

**ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΞΗΡΗΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΕ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ Rh ΚΑΙ Ru.****Α. Ανδρουλάκης<sup>1</sup>, Ι. Γεντεκάκης<sup>1</sup>, \*, Π. Παναγιωτοπούλου<sup>1</sup>, \*\***<sup>1</sup>Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα  
(\*[yyentek@tuc.gr](mailto:yyentek@tuc.gr); \*\*[ppanagiotopoulou@tuc.gr](mailto:ppanagiotopoulou@tuc.gr))**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Στη παρούσα εργασία μελετάται η επίδραση της φύσης του μετάλλου (Rh, Ru, Ir, Ni, Pt, Re) και του λόγου CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> στη καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (Dry Methane Reforming, DRM). Βρέθηκε ότι η ενεργότητα μεταλλικών καταλυτών (1 wt.%) υποστηριγμένων σε εμπορικό φορέα γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> επηρεάζεται σημαντικά από τη φύση του μετάλλου με τον εγγενή ρυθμό της αντίδρασης (TOF) να αυξάνεται έως και δύο τάξεις μεγέθους ακολουθώντας τη σειρά Re < Ni < Pt < Ir < Rh < Ru. Η επίδραση του λόγου CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> στη τροφοδοσία εξετάστηκε στους βέλτιστους καταλύτες Rh και Ru. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι αύξηση της περιεκτικότητας του CH<sub>4</sub> στη τροφοδοσία προκαλεί μείωση των μετατροπών CH<sub>4</sub> και αύξηση των μετατροπών CO<sub>2</sub>. Για λόγους CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> > 1 ο καταλύτης Ru παρουσιάζει υψηλότερη ενεργότητα σε σχέση με το καταλύτη Rh ενώ το αντίθετο παρατηρείται για λόγους CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> < 1. Οι καταλύτες Rh και Ru υποβλήθηκαν σε μακροχρόνια πειράματα σταθερότητας στους 750 °C για 30 και 40 ώρες, αντίστοιχα. Ο καταλύτης 1%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εμφάνισε ικανοποιητική σταθερότητα παρουσιάζοντας ελαφριά μείωση των μετατροπών CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> κατά 10% σε αντίθεση με το καταλύτη 1%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για τον οποίο οι μετατροπές των αντιδρώντων μειώθηκαν σημαντικά με τη πάροδο του χρόνου αντίδρασης. Ο μηχανισμός της αντίδρασης μελετήθηκε με πειράματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας (*In-situ* DRIFTS). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα η αντίδραση προχωρά μέσω ενός διλειτουργικού μηχανισμού με συμμετοχή τόσο του μετάλλου όσο και του φορέα. Ο σχετικός πληθυσμός των ενδιάμεσα παραγόμενων επιφανειακών ειδών βρέθηκε ότι εξαρτάται σημαντικά από τη φύση του μετάλλου, την θερμοκρασία αντίδρασης και τη μοριακή αναλογία CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> στη τροφοδοσία.

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** Ξηρή αναμόρφωση μεθανίου, Υδρογόνο, Αέριο σύνθεσης, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Το ενδιαφέρον για τη ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (1) έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια καθώς προσφέρει τη δυνατότητα ελέγχου και αξιοποίησης των δύο σημαντικότερων αερίων του θερμοκηπίου (CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub>) και ως εκ τούτου το μετριασμό των επιπτώσεων τους στην υπερθέρμανση του πλανήτη και την κλιματική αλλαγή.



Η αντίδραση DRM έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή αερίου σύνθεσης (CO + H<sub>2</sub>), με μοριακή αναλογία H<sub>2</sub>/CO ίση με τη μονάδα, το οποίο αποτελεί πρώτη ύλη για τη παραγωγή υγρών καυσίμων μέσω της διεργασίας Fischer-Tropsch καθώς και χημικών προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας (μεθανόλη, οξικό οξύ, ελαφριές ολεφίνες, αμμωνία)<sup>[1]</sup>. Ανάλογα με τις συνθήκες αντίδρασης και το καταλύτη που χρησιμοποιείται μπορεί να λαμβάνουν χώρα παράλληλα παράπλευρες αντιδράσεις επηρεάζοντας το παραγόμενο λόγο H<sub>2</sub>/CO. Μεταξύ αυτών, συμπεριλαμβάνεται και η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (Reverse Water Gas Shift, RWGS, (2)), η οποία πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες πρακτικού ενδιαφέροντος και

ευθύνεται για τη μείωση του παραγόμενου λόγου  $H_2/CO$  σε τιμές χαμηλότερες της μονάδας.



