

Υποστηριγμένοι καταλύτες Ni, Ir σε φορείς CeO₂,GDC για την ξηρή αναμόρφωση μεθανίου: Επίδραση της διαφορετικής μεθόδου σύνθεσης και της προκύπτουσας μορφολογίας του φορέα

Ε. Νικολαράκη¹, Σ. Φανουργίακης¹, Κ. Δρόσου¹, Κ. Παπαζήση², Σ. Μπαλομένου², Δ. Τσιπλακίδης^{2,3},Ι. Γεντεκάκης ^{1,4,*}

¹ Εργαστήριο Φυσικοχημείας & Χημικών Διεργασιών, Σχολή Χημικών Μηχανικών & Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα ² Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων, Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

³ Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

⁴ Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας / Ινστιτούτο Γεωενέργειας (ΙΤΕ/ΙΓ), Χανιά, Κρήτη, Ελλάδα



Ι.ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ

δύο Ταυτόχρονη χρήση των σημαντικότερων αερίων του θερμοκηπίου CO₂ και CH₄ παρέχοντας έναν αποτελεσματικό τρόπο βιώσιμης ανακύκλωσης του CO₂, μέσω μιας φιλικότερης προσέγγισης προς το περιβάλλον εκμετάλλευσης του φυσικού αερίου, καθώς και της άμεσης χρήσης του **βιοαερίου.**





Υπό το θερμοκρασιακό εύρος των 650-800°C, λαμβάνουν χώρα ενδιάμεσες αντιδράσεις οι οποίες επηρεάζουν τόσο τον λόγο Η₂/CO του παραγόμενου αερίου σύνθεσης, όσο και τη συσσωρευτική εναπόθεση άνθρακα, με το τελευταίο να είναι ένα τα σημαντικότερα προβλήματα πολλών καταλυτικών από συστημάτων. Οι δύο κύριες αντιδράσεις που οδηγούν σε εναπόθεση C είναι :

> Αντίδραση Boudouard $2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$ $\Delta H^\circ = -172 \text{ kJ/mol}$

Διάσπαση μεθανίου $CH_4 \rightleftharpoons 2H_2 + C$ $\Delta H^\circ = +75 \text{ kJ/ mol}$



Σκοπός: Μελετήθηκαν οι καταλύτες Ni-Ir που υποστηρίχθηκαν σε φορείς CeO₂ και μικτού οξειδίου GDC διαφορετικής μορφολογίας ,νανοράβδων και ακανόνιστων νανοδομών που προέκυψαν από δύο διαφορετικές μεθόδους σύνθεσης, την υδροθερμική και τη μέθοδο της συγκαβύθισης αντίστοιχα. Σκοπός ήταν να διερευνηθεί κατά πόσον η παράμετρος αυτή, επηρεάζει την απόδοση των καταλυτών της DRM.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

- Για την παρασκευή των φορέων χρησιμοποιήθηκαν δύο μέθοδοι σύνθεσης: α) η υδρομεθρμική και β) η συγκαταβύθιση. Έτσι προέκυψαν α) CeO₂ και GDC μορφολογίας νανοράβδων(CeO₂-NR, **GDC-NR**) και β) CeO₂ και GDC ακανόνιστης νανομορφολογίας(CeO₂-Pr, GDC-Pr)
- Η εναπόθεση των μετάλλων Ni (10wt% Ni) και Ir (2wt% Ir) στους φορείς πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού

%, m_{cat}=20mg

- Οι δομικές, μορφολογικές και φυσικοχημικές ιδιότητες των καταλυτών προσδιορίστηκαν με δίαφορες μεθόδους χαρακτηρισμού όπως, BET, XRD, , TEM, SEM.
- Η καταλυτική αξιολόγηση των δειγμάτων διεξήχθη σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής σταθερής κλίνης (mcat=20 mg) (χαλαζίας, 3 mm), εξοπλισμένο με on-line αέρια χρωματογραφία (SHIMADZU) 14B-TCD), σε τροφοδοσία 50%CH₄ και 50% CO₂ με συνολική ροή 50 mL/min (WGHSV=150.000 mL/g·h) εκτελώντας πειράματα καταλυτικής ενεργότητας στο θερμοκρασιακό εύρος 350-750°C και πειράματα καταλυτικής σταθερότητας 30 ωρών (TOS) στους 750°C.

3.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



Πίνακας 1 : Δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά φορέων CeO₂ και GDC και των ομόλογων δι-

μεταλλικών καταλυτών Νί ι	και Ir.			
Supports & Catalysts	Metal Content (wt%)	S _{BET} (m²/g)	Total pore volume (cc/g)	Average pore diameter (nm)
		Supports		
CeO ₂ -NR		50.65	0.38	30.14
CeO ₂ - Pr		6.11	0.012	8.07





Σχήμα 1: Εικόνες SEM για τους φορείς (A) CeO₂-NR, (B) CeO₂-PR, (C) GDC-NR και (D) GDC-PR



Σχήμα 3: Συγκριτικά διαγράμματα των ισόθερμων προσρόφησηςεκρόφησης N₂ των φορέων CeO₂-NR, GDC-NR και των ομόλογων καταλυτών Ir-Ni και τα αντίστοιχα διαγράμματα για τους φορείς CeO₂-PR, GDC-PR και των ομόλογων καταλυτών καταλυτών Ni, Ir (A, C) και της αντίστοιχης κατανομής του μεγέθους των πόρων (B, D).

