

ΞΗΡΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΟΥΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΦΥΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΦΟΡΕΑ

Α. Ανδρουλάκης, Ι. Γεντεκάκης* και Π. Παναγιωτοπούλου**

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

(*yventek@isc.tuc.gr; **ppanagiotopoulou@chenveng.tuc.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετάται η επίδραση της φύσης του μετάλλου (Rh, Ru, Ir, Ni, Pt, Re) και του φορέα (Al₂O₃, CeO₂, TiO₂, YSZ, ZrO₂) στην καταλυτική συμπεριφορά και τη σταθερότητα για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Βρέθηκε ότι η καταλυτική ενεργότητα επηρεάζεται σημαντικά από τη φύση του μετάλλου με τον εγγενή ρυθμό της αντίδρασης (TOF) να αυξάνεται έως και δύο τάξεις μεγέθους ακολουθώντας τη σειρά Pt < Re < Ir < Rh < Ru. Η επίδραση της φύσης του φορέα εξετάστηκε σε καταλύτες Rh και Ru (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε εμπορικά οξείδια μετάλλων και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, και στις δύο περιπτώσεις, η ενεργότητα είναι υψηλότερη όταν το μέταλλο διασπείρεται στο φορέα ZrO₂ και χαμηλότερη όταν διασπείρεται στο φορέα CeO₂. Οι βέλτιστοι καταλύτες 0.5%Rh/ZrO₂ και 0.5%Ru/ZrO₂ υποβλήθηκαν σε μακροχρόνια πειράματα σταθερότητας στους 750 °C για 30 ώρες αντίδρασης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο καταλύτης 0.5%Rh/ZrO₂ εμφανίζει εξαιρετική σταθερότητα ενώ ο καταλύτης 0.5%Ru/ZrO₂ παρουσιάζει ελαφριά μείωση των μετατροπών CO₂ και CH₄ κατά 5% και 10%, αντίστοιχα.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Ξηρή αναμόρφωση μεθανίου, Υδρογόνο, Βιοαέριο, Αέριο σύνθεσης, καταλύτες ευγενών μετάλλων

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (Dry Methane Reforming, DRM) για την παραγωγή αερίου σύνθεσης παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια παρέχοντας σημαντικά πλεονεκτήματα όπως (α) η ταυτόχρονη ελαχιστοποίηση των εκπομπών μεθανίου (CH₄) και διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) που αποτελούν αέρια του θερμοκηπίου, (β) η παραγωγή αερίου σύνθεσης με μοριακή αναλογία H₂/CO κοντά στη μονάδα που είναι κατάλληλη για την σύνθεση οξυγονωμένων χημικών ενώσεων και υδρογονανθράκων μέσω της αντίδρασης Fischer–Tropsch και (γ) η αξιοποίηση του βιοαερίου το οποίο αποτελείται κυρίως από CH₄ (50-70%) και CO₂ (25-50%) που παράγεται ευρέως στις μέρες μας μέσω αναερόβιας μικροβιακής χώνευσης ή ζύμωσης της βιομάζας [1]. Παράλληλα, το παραγόμενο μείγμα αναμόρφωσης H₂+CO αποτελεί κατάλληλο καύσιμο για την παραγωγή ενέργειας με χρήση κυψελών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFCs) σε ενδιάμεσες (600-750 °C) ή υψηλές (750-1100 °C) θερμοκρασίες, ή εναλλακτικά με χρήση κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM-FCs) χαμηλής θερμοκρασίας μετά την ελαχιστοποίηση του CO σε πολύ χαμηλά επίπεδα (<30 ppm) για την αποφυγή της δηλητηρίασης των ηλεκτροδίων Pt.

