

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΕΥΜΕΤΑΒΛΗΤΟΥ ΠΛΕΓΜΑΤΙΚΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΤΟΥ ΦΟΡΕΑ ΣΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΔΙΕΣΠΑΡΜΕΝΩΝ ΝΑΝΟ-ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ Rh ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΞΗΡΗΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΤΟΥ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ

Γ. Γούλα¹, Γ. Μποτζολάκη¹, Γ. Αρτεμάκης¹, Ι. Μπέτση Αργυροπούλου¹, Μ. Χατζησυμεών¹, Κ. Κούση², Δ. Κονταρίδης², Γ. Κυριακού², Ι. Γεντεκάκης^{1,*}

¹Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

²Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

(*Corresponding Author, ygentek@isc.tuc.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία περιλαμβάνει την μελέτη νανο-δομημένων κρυσταλλιτών ροδίου (Rh), υποστηριγμένων σε διάφορους φορείς που καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα τιμών ευμετάβλητου πλεγματικού οξυγόνου, υπό την αντίδραση της ξηρής (CO₂) αναμόρφωσης του μεθανίου (dry reforming of methane, DRM), μιας αντίδρασης μεγάλου ερευνητικού, βιομηχανικού και περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος. Προς τούτο, νανοσωματίδια Rh (σε συνολική φόρτιση ~1 wt% Rh) εναποτέθηκαν στους φορείς γ-Al₂O₃, 80wt%Al₂O₃-10wt%CeO₂-10wt%ZrO₂ (ACZ) και 50wt%CeO₂-50wt%ZrO₂ (CZ). Οι φορείς αυτοί καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος τιμών χωρητικότητας σε ευμετάβλητο πλεγματικό οξυγόνο (oxygen storage capacity, OSC): από 0 σε 101, έως και 557 μmol O₂/g, αντίστοιχα.

Η συμπεριφορά των παραπάνω καταλυτών στην αντίδραση DRM μελετήθηκε διεξοδικά στο θερμοκρασιακό φάσμα των 400-750°C υπό τροφοδοσία πυκνών ισομοριακών μιγμάτων μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα (CH₄/CO₂=1) που αποτελεί μια τυπική μέση σύσταση βιοαερίου. Η διερεύνηση της επίδρασης των διαφορετικών φορέων (αλληλεπίδραση μετάλλου-φορέα) στην οξειδωτική κατάσταση του Rh υπό συνθήκες ή μη-αντίδρασης, στην καταλυτική συμπεριφορά και στην σταθερότητά του πραγματοποιήθηκε με τη χρήση μιας σειράς τεχνικών, όπως XRD, BET, H₂-TPR, TPO, HRTEM καθώς και μιας προχωρημένης τεχνικής XPS που αποφεύγει την έκθεσή των δειγμάτων στο περιβάλλον εργαστηρίου πριν την απόκτηση του φάσματος (από την αντίδραση στο spectrometer chamber). Η σύγκριση της καταλυτικής συμπεριφορά των νανο-δομημένων καταλυτών πραγματοποιήθηκε τόσο υπό συνθήκες λειτουργίας υψηλών μετατροπών (όπως στην βιομηχανική πρακτική) όσο και υπό συνθήκες εγγενούς κινητικής υπό μικρές μετατροπές (σε διαφορικούς αντιδραστήρες).

Βρήκαμε ότι οι φορείς με ενδιάμεσες, αλλά κυρίως υψηλές, τιμές ευμετάβλητου οξυγόνου προωθούν την αντίδραση DRM προς παραγωγή αερίου σύνθεσης πλούσιο σε CO και μειώνουν την φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησής της, υποσχόμενοι έτσι καταλληλότητα για διεργασίες DRM χαμηλών θερμοκρασιών. Η κύρια ενεργός φάση αποδείχθηκε να είναι η μεταλλική φάση Rh⁰ το ποσοστό της οποίας υπό συνθήκες αντίδρασης επηρεάζεται σημαντικά από τον φορέα: Rh/CZ(100%)>Rh/ACZ(72%)>Rh/γ-Al₂O₃(55%) με επακόλουθες ανάλογης σειράς επιδράσεις και στην καταλυτική συμπεριφορά. Η συσσωρευτική εναπόθεση άνθρακα βρέθηκε χαμηλή σε όλους τους καταλύτες, ωστόσο προοδευτικά μειούμενη: Rh/CZ < Rh/ACZ < Rh/γ-Al₂O₃. Αναπτύχθηκε ένα μηχανιστικό μοντέλο που περιλαμβάνει την ανάμιξη του φορέα στην οξειδωτική κατάσταση του Rh και την καταλυτική συμπεριφορά του συστήματος το οποίο είναι απόλυτα συμβατό με όλες τις πειραματικές μας παρατηρήσεις [1].

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: Τ1ΕΔΚ-00782).

[1] Yentekakis et al. Appl. Catal. B 243(2019) 490-501



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης