

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΦΥΣΗΣ ΤΟΥ ΦΟΡΕΑ, ΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΕΚΛΕΚΤΙΚΗΣ ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Α. Κόκκα¹, Θ. Ραμαντάνη², Α. Πεταλά² και Π. Παναγιωτοπούλου^{1,*}

¹Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

²Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

(* ppanagioutopoulou@isc.tuc.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μελετήθηκε η επίδραση της φύσης του φορέα, των συνθηκών λειτουργίας και προκατεργασίας υποστηριγμένων καταλυτών Ni (5 wt.%) στην συμπεριφορά τους για την εκλεκτική μεθανοποίηση του CO. Βρέθηκε ότι η καταλυτική ενεργότητα εξαρτάται σημαντικά από την φύση του φορέα, με τον καταλύτη Ni/TiO₂ να παρουσιάζει τη βέλτιστη συμπεριφορά. Κατάλληλη επιλογή των συνθηκών λειτουργίας ή/και προκατεργασίας του καταλύτη Ni/TiO₂ μπορεί να οδηγήσει σε περαιτέρω βελτίωση της ενεργότητας του για την εκλεκτική μεθανοποίηση του CO. Η καταλυτική ενεργότητα για την υδρογόνωση τόσο του CO όσο και του CO₂ αυξάνεται με μείωση της ταχύτητας χώρου. Αύξηση της θερμοκρασίας αναγωγής του καταλύτη Ni/TiO₂ πριν από τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού μεθανοποίησης του CO₂, σε αντίθεση με το ρυθμό μεθανοποίησης του CO, ο οποίος παραμένει πρακτικά ανεπηρέαστος. Πειράματα FTIR έδειξαν ότι ο πληθυσμός των ενεργών επιφανειακών ειδών (καρβονυλικά είδη ροφημένα στο Ni) για την μεθανοποίηση του CO δεν επηρεάζεται μεταβάλλοντας τις συνθήκες προκατεργασίας. Αντιθέτως, ο πληθυσμός των ενεργών επιφανειακών ειδών (φορμικά είδη) για την μεθανοποίηση του CO₂ αυξάνεται με παρατεταμένη αναγωγή του καταλύτη.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το ενδιαφέρον για την αντίδραση της εκλεκτικής μεθανοποίησης του CO έχει αναζωπυρωθεί τα τελευταία χρόνια σαν αποτέλεσμα της ραγδαίας ανάπτυξης της τεχνολογίας στοιχείων καυσίμου και της ανάγκης ανάπτυξης αναμορφωτών καυσίμου ικανών να παράγουν H₂ από υδρογονάνθρακες^[1]. Στις περιπτώσεις αυτές, το παραγόμενο CO (8-10%), μετά τον αντιδραστήρα αναμόρφωσης, μετατρέπεται σε CO₂ μέσω της αντίδρασης μετατόπισης του CO με ατμό (WGS), στο τέλος της οποίας η συγκέντρωση του CO κυμαίνεται μεταξύ 0.5-1%. Ακολουθεί η εκλεκτική οξειδωση του CO (PROX) προς CO₂, με την οποία επιτυγχάνεται μείωση της συγκέντρωσης του στα επιθυμητά επίπεδα (<50 ppm). Στην τελευταία αντίδραση απαιτείται η προσθήκη O₂ στο πλούσιο σε υδρογόνο αέριο ρεύμα, η οποία δύναται να δημιουργήσει ποικίλα προβλήματα στις εν λόγω διεργασίες. Για τον λόγο αυτό προτείνεται, σαν εναλλακτική λύση, η αντίδραση του CO με H₂, το οποίο ήδη υπάρχει στο αέριο ρεύμα, προς παραγωγή μεθανίου. Ωστόσο, επειδή το αέριο ρεύμα, μετά τις αντιδράσεις αναμόρφωσης και μετατόπισης, περιέχει σημαντική ποσότητα CO₂, σε πολλά καταλυτικά συστήματα είναι συχνά αναπόφευκτη η (ανεπιθύμητη) αντίδραση της μεθανοποίησης του CO₂ καθώς και η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης (RWGS)^[1].

Μελέτες έχουν δείξει ότι κατά τη διεξαγωγή της αντίδρασης της εκλεκτικής μεθανοποίησης του CO παρουσία CO₂, η μετατροπή του CO₂ παραμένει πρακτικά ίση με το μηδέν μέχρι η μετατροπή του CO να λάβει τη μέγιστη τιμή της και εν συνεχεία αυξάνεται προοδευτικά καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Τα τελευταία χρόνια οι έρευνες επικεντρώνονται στην ανάπτυξη καταλυτικών υλικών, ικανών (α) να μετατρέπουν πλήρως το CO σε CH₄ σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (<200°C) και (β) να διευρύνουν το θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας μεταξύ της επίτευξης μέγιστης μετατροπής του CO και της έναρξης της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO₂. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί είτε βελτιστοποιώντας τις φυσικοχημικές ιδιότητες των υλικών ή/και τις

λειτουργικές συνθήκες αντίδρασης (π.χ. μειώνοντας τη ταχύτητα χώρου, αυξάνοντας τη συγκέντρωση του H_2O στην τροφοδοσία κ.α.)^[1-3].

Έχει βρεθεί ότι υποστηριγμένοι καταλύτες Ru, Rh και Ni παρουσιάζουν υψηλή ενεργότητα για την αντίδραση της εκλεκτικής μεθανοποίησης του CO , η οποία μπορεί να βελτιωθεί περαιτέρω αυξάνοντας τη φόρτιση ή το μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου^[1,3-5]. Η φύση του φορέα επηρεάζει σημαντικά τη καταλυτική συμπεριφορά με το TiO_2 να παρουσιάζει βέλτιστα αποτελέσματα^[1,3,5]. Ωστόσο, οι υποστηριγμένοι σε TiO_2 καταλύτες έχει βρεθεί ότι καταλύουν αποτελεσματικά και την αντίδραση μεθανοποίησης του CO_2 . Για τον λόγο αυτόν, τα τελευταία χρόνια μελετάται η δυνατότητα τροποποίησης των ιδιοτήτων των υποστηριγμένων σε TiO_2 καταλυτών στοχεύοντας στην παρεμπόδιση της μετατροπής του CO_2 και την επέκταση του θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας της εκλεκτικής μεθανοποίησης του CO . Ο σκοπός αυτός μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση διμεταλλικών καταλυτών (π.χ. Ru-Ni)^[6] ή/και με τη βελτιστοποίηση των συνθηκών σύνθεσης των καταλυτών (π.χ. χρήση διαφορετικών πρόδρομων ενώσεων ή συνθηκών προκατεργασίας των καταλυτών)^[7].

Στη παρούσα εργασία μελετάται η αντίδραση της εκλεκτικής μεθανοποίησης του CO σε καταλύτες Ni υποστηριγμένους σε εμπορικά οξείδια μετάλλων με σκοπό να προσδιορισθεί η επίδραση της φύσης και των χαρακτηριστικών του φορέα στην καταλυτική ενεργότητα. Παράλληλα εξετάζεται η επίδραση των συνθηκών προκατεργασίας του καταλύτη καθώς και των λειτουργικών παραμέτρων αντίδρασης σε μια προσπάθεια να διευρυνθεί το θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας για την εκλεκτική μεθανοποίηση του CO .