Η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου είναι μια ισχυρά ενδόθερμη αντίδραση (1) με αποτέλεσμα να ευνοείται θερμοδυναμικά σε υψηλές θερμοκρασίες. Για τον λόγο αυτό, προκειμένου να επιτευχθούν οι επιθυμητές μετατροπές η αντίδραση DRM πραγματοποιείται συνήθως στην θερμοκρασιακή περιοχή 650-800 °C [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) (2) καταναλώνοντας H₂ και παράγοντας CO οδηγώντας με αυτό τον τρόπο σε μείωση του λόγου H₂/CO. Βασικό μειονέκτημα

της αντίδρασης DRM αποτελεί η εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη που λαμβάνει χώρα μέσω της διάσπασης του μεθανίου (3) ή/και της αντίδρασης Boudouard (4) οδηγώντας σε σταδιακή απενεργοποίηση του καταλύτη [1].



Για τον λόγο αυτό, είναι επιτακτική η ανάγκη ανάπτυξης ενεργών και εκλεκτικών καταλυτών με υψηλή ανθεκτικότητα στην εναπόθεση άνθρακα ικανών να οδηγούν στην παραγωγή αερίου σύνθεσης με αναλογία H₂/CO κοντά στη μονάδα.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η καταλυτική συμπεριφορά υποστηριγμένων καταλυτών μετάλλων για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του CH₄, σε συνάρτηση της φύσης (Ni, Ru, Rh, Ir, Re) του μετάλλου καθώς και του είδους του φορέα (Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, YSZ, CeO₂). Οι βέλτιστοι καταλύτες υποβλήθηκαν σε μακροχρόνια πειράματα σταθερότητας ώστε να διερευνηθεί η ανθεκτικότητα τους στην εναπόθεση άνθρακα. Σκοπός είναι η ανάπτυξη ενεργών και εκλεκτικών καταλυτών καθώς και η διερεύνηση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των υλικών που επηρεάζουν την καταλυτική ενεργότητα.

2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιώντας σαν πρόδρομες ενώσεις άλατα μετάλλων (Rh(NO₃)₃, Ru(NO)(NO₃)₂, (NH₃)₂Pt(NO₂)₂, IrCl₃·xH₂O, ReCl₅, Ni(NO₃)₂·6H₂O) και εμπορικούς φορείς (Al₂O₃, CeO₂, TiO₂, YSZ, ZrO₂). 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 H₂ (CO για τους καταλύτες Ru/CeO₂ και Rh/CeO₂).

Τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας πραγματοποιήθηκαν στη θερμοκρασιακή περιοχή 400-750 °C με σύσταση τροφοδοσίας αποτελούμενη από 50% CH₄ και 50% CO₂, μάζα καταλύτη 50 mg και συνολική ροή 100 cm³/min. Ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης μετρήθηκε σε διαφορετικές συνθήκες (X_{CH₄}, X_{CO₂} <10-15%) με σκοπό την ελαχιστοποίηση της επίδρασης των φαινομένων μεταφοράς μάζας και θερμότητας. Πριν από κάθε πείραμα ο καταλύτης ανάγονταν *in situ* στους 750 °C με 50%H₂/He για 30 min. Η ανάλυση των προϊόντων αντίδρασης πραγματοποιήθηκε με τη τεχνική της αέριας χρωματογραφίας.

