

## ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΦΟΡΕΑ ΣΤΗΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ, ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ Ir ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΞΗΡΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ

Ε. Νικολαράκη<sup>1</sup>, Γ. Γούλα<sup>1</sup>, Π. Παναγιωτοπούλου<sup>1</sup>, Κ. Κούση<sup>2</sup>, Γ. Κυριακού<sup>3</sup>, Δ. Κονταρίδης<sup>3</sup>, R.M. Lambert<sup>4</sup>, Ι. Γεντεκάκης<sup>1,\*</sup>

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

<sup>2</sup>Department of Chemical & Process Engineering, University of Surrey, Guildford GU2 7XH, UK

<sup>3</sup>Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πάτρας, Ρίον, Πάτρα, Ελλάδα

<sup>4</sup>Department of Chemistry, Cambridge University, Cambridge CB2 1EW, UK

\*[yyentek@isc.tuc.gr](mailto:yyentek@isc.tuc.gr)

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου οδηγούν στην υπερθέρμανση του πλανήτη και την επακόλουθη κλιματική αλλαγή. Η ξηρή αναμόρφωση του CH<sub>4</sub> (Dry Reforming of Methane, DRM) είναι μια πολλά υποσχόμενη αντίδραση καθώς μετατρέπει δύο από τα σημαντικότερα αέρια του θερμοκηπίου (CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub>) σε αέριο σύνθεσης (CO+H<sub>2</sub>), παρέχοντας μεταξύ άλλων, ένα αποτελεσματικό τρόπο απευθείας χρήσης του βιοαερίου αλλά και την ανακύκλωση εκπομπών CO<sub>2</sub>. Το αέριο σύνθεσης είναι μια σημαντική πρώτη ύλη για την πετροχημική βιομηχανία προς παραγωγή υγρών καυσίμων, αμμωνίας, H<sub>2</sub> και χημικών προστιθέμενης αξίας. Τα μεγαλύτερα εμπόδια της διεργασίας DRM στην πρακτική της εφαρμογή είναι η σταδιακή απενεργοποίηση των καταλυτών λόγω συσσωμάτωσης κρυσταλλιτών του μετάλλου και εναπόθεσης άνθρακα.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η επίδραση του φορέα στην απόδοση υποστηριγμένων νανοσωματιδίων Ir στους 500-750°C, η εναπόθεση άνθρακα και η σταθερότητα των νανοσωματιδίων υπό συνθήκες αντίδρασης αλλά και οξειδωτικής θερμικής γήρανσης. Οι φορείς που μελετήθηκαν συγκριτικά ήταν γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Αλούμινα-Δημήτρια-Ζιρκόνια (ACZ) και Δημήτρια-Ζιρκόνια (CZ). Τα φυσικοχημικά και δομικά χαρακτηριστικά τους καθώς και των αντίστοιχων υποστηριγμένων καταλυτών Ir, προσδιορίστηκαν με διάφορες τεχνικές (BET, XRD, HRTEM, H<sub>2</sub>-TPR, H<sub>2</sub>-chemisorption, ICP-OES και TPO-εναποτιθέμενου άνθρακα). Όλοι οι καταλύτες που μελετήθηκαν βρέθηκαν να είναι ιδιαίτερα σταθεροί υπό συνθήκες DRM, ενώ παράλληλα ο ρυθμός εναπόθεσης άνθρακα ήταν ιδιαίτερα χαμηλός για όλους, αν και φάνηκε μια εμφανής φθίνουσα σειρά κατάταξης στην εναπόθεση άνθρακα: Ir/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ir/ACZ > Ir/CZ. Διαπιστώθηκε επίσης ότι οι καταλύτες Ir/CZ και Ir/ACZ, λόγω της υψηλής χωρητικότητας ευμετάβλητου πλεγματού οξυγόνου (Oxygen Storage Capacity, OSC) που διαθέτουν, ευνοούν τη μετατροπή CO<sub>2</sub>, αποδίδοντας έτσι αέριο σύνθεσης εμπλουτισμένο σε CO. Παράλληλα ευνοούν την απομάκρυνση του άνθρακα μέσω ενός δι-λειτουργικού μηχανισμού αντίδρασης. Αποδείχθηκε επίσης ότι οι ίδιοι φορείς, σε αντίθεση με αυτούς που έχουν έλλειψη ευκίνητου πλεγματού οξυγόνου, ενισχύουν την αντίσταση συσσωμάτωσης των ευαίσθητων κρυσταλλιτών Ir, ακόμα και σε έντονες (~750°C) συνθήκες οξειδωτικής θερμικής γήρανσης. Συνοπτικά, νανοσωματίδια Ir διεσπαρμένα σε φορείς με βάση τη CZ φαίνονται υψηλά υποσχόμενοι καταλύτες για την αντίδραση DRM σε χαμηλές θερμοκρασίες.

