

Καταλύτες Ru Διεσπαρμένοι σε Φορείς Μικτών Οξειδίων $\text{CeO}_2 - \text{M}_2\text{O}_3$ (M: La, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Er) για την Αντίδραση της Ξηρής Αναμόρφωσης του Μεθανίου προς Αέριο Σύνθεσης

Παναγιώτης Μαλλής¹, Κωνσταντίνος Λουκανάρης¹, Γεώργιος Μπάμπος¹, Ιωάννης Γεντεκάκης² και Δημήτριος Ι. Κονταρίδης^{1*}

¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26504, Πάτρα, Ελλάδα

²Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 73100, Χανιά

*dimi@chemeng.upatras.gr

Η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του CH_4 με CO_2 (DRM) για την παραγωγή αερίου σύνθεσης (μίγμα H_2 , CO) παρουσιάζει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον εξαιτίας των πλεονεκτημάτων που εμφανίζει συγκριτικά με τη διεργασία της αναμόρφωσης με ατμό και της μερικής οξειδωσης του CH_4 [1]. Σε αυτά περιλαμβάνονται η ταυτόχρονη αξιοποίηση των δύο σημαντικότερων “αερίων του θερμοκηπίου” (CH_4 , CO_2), η δυνατότητα άμεσης εκμετάλλευσης του, προερχόμενου από την αναερόβια χώνευση της βιομάζας, βιοαερίου (50 – 70% CH_4 και 25 – 50% CO_2) και η παραγωγή αερίου σύνθεσης με μοριακή αναλογία H_2/CO κοντά στη μονάδα, η οποία είναι κατάλληλη για τη σύνθεση καυσίμων μέσω αντιδράσεων Fischer-Tropsch [1]. Η φύση του φορέα και των προωθητών των στηριγμένων καταλυτών που χρησιμοποιούνται στην αντίδραση DRM επηρεάζει σημαντικά την απόδοσή τους [2]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η ενίσχυση της ικανότητας στην αποθήκευση οξυγόνου και στην κινητικότητα του πλεγματικού οξυγόνου που διαθέτει το CeO_2 μέσω της τροποποίησής του με σπάνιες γαίες. Η ενίσχυση αυτή οδηγεί στην καταστολή αντιδράσεων που σχετίζονται με την εναπόθεση άνθρακα στην ενεργή μεταλλική φάση κατά τη διάρκεια της DRM αλλά και στην ενεργοποίηση του CO_2 στην επιφάνεια του φορέα βελτιώνοντας με αυτόν τον τρόπο την καταλυτική απόδοση [2,3].

Προς την κατεύθυνση ανάπτυξης αποδοτικών καταλυτικών συστημάτων για την αντίδραση DRM, στην παρούσα εργασία, μελετήθηκαν καταλύτες 1 wt.% Ru στηριγμένοι σε φορείς μικτών οξειδίων $\text{CeO}_2 - \text{M}_2\text{O}_3$ (M: La, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Er). Οι φορείς συντέθηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης και το μέταλλο εναποτέθηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού [4]. Οι καταλύτες Ru έχουν σχετικά υψηλό κόστος αλλά είναι ενεργοί σε μικρές φορτίσεις και χαρακτηρίζονται από ανθεκτικότητα στην εναπόθεση άνθρακα. Τα υλικά που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν ως προς την ειδική τους επιφάνεια, τα δομικά τους χαρακτηριστικά, την αναγωγιμότητα και τη βασικότητά τους με τη μέθοδο BET, την τεχνική περίθλασης ακτίνων X, την τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με H_2 (H_2 -TPR) και την τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης CO_2 (CO_2 -TPD), αντίστοιχα. Η καταλυτική συμπεριφορά των υλικών για την αντίδραση DRM μελετήθηκε στο θερμοκρασιακό εύρος 550 – 800 °C με σύσταση τροφοδοσίας 50% CH_4 -50% CO_2 . Στους πλέον υποσχόμενους καταλύτες πραγματοποιήθηκαν πειράματα σταθερότητας για 40 ώρες σε θερμοκρασία 750 °C. Η ποσοτικοποίηση του άνθρακα που σχηματίστηκε στην καταλυτική επιφάνεια υπό συνθήκες αντίδρασης κατά τη διάρκεια των πειραμάτων σταθερότητας πραγματοποιήθηκε με πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης οξειδωσης (TPO). Μεταξύ των υλικών που δοκιμάστηκαν, την υψηλότερη απόδοση προς αέριο σύνθεσης επέδειξαν οι καταλύτες $\text{Ru}/\text{Ce}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_x$ και $\text{Ru}/\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_x$.

Αναφορές

- [1] I.V. Yentekakis, P. Panagiotopoulou, G. Artemakis, *Appl. Catal. B.* **2021**, 296, 120210.
- [2] A.M. Ranjekar, G.D. Yadav, *J. Indian Chem. Soc.* **2021**, 98, 100002.
- [3] F. Wang et al., *Catal.* **2017**, 281, 295.
- [4] L J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori, *Acta mater.* **2001**, 49, 419.

Ευχαριστίες: 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/ Τ1ΕΔΚ 00955).