

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. Χατζησιμεών¹, Κ. Κούση², Δ. Κονταρίδης², Γ. Κυριακού², Ι. Γεντεκάκης^{1,*}

¹Εργαστήριο Φυσικοχημείας & Χημικών Διεργασιών (www.pccplab.tuc.gr), Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 73100-Χανιά, Ελλάδα

²Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26500-Πάτρα, Ελλάδα

(*yyentek@isc.tuc.gr)

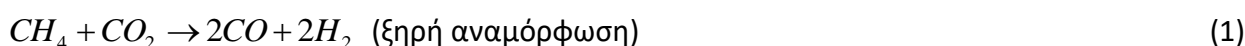
ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Νανο-δομημένοι κρυσταλλίτες ροδίου (Rh), υποστηριγμένοι σε διάφορους φορείς που καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα τιμών ευμετάβλητου πλεγματικού οξυγόνου, μελετώνται 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). Η συμπεριφορά των παραπάνω καταλυτών στην αντίδραση DRM μελετήθηκε διεξοδικά στο θερμοκρασιακό φάσμα των 400-750°C υπό τροφοδοσία πυκνών (χωρίς αραιώση) ισομοριακών μιγμάτων μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα (CH₄/CO₂=1). Η σύγκριση της καταλυτικής συμπεριφορά των καταλυτών πραγματοποιήθηκε τόσο υπό συνθήκες λειτουργίας υψηλών μετατροπών (ολοκληρωματικές) όσο και υπό συνθήκες εγγενούς κινητικής υπό μικρές μετατροπές (διαφορικές). Βρέθηκε ότι οι φορείς με ενδιάμεσες, αλλά κυρίως υψηλές, τιμές ευμετάβλητου πλεγματικού οξυγόνου προωθούν την αντίδραση DRM προς παραγωγή αερίου σύνθεσης πλούσιου 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 τάσης, επιδράσεις και στην καταλυτική συμπεριφορά. Αναπτύχθηκε, επίσης, ένα μηχανιστικό μοντέλο που περιλαμβάνει την συμμετοχή του φορέα στην οξειδωτική κατάσταση του Rh και την καταλυτική συμπεριφορά το οποίο είναι απόλυτα συμβατό με όλες τις πειραματικές μας παρατηρήσεις.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το H₂ θεωρείται πλέον επιτακτικά ως το καύσιμο του μέλλοντος -για περιβαλλοντικούς κυρίως λόγους-, ενώ το αέριο σύνθεσης (H₂+CO) αποτελεί βασική πρώτη ύλη στην πετροχημική βιομηχανία για την παραγωγή πληθώρας αναβαθμισμένων προϊόντων^[1,2]. Συνεπώς, είναι απόλυτα κατανοητό για ποιο λόγο η αναμόρφωση των υδρογονανθράκων προς παραγωγή αερίου σύνθεσης (H₂+CO), και κατ' επέκταση H₂, έχει προσελκύσει έντονο ερευνητικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον. Από τους υδρογονάνθρακες το μεθάνιο παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον προς αυτή την κατεύθυνση, ως βασικό συστατικό του φυσικού αερίου, αλλά και του βιοαερίου που παράγεται πλέον ελεγχόμενα σε μεγάλες ποσότητες στις εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού των αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων^[3,4].

Η αναμόρφωση του μεθανίου μπορεί να γίνει είτε με ατμό, είτε με CO₂ (ξηρή αναμόρφωση, dry reforming of methane, DRM, αντίδραση 1), είτε με μερική οξείδωση (με O₂).



Η DRM παρουσιάζει περισσότερο ενδιαφέρον, αφού αποτελεί καταρχήν έναν αποτελεσματικό τρόπο χρήσης και αξιοποίησης των CH_4 και CO_2 , θέμα ιδιαίτερης περιβαλλοντικής και ενεργειακής σημασίας καθόσον και τα δύο περιλαμβάνονται στην λίστα των *αερίων του θερμοκηπίου*. Επιπλέον, παρουσιάζει το πλεονέκτημα της παραγωγής αερίου σύνθεσης με μοριακό λόγο H_2/CO κοντά στη μονάδα, που είναι ιδανικός για την Fischer–Tropsch βιομηχανία^[1,2,5]. Επίσης, επιτρέπει την απευθείας χρήση και αξιοποίηση του βιοαερίου που αποτελεί προϊόν της αναερόβιας ζύμωσης των αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων και γενικότερα της βιομάζας^[3], καθώς και την απευθείας εσωτερική αναμόρφωση του ως καυσίμου σε κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFCs) για την άμεση παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας^[3,6,7].