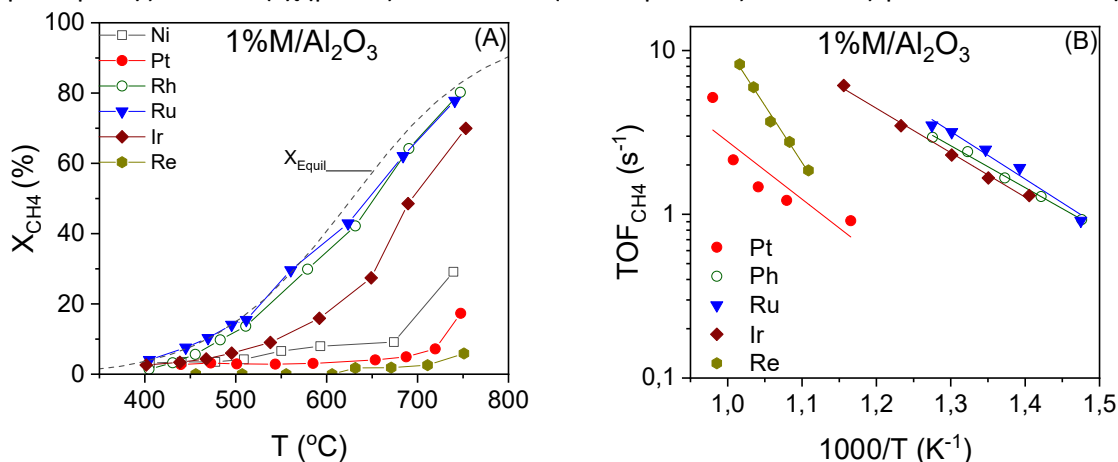
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις φυσικής ρόφησης έδειξαν ότι η ειδική επιφάνεια των φορέων μεταβάλλεται σημαντικά λαμβάνοντας τιμές 3.3 m²/g για το CeO₂, 12 m²/g για το YSZ, 40 m²/g για το ZrO₂, 41 m²/g για το TiO₂ και 75 m²/g για το Al₂O₃. Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις εκλεκτικής χημειορόφησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Η διασπορά και το μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου μεταβάλλονται από 1 έως 99%, και από 1 έως 31.5 nm, αντίστοιχα, με τρόπο που εξαρτάται σημαντικά από τη φύση του μετάλλου και του φορέα.

Πίνακας 1. Αποτελέσματα της εκλεκτικής χημειρόφησης H₂ των υποστηριγμένων μεταλλικών καταλυτών.

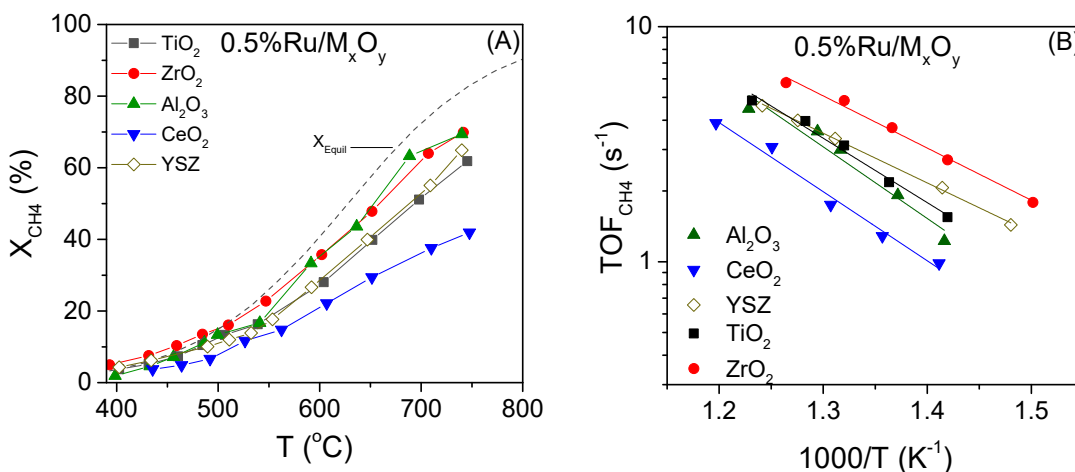
Καταλύτης	Διασπορά D _{Me} (%)	Μέγεθος κρυσταλλινών μετάλλου d _{Me} (nm)
1%Ru/Al ₂ O ₃	68.0	1.4
1%Pt/Al ₂ O ₃	99.0	1.0
1%Re/Al ₂ O ₃	4.3	31.5
1%Ni/Al ₂ O ₃	< 1.0	-
1%Ir/Al ₂ O ₃	75.7	0.9
0.5%Ru/TiO ₂	52.2	1.8
0.5%Ru/CeO ₂	59.6	1.6
0.5%Ru/YSZ	47	2.0
0.5%Ru/Al ₂ O ₃	58.4	1.6
0.5%Ru/ZrO ₂	44.2	2.2
0.5%Rh/Al ₂ O ₃	79.3	1.4
0.5%Rh/CeO ₂	74.0	1.5
0.5%Rh/YSZ	99.0	1.0
0.5%Rh/TiO ₂	99.0	1.0
0.5%Rh/ZrO ₂	99.0	1.0