Λόγω της σταθερότητας των μορίων  $CH_4$  και  $CO_2$  και συνεπώς της δυσκολίας ενεργοποίησης τους η αντίδραση DRM διεξάγεται σε υψηλές θερμοκρασίες προκειμένου να επιτευχθούν υψηλές μετατροπές αντιδρώντων<sup>[2]</sup>. Ωστόσο, οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν τη σύντηξη των μεταλλικών σωματιδίων ή/και την παραγωγή άνθρακα που μπορεί να εναποτεθεί στην καταλυτική επιφάνεια οδηγώντας σε προοδευτική απενεργοποίηση του καταλύτη. Ο σχηματισμός άνθρακα μπορεί να λάβει χώρα μέσω της διάσπασης του  $CH_4$  (3) ή/και της αντίδρασης Boudouard (4):



Μεταξύ των καταλυτών που έχουν μελετηθεί μέχρι στιγμής για την αντίδραση DRM, οι χαμηλού κόστους καταλύτες Ni έχουν βρεθεί ιδιαίτερα ενεργοί αλλά ταυτοχρόνως επιρρεπείς στην εναπόθεση άνθρακα και τη πυροσυσσωμάτωση των μεταλλικών σωματιδίων με αποτέλεσμα να απενεργοποιούνται με το χρόνο αντίδρασης και να θεωρούνται ακατάλληλοι για πρακτικές εφαρμογές. Από την άλλη πλευρά οι καταλύτες ευγενών μετάλλων (Rh, Ru, Ir, Pt, Pd) παρουσιάζουν υψηλή ενεργότητα και όταν εναποτίθενται σε κατάλληλο φορέα εμφανίζουν ικανοποιητική σταθερότητα ακόμη και στις υψηλές θερμοκρασίες διεξαγωγής της αντίδρασης DRM<sup>[2]</sup>.

Με βάση τα παραπάνω, είναι προφανές ότι η ανάπτυξη ενεργών και ανθεκτικών καταλυτών έναντι της παραγωγής άνθρακα και της σύντηξης των σωματιδίων του μετάλλου είναι ζωτικής σημασίας για την επίτευξη υψηλών αποδόσεων σε αέριο σύνθεσης με σκοπό την εφαρμογή της αντίδρασης DRM σε βιομηχανική κλίμακα.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η καταλυτική συμπεριφορά υποστηριγμένων σε  $Al_2O_3$  μεταλλικών καταλυτών για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του  $CH_4$ , σε συνάρτηση της φύσης (Ni, Ru, Rh, Pt, Ir, Re) του μετάλλου και του λόγου  $CH_4/CO_2$  στη τροφοδοσία. Οι βέλτιστοι καταλύτες υποβλήθηκαν σε μακροχρόνια πειράματα σταθερότητας ώστε να εξεταστεί η σταθερότητά τους με το χρόνο αντίδρασης. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα *in-situ* DRIFTS με σκοπό να προσδιοριστούν τα ενδιάμεσα είδη που σχηματίζονται στη καταλυτική επιφάνεια υπό συνθήκες αντίδρασης και να διερευνηθεί ο μηχανισμός της αντίδρασης DRM. Σκοπός είναι η ανάπτυξη ενεργών και σταθερών καταλυτών καθώς και ο προσδιορισμός των λειτουργικών παραμέτρων που βελτιστοποιούν τη καταλυτική συμπεριφορά.

## ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Οι υποστηριγμένοι μεταλλικοί καταλύτες Rh, Ru, Ir, Ni, Pt και Re παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιώντας ως πρόδρομες ενώσεις άλατα μετάλλων ( $Rh(NO_3)_3$ ,  $Ru(NO)(NO_3)_2$ ,  $(NH_3)_2Pt(NO_2)_2$ ,  $IrCl_3 \cdot xH_2O$ ,  $ReCl_5$ ,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  και εμπορικό φορέα  $Al_2O_3$ . Μετά τον εμποτισμό ακολούθησε ξήρανση για 12 h στους 110 °C και αναγωγή υπό ροή  $H_2$  στους 400 °C (Ru, Ir, Ni, Re) ή 300 °C (Pt, Rh) για 2 h. Η φόρτιση των καταλυτών σε μέταλλο ήταν 1.0 wt%. Η ειδική επιφάνεια των καταλυτών προσδιορίστηκε με τη τεχνική της φυσικής ρόφησης αζώτου (BET) σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (196 °C), ενώ η διασπορά και το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του μετάλλου εκτιμήθηκαν με τη τεχνική της εκλεκτικής χημειορόφησης με  $H_2$ . Τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας διεξήχθησαν στο θερμοκρασιακό εύρος 400-750 °C

χρησιμοποιώντας μάζα καταλύτη ίση με 50 mg, συνολική ροή ίση με  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  και σύσταση τροφοδοσίας αποτελούμενη τυπικά από  $50\% \text{CH}_4 + 50\% \text{CO}_2$ . Η επίδραση του λόγου  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  στη καταλυτική συμπεριφορά μελετήθηκε χρησιμοποιώντας περιεκτικότητες  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$  στη τροφοδοσία που κυμαίνονταν από 25 έως 75% με σκοπό την επίτευξη της επιθυμητής σύστασης τροφοδοσίας ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2=0.33-3.00$ ). Ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης μετρήθηκε υπό διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης (για  $X_{\text{CH}_4}$  και  $X_{\text{CO}_2} < 10-15\%$ ) προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας. Η ανάλυση των αερίων στην έξοδο του αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε με τη τεχνική της αέριας χρωματογραφίας. Πριν από κάθε πείραμα είχε προηγηθεί *in-situ* αναγωγή του καταλύτη στους  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  υπό ροή  $50\% \text{H}_2/\text{He}$  για 30 min. Ο μηχανισμός της αντίδρασης διερευνήθηκε με *in-situ* πειράματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR) χρησιμοποιώντας σύσταση τροφοδοσίας αποτελούμενη από  $10\% \text{CO}_2 + X\% \text{CH}_4/\text{He}$  (όπου X: 0, 5, 10, 15, 20 και 30) στους 350 και  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η ειδική επιφάνεια (Specific Surface Area, SSA) του εμπορικού φορέα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  προσδιορίστηκε με τη μέθοδο BET και βρέθηκε ότι είναι ίση με  $75 \text{ m}^2/\text{g}$ . Παρόμοιες μετρήσεις διεξήχθησαν και για τους υποστηριγμένους μεταλλικούς καταλύτες  $1\% \text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$  και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη μετάλλου οδηγεί σε μικρή μείωση της ειδικής επιφάνειας. Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις εκλεκτικής χημειορόφησης με  $\text{H}_2$  των υποστηριγμένων μεταλλικών καταλυτών συνοψίζονται στο Πίνακα 1. Παρατηρείται ότι η διασπορά ( $D_{\text{Me}}$ ) και το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών ( $d_{\text{Me}}$ ) του μετάλλου κυμαίνονται από  $<1.0$  έως 99% και από 0.9 έως 31.5 nm, αντίστοιχα, με τρόπο που εξαρτάται σημαντικά από τη φύση του μετάλλου. Τα δομικά χαρακτηριστικά του καταλύτη  $1\% \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  δεν ήταν εφικτό να προσδιοριστούν με ακρίβεια με την τεχνική της εκλεκτικής χημειορόφησης με  $\text{H}_2$  εξαιτίας της πολύ μικρής διασποράς του Ni ( $D_{\text{Ni}} < 1\%$ ).