Διάφορα καταλυτικά συστήματα έχουν μελετηθεί εκτενώς και δοκιμαστεί με επιτυχία για την εφαρμογή της DRM, με το Ni να συγκεντρώνει πάντα το μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Τα καταλυτικά συστήματα του Ni προτιμούνται κυρίως για λόγους χαμηλού κόστους, αλλά δυστυχώς είναι ιδιαίτερα ευπαθή στα φαινόμενα της εναπόθεσης άνθρακα και της θερμικής γήρανσης, τα οποία υποβαθμίζουν την ενεργότητα ή και τα απενεργοποιούν σε σύντομο χρόνο^[1,5,8-11]. Βασικός στόχος, λοιπόν, παραμένει η ανάπτυξη καταλυτών που να είναι αποτρεπτικοί στα ανωτέρω φαινόμενα και ταυτόχρονα αποδοτικοί στην DRM. Οι καταλύτες βασισμένοι στο Rh έχουν δείξει μια ενδιαφέρουσα «αντίσταση» στην συσσωμάτωση των σωματιδίων τους (θερμική γήρανση) και στην εναπόθεση άνθρακα^[12-14], γεγονός που τους καθιστά ιδιαίτερα ελκυστικούς για χρήση στην αναμόρφωση μεθανίου ή και άλλων υδρογονανθράκων, παρά το υψηλό κόστος του Rh^[15-17].

Στην παρούσα εργασία μελετώνται διεξοδικά στην αντίδραση DRM πλήρως χαρακτηρισμένοι νανο-δομημένοι κρυσταλλίτες ροδίου (Rh), υποστηριγμένοι σε διάφορους φορείς που καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα τιμών ευμετάβλητου πλεγματού οξυγόνου, από $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, σε 80wt% Al_2O_3 -10wt% CeO_2 -10wt% ZrO_2 (ACZ) και έως και 50wt% CeO_2 -50wt% ZrO_2 (CZ). Η σταθερότητα αυτών των καταλυτών μετά από μακρόχρονη λειτουργία σε συνθήκες αντίδρασης, καθώς και η αντοχή τους σε επίπονες οξειδωτικές συνθήκες αποτελούν κύριο αντικείμενο της εργασίας. Μελετήθηκε διεξοδικά η συμπεριφορά τους στην αντίδραση DRM και διερευνήθηκε η επίδραση των διαφορετικών φορέων (αλληλεπίδραση μετάλλου-φορέα) στην οξειδωτική κατάσταση του Rh υπό συνθήκες ή μη-αντίδρασης, στην καταλυτική συμπεριφορά και στην σταθερότητά του. Βασικό στόχο, επίσης, της εργασίας αποτέλεσε η ανάπτυξη ενός μηχανιστικού μοντέλου που περιλαμβάνει την επίδραση του φορέα στην οξειδωτική κατάσταση του Rh και την σύμπραξή του στην συνολική καταλυτική συμπεριφορά του συστήματος.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Οι καταλύτες του Rh παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού υποστηριγμένοι σε φορείς Al_2O_3 , 80wt% Al_2O_3 -10wt% CeO_2 -10wt% ZrO_2 (ACZ) και 50wt% CeO_2 -50wt% ZrO_2 (CZ) και επιθυμητή φόρτιση 1% κ.β. Rh. Ο φορέας Al_2O_3 έχει προμηθευτεί από το εμπόριο (Engelhard), ενώ οι φορείς ACZ και CZ παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης^[18], ακολουθούμενη από πύρωση στους 800°C για 1h. Οι φορείς εμποτίστηκαν υπό συνεχή ανάδευση στους 75°C σε κατάλληλα υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης 2mg Rh/ml, ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή κ.β. μεταλλική φόρτιση Rh. Μετά τον υγρό εμποτισμό των φορέων και την εξάτμιση του νερού, τα προκύπτοντα υλικά υποβάλλονται σε ξήρανση στους 110°C για 12 h. Κατόπιν, ακολουθεί πύρωση των δειγμάτων στους 450°C για 1h σε αέρα. Τέλος, οι καταλύτες τοποθετούνται σε ρέον σύστημα όπου ανάγονται υπό συνεχή ροή 50% κ.ο. H_2/He στους 400°C για 2h, ακολουθούμενη με ροή 1% κ.ο. H_2/He ($20\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) ως την τελική θερμοκρασία των 800°C για 1h. Οι ως άνω παρασκευασμένοι καταλύτες αποδίδονται πλέον ως «φρέσκοι» καταλύτες.

