

## Επίδραση του ευμετάβλητου οξυγόνου του φορέα υποστηριγμένων καταλυτών Ru στην καταλυτική απόδοση και εκλεκτικότητα της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub> για παραγωγή CH<sub>4</sub>

Γ. Μποτζολάκη<sup>1</sup>, Γ. Γούλα<sup>1</sup>, Ε. Νικολαράκη<sup>1</sup>, Μ. Γούλα<sup>2</sup>, Δ. Γουρνής<sup>3</sup>, Ι. Γεντεκάκης<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Εργαστήριο Φυσικοχημείας & Χημικών Διεργασιών ([www.pccplab.tuc.gr](http://www.pccplab.tuc.gr)), Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

<sup>2</sup> Εργαστήριο Εναλλακτικών Καυσίμων & Περιβαλλοντικής Κατάλυσης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος & Μηχανικών Αντιρρύπανσης, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Δυτικής Μακεδονίας (ΤΕΙΔΜ), Κοίλα, Κοζάνη.

<sup>3</sup> Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Ιωάννινα.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο έλεγχος των αερίων του θερμοκηπίου αποτελεί μείζον θέμα των ημερών μας, γνωστών και έντονα ορατών πλέον των συνεπειών της ενίσχυσης του φαινομένου του θερμοκηπίου, στην υπερθέρμανση του πλανήτη και στην συνεπακόλουθη κλιματική αλλαγή. Οι ενεργειακές ανάγκες της σύγχρονης ζωής βαίνουν συνεχώς αυξανόμενες, ενώ η χρήση ορυκτών καυσίμων για την κάλυψη αυτών παραμένει δυστυχώς υψηλή και αυξανόμενη. Η χρήση αυτή συνδέεται με την παραγωγή τεράστιων ποσοτήτων CO<sub>2</sub>, το βασικότερο αέριο του θερμοκηπίου από άποψη ποσότητας στην ατμόσφαιρα και άρα συνεισφοράς στο φαινόμενο. Οι σύγχρονες κοινωνικές τάσεις, αλλά και η υψηλότερη οικολογική συνείδηση οδηγούν στην αναζήτηση νέων ενεργειακών μοντέλων μικρού περιβαλλοντικού αποτυπώματος και με προεκτάσεις «κυκλικής οικονομίας» [1]. Η ενεργειακή εκμετάλλευση του CO<sub>2</sub> μέσω της μετατροπής του σε ανανεώσιμα καύσιμα (μεθάνιο και μεθανόλη) συγκαταλέγεται σε αυτές τις προσπάθειες και βρίσκει σήμερα έντονο ερευνητικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον [2-8]. Πρόσφατες συγκριτικές μελέτες μας επί της καταλυτικής δραστηριότητας μιας σειράς ενεργών φάσεων (όπως Ni, Ir, Rh, Ru) κατά την αντίδραση μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub> διαπιστώθηκε ότι το Ru υπερτερεί σημαντικά έναντι των άλλων [9].

Επεκτείνοντας την έρευνά μας στην παρούσα εργασία, στα πλαίσια ερευνητικού προγράμματος συγχρηματοδοτούμενου από την ΕΕ και ΕΠΑνΕΚ (βλέπετε Ευχαριστίες), μελετήσαμε την μεθανοποίηση του CO<sub>2</sub> με H<sub>2</sub> σε νανο-δομημένους καταλύτες Ru οι οποίοι υποστηρίζονται σε φορείς που καλύπτουν μια ευρύ γκάμα τιμών ευμετάβλητου πλεγματού οξυγόνου, συχνά χαρακτηριζόμενου μέσω της ιδιότητας που ονομάζεται «oxygen storage capacity, OSC», ώστε να δούμε αν, και να κατανοήσουμε πως, φορείς με αυτή την ιδιότητα μπορούν να επηρεάσουν την καταλυτική συμπεριφορά των νανο-σωματιδίων Ru, προς όφελος της παραγωγής CH<sub>4</sub>. Οι φορείς που χρησιμοποιήθηκαν ήταν Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AL), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (ACZ) και CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (CZ) που καλύπτουν ένα εύρος τιμών OSC από 0 σε 101 έως και 557 μmol O<sub>2</sub>/g, αντίστοιχα.

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Οι καταλύτες του Ru παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, υποστηριγμένοι σε φορείς γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AL), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (ACZ) και CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (CZ) και με επιθυμητή φόρτιση ~1% κ.β. Ru. Ο φορέας γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> έχει προμηθευτεί από το εμπόριο (Engelhard), ενώ οι φορείς ACZ και CZ παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης [10], με χρήση υδατικών διαλυμάτων των πρόδρομων ενώσεων Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Alfa Aesar). Αρχικά, για την παρασκευή του μικτού οξειδίου ACZ υπολογίζονται οι απαιτούμενες ποσότητες για περιεκτικότητα 80% γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10% CeO<sub>2</sub>, 10% ZrO<sub>2</sub>, ενώ για το μικτό οξύδιο CZ για περιεκτικότητα 50% CeO<sub>2</sub> και 50% ZrO<sub>2</sub>. Ακολουθεί προσθήκη διαλύματος NH<sub>3</sub> (~25%) υπό ανάδευση με σχετικά γρήγορο ρυθμό, ώστε το pH να φτάσει γρήγορα στο ~9-10. Κατόπιν, το διάλυμα αναδεύεται για περίπου 3 h με διατήρηση του pH στην τιμή 10. Το πήκτωμα που προκύπτει, στη συνέχεια, φιλτράρεται και υπόκειται σε ξήρανση στους 110°C για 12 h. Ο φορέας CZ ξηράνθηκε σε φούρνο υπό αέρα στους 800°C για 1 hr.



Οι φορείς εμποτίζονται υπό συνεχή ανάδευση στους 80°C σε κατάλληλα υδατικά διαλύματα RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (Aldrich) με την απαιτούμενη συγκέντρωση, ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή φόρτιση Ru. Μετά τον υγρό εμποτισμό των φορέων και την εξάτμιση του νερού, τα προκύπτοντα υλικά υποβάλλονται σε ξήρανση στους 110°C για 12 h. Κατόπιν, τοποθετούνται σε ρέον σύστημα όπου ανάγονται υπό συνεχή ροή 50% κ.ο. H<sub>2</sub>/He (50 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>) στους 400°C για 2h, ακολουθούμενη με ροή 1% κ.ο. H<sub>2</sub>/He (50 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>) έως τη θερμοκρασία των 750°C για 1h. Η τελική πραγματική φόρτιση των καταλυτών σε Ru μετράται με την μέθοδο ICP-OES (inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy).

Η μέτρηση της ολικής επιφάνειας S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g) και του πορώδους των καταλυτών γίνεται με τη μέθοδο BET μέσω των ισόθερων ρόφησης N<sub>2</sub> στους -196°C.

Επιπλέον, τόσο στους φορείς όσο και στους καταλύτες διενεργήθηκαν μελέτες θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (H<sub>2</sub>-TPR). Προς τούτο προ-οξειδωμένα δείγματα με αέρα στους 400°C για 4 h, ψύχονται στους 25°C και μετά από καθαρισμό της αέριας φάσης με ρέον He, το πείραμα TPR εκτελείται με μια ροή 15-16 cm<sup>3</sup>/min 1%κ.ο. H<sub>2</sub>/He και αύξηση της θερμοκρασίας (10°C/min) από τους 25°C έως τους 850°C, υπό συνεχή καταγραφή της κατανάλωσης H<sub>2</sub>.

Τα καταλυτικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης συνεχούς ροής (χαλαζίας, i.d.=3 mm) με φόρτιση 50 mg καταλύτη. Η θερμοκρασία της κλίνης μετριέται στο κέντρο της με θερμοστοιχείο K. Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα, τυπικά συνολικής ροής 100 cm<sup>3</sup>/min, ήταν [H<sub>2</sub>]/[CO<sub>2</sub>]=20%/5%=4/1. Η ανάλυση των αερίων (H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>) γίνεται με *on-line* αέρια χρωματογραφία (SHIMADZU 14B-TCD, Ar φέρον αέριο, HayeSep D).