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 Al₂O₃. Αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 1Α όπου παρουσιάζεται η μετατροπή του μεθανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας και συγκρίνεται με τη θερμοδυναμικά επιτρεπτή μετατροπή (διακεκομμένη καμπύλη). Παρατηρήθηκε ότι η καμπύλη μετατροπής τόσο του CH₄ (Σχήμα 1Α) όσο και του CO₂ (δεν παρουσιάζεται εδώ) μετατοπίζεται προς σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες 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 ίσες με 80% στους 750 °C. Ακολουθεί ο καταλύτης Ir ο οποίος καθίσταται ενεργός πάνω από τους 450 °C με τη καμπύλη μετατροπής του CH₄ να είναι μετατοπισμένη προς υψηλότερες θερμοκρασίες (κατά ~ 80°C) σε σχέση με τους καταλύτες Rh και Ru. Οι καταλύτες Ni, Pt και Re παρουσιάζουν μετρήσιμες μετατροπές σε σημαντικά υψηλότερες θερμοκρασίες και είναι πρακτικά ανενεργοί για την εν λόγω αντίδραση. Ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης μετρήθηκε για μετατροπές αντιδρώντων <10-15% και χρησιμοποιώντας τις τιμές της διασποράς που αναγράφονται στον Πίνακα 1 υπολογίστηκαν οι συχνότητες αναστροφής της μετατροπής του CH₄ (Σχήμα 1Β) και του CO₂ (δεν παρουσιάζονται εδώ) για κάθε καταλύτη.

**Σχήμα 1.** Επίδραση φύσης του μετάλλου (Α) στη μετατροπή του CH₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης και (Β) στη συχνότητα αναστροφής του CH₄ για καταλύτες 1%M-Al₂O₃.

Ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης δεν μπόρεσε να υπολογισθεί με ακρίβεια για τον καταλύτη Ni εξαιτίας της εξαιρετικά χαμηλής διασποράς (<1%) που παρουσιάζει και για το λόγο αυτό δεν παρουσιάζεται στον Σχήμα 1B. Τα αποτελέσματα φανερώνουν ότι η συχνότητα αναστροφής αυξάνεται κατά δύο τάξεις μεγέθους ακολουθώντας τη σειρά $Pt < Re < Ir < Rh < Ru$. Ο λόγος H_2/CO υπολογίστηκε για όλους τους καταλύτες στο θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκαν και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι 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_2/CO σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε. Η μείωση του λόγου H_2/CO σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης οφείλεται στην ταυτόχρονη διεξαγωγή της αντίδρασης RWGS η οποία ευνοείται θερμοδυναμικά μεταξύ 450 και 650 °C οδηγώντας σε κατανάλωση H_2 και παραγωγή CO.