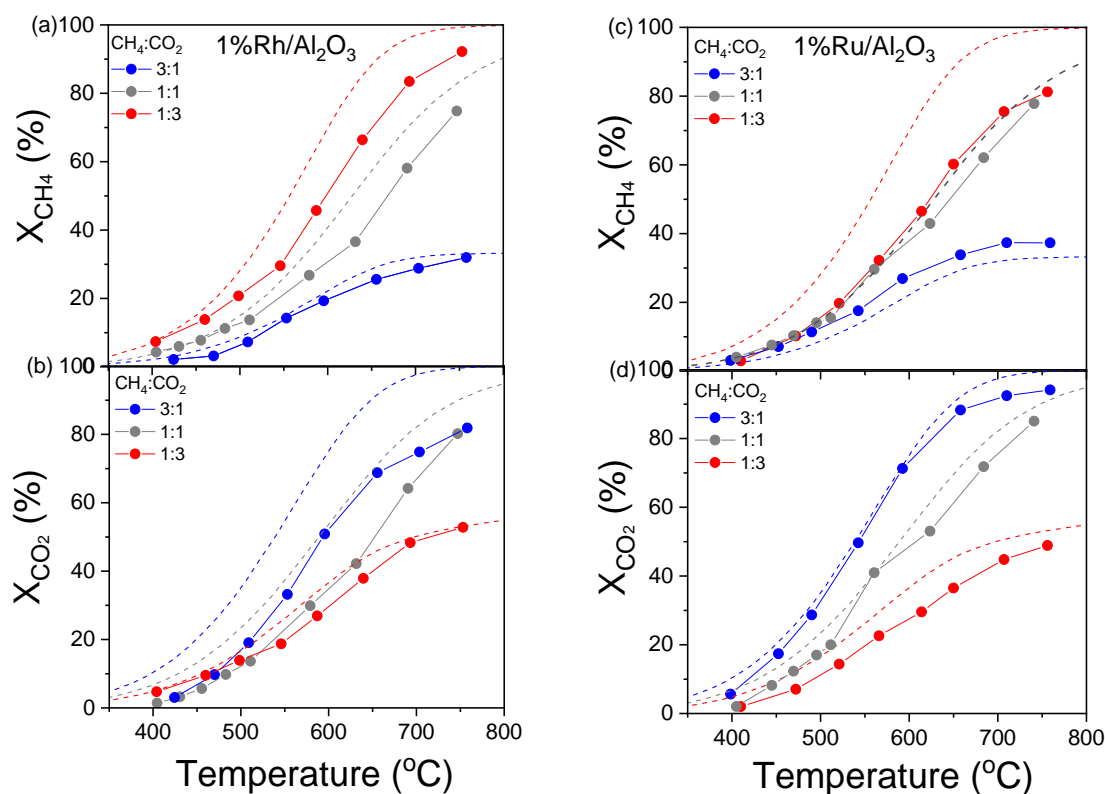
**Πίνακας 1.** Αποτελέσματα πειραμάτων εκλεκτικής χημειορόφησης με  $\text{H}_2$  για τους καταλύτες  $1\% \text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Καταλύτης	Διασπορά	Μέγεθος κρυσταλλιτών μετάλλου
	$D_{\text{Me}}$ (%)	$d_{\text{Me}}$ (nm)
$1\% \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$	68.0	1.4
$1\% \text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	73.4	1.5
$1\% \text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$	75.7	0.9
$1\% \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	99.0	1.0
$1\% \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$<1.0$	-
$1\% \text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$	4.3	31.5

Η επίδραση της φύσης της διεσπαρμένης μεταλλικής φάσης στη καταλυτική συμπεριφορά εξετάστηκε σε μεταλλικούς καταλύτες Ni, Pt, Ru, Rh, Ir και Re (1 wt.%) υποστηριγμένους σε εμπορικό φορέα  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Τα αποτελέσματα (δε παρουσιάζονται εδώ) έδειξαν ότι βέλτιστη και παραπλήσια μεταξύ τους συμπεριφορά παρουσιάζουν οι καταλύτες Rh και Ru για τους οποίους βρέθηκε ότι οι μετατροπές  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$  προσεγγίζουν τις μετατροπές που προβλέπονται από την θερμοδυναμική ισορροπία σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε. Οι καμπύλες μετατροπής των  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$  για το καταλύτη Ir είναι μετατοπισμένες προς υψηλότερες θερμοκρασίες (κατά  $\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ), ενώ οι καταλύτες Ni, Pt και Re είναι πρακτικά ανενεργοί υπό τις

