

## Επίδραση της φύσης του μετάλλου και του φορέα, στην ενεργότητα και τον μηχανισμό της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου σε υποστηριγμένους μεταλλικούς καταλύτες

**Α. Ανδρουλάκης<sup>1</sup>, Ι. Γεντεκάκης<sup>1\*</sup> και Π. Παναγιωτοπούλου<sup>1\*</sup>**

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

Η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (Dry Methane Reforming, DRM) προς σχηματισμό αερίου σύνθεσης, το οποίο αποτελεί πρώτη ύλη για την παραγωγή υδρογόνου (H<sub>2</sub>), αμμωνίας και οξυγονωμένων χημικών ενώσεων και υδρογονανθράκων μέσω της αντίδρασης Fischer–Tropsch, κατατάσσεται αναμφίβολα μεταξύ των κορυφαίων πεδίων της εφαρμοσμένης κατάλυσης υπό το πρίσμα της προστασίας του περιβάλλοντος, της παραγωγής ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και της κυκλική οικονομίας. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι η αντίδραση DRM περιλαμβάνει την ταυτόχρονη ελαχιστοποίηση δύο βασικών αερίων του θερμοκηπίου (CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>) και παρέχει έναν αποτελεσματικό τρόπο για την αξιοποίηση/ανακύκλωση του CO<sub>2</sub> και την άμεση χρήση του ευρέως παραγόμενου βιοαερίου. 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) καταναλώνοντας πολύτιμο H<sub>2</sub> και παράγοντας CO οδηγώντας με αυτό τον τρόπο σε μείωση του λόγου H<sub>2</sub>/CO. Ένα επιπλέον μειονέκτημα της αντίδρασης αποτελεί η εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη που λαμβάνει χώρα μέσω της διάσπασης του μεθανίου ή/και της αντίδρασης Boudouard οδηγώντας σε σταδιακή απενεργοποίηση του καταλύτη. Για τον λόγο αυτό η σύνθεση οικονομικά αποδοτικών, ενεργών και ανθεκτικών καταλυτών (στην εναπόθεση άνθρακα και την πυροσυσσωμάτωση) για την αντίδραση DRM, ικανών να οδηγούν στην παραγωγή αερίου σύνθεσης με αναλογία H<sub>2</sub>/CO κοντά στη μονάδα, αποτελεί πρόκληση συγκεντρώνοντας τα τελευταία χρόνια ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η επίδραση της φύσης του μετάλλου (Rh, Ru, Pt, Ir, Ni, Re) και του φορέα (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, YSZ, ZrO<sub>2</sub>) στην καταλυτική ενεργότητα και τον μηχανισμό της αντίδρασης DRM. Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού και χαρακτηρίστηκαν με τεχνικές φυσικής ρόφησης αζώτου (BET) και εκλεκτικής χημειορόφησης με H<sub>2</sub>. Τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας πραγματοποιήθηκαν στη θερμοκρασιακή περιοχή 400–750°C με στοιχειομετρική σύσταση τροφοδοσίας αποτελούμενη από 50%CO<sub>2</sub>+50%CH<sub>4</sub>. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η καταλυτική συμπεριφορά επηρεάζεται σημαντικά από το συνδυασμό μετάλλου-φορέα που χρησιμοποιείται με τους καταλύτες Rh και Ru να εμφανίζουν σημαντικά υψηλότερη ενεργότητα σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες, η οποία αυξάνεται περαιτέρω όταν διασπείρονται στους φορείς YSZ ή ZrO<sub>2</sub>. Ο μηχανισμός της αντίδρασης μελετήθηκε με την τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR) και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αντίδραση προχωρά μέσω ενός δι-λειτουργικού μηχανισμού με συμμετοχή τόσο του μετάλλου όσο και του φορέα. Το CO<sub>2</sub> ροφάται κατά κύριο λόγο στην επιφάνεια του φορέα με τη μορφή ανθρακικών ειδών, ενώ το CH<sub>4</sub> ροφάται διασπαστικά στην επιφάνεια του μετάλλου οδηγώντας στο σχηματισμό ειδών CH<sub>x</sub> και ροφημένων ατόμων υδρογόνου. Τα είδη CH<sub>x</sub> αλληλεπιδρούν με ομάδες OH του φορέα σχηματίζοντας φορμικά είδη και τελικά CO ροφημένο στην επιφάνεια του μετάλλου. Μέρος του παραγόμενου CO πιθανό να λαμβάνει χώρα και μέσω αλληλεπίδρασης των ανθρακικών ειδών με ροφημένα άτομα υδρογόνου κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι ο σχετικός πληθυσμός καθώς και οι θέσεις ρόφησης των ειδών CO επηρεάζονται σημαντικά από τη φύση του μετάλλου και του φορέα και σχετίζονται άμεσα με την καταλυτική ενεργότητα για την αντίδραση DRM.

### 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)