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Οι υποστηριγμένοι καταλύτες νικελίου παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιώντας σαν πρόδρομη ένωση του Ni το άλας $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ και εμπορικούς φορείς CeO_2 , TiO_2 , YSZ, Al_2O_3 και ZrO_2 . Η φόρτιση σε Ni ήταν 5.0 wt.%. Οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν με τις τεχνικές περίθλασης ακτίνων X (XRD), φυσικής ρόφησης (BET), εκλεκτικής χημειορόφησης με CO και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM)^[3]. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων αποτελείται από σύστημα ροής αερίων (CO , CO_2 , H_2 , He), εφοδιασμένο με μετρητές ροής μάζας, μικροαντιδραστήρα από quartz, προγραμματιζόμενο φούρνο και αέριο χρωματογράφο. Η καταλυτική συμπεριφορά των υλικών μελετήθηκε στην θερμοκρασιακή περιοχή 150-370°C, με τροφοδοσία αποτελούμενη από 0.6% CO , 17% CO_2 και 57% H_2 (σε He), μάζα καταλύτη 150 mg και συνολική ροή 130 $cm^3 \cdot min^{-1}$. Τα πειράματα φασματοσκοπίας υπερύθρου (DRIFTS) πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο υπέρυθρης ακτινοβολίας (Nicolet 6700), εφοδιασμένο με ένα κελί διάχυτης ανάκλασης (Spectra Tech), ανιχνευτή MCT και διαχωριστή ακτινοβολίας (KBr).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των καταλυτών συνοψίζονται στον Πίνακα 1. Παρατηρείται ότι η ειδική επιφάνεια των φορέων κυμαίνεται από 12 m^2/g για το φορέα YSZ σε 75 m^2/g για το φορέα Al_2O_3 , και μειώνεται ελαφρώς μετά την προσθήκη Ni. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων περίθλασης ακτίνων X έδειξαν ότι το μέγεθος των κρυσταλλιτών των φορέων (d_{MOx}) μεταβάλλεται από 6.0 nm για τον καταλύτη Ni/ Al_2O_3 έως 21.8 nm για τον καταλύτη Ni/ TiO_2 . Η διασπορά του Ni εξαρτάται σημαντικά από τη φύση του φορέα, λαμβάνοντας τιμές στο εύρος 2.8-11.9%, ακολουθώντας τη σειρά Ni/ TiO_2 < Ni/ Al_2O_3 < Ni/YSZ < Ni/ ZrO_2 < Ni/ CeO_2 , ενώ το μέγεθος των σωματιδίων του Ni κυμαίνεται μεταξύ 8.5-36.1 nm ακολουθώντας την αντίθετη σειρά. Η μορφολογία των καταλυτών μελετήθηκε περαιτέρω με τη τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM). Αντιπροσωπευτικές εικόνες που ελήφθησαν από τους καταλύτες Ni/ CeO_2 , Ni/YSZ και Ni/ TiO_2 παρουσιάζονται στο Σχήμα 1, όπου παρατηρείται ότι όλοι οι καταλύτες

αποτελούνται από αρκετά ομοιογενή σφαιρικά σωματίδια διαμέτρου περίπου ίση με 10, 19 και 29 nm, αντίστοιχα, σε ικανοποιητική συμφωνία με τις μετρήσεις εκλεκτικής χημειορόφησης.

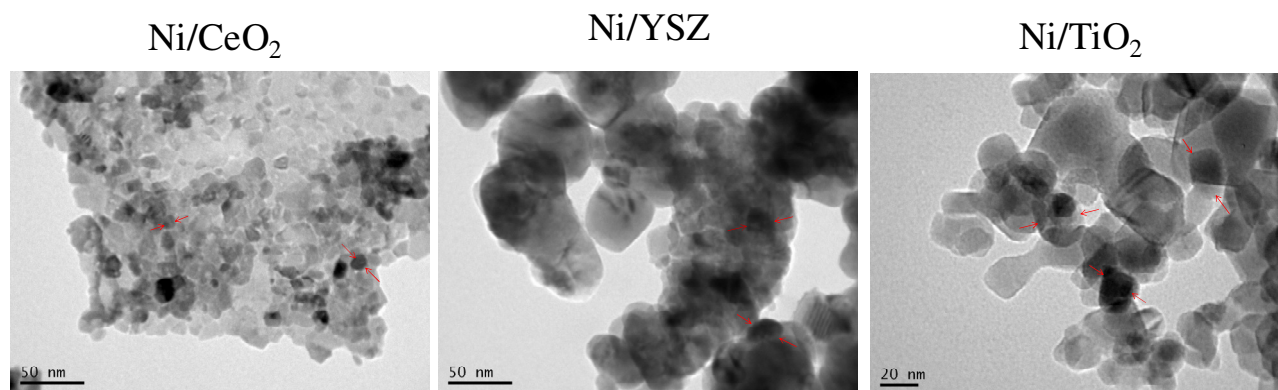
Πίνακας 1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υποστηριγμένων καταλυτών Ni.

Καταλύτης	SSA ⁽¹⁾ (m ² /g)	d _{Μοx} ⁽²⁾ (nm)	Ni dispersion ⁽³⁾ (%)	d _{Ni} ⁽³⁾ (nm)
Al ₂ O ₃	75	-	-	-
5%Ni/Al ₂ O ₃	66	6.0	4.0	25.5
ZrO ₂	40	-	-	-
5%Ni/ZrO ₂	39	15.0	5.7	17.8
CeO ₂	47	-	-	-
5%Ni/CeO ₂	39	10.5	11.9	8.5
YSZ	12	-	-	-
5%Ni/YSZ	11	20.9	4.7	21.4
TiO ₂	41	-	-	-
5%Ni/TiO ₂	41	21.8	2.8	36.1

⁽¹⁾Ειδική επιφάνεια όπως υπολογίσθηκε με τη μέθοδο BET.

⁽²⁾Μέγεθος κρυσταλλινών φορέα όπως υπολογίσθηκε με τη μέθοδο XRD.

⁽³⁾ Διασπορά και μέσο μέγεθος σωματιδίων Ni, όπως υπολογίσθηκαν με τη μέθοδο εκλεκτικής χημειορόφησης με CO.

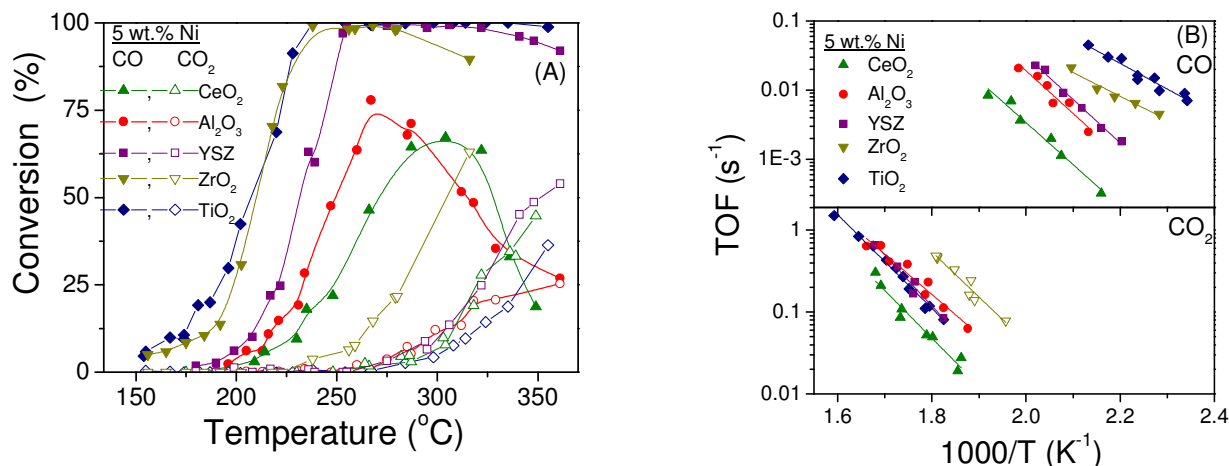


Σχήμα 1. Εικόνες TEM που ελήφθησαν από τους καταλύτες Ni/CeO₂, Ni/YSZ και Ni/TiO₂.

Στο Σχήμα 2Α παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την επίδραση της φύσης του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά υποστηριγμένων καταλυτών Ni, όπου η μετατροπή των CO (X_{CO}) και CO₂ (X_{CO_2}) έχει σχεδιαστεί συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης. Παρατηρείται ότι σε όλες τις περιπτώσεις η υδρογόνωση του CO₂ παρεμποδίζεται πλήρως μέχρι μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, στην οποία η μετατροπή του CO λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της. Πάνω από αυτήν την θερμοκρασία οι αντιδράσεις RWGS και μεθανοποίησης του CO₂ ξεκινούν, όπως διαπιστώνεται από την μείωση της μετατροπής του CO και την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων CH₄, αντίστοιχα. Το θερμοκρασιακό παράθυρο μεταξύ της μέγιστης μετατροπής του CO και της έναρξης της μεθανοποίησης του CO₂ εξαρτάται σημαντικά από τη φύση του φορέα. Βέλτιστα αποτελέσματα παρουσίασε ο καταλύτης Ni/TiO₂, ο οποίος οδήγησε σε πλήρη μεθανοποίηση του CO ήδη από τους 237°C, καταστέλλοντας την μεθανοποίηση του CO₂ μέχρι τους 275°C, οδηγώντας έτσι σε ένα θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας ίσο με 38°C. Εκτός από CH₄, η αντίδραση υδρογόνωσης του CO οδηγεί στην παραγωγή αιθανίου (C₂H₆), η εκλεκτικότητα του οποίου εξαρτάται από τη φύση του φορέα, λαμβάνοντας τιμές μικρότερες από 15% για όλους τους καταλύτες που εξετάστηκαν. Η εκλεκτικότητα ως προς C₂H₆ μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία και πρακτικά μηδενίζεται με την έναρξη της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO₂.

Οι συχνότητες αναστροφής των CO και CO₂ για τους υποστηριγμένους καταλύτες Ni παρουσιάζονται στο διάγραμμα τύπου Arrhenius του Σχήματος 2B. Παρατηρείται ότι ο ειδικός

ρυθμός (TOF) της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO αυξάνεται κατά δύο τάξεις μεγέθους ακολουθώντας τη σειρά $\text{Ni/CeO}_2 < \text{Ni/Al}_2\text{O}_3 < \text{Ni/YSZ} < \text{Ni/ZrO}_2 < \text{Ni/TiO}_2$. Η επίδραση της φύσης του φορέα στην καταλυτική ενεργότητα είναι μικρότερη για την αντίδραση υδρογόνωσης του CO_2 . Η συχνότητα αναστροφής του CO_2 είναι μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερη όταν το Ni διασπείρεται στο φορέα ZrO_2 σε σχέση με το φορέα CeO_2 , ενώ οι καταλύτες Ni/TiO_2 , Ni/YSZ και $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ παρουσιάζουν ενδιάμεση συμπεριφορά. Τα αποτελέσματα από την επίδραση της φύσης του φορέα στην ενεργότητα καταλυτών Ni για τις αντιδράσεις μεθανοποίησης των CO και CO_2 μπορούν να αποδοθούν σε διάφορες παραμέτρους συμπεριλαμβανομένων των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα, της αναγωγιμότητας των οξειδίων μετάλλων που χρησιμοποιούνται ως φορείς, καθώς και της διασποράς και της οξειδωτικής κατάστασης του Ni [8,9].

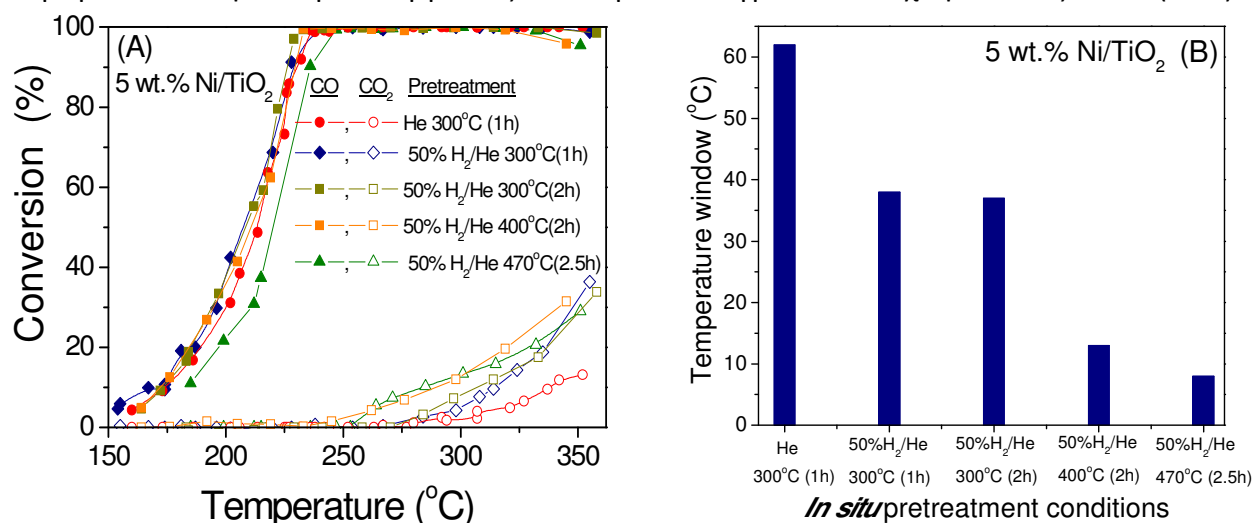


Σχήμα 2. Επίδραση της φύσης του φορέα (A) στις μετατροπές και (B) τις συχνότητες αναστροφής των CO και CO_2 .

Τα αποτελέσματα του Σχήματος 2 ελήφθησαν χρησιμοποιώντας ταχύτητα χώρου ίση με 40300 h^{-1} . Με σκοπό να εξεταστεί η επίδραση αυτής της παραμέτρου στην καταλυτική συμπεριφορά πραγματοποιήθηκαν πειράματα με χρήση του καταλύτη Ni/TiO_2 μεταβάλλοντας την ταχύτητα χώρου στο εύρος $10080\text{-}40300 \text{ h}^{-1}$. Τα αποτελέσματα (δεν παρουσιάζονται εδώ) έδειξαν ότι η καμπύλη μετατροπής τόσο του CO όσο και του CO_2 μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες με μείωση της ταχύτητας χώρου, γεγονός που συνοδεύεται από αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς CH_4 [3]. Η μετατόπιση είναι μικρότερη για την υδρογόνωση του CO_2 με αποτέλεσμα να διευρύνεται το θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας της εκλεκτικής υδρογόνωσης του CO.

Τα αποτελέσματα του Σχήματος 2 ελήφθησαν από καταλύτες οι οποίοι είχαν αναχθεί *ex situ* στους 400°C υπό ροή H_2 μετά την διαδικασία παρασκευής τους, και εν συνεχεία *in situ* στους 300°C υπό ροή H_2 πριν από τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας. Σε μια προσπάθεια περεταίρω βελτίωσης της καταλυτικής συμπεριφοράς μελετήθηκε η επίδραση της προκατεργασίας του καταλύτη πριν από τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 3A. Χρησιμοποιήθηκαν πέντε διαφορετικές συνθήκες προκατεργασίας των καταλυτών (α) θέρμανση με He για 1 h, (β) αναγωγή στους 300°C με H_2 για 1h, (γ) αναγωγή στους 300°C με H_2 για 2h, (δ) αναγωγή στους 400°C με H_2 για 2h και (ε) αναγωγή στους 470°C με H_2 για 2.5h. Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3 η καμπύλη μετατροπής του CO παραμένει πρακτικά ανεπηρέαστη μεταβάλλοντας τις συνθήκες προκατεργασίας, σε αντίθεση με την καμπύλη μετατροπής του CO_2 , η οποία μετατοπίζεται προς σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες (κατά $\sim 57^\circ\text{C}$) με αύξηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου αναγωγής του καταλύτη. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του θερμοκρασιακού παραθύρου λειτουργίας μεταξύ της μέγιστης μετατροπής του CO και της έναρξης της μεθανοποίησης του CO_2 . Όπως παρατηρείται