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ και ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται η ακριβής σύσταση σε μέταλλο (Ru) και τα βασικά μορφολογικά χαρακτηριστικά των καταλυτών όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις ICP-OES και BET, αντίστοιχα. Η περιεκτικότητα των καταλυτών σε Ru βρέθηκε να είναι ελαφρώς χαμηλότερη της αρχικά σχεδιασμένης, ήτοι 0.7, 0.7 και 0.8 wt% για τους καταλύτες Ru/AL, Ru/ACZ και Ru/CZ αντίστοιχα (Πίνακας 1). Οι καταλύτες Ru/AL, Ru/ACZ έχουν μεγάλη ολική επιφάνεια λόγω της γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στην σύνθεσή τους ενώ ο Ru/CZ έχει σημαντικά μικρότερη λόγω της συμπαγούς δομής του στερεού διαλύματος (όπως διαπιστώθηκε να σχηματίζεται, με XRD μετρήσεις) CZ. Η προσθήκη του μετάλλου στον φορέα επιφέρει ασήμαντες αλλαγές τόσο στην ολική επιφάνεια όσο και στα χαρακτηριστικά του πορώδους.

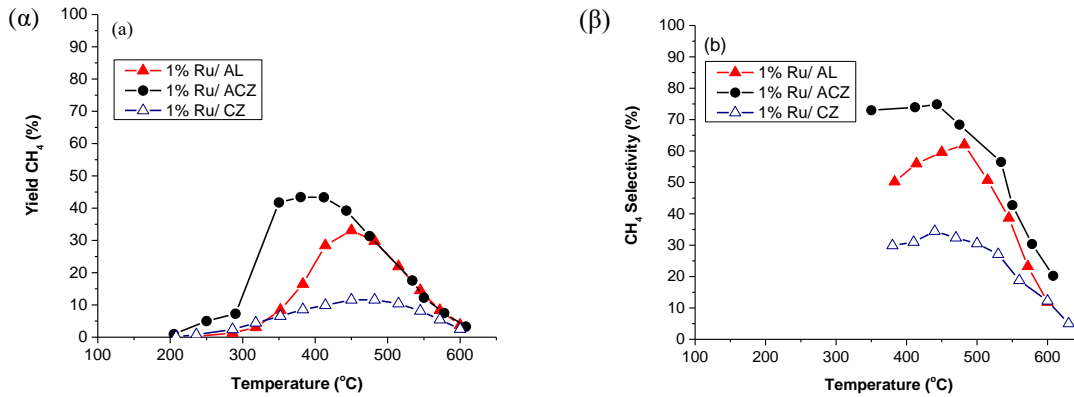
Από τα πειράματα H<sub>2</sub>-TPR βρέθηκε ότι η χωρητικότητα ευμετάβλητου πλεγματού οξυγόνου (oxygen storage capacity, OSC) των φορέων γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ACZ και CZ είναι αντίστοιχα 0, 101 και 557 μmol O<sub>2</sub>/g, ενεργοποιούμενο σε υψηλές γενικά θερμοκρασίες (τυπικά 400-800°C), αλλά με την διασπορά του Ru σε αυτούς η ενεργοποίησή του μετατοπίζεται σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες (200-250°C).

Πίνακας 1. Φυσικοχημικά/μορφολογικά χαρακτηριστικά των φορέων και καταλυτών.

Υλικό	Χημική σύνθεση (τα ποσοστά των φορέων σε mol%)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Ολικός όγκος πόρων (cm <sup>3</sup> /g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)	OSC (μmol O <sub>2</sub> /g)
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	178	0.60	13.5	0
Ru/ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7wt% Ru/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	162	0.57	14.2	
ACZ	80% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10% CeO <sub>2</sub> -10% ZrO <sub>2</sub>	149	0.29	7.9	101
Ru/ACZ	0.7wt% Ru/(80% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10% CeO <sub>2</sub> -10% ZrO <sub>2</sub> )	148	0.29	7.9	
CZ	50% CeO <sub>2</sub> -50% ZrO <sub>2</sub>	22	0.05	9.2	557
Ru/CZ	0.8wt% Ru/(50% CeO <sub>2</sub> -50% ZrO <sub>2</sub> )	22	0.05	9.2	