GDC-NR		47.46	0.27	22.3
GDC-Pr		6.21	0.011	7.23
	Bimetallic	catalysts		
Ir-Ni/CeO ₂ -NR	2 (Ir), 10 (Ni)	46.31	0.31	26.6
Ir-Ni/CeO ₂ -Pr	2 (Ir) <i>,</i> 10 (Ni)	10.17	0.02	7.47
Ir-Ni/GDC-NR	2 (Ir) <i>,</i> 10 (Ni)	51.63	0.19	14.7
Ir-Ni/GDC-Pr	2 (Ir) <i>,</i> 10 (Ni)	10.74	0.02	7.87



Σχήμα 2: Εικόνες ΤΕΜ για τους φορείς (A) CeO₂-NR, (B) CeO₂-PR, (C) GDC-NR και (D) GDC-PR.

4.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

✓Οι καταλύτες 2Ir-10Ni/CeO₂-NR και 2Ir-10Ni/CeO₂-NR παρουσίασαν όμοια αποτελέσματα και συγκεκριμένα: □εξαιρετική δραστικότητα , σημειώνοντας τα μέγιστα επιτρεπτά ποσοστά μετατροπών CO₂ και CH₄, με βάση τη θερμοδυναμική της αντίδρασης στις εξεταζόμενες συνθήκες

Ξεξαιρετική σταθερότητα, καθώς διατήρησαν την υψηλή ενεργότητα κατά τον παρατεταμένο χρόνο της αντίδρασης ✓Οι καταλύτες 2Ir-10Ni/CeO₂-Pr, και 2Ir-10Ni/GDC-Pr : Οδεν παρουσιάστηκαν το ίδιο δραστικοί και σταθεροί με τους αντίστοιχους καταλύτες που υποστηρίχθηκαν από φορείς νανοράβδων

μικτό οξείδιο GDC-Pr φάνηκε να προσδίδει ΟτΟ υψηλότερη ενεργότητα στον καταλύτη και 2lr-10Ni/GDC-Pr, καθώς παρουσιάστηκε πιο δραστικός έναντι του 2Ir- $10Ni/CeO_2$ -Pr.



Σχήμα 4: Μοτίβα περίθλασης ακτινών Χ των φορέων CeO₂-Pr, CeO₂-NR, GDC-Pr, GDC-NR(B) και των ομόλογων καταλυτών Ni-Ir (A)

του a) CO₂ b)CH₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας, 2lr-10Ni/CeO₂-NR,2lr-10Ni/CeO₂-Pr, 2Ir-10Ni/GDC-NR, 2Ir-10Ni/GDC-Πειραματικές συνθήκες: T=350-750°C, Ft,in=50cc/min, CH₄:CO₂=50%:50%, m_{cat}=20mg

- 1. Yentekakis, I.V., Panagiotopoulou, P., Artemakis, G.: A review of recent efforts to promote dry reforming of methane (DRM) to syngas production via bimetallic catalyst formulations. Appl. Catal. B: Env. 296, 1201210 (2021).
- 2. Nikolaraki, E., Goula, G., Panagiotopoulou, P., Taylor, M.J, Kousi, K., Kyriakou, G., Kondarides, D, Lambert, R.M., Yentekakis, I.V.: Support induced effects on the Ir nanoparticles activity, selectivity and stability performance under CO₂ reforming of methane. Nanomaterials 11, 2880 (2021).
- 3. Tuti, S., Luisetto, I., Laverdura, U.P., Marconi, E.: Dry Reforming of Methane on Ni/Nanorod-CeO₂ Catalysts Prepared by One-Pot Hydrothermal Synthesis: The Effect of Ni Content on Structure, Activity, and Stability. Reactions 3(3), 333-351 (2022).
- 4. Charisiou, N.D., Siakavelas, G., Tzounis, L., Sebastian, V., Monzon, A., Baker, M.A., Hinder, S.J., Polychronopoulou, K., Yentekakis, I.V., Goula, M.A.: An in-depth investigation of deactivation through carbon formation during the biogas dry reforming reaction for Ni supported on modified with CeO₂ and La₂O₃ zirconia catalysts. Int. J. Hydrogen Energy 43, 18955-18976 (2018).



Η εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού Έργου με τίτλο«Καινοτόμος σχεδιασμός σταθερών, αποτελεσματικών και επιτόπια αναγεννήσιμωννανοκαταλυτών για την ανακύκλωση του CO $_2$ με τις διεργασίες ΜεθανιοποίησηςCO $_2$ και ξηρής (CO $_2$) αναμόρφωσης με μεθάνιο», της δράσης του ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. «Χρηματοδότηση της Βασικής Έρευνας (Οριζόντια υποστήριξη όλων των Επιστημών)» του Εθνικού Σχεδίου Ανάκαμψης και Ανθεκτικότητας «Ελλάδα 2.0» με τη χρηματοδότηση της Ευρωπαϊκής Ένωσης -NextGenerationEU (Αριθμός Έργου ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ.: 16916)

Συμπερασματικά, η μέθοδος σύνθεσης και κατ' επέκταση η νανομορφολογία του φορέα διαδραματίζει σπουδαίο ρόλο στην ενεργότητα και σταθερότητα των καταλυτών