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** Ξηρή αναμόρφωση μεθανίου, Υδρογόνο, Βιοαέριο, Αέριο σύνθεσης, Καταλύτες Ιριδίου.

### 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (DRM, Εξ. 1) έχει θεωρηθεί ως μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση για τον έλεγχο των εκπομπών CO<sub>2</sub>. Συγκεκριμένα, αφορά την ταυτόχρονη χρήση

των δύο σημαντικότερων αερίων του θερμοκηπίου CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>, παρέχοντας έναν αποτελεσματικό τρόπο βιώσιμης ανακύκλωσης του CO<sub>2</sub>, μέσω μιας φιλικότερης προσέγγισης προς το περιβάλλον εκμετάλλευσης του φυσικού αερίου, καθώς και της άμεσης χρήσης του βιοαερίου [1-3].



Μέσω της αντίδρασης DRM, προκύπτει το αέριο σύνθεσης, μια σημαντική πρώτη ύλη για την πετροχημική βιομηχανία προς παραγωγή υγρών καυσίμων και χημικών προστιθέμενης αξίας (Fischer-Tropsch Industry), ενώ οδηγεί και στην παραγωγή H<sub>2</sub> και αμμωνίας. Κρίσιμης σημασίας είναι και η εσωτερική ξηρή αναμόρφωση (Internal-DRM), δηλαδή η απευθείας χρήση του βιοαερίου σε κυψελίδες καυσίμου υψηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών που είναι επωφελής τόσο από περιβαλλοντικής όσο και από ενεργειακής άποψης [3-7]. Αυτά τα πλεονεκτήματα καθιστούν την αντίδραση DRM ευνοϊκότερη από την αναμόρφωση με ατμό ή οξυγόνο [1-3, 8-12].

Υπό το θερμοκρασιακό εύρος των 650-800°C, λαμβάνουν χώρα ενδιάμεσες αντιδράσεις οι οποίες επηρεάζουν τόσο τον λόγο H<sub>2</sub>/CO του παραγόμενου αερίου σύνθεσης, όσο και την συσσωρευτική εναπόθεση άνθρακα, με το τελευταίο να είναι ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα πολλών καταλυτικών συστημάτων [2, 11, 12]. Κατά συνέπεια, η ανάπτυξη ενεργών και σταθερών καταλυτών σε συνθήκες αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης, κυρίως σε χαμηλές θερμοκρασίες, παραμένει μια σημαντική ερευνητική πρόκληση στον τομέα. Για το σκοπό αυτό, έχουν μελετηθεί επιτυχώς διάφορα καταλυτικά συστήματα, με τους καταλύτες Ni να πρωταγωνιστούν λόγω του χαμηλού τους κόστους και της καλής τους απόδοσης. Ωστόσο, υποφέρουν από υψηλά ποσοστά εναπόθεσης άνθρακα και θερμική σύντηξη των κρυσταλλιτών κατά τη διάρκεια της αντίδρασης [12]. Λύση στο πρόβλημα μπορούν να δώσουν οι καταλύτες ευγενών μετάλλων, οι οποίοι παρουσιάζουν μια σθεναρή αντίσταση στα εν λόγω φαινόμενα [8-11]. Τελευταίες μελέτες έχουν δείξει επίσης ότι η προσθήκη φορέων με υψηλή τιμή ευμετάβλητου πλεγματού οξυγόνου ενισχύει σημαντικά την απόδοση των καταλυτών σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ παράλληλα συμβάλλει σημαντικά στην καταστολή φαινομένων εναπόθεσης άνθρακα και συσσωμάτωσης κρυσταλλιτών [8, 13, 14].