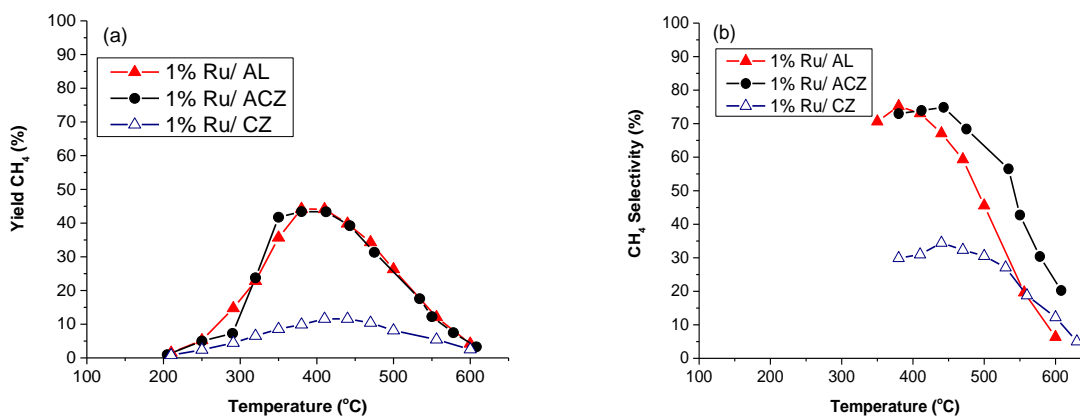
Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται η καταλυτική συμπεριφορά των δειγμάτων Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/ACZ και Ru/CZ κατά την αντίδραση CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> σε σύσταση τροφοδοσίας H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4/1 και παροχή F<sub>t,in</sub>=100cc/min. Η παραγωγικότητα και εκλεκτικότητα προς CH<sub>4</sub> προσδιορίστηκαν με τις εξισώσεις:  $Y_{CH_4} = 100 \cdot (F_{t,out} \cdot [CH_{4,out}] / F_{t,in} \cdot [CO_{2,in}])$  και  $S_{CH_4} = 100 \cdot ((F_{t,out} \cdot [CH_{4,out}] / (F_{t,in} \cdot [CO_{2,in}] - F_{t,out} \cdot [CO_{2,out}]))$ .



**Σχήμα 1.** Καταλυτική συμπεριφορά των Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/ACZ και Ru/CZ. Παραγωγικότητα CH<sub>4</sub> (a), και εκλεκτικότητα προς CH<sub>4</sub> (b), ως προς τη θερμοκρασία. *Light-off* διαγράμματα.

Ο καταλύτης Ru/ACZ παρουσιάζει τη μεγαλύτερη παραγωγή CH<sub>4</sub>, η οποία προσεγγίζει το ποσοστό 44% σε θερμοκρασία ~380°C. Ακολουθεί ο καταλύτης Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με μέγιστη απόδοση 33% στους 450°C, ενώ ο καταλύτης Ru/CZ σημειώνει τη μικρότερη παραγωγή CH<sub>4</sub> (μέγιστο ποσοστό 12% στους ~470°C). Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρείται και για την εκλεκτικότητα των προϊόντων ως προς CH<sub>4</sub>. Η μέγιστη τιμή της εκλεκτικότητας είναι 75% στους ~450°C για τον καταλύτη Ru/ACZ και μειώνεται σε 62% στους 480°C για τον Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Περαιτέρω μείωση της μέγιστης εκλεκτικότητας προς CH<sub>4</sub> παρουσιάζει ο καταλύτης Ru/CZ (μόλις 35% στους 440°C). Η εκλεκτικότητα όλων των καταλυτών μειώνεται σταδιακά με αύξηση της θερμοκρασίας λόγω αύξησης της παραγωγής CO αντί μεθανίου.

Όσον αφορά τον καταλύτη Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, μετά από μακρόχρονη λειτουργία, και κατόπιν επανάληψης της *light off* συμπεριφοράς του, παρουσιάστηκε σημαντικά βελτιωμένος, προσεγγίζοντας την συμπεριφορά του καλύτερου Ru/ACZ (Σχήμα 2). Η παρατήρηση αυτή είναι άκρως ενδιαφέρουσα, έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία και από άλλον ερευνητή [8] χωρίς όμως να δοθεί κάποια εξήγηση. Αξίζει περαιτέρω διερεύνησης. Τα παρόντα αποτελέσματα δεν οδηγούν σε ασφαλή συμπεράσματα για την αιτία του φαινομένου της βελτιστοποίησης κατά την λειτουργία.