παρούσες πειραματικές συνθήκες. Ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης DRM ανά επιφανειακό άτομο μετάλλου ( $\text{TOF}_{\text{CH}_4}$  και  $\text{TOF}_{\text{CO}_2}$ ) μετρήθηκε σε διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης ( $X_{\text{CH}_4}$  και  $X_{\text{CO}_2} < 10\text{-}15\%$ ) χρησιμοποιώντας τις τιμές της διασποράς των μετάλλων που αναγράφονται στο Πίνακα 1. Βρέθηκε ότι η καταλυτική ενεργότητα επηρεάζεται σημαντικά από τη φύση του μετάλλου και αυξάνεται έως και δύο τάξεις μεγέθους ακολουθώντας τη σειρά  $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Ir} > \text{Pt} > \text{Ni} > \text{Re}$ . Ο λόγος των παραγόμενων προϊόντων,  $\text{H}_2/\text{CO}$ , βρέθηκε ότι αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας για όλους τους καταλύτες που εξετάστηκαν. Για τους καταλύτες Rh, Ru και Ir ο λόγος  $\text{H}_2/\text{CO}$  προσεγγίζει τη μονάδα ( $> 0.95$ ) σε θερμοκρασίες άνω των  $650\text{ }^\circ\text{C}$  όπως προβλέπεται από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης DRM. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ο λόγος  $\text{H}_2/\text{CO}$  λαμβάνει μικρότερες τιμές για όλους τους καταλύτες που μελετήθηκαν πιθανόν λόγω της ταυτόχρονης διεξαγωγής της αντίδρασης RWGS, η οποία πραγματοποιείται μεταξύ  $400$  και  $650\text{ }^\circ\text{C}$  καταναλώνοντας  $\text{H}_2$  και παράγοντας  $\text{CO}$ .