Στην παρούσα εργασία, μελετάται η ξηρή αναμόρφωση του CH<sub>4</sub> προς παραγωγή αερίου σύνθεσης σε νανοσωματίδια Ir διασκορπισμένα σε φορείς οξειδίων και μικτών οξειδίων (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ACZ και CZ) που χαρακτηρίζονται από διαφορετική χωρητικότητα ευμετάβλητου πλεγματού οξυγόνου (OSC). Σκοπός είναι, να αναδειχθεί η επίδραση των φορέων με τα χαρακτηριστικά που προαναφέρθηκαν (ευμετάβλητο πλεγματού οξυγόνο) στην εγγενή ενεργότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα των υποστηριγμένων νανοσωματιδίων Ir.

## 2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Τα οξείδια των φορέων ACZ (80%wt γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -20%wt Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2-δ</sub>) και CZ (Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2-δ</sub>) παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης, χρησιμοποιώντας υδατικά διαλύματα πρόδρομων ενώσεων Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Alfa Aesar, 99,5%) ενώ το οξείδιο της αλούμινας γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> προμηθεύτηκε από το εμπόριο (Engelhard). Όλοι οι φορείς πριν την εναπόθεση του Ir πυρώθηκαν στους 800 °C για μια 1h σε αέρα. Οι υποστηριγμένοι καταλύτες Ir, παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμπότισμού, με προϋπολογισμένη φόρτιση μετάλλου στο ~1wt%. Η πλήρης διαδικασία μπορεί να βρεθεί αλλού [1]. Μετά τον υγρό εμπότισμό οι καταλύτες ανήχθησαν υπό συνεχή ροή 50%H<sub>2</sub>/He (50ml/min) στους 400 °C για 2h, ακολουθούμενη με ροή 1%H<sub>2</sub>/He (50ml/min) στους 850 °C για 1h με σκοπό την αναγωγή του μετάλλου και την απομάκρυνση του Cl (ονομάζονται «fresh»). Ο ακριβής προσδιορισμός της φόρτισης του Ir στους καταλύτες, προσδιορίστηκε με ICP-OES (1wt% Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.4wt% Ir/ACZ και 0.6wt% Ir/CZ) και το πραγματικό μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου με HRTEM και χημειορόφηση H<sub>2</sub>.

Έπειτα από την αξιολόγηση των φρέσκων καταλυτών στην αντίδραση DRM, προβήκαμε σε οξειδωτική γήρανσή τους η οποία πραγματοποιήθηκε σε δύο διαδοχικά βήματα: (i) 2h οξείδωση υπό ροή 20% O<sub>2</sub> σε He (50ml/min) στους 650 °C (aged@650), και (ii) 2h επιπλέον οξείδωση υπό ροή

20% O<sub>2</sub> σε He (50ml/min) στους 750 °C (aged@750). Έπειτα από κάθε βήμα, οι καταλύτες επαναξιολογήθηκαν στην DRM υπό συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας (750 °C) και τροφοδοσίας CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>=50%:50% με ροή 100 ml/min (GHSV = 120,000 mL/g h) και πίεση 1 bar.

Τα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά των καταλυτών καθώς και άλλες φυσικοχημικές τους ιδιότητες προσδιορίστηκαν με τις τεχνικές BET, XRD, HRTEM, H<sub>2</sub>-TPR, H<sub>2</sub>-chemisorption, ICP-OES και TPO-μελέτη εναποτιθέμενου άνθρακα: Η ολική επιφάνεια S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g) και το πορώδες προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο BET-BJH από τις ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης N<sub>2</sub> στους -196 °C. Η διασπορά του Ir και το μέγεθος των σωματιδίων του, με τη μέθοδο της εκλεκτικής χημειορόφησης H<sub>2</sub>. Η μορφολογία της επιφάνειας με HRTEM. Η αναγωγιμότητα και η χωρητικότητα σε ευμετάβλητο οξυγόνο (OSC) με πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (H<sub>2</sub>-TPR). Επίσης, με πειράματα της θερμο-προγραμματιζόμενης οξείδωσης (TPO) σε καταλύτες που είχαν προηγουμένως εκτεθεί σε συνθήκες αντίδρασης για 3 ώρες, προσδιορίστηκε η εναπόθεση άνθρακα. Λεπτομέρειες για την προετοιμασία των δειγμάτων πριν την εφαρμογή των παραπάνω τεχνικών μπορούν να βρεθούν αλλού [1].

Τα καταλυτικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αυλωτό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης συνεχούς ροής (χαλαζίας i.d.=3mm) με φόρτιση καταλύτη 50 mg. Η σύνθεση της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα αποτελούνταν από 50% CH<sub>4</sub> (99,995%) και 50% CO<sub>2</sub> (99,6%) προσομοιώνοντας έτσι ισομοριακή σύσταση βιοαερίου. Ο συνολικός ρυθμός ροής τροφοδοσίας (F<sub>t</sub>) ήταν 100 mL/min (WGHSV=120,000 mL/g<sub>cat</sub>·h). Η απόδοση των καταλυτών μελετήθηκε στο διάστημα θερμοκρασίας 500-750 °C και η σταθερότητά τους στους 750 °C για 12h. Τα αέρια αναλύθηκαν με on-line αέρια χρωματογραφία (SHIMADZU 14B-TCD, στήλες Porapak N και MS-5A, φέρον αέριο Ar).

### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά και δομικά χαρακτηριστικά των φορέων και των αντίστοιχων υποστηριγμένων φρέσκων καταλυτών.

**Πίνακας 1 :** Φυσικοχημικά και δομικά χαρακτηριστικά φρέσκων καταλυτών

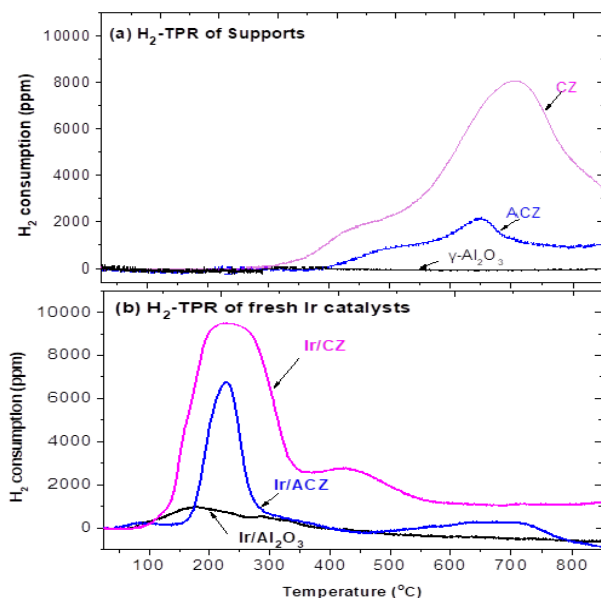
Φορείς/ Καταλύτες	Φόρτιση Ir (wt.%)	S <sub>BET</sub> (cm <sup>2</sup> /g)	Ολικός όγκος πόρων (cm <sup>3</sup> /g)	OSC (μmol O <sub>2</sub> /g)	V <sub>chemH<sub>2</sub></sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Διασπορά D <sub>Ir</sub> (H/Ir)	Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών Ir (nm)
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	178	0.60	0	-	-	-
Ir/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	167	0.57	38	0.450	0.7	1.1
ACZ	-	149	0.29	110	-	-	-
Ir/ACZ	0.4	73	0.22	176	0.103	0.41	1.7
CZ	-	22	0.05	557	-	-	-
Ir/CZ	0.6	17	0.04	601	0.231	0.61	1.2

Όπως αποδείχθηκε από τα αποτελέσματα εκλεκτικής χημειορόφησης, αλλά και HRTEM, η μέθοδος του υγρού εμποτισμού όπως εφαρμόστηκε βοήθησε στο να επιτευχθεί μια ομοιόμορφη κατανομή νανοσωματιδίων Ir στην επιφάνεια του φορέα, με υψηλές τιμές διασποράς (40-70%). Το μικρό μέγεθος των κρυσταλλιτών Ir, τυπικά 1.0-1.7 nm (Πίνακας 1), επιβεβαιώθηκε και από τα αποτελέσματα του XRD, καθώς οι αναμενόμενες, με βάση τη βιβλιογραφία, ανακλάσεις που αντιστοιχούν σε νανοσωματίδια Ir δεν είναι ικανές να ανιχνευθούν λόγω του μικρού μεγέθους των σωματιδίων.

