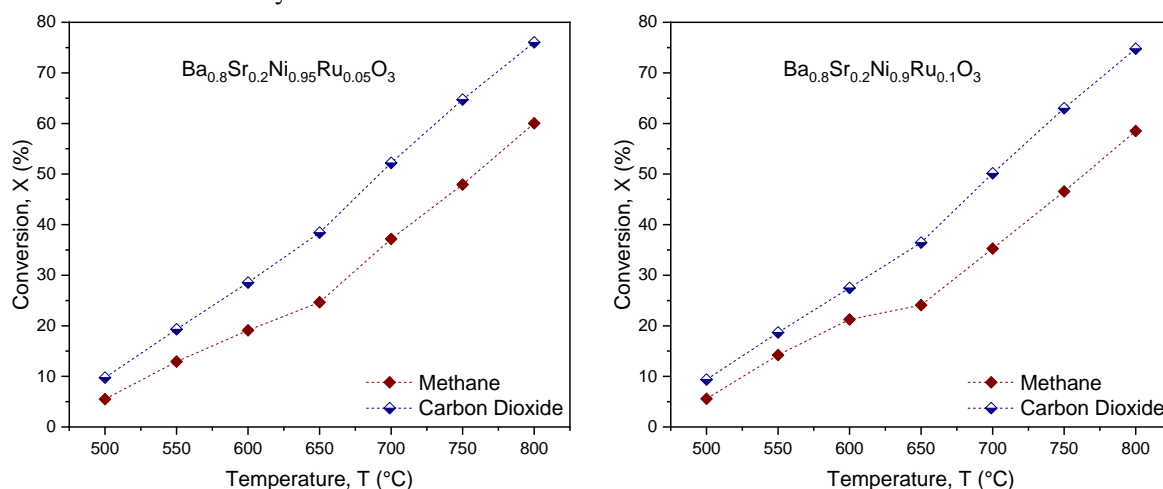
Όσον αφορά τα περιθλασιογραφήματα ακτίνων-X των καταλυτών BaNiO_3 και $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ (Σχήμα 1), και στα δύο δείγματα παρατηρήθηκαν κορυφές που αποδίδονται στο BaCO_3 . Ο σχηματισμός αυτής της φάσης οφείλεται στον άνθρακα που βρίσκεται στο κιτρικό οξύ που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή. Η διάσπαση της συγκεκριμένης ένωσης πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 1000 °C και για αυτόν το λόγο η θερμική κατεργασία στους 900 °C δεν οδήγησε σε διάσπασή της. Ακόμα, στην περίπτωση των καταλυτών BaNiO_3 και $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ ταυτοποιήθηκαν κορυφές που αντιστοιχούν στην περοβσκιτική δομή BaNiO_3 , καθώς και στο NiO .



Σχήμα 2. Μετατροπή του CH_4 και του CO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την αντίδραση DRM με καταλύτη $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.99}\text{Ru}_{0.01}\text{O}_3$. Τροφοδοσία ($100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$): 40 mol% CH_4 , 40 mol% CO_2 .

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζονται οι μετατροπές του CH_4 και του CO_2 που ελήφθησαν κατά την αντίδραση DRM με χρήση του ενισχυμένου καταλύτη $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.99}\text{Ru}_{0.01}\text{O}_3$ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Παρατηρήθηκε συνεχής αύξηση των μετατροπών με αύξηση της θερμοκρασίας, με τη μετατροπή του CO_2 να εμφανίζεται μεγαλύτερη από εκείνη του CH_4 σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε. Η μετατροπή του CH_4 αυξήθηκε από 5.3 % στους 500 °C σε 55.2 % στους 800 °C, ενώ η μετατροπή του CO_2 από 8.4 % στους 500 °C σε 71.5 % στους 800 °C.