Η επίδραση του λόγου  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  στη συμπεριφορά των βέλτιστων καταλυτών  $1\%\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $1\%\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου μελετήθηκε στο θερμοκρασιακό εύρος  $400\text{-}750\text{ }^\circ\text{C}$ . Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν η περιεκτικότητα των  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$  στη τροφοδοσία μεταβάλλονται έτσι ώστε να επιτευχθούν λόγοι  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 0.33\text{-}3.00$ . Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 1 στο οποίο παρουσιάζονται οι μετατροπές των αντιδρώντων συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για τους καταλύτες Rh (Σχήμα 1a, b) και Ru (Σχήμα 1c, d) και συγκρίνονται με τις θερμοδυναμικά επιτρεπτές μετατροπές για τον εκάστοτε λόγο  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  (διακεκομμένες καμπύλες). Παρατηρείται ότι αύξηση του λόγου  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  στη τροφοδοσία οδηγεί σε μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής του  $\text{CH}_4$  προς υψηλότερες θερμοκρασίες και της καμπύλης μετατροπής του  $\text{CO}_2$  προς χαμηλότερες θερμοκρασίες και για τους δύο καταλύτες που εξετάστηκαν. Αντίστοιχα αποτελέσματα δημοσιεύτηκαν από τους Yoo et.al.<sup>[3]</sup> οι οποίοι ανέφεραν ότι εφόσον με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης DRM καταναλώνονται ίσες ποσότητες  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$ , όταν ο λόγος  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  στην τροφοδοσία είναι διαφορετικός της μονάδας το ένα εκ των δύο αντιδρώντων βρίσκεται σε περίσσεια με αποτέλεσμα ένα ποσοστό των μορίων του να μη συμμετέχει στην αντίδραση οδηγώντας τελικά σε μείωση της ποσοστιαίας μετατροπής του. Αναφορικά με τη φύση του μετάλλου, βρέθηκε ότι για λόγους  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 > 1$  ο καταλύτης Ru παρουσιάζει υψηλότερη ενεργότητα σε σχέση με το καταλύτη Rh ενώ το αντιθέτω παρατηρείται για λόγους  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 < 1$ . Αξίζει να σημειωθεί ότι για μοριακή αναλογία  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 3:1$  στη τροφοδοσία η καμπύλη μετατροπής του  $\text{CH}_4$  για το καταλύτη Ru υπερβαίνει τις θερμοδυναμικά επιτρεπτές μετατροπές (Σχήμα 1c). Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στη παραγωγή άνθρακα μέσω της αντίδρασης διάσπασης του  $\text{CH}_4$  η οποία δεν έχει ληφθεί υπόψη στους υπολογισμούς των μετατροπών θερμοδυναμικής ισορροπίας και οδηγεί σε αύξηση της μετατροπής του  $\text{CH}_4$ . Είναι πιθανό σε καταλύτες Ru η αντίδραση διάσπασης του μεθανίου να ενισχύεται υπό συνθήκες αντίδρασης γεγονός που συμφωνεί με τα αποτελέσματα του πειράματος σταθερότητας για τον καταλύτη  $1\%\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  τα οποία θα συζητηθούν παρακάτω. Ο παραγόμενος λόγος  $\text{H}_2/\text{CO}$  για τους καταλύτες Rh και Ru υπολογίστηκε και σχεδιάστηκε συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης. Τα αποτελέσματα έδειξαν (δε παρουσιάζονται εδώ) ότι και για τους δύο καταλύτες αύξηση της μοριακής αναλογίας  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  στη τροφοδοσία προκαλεί αύξηση του παραγόμενου λόγου  $\text{H}_2/\text{CO}$ . Για όλες τις συστάσεις τροφοδοσίας που εξετάστηκαν ο λόγος  $\text{H}_2/\text{CO}$  λαμβάνει υψηλότερες τιμές για το καταλύτη Rh σε σύγκριση με το καταλύτη Ru (για  $T < 700\text{ }^\circ\text{C}$ ). Είναι πιθανό ότι η αντίδραση RWGS λαμβάνει χώρα σε μεγαλύτερο βαθμό στον καταλύτη Ru σε σχέση με τον καταλύτη Rh οδηγώντας σε τιμές λόγου  $\text{H}_2/\text{CO}$  που αποκλίνουν περισσότερο από τη τιμή που προβλέπεται με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης DRM.

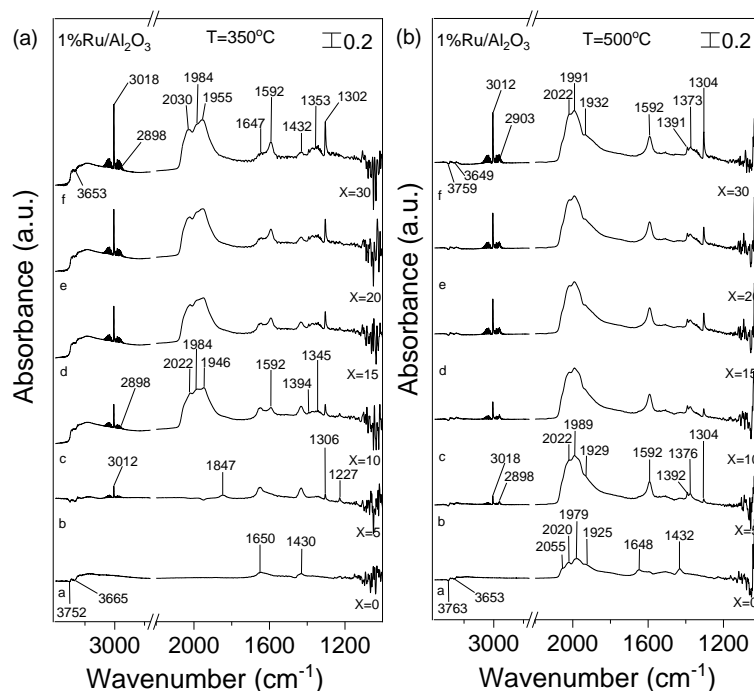


**Σχήμα 1.** Επίδραση του λόγου  $CH_4/CO_2$  στις μετατροπές  $CH_4$  και  $CO_2$  των υποστηριγμένων καταλυτών (a), (b) Rh (1 wt. %) και (c), (d) Ru (1 wt.%) σε  $\gamma-Al_2O_3$  για την αντίδραση DRM.