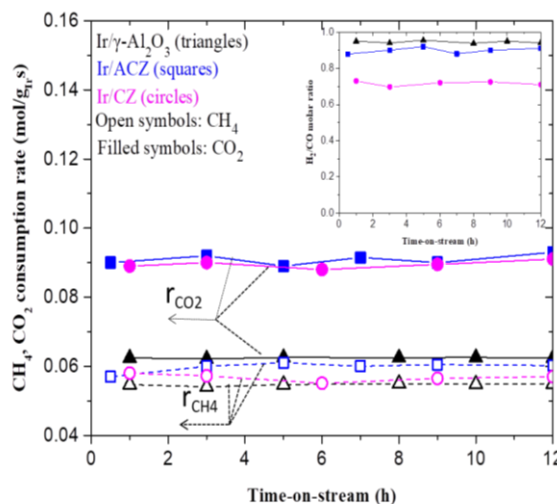
Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του H<sub>2</sub>-TPR για τους φορείς γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ACZ, CZ (Σχήμα 1a) και τους αντίστοιχους καταλύτες Ir/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ir/ACZ και Ir/CZ (Σχήμα 2b). Η εμφάνιση των δύο αλληλεπικαλυπτόμενων κορυφών που βρίσκονται γύρω στους 450-500°C και 650-700 °C εμφανίζονται μόνο στα δείγματα που περιέχουν CZ και αντικατοπτρίζουν την αναγωγή Ce<sup>4+</sup>→Ce<sup>3+</sup>. Αντίθετα, η γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> λόγω του μη αναγωγικού χαρακτήρα της, δεν παρουσιάζει καμία κορυφή, δίνοντας έτσι μηδενική τιμή OSC (Πίνακας 1). Η διασπορά των κρυσταλλιτών Ir στους φορείς,

προκαλεί αύξηση της κατανάλωσης  $H_2$  λόγω της πρόσθετης αναγωγής  $IrO_2 \rightarrow Ir^0$  (Πίνακας 1). Επίσης, διευκολύνει σημαντικά την αναγωγισιμότητα των φορέων καθώς όλες οι κορυφές TPR μετατοπίζονται προς σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες (Σχήμα 1b).

Σχετικά με τα αποτελέσματα καταλυτικής σταθερότητας, πραγματοποιήθηκαν για 12 ώρες στους 750 °C με τροφοδοσία  $CH_4:CO_2 = 50\%$  (Σχήμα 2). Και οι τρεις καταλύτες έδειξαν πολύ καλή σταθερότητα γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στη χαμηλή τάση του Ir για εναπόθεση άνθρακα και στην ανθεκτικότητά του σε φαινόμενα συσσωμάτωσης όταν βρίσκεται στην ιδιαίτερα σταθερή μεταλλική του κατάσταση.

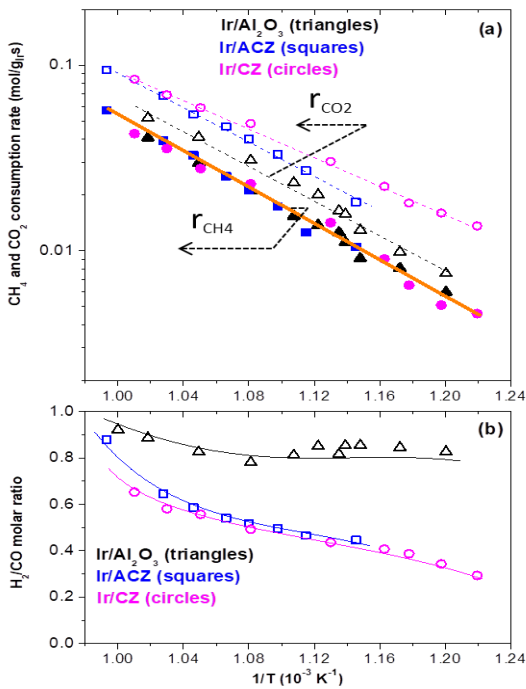


Σχήμα 1: Διαγράμματα  $H_2$ -TPR των φορέων  $\gamma-Al_2O_3$ , ACZ και CZ (a), και των αντίστοιχων φρέσκων καταλυτών Ir (b).