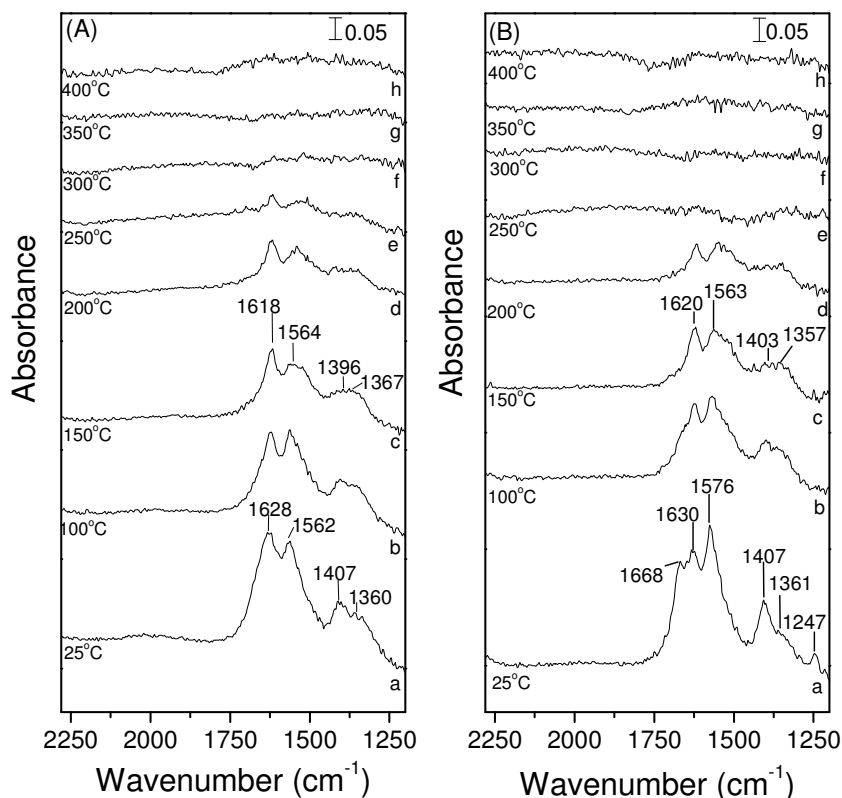
και στο Σχήμα 3B, το δείγμα που είχε κατεργαστεί με He στους 300°C (1h) παρουσιάζει ένα βέλτιστο παράθυρο λειτουργίας ίσο με 62°C, το οποίο μειώνεται προοδευτικά με ενίσχυση των αναγωγικών συνθηκών προκατεργασίας σε 8°C για το δείγμα που ανάχθηκε στους 470°C (2.5h).



Σχήμα 3. Επίδραση των συνθηκών προκατεργασίας του καταλύτη 5%Ni/TiO₂ (A) στη μετατροπή του CO και του CO₂, και (B) στο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας για την αντίδραση της εκλεκτικής μεθανοποίησης του CO.

Με σκοπό να διερευνηθεί η επίδραση των συνθηκών προκατεργασίας στον μηχανισμό της αντίδρασης πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR) υπό συνθήκες υδρογόνωσης τόσο του CO και όσο και του CO₂ σε καταλύτες 5%Ni/TiO₂, οι οποίοι είχαν υποστεί προκατεργασία με He στους 300°C για 1h ή με H₂ στους 470°C για 2.5h. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μεθανοποίηση του CO προχωράει μέσω σχηματισμού ειδών CO γραμμικά και γεφυρωτά ροφημένων στο Ni, ο σχετικός πληθυσμός των οποίων δεν επηρεάζεται μεταβάλλοντας τις συνθήκες προκατεργασίας του καταλύτη σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Σχήματος 3^[3]. Όσο αφορά στην αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4, όπου παρατηρείται ότι η αλληλεπίδραση του καταλύτη Ni/TiO₂, ο οποίος είχε υποστεί προκατεργασία με He στους 300°C (1h), με το μίγμα της αντίδρασης (2.5%CO₂+6%H₂) οδηγεί στον σχηματισμό φορμικών (1562 και 1360 cm⁻¹) και καρβονικών ειδών (1628 and 1407 cm⁻¹) στην επιφάνεια του TiO₂ (Σχήμα 4A). Η σχετική ένταση των κορυφών που αντιστοιχούν σε φορμικά είδη περνάει από μέγιστο περίπου στους 100°C και εν συνεχεία μειώνεται με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας. Ποιοτικά όμοια αποτελέσματα ελήφθησαν και από τον καταλύτη που είχε υποστεί προκατεργασία με 20%H₂/He στους 470°C για 2.5h (Σχήμα 4B). Οι κυριότερες διαφορές που παρατηρούνται σε σχέση με το δείγμα που είχε προκατεργαστεί με He είναι: (α) Η σχετική ένταση της κορυφής στα 1576 cm⁻¹, η οποία αντιστοιχεί σε φορμικά είδη, είναι σημαντικά μεγαλύτερη για το ανηγμένο δείγμα, (β) δύο επιπλέον κορυφές στα 1668 και 1247 cm⁻¹ διακρίνονται στους 25°C οι οποίες εξαφανίζονται πάνω από τους 100°C. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται σε ανιόντα CO₂⁻ ή/και υδρογονωμένα καρβονικά είδη, τα οποία έχει βρεθεί ότι αποτελούν πρόδρομες ενώσεις για την παραγωγή φορμικών ειδών. Αύξηση της θερμοκρασίας στους 150°C οδηγεί σε αύξηση του πληθυσμού των φορμικών ειδών, τα οποία εξαφανίζονται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 200°C, δηλ. σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με αυτές που παρατηρήθηκαν στο Σχήμα 4A. Η κατανάλωση των φορμικών ειδών οδηγεί στην εμφάνιση μιας κορυφής στα 3010 cm⁻¹ στους 150 °C (δεν παρουσιάζεται εδώ) η οποία αποδίδεται σε CH₄ στην αέρια φάση. Σύμφωνα με τα παραπάνω, προτείνεται ότι η αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ περιλαμβάνει διάχυση των ατόμων υδρογόνου από την επιφάνεια του Ni στην επιφάνεια του φορέα, όπου αλληλεπιδρούν με ροφημένα φορμικά είδη, παράγοντας CH₄ στην αέρια φάση. Τα αποτελέσματα του Σχήματος 4 φανερώνουν ότι η επιφάνεια μερικώς ανηγμένου διοξειδίου του