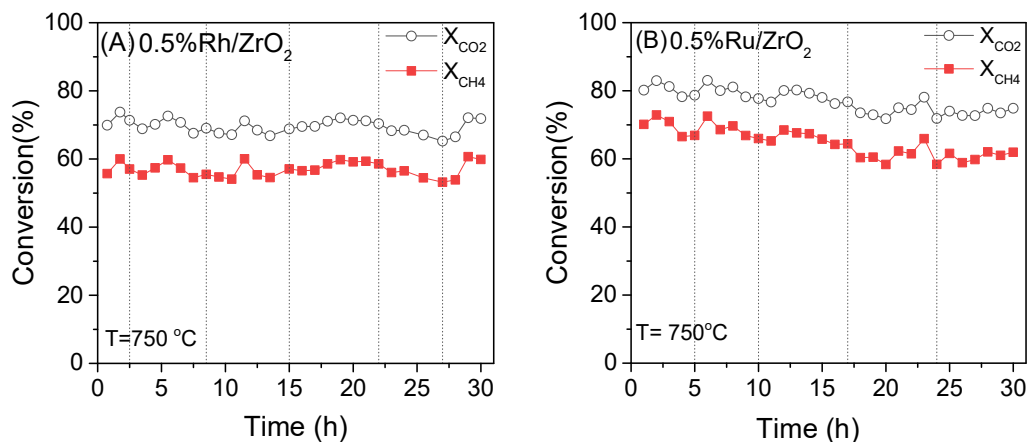
Η επίδραση της φύσης του φορέα εξετάστηκε σε καταλύτες Ru και Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε εμπορικά οξειδία μετάλλων (YSZ, TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , CeO_2) και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, και στις δύο περιπτώσεις, η φύση του φορέα επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική ενεργότητα. Για τους καταλύτες Ru τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 2, στο οποίο παρατηρείται ότι τόσο η μετατροπή όσο και η συχνότητα αναστροφής του μεθανίου σε δεδομένη θερμοκρασία αυξάνονται ακολουθώντας τη σειρά $CeO_2 < TiO_2 < YSZ < Al_2O_3 < ZrO_2$. Η ίδια σειρά ενεργότητας ακολουθείται για τη μετατροπή και τη συχνότητα αναστροφής του CO_2 (δεν παρουσιάζεται εδώ) με τις αντίστοιχες τιμές να είναι ελαφρώς αυξημένες σε σχέση με εκείνες του CH_4 λόγω της παράλληλης συμμετοχής του CO_2 στην αντίδραση RWGS. Ποιοτικά όμοια αποτελέσματα ελήφθησαν και για τους καταλύτες Rh με την καταλυτική ενεργότητα να εμφανίζεται υψηλότερη όταν το Rh διασπείρεται στο φορέα ZrO_2 και χαμηλότερη όταν διασπείρεται στο φορέα CeO_2 . Ο λόγος H_2/CO για τους καταλύτες Ru και Rh παρατηρήθηκε πως αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Όλοι οι καταλύτες σε θερμοκρασίες άνω των 700 °C έδωσαν τιμές λόγου H_2/CO παραπλήσιου της μονάδας, με εξαίρεση αυτούς που εναποτέθηκαν σε CeO_2 , που παρουσίασαν σημαντικά χαμηλότερες τιμές H_2/CO πιθανόν λόγω της αντίδρασης RWGS η οποία είναι γνωστό ότι ενισχύεται σε υποστηριγμένους σε CeO_2 φορείς.



Σχήμα 2. Επίδραση φύσης του φορέα στη (A) μετατροπή του CH_4 συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης και (B) της συχνότητας αναστροφής του CH_4 σε καταλύτες Ru.

Οι καταλύτες 0.5%Rh/ ZrO_2 και 0.5%Ru/ ZrO_2 που παρουσίασαν τη βέλτιστη συμπεριφορά υποβλήθηκαν σε μακροχρόνια πειράματα σταθερότητας στους 750 °C για 30 ώρες αντίδρασης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο καταλύτης 0.5%Rh/ ZrO_2 εμφανίζει εξαιρετική σταθερότητα

(Σχήμα 3A) ενώ ο καταλύτης 0.5%Ru/ZrO₂ (Σχήμα 3B) παρουσιάζει ελαφριά μείωση των μετατροπών CO₂ και CH₄ κατά 5% και 10%, αντίστοιχα.



Σχήμα 3. Επίδραση του χρόνου αντίδρασης στις μετατροπές των CO₂ και CH₄ για τους καταλύτες (A) 0.5%Rh/ZrO₂ και (B) 0.5%Ru/ZrO₂

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Yentekakis I.V., Panagiotopoulou P., Artemakis G. (2021) *Appl. Catal. B* 296: 120-210.
- [2] Yentekakis I. V., Goula G., Hatzisymeon M., Argyropoulou I. B., Botzolaki G., Kousi K., Kondarides D. I., Taylor M. J., Parlett C. M. A., Osatiashtianic A., Kyriakou G., Holgado J. P., Lambert R. M. (2019) *Appl. Catal. B* 243: 490-501.
- [3] Jang W.J., Shim J.O., Kim H.M., Yoo S.Y., Roh H.S. (2019) *Catalysis Today* 324: 15-26

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).