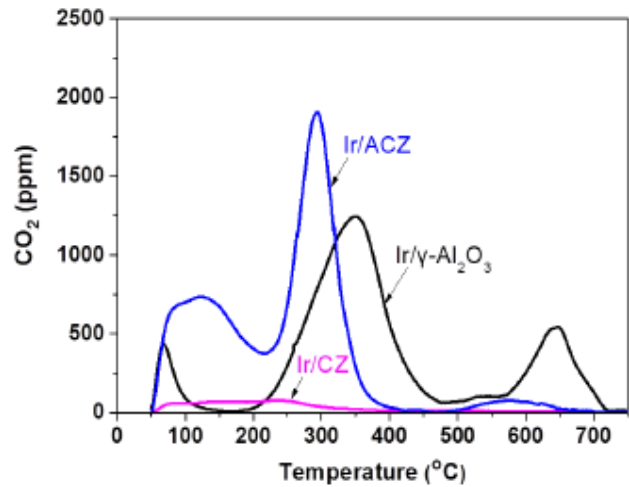


Σχήμα 2: TOS σταθερότητα φρέσκων καταλυτών Ir/ $\gamma-Al_2O_3$ , Ir/ACZ και Ir/CZ. Πειραματικές συνθήκες:  $CH_4:CO_2 = 50\%:50\%$ ,  $m_{cat} = 50mg$ ,  $F_{in} = 100 mL/min$  ( $WGHSV=120,000 mL/g_{cat}\cdot h$ ),  $T=750^\circ C$ .

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων εγγενούς ενεργότητας των καταλυτών (που πάρθηκαν σε χαμηλές μετατροπές  $CH_4$  και  $CO_2$ , περίπου 5-15%), παρουσιάζονται στο διάγραμμα Arrhenius (Σχήμα 3). Είναι εμφανές ότι ενώ και οι τρεις καταλύτες εμφανίζουν πρακτικά παρόμοιους ρυθμούς κατανάλωσης  $CH_4$  σε σχέση με τη θερμοκρασία, ο ρυθμός κατανάλωσης  $CO_2$  διαφοροποιείται σημαντικά στους διάφορους καταλύτες, με μεγαλύτερο ρυθμό να παρουσιάζουν εκείνοι που περιέχουν CZ στη σύνθεσή τους (Σχήμα 3a). Επιπλέον, οι φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης ( $E_a$ ) για την κατανάλωση  $CO_2$  είναι χαμηλότερες στους καταλύτες που περιέχουν CZ: (Ir/CZ: 73.5 kJ/mol < Ir/ACZ: 88.5 kJ/mol < Ir/ $\gamma-Al_2O_3$ : 91.3 kJ/mol), ενώ για την κατανάλωση  $CH_4$ , όλοι οι καταλύτες εμφάνισαν ίδιες σχεδόν τιμές  $E_a$  (~92,4 kJ/mol). Αυτή η συμπεριφορά είναι κατανοητή με βάση ένα δι-λειτουργικό μηχανισμό αντίδρασης που εκδηλώνεται εντονότερα σε φορείς με υψηλότερο OSC, σύμφωνα με τον οποίο οι κενές θέσεις οξυγόνου και τα ευκίνητα ιόντα οξυγόνου του φορέα προάγουν τη διασπαστική προσρόφηση  $CO_2$  και την παραγωγή ενός αερίου σύνθεσης εμπλουτισμένου σε CO. Για το λόγο αυτό και ο γραμμομοριακός λόγος  $H_2/CO$  βρέθηκε, μικρότερος του 1, λόγω της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου για όλους τους καταλύτες, αλλά με σειρά κατάταξης Ir/ $\gamma-Al_2O_3$  > Ir/ACZ > Ir/CZ λόγω του φορέα. Το εμπλουτισμένο σε CO αέριο σύνθεσης που παράγεται από τους Ir/ACZ και Ir/CZ είναι σύμφωνο με αυτή την ερμηνεία καθώς και με τα αποτελέσματα TPO (Σχήμα 4). Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι η συνολική ποσότητα εναποτιθέμενου C για όλους τους καταλύτες που είχαν εκτεθεί νωρίτερα σε συνθήκες DRM, αν και αμελητέα, ακολουθεί τη φθίνουσα σειρά: Ir/ $\gamma-Al_2O_3$  > Ir/ACZ > Ir/CZ. Δηλαδή, ο φορέας CZ με υψηλή τιμή OSC οδηγεί σε πολύ χαμηλή συσσώρευση άνθρακα και σε εξάλειψη του γραφιτικού τύπου C, που εμφανίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες (~650 °C) στο TPO, ως λιγότερο δραστικός και ως εκ τούτου επιζήμιος στην καταλυτική ενεργότητα.