τιτανίου (TiO_{2-x}) ευνοεί την ενεργοποίηση του CO_2 και το σχηματισμό φορμικών ειδών, οδηγώντας σε αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης.



Σχήμα 4. Φάσματα FTIR που ελήφθησαν από καταλύτη 5%Ni/TiO₂ ο οποίος είχε προκατεργαστεί (A) με He στους 300°C (1h) και (B) με 20%H₂/He στους 470°C (2.5h), και εν συνεχεία αλληλεπίδραση με μίγμα 2.5%CO₂+6%H₂ στους 25°C (15 min) και επακόλουθη σταδιακή θέρμανση έως τους 400°C υπό την ίδια ροή.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας έδειξαν ότι το θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας για την εκλεκτική μεθανοποίηση του CO παρουσία περίσσειας CO₂ μπορεί να διευρυνθεί με κατάλληλη επιλογή του φορέα, των λειτουργικών συνθηκών αντίδρασης και των συνθηκών προκατεργασίας του καταλύτη. Ο καταλύτης 5%Ni/TiO₂ παρουσιάζει εξαιρετική ενεργότητα και εκλεκτικότητα, η οποία μπορεί να βελτιωθεί περαιτέρω μειώνοντας την ταχύτητα χώρου ή/και πραγματοποιώντας ήπια αναγωγή του καταλύτη πριν από τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας. Πειράματα FTIR έδειξαν ότι ο πληθυσμός των ενεργών επιφανειακών ειδών (φορμικά είδη) για την μεθανοποίηση του CO₂ μειώνεται σε ήπιες αναγωγικές συνθήκες οδηγώντας σε μείωση του ρυθμού της αντίδρασης και κατ' επέκταση διεύρυνση του θερμοκρασιακού παράθυρου λειτουργίας για την εκλεκτική μεθανοποίηση του CO.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios. Appl. Catal. B. 88 (2009) 470-478.
- [2] S. Tada, R. Kikuchi, K. Urasaki, S. Satokawa. Appl. Catal. A 404 (2011) 149-154.
- [3] A. Kokka, T. Ramantani, A. Petala, P. Panagiotopoulou. Catal. Today (2019) *in press*.
- [4] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios. Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 523-530.
- [5] S. Eckle, M. Augustin, H.-G. Anfang, R.J. Behm. Catal. Today 181 (2012) 40-51.
- [6] S. Tada, R. Kikuchi, A. Takagaki, T. Sugawara, S.T. Oyama, K. Urasaki, S. Satokawa. Appl. Catal. B 140-141 (2013) 258-264.
- [7] N. Shimoda, D. Shoji, K. Tani, M. Fujiwara, K. Urasaki, R. Kikuchi, S. Satokawa. Appl. Catal. B 174-175 (2015) 486-495.
- [8] T.A. Le, M.S. Kim, S.H. Lee, T.W. Kim, E.D. Park. Catal. Today 293-294 (2017) 89-96.
- [9] M. Li, H. Amari, A.C. van Veen. Appl. Catal. B 239 (2018) 27-35