Οι καταλύτες  $1\%Rh/Al_2O_3$  και  $1\%Ru/Al_2O_3$  που παρουσίασαν τη βέλτιστη συμπεριφορά υποβλήθηκαν σε μακροχρόνια πειράματα σταθερότητας στους  $750\text{ }^\circ\text{C}$  για 30 και 40 ώρες αντίδρασης, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα (δε παρουσιάζονται εδώ) έδειξαν ότι η σταθερότητα των καταλυτών εξαρτάται σημαντικά από τη φύση της μεταλλικής φάσης. Ο καταλύτης Rh παρουσίασε ικανοποιητική σταθερότητα με το χρόνο. Οι μετατροπές των αντιδρώντων παρουσίασαν μία μικρή μείωση κατά 10% μετά το πέρας των 30 ωρών ενώ ο λόγος  $H_2/CO$  παρέμεινε σταθερός. Αντιθέτως, ο καταλύτης Ru βρέθηκε ότι απενεργοποιείται με την πάροδο του χρόνου αντίδρασης. Οι μετατροπές των  $CH_4$  και  $CO_2$  μειώθηκαν προοδευτικά από 77 σε 31.8% και από 85 σε 38%, αντίστοιχα, ενώ ο λόγος  $H_2/CO$  μειώθηκε από 0.85 σε 0.76. Παρόλο που τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας δεν επιβεβαιώνουν τον σχηματισμό άνθρακα, είναι ευρέως γνωστό ότι κατά την αντίδραση DRM λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα οι αντιδράσεις διάσπασης του μεθανίου και Boudouard προκαλώντας την εναπόθεση άνθρακα στη καταλυτική επιφάνεια η οποία πιθανώς να ευθύνεται για την απενεργοποίηση του καταλύτη  $1\%Ru/Al_2O_3$ .

Η αλληλεπίδραση των βέλτιστων καταλυτών  $1\%Ru/Al_2O_3$  και  $1\%Rh/Al_2O_3$  με αέριο μείγμα  $10\%CO_2 + X\%CH_4/He$  μελετήθηκε με *in-situ* πειράματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR) στους  $350$  και  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα για το καταλύτη Ru παρουσιάζονται στο Σχήμα 2. Για  $T=350\text{ }^\circ\text{C}$  στο φάσμα που ελήφθη απουσία  $CH_4$  στη τροφοδοσία ( $X=0$ , φάσμα a) ανιχνεύτηκαν κορυφές που αντιστοιχούν στη δόνηση του δεσμού O-H ( $3752, 3665\text{ cm}^{-1}$ ) και κορυφές που αποδίδονται σε ανθρακικά είδη ροφημένα στην επιφάνεια του  $\gamma-Al_2O_3$  ( $1650, 1430\text{ cm}^{-1}$ ) υποδεικνύοντας ότι το  $CO_2$  ροφάται κυρίως στην επιφάνεια του φορέα. Αύξηση της περιεκτικότητας του  $CH_4$  σε 5% προκαλεί τον σχηματισμό μιας νέας κορυφής στα  $1847\text{ cm}^{-1}$  η οποία αποδίδεται σε γεφυρωτά ροφημένα είδη CO σε ανοιγμένες θέσεις Ru και δύο κορυφών στα  $3012$  και  $1306\text{ cm}^{-1}$  που οφείλονται στη παρουσία  $CH_4$  στην αέρια φάση.

Περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας του CH<sub>4</sub> σε 10% οδηγεί στην ανάπτυξη τριών νέων κορυφών οι οποίες αποδίδονται σε γραμμικά είδη CO ροφημένα σε μερικώς οξειδωμένες, Ru<sup>n+</sup> (2022, 1946 cm<sup>-1</sup>) και ανοιγμένες, Ru<sup>0</sup> (1984 cm<sup>-1</sup>) θέσεις ρουθηνίου<sup>[1]</sup>. Στο ίδιο φάσμα διακρίνονται δύο επιπλέον κορυφές, μία στα 2898 cm<sup>-1</sup> η οποία οφείλεται σε είδη μεθυλίου (CH<sub>x</sub>) που σχηματίζονται μέσω διασπαστικής ρόφησης του CH<sub>4</sub> στο μέταλλο και μία στα 1592 cm<sup>-1</sup> που αποδίδεται σε φορμικά είδη ροφημένα στην επιφάνεια του γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Με βάση προηγούμενες μελέτες τα φορμικά είδη σχηματίζονται μέσω αλληλεπίδρασης των ειδών CH<sub>x</sub> με τις ομάδες OH του φορέα<sup>[1,4]</sup>. Περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε μεθάνιο οδηγεί σε αύξηση της σχετικής έντασης των κορυφών που αντιστοιχούν σε μεθάνιο στην αέρια φάση, είδη μεθυλίου και φορμικά είδη, ενώ ο σχετικός πληθυσμός των καρβονυλικών ειδών φαίνεται να παραμένει σταθερός. Αύξηση της θερμοκρασίας στους 500 °C έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της σχετικής έντασης της κορυφής που αντιστοιχεί σε είδη CO γραμμικώς ροφημένων σε ανοιγμένες θέσεις Ru σε βάρος των υπολοίπων καρβονυλικών ειδών (Σχήμα 2b). Είναι πιθανό με την αύξηση της θερμοκρασίας να πραγματοποιείται αναγωγή των μερικώς οξειδωμένων κρυσταλλιτών Ru<sup>n+</sup> σε Ru<sup>0</sup> μέσω του H<sub>2</sub> που παράγεται κατά την αντίδραση. Αξίζει να σημειωθεί ότι για T=500 °C οι κορυφές που οφείλονται σε ροφημένα είδη CO (2055, 2020, 1979, 1925 cm<sup>-1</sup>) διακρίνονται και απουσία CH<sub>4</sub> στη τροφοδοσία (Σχήμα 2b, φάσμα a) υποδεικνύοντας ότι στους 500 °C το CO<sub>2</sub> συμμετέχει στο σχηματισμό ροφημένων ειδών CO πιθανόν μέσω της διασπαστικής ρόφησης του στην επιφάνεια του μετάλλου. Αντίστοιχα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για το καταλύτη 1%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (δεν παρουσιάζονται εδώ). Τα αποτελέσματα φανερώνουν ότι ο σχετικός πληθυσμός των ενδιάμεσα παραγόμενων επιφανειακών ειδών εξαρτάται σημαντικά από τη φύση του μετάλλου, την θερμοκρασία αντίδρασης και την περιεκτικότητα CH<sub>4</sub> στη τροφοδοσία.



**Σχήμα 2.** Φάσματα DRIFTS για το καταλύτη 1%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μετά από αλληλεπίδραση με αέριο μείγμα 10%CO<sub>2</sub> + X%CH<sub>4</sub>/He στους (a) 350 και (b) 500 °C.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια της Δράσης «Εμβληματικές δράσεις σε διαθεματικές επιστημονικές περιοχές με ειδικό ενδιαφέρον για την σύνδεση με τον παραγωγικό ιστό» του Ταμείου Ανάκαμψης και Ανθεκτικότητας (TAEDR-0535821).



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Androulakis A, Yentekakis I.V, Panagiotopoulou P. (2023). *Int. J. Hydrogen Energy*, 48, 33886-33902
- [2] Yentekakis I.V., Panagiotopoulou P., Artemakis G. (2021) *Appl. Catal. B* 296: 120-210.
- [3] Yoo E, Choi D.S., Kim J, Kim Y.H., Kim N.Y., Joo J.B., (2023) *Catalysts*, 13, 602.
- [4] Panagiotopoulou P, Kondarides DI, Verykios XE. (2012) *Catal. Today* 181:138-47