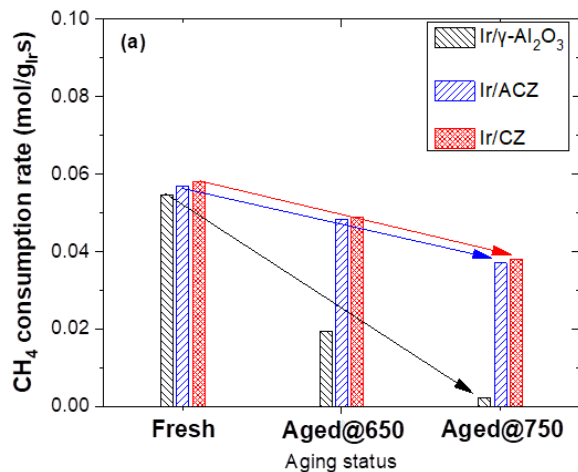
Σχήμα 3: Ρυθμοί κατανάλωσης CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub> (α) και οι αντίστοιχοι λόγοι H<sub>2</sub>/CO (β) συναρτήσει του 1/T, για τους φρέσκους Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ir/ACZ, Ir/CZ. Συνθήκες: CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> = 50%:50%, WGHSV = 120,000 mL/g<sub>cat</sub>·h.



Σχήμα 4: Διάγραμμα θερμοπρογραμματιζόμενη οξειδωσης καταλυτών Ir/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ir/ACZ και Ir/CZ μετά από 3 ώρες λειτουργίας σε συνθήκες αντίδρασης DRM (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> = 50%:50%, WGHSV = 120,000 mL/g<sub>cat</sub>·h. T = 750 °C)

Πίνακας 2: Φυσικοχημικά και δομικά χαρακτηριστικά γηρασμένων καταλυτών.

Φορείς/ Καταλύτες	S <sub>BET</sub> (cm <sup>2</sup> /g)	Ολικός όγκος πόρων (cm <sup>3</sup> /g)	OSC (μmol O <sub>2</sub> /g)	V <sub>chemH2</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Διασπορά D <sub>Ir</sub> (H/Ir)	Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών Ir (nm)
Ir/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	140	0.31	0	0.033	0.05	13.6
Ir/ACZ	64	0.20	110	0.087	0.34	2.1
Ir/CZ	16	0.04	557	0.169	0.44	1.6



Σχήμα 5: Επίδραση οξειδωτικής θερμικής γήρανσης των Ir/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ir/ACZ και Ir/CZ στην DRM απόδοσή τους (μετατροπή CH<sub>4</sub>). Συνθήκες καταλυτικής αξιολόγησης: CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>=50%:50%, WGHSV = 120,000 mL/g<sub>cat</sub>·h, T= 750 °C).

Με σκοπό να αξιολογηθεί η σταθερότητα των καταλυτών στην οξειδωτική θερμική γήρανση, δοκιμάστηκαν σε σταθερές συνθήκες αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου (T=750 °C, [CH<sub>4</sub>] = [CO<sub>2</sub>] = 50%, 1 bar, WGHSV=120,000 mL/g<sub>cat</sub>·h) δείγματα που είχαν προ-εκτεθεί σε δύο διαδοχικά πρωτόκολλα γήρανσης: (i) στους 650 °C για 2 ώρες και έπειτα (ii) στους 750 °C για ακόμη δύο ώρες ("aged@650" και "aged@750", αντίστοιχα). Τα χαρακτηριστικά των ως άνω γηρασμένων



καταλυτών συνοψίζονται στον Πίνακα 2. Η συγκριτική καταλυτική αξιολόγηση των φρέσκων και των θερμικά γηρασμένων καταλυτών υπό συνθήκες αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης βιοαερίου απεικονίζεται στο Σχήμα 5. Παρατηρείται σχεδόν πλήρη απώλεια (>90%) της ενεργότητας του καταλύτη Ir/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μετά τη δεύτερη γήρανση, στους 750 °C. Αντιθέτως, για τους Ir/ACZ και Ir/CZ σημειώθηκε μια μικρή υποβάθμιση της ενεργότητας τους (~15%) μετά την πρώτη γήρανση και λίγο μεγαλύτερη (συνολικά ~32%) μετά τη δεύτερη, παρά το γεγονός ότι σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες το Ir στην οξειδωμένη του κατάσταση (IrO<sub>2</sub>) είναι ιδιαίτερα ευαίσθητος στην συσσωμάτωση. Προφανώς οι φορείς με ευκίνητο πλεγματοειδές οξυγόνο δρουν προστατευτικά στο θέμα της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων, σύμφωνα με τις πρόσφατες μελέτες μας και το μοντέλο που αναπτύξαμε για την εξήγηση του σπουδαίου αυτού φαινομένου στην κατάλυση [13, 14].

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάση τα αποτελέσματα, η χρήση φορέων ACZ και CZ με μεγάλο OSC ενισχύει ουσιαστικά τον ρυθμό κατανάλωσης CO<sub>2</sub>, το οποίο αποδίδεται στην δράση ενός δι-λειτουργικού μηχανισμού της αντίδρασης DRM. Όλοι οι καταλύτες παρουσίασαν εξαιρετική σταθερότητα σε παρατεταμένη λειτουργία αντίδρασης, λόγω της χαμηλής τάσης του Ir για σχηματισμό και συσσώρευση άνθρακα και στην αντίσταση του μεταλλικού ιριδίου (Ir<sup>0</sup>) σε φαινόμενα συσσωμάτωσης, οξειδωτική κατάσταση στην οποία βρίσκεται κάτω από τις ισχυρά αναγωγικές συνθήκες που επικρατούν στην αντίδραση DRM λόγω του παραγόμενου μίγματος H<sub>2</sub>+CO. Έντονες ήταν οι διαφορές σχετικά με την ποσότητα και τον τύπο των εναποθέσεων άνθρακα που στην επιφάνεια των καταλυτών, σε σχέση με τον φορέα που χρησιμοποιήθηκε, με τους Ir/ACZ και Ir/CZ να παρουσιάζουν μικρότερη τάση συσσώρευσης άνθρακα, ιδιαίτερα του γραφιτικού του τύπου. Τα νανοσωματίδια Ir που εναποτέθηκαν σε φορείς με υψηλή τιμή OSC παρουσιάζουν ιδιαίτερη σταθερότητα (αντίσταση στη συσσωμάτωση) ακόμα και σε συνθήκες έντονης οξειδωτικής θερμικής γήρανσης. Συμπερασματικά, καταλύτες νανοσωματιδίων Ir εναποτεθειμένων σε υψηλά αναγωγικά οξειδία και με μικρή φόρτιση ευγενούς μετάλλου ώστε να είναι οικονομικοί, μπορούν να αποτελέσουν δυναμικούς υποψήφιους καταλύτες προς βιομηχανική χρήση στη διεργασία DRM.

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



## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] E. Nikolaraki, G. Goula, P. Panagiotopoulou, M.J. Taylor, K. Kousi, G. Kyriakou, D.I. Kondarides, R.M. Lambert, I.V. Yentekakis, *Nanomaterials* 11 (2021) 2880.
- [2] I.V. Yentekakis, P. Panagiotopoulou, G. Artemakis, *Appl. Catal. B: Env.* 296 (2021) 1201210.
- [3] I.V. Yentekakis, G. Goula, *Front. Environ. Sci.* 5 (2017) 7.
- [4] G. Goula, V. Kioussis, L. Nalmandian, I.V. Yentekakis, *Solid State Ionics*, 93 (2006) 2119-2123.
- [5] I.V. Yentekakis, *J. Power Sources* 160 (2006) 422-425.
- [6] I.V. Yentekakis, T. Papadam, G. Goula, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1521-1525.
- [7] T. Papadam, G. Goula, I.V. Yentekakis, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 16680-16685.
- [8] I.V. Yentekakis, G. Goula, M. Hatzisymeon, et al., *Appl. Catal. B: Env.* 243 (2019) 490–501.
- [9] A.L.A. Marinho, R.C. Rabelo-Neto, F. Epron, et al., *Appl. Catal. B: Env.* 268 (2020) 118387.
- [10] A.S. Al-Fatesh, Y. Arafat, S.O. Kasim, A.A. Ibrahim, A.E. Abasaeed, A.H. Fakeeha. *Appl. Catal. B: Env.* 280 (2021) 119445.
- [11] I.V. Yentekakis, G. Goula, P. Panagiotopoulou, et al., *Top. Catal.* 58 (2015)1228–1241.
- [12] M.A. Goula, N.D. Charisiou, G. Siakavelas, L. Tzounis, I. Tsioussis, P. Panagiotopoulou, G. Goula, I.V. Yentekakis. *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 13724-13740.
- [13] I.V. Yentekakis, G. Goula, P. Panagiotopoulou, et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 192 (2016) 357-364.
- [14] G. Goula, G. Botzolakaki, A. Osatiashiani, et al., *Catalysts* 9 (2019) 541.