Στην περίπτωση του καταλύτη $Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{0.95}Ru_{0.05}O_3$ (Σχήμα 3.α) παρατηρήθηκε ποιοτικά συμπεριφορά παρόμοια με εκείνη που επέδειξε ο καταλύτης $Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{0.99}Ru_{0.01}O_3$. Η μετατροπή του CH_4 αυξήθηκε από 5.5% στους 500 °C σε 60.0% στους 800 °C, ενώ η μετατροπή του CO_2 αυξήθηκε από 9.8% στους 500 °C σε 76.0% στους 800 °C.



Σχήμα 3. Μετατροπή του CH_4 και του CO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την αντίδραση DRM (α) με καταλύτη $Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{0.95}Ru_{0.05}O_3$, (β) με καταλύτη $Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{0.9}Ru_{0.1}O_3$.

Στην περίπτωση του καταλύτη $Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{0.9}Ru_{0.1}O_3$ (Σχήμα 3.β), η μετατροπή του CH_4 ήταν σταθερά μικρότερη από εκείνη του CO_2 σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε, όπως παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του $Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{0.95}Ru_{0.05}O_3$. Η μετατροπή του CH_4 αυξήθηκε από 5.6% στους 500 °C σε 58.5% στους 800 °C, ενώ η μετατροπή του CO_2 από 9.4% στους 500 °C σε 74.8% στους 800 °C.

Συμπεράσματα

Το περοβσκιτικού τύπου οξειδίο $Ba_{0.8}Sr_{0.2}NiO_3$ επέδειξε σημαντικά καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά συγκριτικά με το $BaNiO_3$, ενώ παρατηρήθηκε ότι η μερική υποκατάσταση του βαρίου με στρόντιο οδηγεί σε αύξηση της ειδικής επιφάνειας των υλικών. Συνεπώς, το οξειδίο $Ba_{0.8}Sr_{0.2}NiO_3$ αποτέλεσε υλικό αναφοράς για τη σειρά ενισχυμένων με ρουθίνιο καταλυτών που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία. Σημειώνεται ότι η φόρτιση σε Ru που αντιστοιχεί στους καταλύτες $Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{1-x}Ru_xO_3$, όπου $x = 0.01, 0.05$ και 0.10 , είναι 0.43 wt.%, 2.14 wt.% και 4.24 wt.%, αντίστοιχα. Παρατηρήθηκε ότι την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά επέδειξε ο καταλύτης $Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{0.95}Ru_{0.05}O_3$, ακολουθούμενος από εκείνον με τη μεγαλύτερη φόρτιση σε Ru (4.24 wt.%), δηλαδή τον $Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{0.9}Ru_{0.1}O_3$ (Σχήμα 3).

Ευχαριστίες

Η εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της πράξης της Ενιαίας Δράσης Κρατικών Ενισχύσεων Έρευνας, Τεχνολογικής Ανάπτυξης & Καινοτομίας «ΕΡΕΥΝΩ – ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ – ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ» του Ε.Π. «Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ)», με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης (MIS 5074538 / Τ1ΕΔΚ 00955).

Αναφορές

- [1] A.M. Ranjekar, G.D. Yadav, J. Indian Chem. Soc. 98 (2021) 100002.
- [2] I.V. Yentekakis, P. Panagiotopoulou, G. Artemakis, Appl. Catal. B. 296 (2021) 120210.
- [3] M.R. Goldwasser, et al., J. Mol. Catal. A Chem. 228 (2005) 325-331.
- [4] A. Safakas, G. Bampos, S. Bebelis, Appl. Catal. B. 244 (2019) 225-232.
- [5] N.A.K. Aramouni, et al., Renew. Sustain. Energy Rev. 82 (2018) 2570-2585.
- [6] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, Catal. Rev. Sci. Eng. 41 (1999) 1-42.
- [7] B. Caprariis, P. Filippis, A. Petruccio, M. Scarsella, Chem. Eng. Trans. 43 (2015) 991-996.
- [8] S. Bhattar, M.A. Abedin, S. Kaniitkar, J.J. Spivey, Catal. Today 365 (2021) 2-23.
- [9] A. Civera, M. Pavese, G. Saracco, V. Specchia, Catal. Today 83 (2003) 199-211.
- [10] Z. Bian, et al., Renew. Sustain. Energy Rev. 134 (2020) 110291.