**Σχήμα 2.** Η συμπεριφορά του Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> βελτιώνεται μετά από μακρόχρονη λειτουργία.

Παρατηρούμε ότι η έκθεση του καταλύτη Ru/AL στο μίγμα των αντιδρώντων βελτιώνει την καταλυτική του συμπεριφορά για την αντίδραση υδρογόνωσης του CH<sub>4</sub> καταλήγοντας να φτάσει στα επίπεδα του Ru/ACZ. Η παρατήρησή μας αυτή είναι σε συμφωνία με προηγούμενη μελέτη των Garbarino et. Al. [8]. Σύμφωνα με τη μελέτη αυτή, οι καταλύτες ρουθηνίου υποστηριγμένοι σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δεν ενεργοποιούνται επαρκώς με απλή αναγωγή με ροή υδρογόνου, αλλά απαιτείται επιπλέον έκθεσή τους στο μίγμα των αντιδρώντων προκειμένου να προκύψουν πλήρως ενεργοποιημένοι καταλύτες. Με βάση τα παραπάνω απαιτείται η περαιτέρω διερεύνηση συμπεριφοράς των μελετούμενων καταλυτών ώστε να αποσαφηνιστούν οι πιθανοί λόγοι εμφάνισης του εν λόγω φαινομένου. Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιούνται ήδη επιπλέον πειραματικές μελέτες.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα παρόντα αποτελέσματα της μελέτης της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub> με H<sub>2</sub> σε σωματίδια Ru εναποθεθειμένα σε φορείς γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ACZ και CZ με διαφορετική χωρητικότητα ευμετάβλητου οξυγόνου (OSC) έδειξαν ότι υπάρχει μια βέλτιστη ενδιάμεση τιμή αυτής που οδηγεί σε βελτιστοποίηση της καταλυτικής απόδοσης: ήτοι, ο φορέας ACZ με ενδιάμεση τιμή OSC βελτιστοποιεί την καταλυτική απόδοση του Ru. Αυτό ανοίγει τον δρόμο για ελεγχόμενη απόδοση της αντίδρασης μέσω αυτής της ιδιότητας του φορέα. Παρατηρήθηκε επίσης σημαντική βελτίωση της απόδοσης του Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μετά από παρατεταμένη λειτουργία και επανάληψη των καταλυτικών μετρήσεων. Το φαινόμενο χρήζει περαιτέρω διερεύνησης εφόσον τα παρόντα αποτελέσματα δεν παρέχουν την απαιτούμενη πληροφορία για ασφαλή συμπεράσματα.

## 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).

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] I.V. Yentekakis, G. Goula, *Frontiers in Environmental Science*, 5:7 (2017).
- [2] T. Avanesian, G.S. Gusmao, P. Christopher, *J. Catal.* 348 (2016) 86. .
- [3] C. Janke, M.S. Duyar, M. Hoskins, R. Farrauto, *Appl. Catal. B: Env.* 152-153 (2014) 184.
- [4] M. Kusmierz, *Catal. Today* 137 (2008) 429.
- [5] G. Garbarino, D. Bellotti, E. Finocchio, L. Magistri, G. Busca, *Catal. Today* 277 (2016) 21.
- [6] X. Su, J. Xu, B. Liang, H. Duan, B. Hou, *J. En. Chem.* 25(2016)553
- [7] X. Wang, Y. Hong, H. Shi, J. Szanyi, *J. Catal.* 343 (2016) 185.
- [8] G. Garbarino, D. Bellotti, P. Riani, L. Magistri, G. Busca, *Int. J. Hyd. Energy* 40 (2015) 9171.
- [9] G. Goula, I.V. Yentekakis, Πρόγραμμα «Αριστεία για Μεταδιδακτορική Έρευνα-2016», ΕΛΚΕ ΠΚ
- [10] A. Papavasiliou, A. Tsetsekou, V. Matsouka, M. Konsolakis, I.V. Yentekakis, *Appl. Catal. A: Gen.* 382(2010)73.