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 μετά την αντίδραση στο spectrometer chamber.

Η ολική επιφάνεια (m²/g) και το πορώδες των φορέων και των καταλυτών μετρήθηκαν με τη μέθοδο BET (φυσική ρόφηση N₂ στους -196°C). Η πραγματική φόρτιση των καταλυτών σε Rh μετρήθηκε με την τεχνική φασματομετρίας οπτικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES), ενώ το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών Rh μετρήθηκε με HRTEM και με ισοθερμοκρασιακή χημειορόφηση H₂ (χημική τιτλοδότηση). Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (H₂-TPR) τόσο στους καθαρούς φορείς όσο και στους φρέσκους καταλύτες για την μελέτη της αναγωγισιμότητας και θερμοπρογραμματιζόμενης οξειδωσης (TPO) στους τρεις φρέσκους καταλύτες μετά από λειτουργία τους για μια περίοδο 3 ωρών σε συνθήκες αντίδρασης για τη μελέτη εναπόθεσης άνθρακα συμπεριλαμβάνονται στην εργασία. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα XPS με χρήση ειδικού εξοπλισμού που επιτρέπει την γρήγορη μεταφορά του δείγματος, μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, από τον θάλαμο αντίδρασης στον θάλαμο του φασματομέτρου, διατηρώντας τις UHV συνθήκες, χωρίς την έκθεση του δείγματος στο περιβάλλον του εργαστηρίου.

Η αξιολόγηση της καταλυτικής απόδοσης πραγματοποιήθηκε σε αυλωτό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης συνεχούς ροής (σωλήνας quartz, i.d.=3 mm). Η φόρτιση του αντιδραστήρα σε καταλύτη ήταν 50 mg και η θερμοκρασία μετρείται στο κέντρο της κλίνης με K-θερμοστοιχείο. Η σύγκριση της καταλυτικής συμπεριφοράς των νανο-δομημένων καταλυτών πραγματοποιήθηκε τόσο υπό συνθήκες λειτουργίας υψηλών μετατροπών (όπως στην βιομηχανική πρακτική) όσο και υπό συνθήκες εγγενούς κινητικής υπό μικρές μετατροπές (διαφορική λειτουργία αντιδραστήρων). Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα προσομοιάζε βιοαέριο σύστασης 50%CH₄/50%CO₂=1/1 (μίγματα όπως αναμένονται στην πρακτική εφαρμογή) υπό συνολική παροχή 100 cm³/min. Δεδομένα για τους ρυθμούς αναστροφής (turnover frequencies, TOFs) αποκτήθηκαν σε χαμηλές μετατροπές των αντιδρώντων CH₄ και CO₂ (περίπου 5-15%; διαφορικές συνθήκες λειτουργίας με κατάλληλη προσαρμογή της συνολικής παροχής μεταξύ 100-300 cm³/min). Η σταθερότητα των καταλυτών μετά από μακρόχρονη λειτουργία σε συνθήκες αντίδρασης, καθώς και η αντοχή τους σε επίπονες συνθήκες συσσωμάτωσης/γήρανσης σε οξειδωτικό περιβάλλον μελετήθηκαν διεξοδικά. Για την μελέτη της σταθερότητας υπό συνθήκες οξειδωτικής γήρανσης, οι καταλύτες υποβλήθηκαν σε in-situ γήρανση στους 750°C για 2h υπό ροή 20% O₂/He. Η ανάλυση των αντιδρώντων και προϊόντων γίνεται με on-line αέρια χρωματογραφία (SHIMADZU 14B). Οι μετατροπές (X) των αντιδρώντων και οι παραγωγικότητες (Y) των προϊόντων υπολογίζονται με βάση τους τύπους: $X_i = 100 \cdot ([i]_{in} F_{t,in} - [i]_{out} F_{t,out}) / [i]_{in} F_{t,in}$, $i = \text{CH}_4$ ή CO_2 , $[i]$ =συγκέντρωση του i , $Y_{\text{H}_2} = 100 \cdot [\text{H}_2]_{out} F_{t,out} / 2[\text{CH}_4]_{in} F_{t,in}$ και $Y_{\text{CO}} = 100 \cdot [\text{CO}]_{out} F_{t,out} / ([\text{CH}_4]_{in} F_{t,in} + [\text{CO}_2]_{in} F_{t,in})$, όπου $F_{t,in}$ και $F_{t,out}$ είναι η συνολική παροχή στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φορέων και των αντίστοιχων φρέσκων καταλυτών Rh. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζεται η περιεκτικότητα των καταλυτών σε Rh (από ICP-OES), η ολική επιφάνεια φορέων και των καταλυτών (από BET), η διασπορά Rh, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών Rh (από HRTEM και H₂-chemisorption), καθώς και χωρητικότητα των φορέων σε ευμετάβλητο πλεγματοτικό οξυγόνο (oxygen storage capacity, OSC).

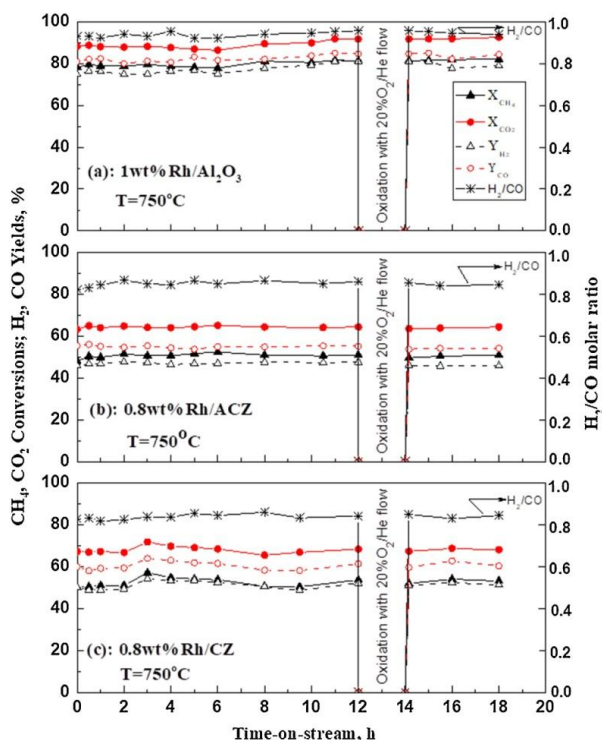
Οι καταλύτες Rh/AL, Rh/ACZ έχουν μεγάλη ολική επιφάνεια λόγω της γ-Al₂O₃ στην σύνθεσή τους, ενώ ο Rh/CZ έχει σημαντικά μικρότερη λόγω της συμπαγούς δομής του CZ (Πίνακας 1). Η περιεκτικότητα των καταλυτών σε Rh στους Rh/ACZ και Rh/CZ βρέθηκε ελαφρώς χαμηλότερη (0.8 wt%) της αρχικά σχεδιασμένης (1.0 wt%). Από τα πειράματα H₂-TPR βρέθηκε ότι η χωρητικότητα

ευμετάβλητου πλεγματού οξυγόνου (oxygen storage capacity, OSC) των φορέων $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ACZ και CZ είναι αντίστοιχα 0, 101 και 557 $\mu\text{mol O}_2/\text{g}$.

Πίνακας 1. Φυσικά/μορφολογικά χαρακτηριστικά των φορέων και των αντίστοιχων φρέσκων καταλυτών ροδίου.

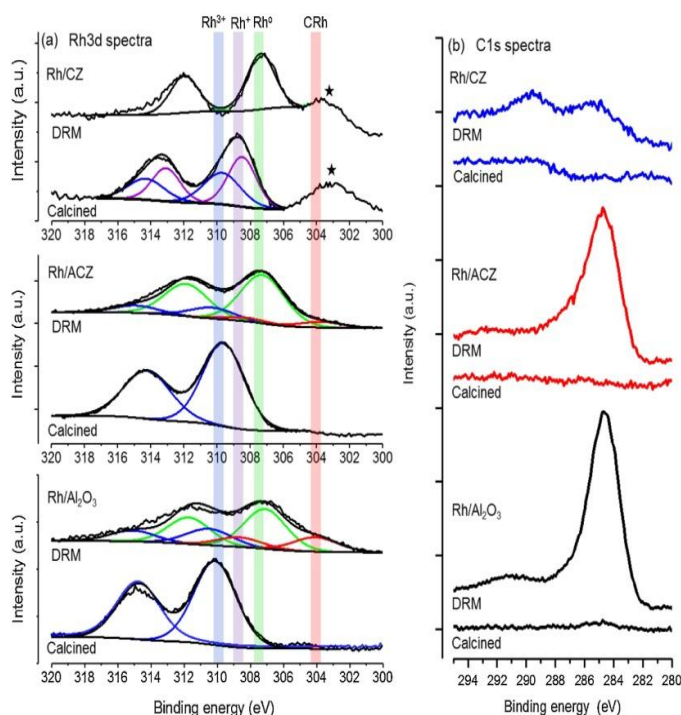
Φορείς και καταλύτες	Χημική σύνθεση	S_{BET} (m^2g^{-1})	OSC ($\mu\text{mol O}_2/\text{g}$)	Rh dispersion (%)	Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών Rh (nm)	
					HRTEM	H ₂ -Chem.
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	178	0			
Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1wt%Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	160	-	88.3	1.3 ± 0.4	1.2
ACZ	80wt%Al ₂ O ₃ -20wt%Ce _{0.5} Zr _{0.5} O _{2-δ}	149	101			
Rh/ACZ	0.8wt%Rh/ACZ	136	-	77.4	1.5 ± 0.5	1.8
CZ	Ce _{0.5} Zr _{0.5} O _{2-δ}	22	557			
Rh/CZ	0.8wt%Rh/CZ	17	-	27.8	5.1 ± 1.7	5.0

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται η καταλυτική συμπεριφορά των δειγμάτων Rh/Al₂O₃, Rh/ACZ και Rh/CZ κατά την αντίδραση DRM σε σταθερή T=750°C και σύσταση τροφοδοσίας [CO₂]/[CH₄]=1/1 υπό συνθήκες υψηλών μετατροπών (integral operation). Και των τριών καταλυτών η απόδοση και σταθερότητα και σε όλη τη διάρκεια των >12 h που μελετήθηκαν είναι υψηλή. Αυτό υποδεικνύει απουσία μορφολογικών τροποποιήσεων και αμελητέα τάση συσσωρευτικής εναπόθεσης C υπό συνθήκες αντίδρασης. Όντως τα πειράματα TPO κατέδειξαν μικρούς ρυθμούς εναπόθεσης C, προοδευτικά μειούμενους ως: Rh/CZ (26 $\mu\text{mol C}/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$) < Rh/ACZ (56 $\mu\text{mol C}/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$) < Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (73.7 $\mu\text{mol C}/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$). Οι διαφορετικές μετατροπές CH₄ (~90% για τον Rh/Al₂O₃ και ~65-70% για τους Rh/ACZ και Rh/CZ) συμβαδίζουν με τη μικρότερη φόρτιση των τελευταίων σε Rh και με τις χαμηλότερες τιμές διασποράς του Rh σε αυτούς (Πίνακας 1).



Σχήμα 1. Συμπεριφορά των καταλυτών Rh/Al₂O₃, Rh/ACZ και Rh/CZ ως προς τον χρόνο.

$F_{t,in}=100\text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1/1$, $T=750^\circ\text{C}$.

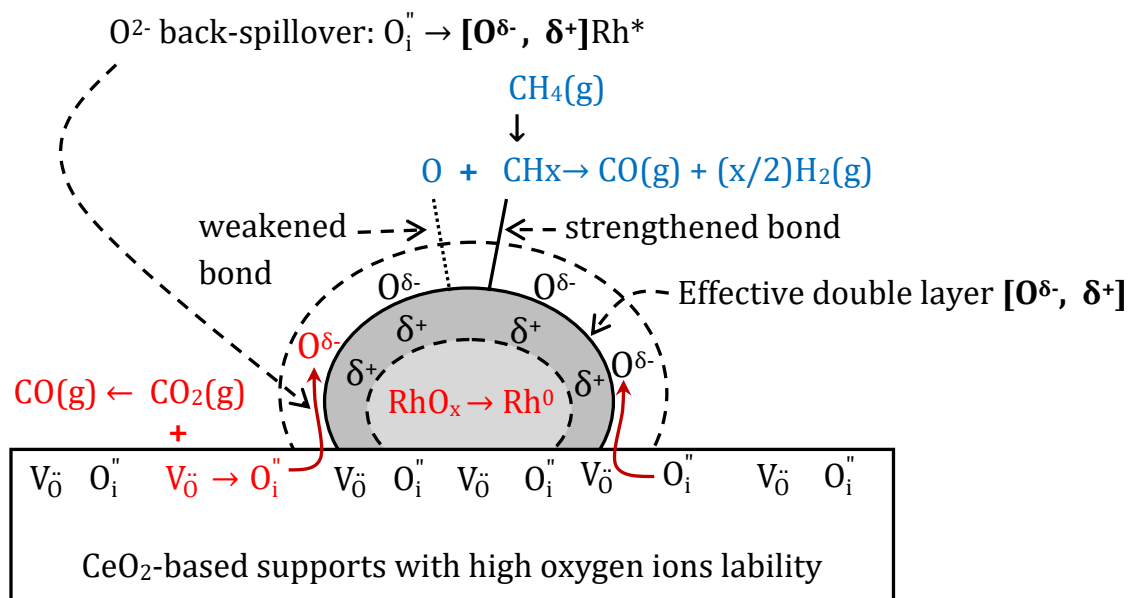


Σχήμα 2. XPS αντιστοιχούντα στις Rh 3d (a) & C 1s (b) περιοχές πριν και μετά τη λειτουργία των καταλυτών υπό συνθήκες DRM αντίδρασης.

Οι καταλύτες Rh παρουσιάζουν επίσης εξαιρετική σταθερότητα και σε συνθήκες οξειδωτικής γήρανσης. Δεν παρατηρήθηκε καμιά αξιοσημείωτη μεταβολή μετατροπών (X_{CH_4} , X_{CO_2}) και αποδόσεων H_2 και CO (Y_{H_2} , Y_{CO}) μετά από 2h γήρανσης με 20% O_2/He στους 750°C (Σχήμα 1).

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζονται φάσματα XPS που προέκυψαν για τις Rh 3d (Σχήμα 2a) C 1s περιοχές (Σχήμα 2b) και των τριών καταλυτών πριν και μετά την λειτουργία τους υπό συνθήκες αντίδρασης ($F_{t,in}=100\text{ cm}^3/\text{min}$, $CO_2/CH_4=1/1$, $T=750^\circ\text{C}$). Τα αποτελέσματα απέδειξαν ότι η κύρια ενεργός φάση είναι η μεταλλική φάση Rh^0 το ποσοστό της οποίας υπό συνθήκες DRM επηρεάζεται σημαντικά από τον φορέα: $Rh/CZ(100\% Rh^0) > Rh/ACZ(72\% Rh^0) > Rh/\gamma-Al_2O_3(55\% Rh^0)$ (Σχήμα 2) με συνεπακόλουθη τάση επιδράσεις και στην εγγενή (TOF) συμπεριφορά.^[19]

Με βάση το σύνολο των πειραματικών παρατηρήσεων και την αλληλο-συσχέτιση των δομικών μορφολογικών χαρακτηριστικών των υλικών με την καταλυτική τους απόδοση, κατανοήθηκε σε βάθος η συμπεριφορά του συστήματος, και η επίδραση του ευμετάβλητου πλεγματού O^{2-} του φορέα, υπό το πρίσμα της αυθόρμητης διολίσθησης (θερμικής διάχυσης) του O^{2-} από τον φορέα στους κρυσταλλίτες Rh και την επακόλουθη δημιουργία της ενεργού διπλοστοιβάδας [$O^{\delta-}$, δ^+] (effective double layer) –μιας σύγχρονης άποψης/προσέγγισης για τις αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα. Αναπτύχθηκε έτσι 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 και παρουσιάζεται συνοπτικά στο Σχήμα 3^[19]. Η ενεργοποίηση του μεθανίου και του CO_2 πραγματοποιείται τυπικά στις θέσεις Rh^0 για τον καταλύτη $Rh/\gamma-Al_2O_3$, ενώ στην περίπτωση των φορέων που εμπεριέχουν CZ, υπεισέρχεται μια υποβοηθητική ενεργοποίηση του CO_2 στις επιφανειακές κενές θέσεις οξυγόνου των φορέων (oxygen vacancies). Η αντίδραση DRM προωθείται περαιτέρω από τις διαφοροποιημένες τάσεις ρόφησης των αντιδρώντων στα ενεργά κέντρα ροδίου, λόγω της ηλεκτρονιακής τροποποίησης της επιφάνειας (αλλαγής της ηλεκτρονιακής της διαθεσιμότητας από την δημιουργηθείσα ενεργή διπλοστοιβάδα) (Σχήμα 3).



Σχήμα 3: Η δημιουργία της ενεργού διπλοστοιβάδας στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών Rh που είναι σε επαφή με φορείς πλούσιους σε ευμετάβλητο πλεγματού O^{2-} και η επίδρασή της στους δεσμούς χημορόφησης των αντιδρώντων, στην οξειδωτική κατάσταση του ροδίου και στην ηλεκτρονική του διαθεσιμότητα και επακόλουθα στην ενεργότητα της αντίδρασης DRM.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα πειραματικά αποτελέσματα κατέδειξαν ότι το Rh αναδεικνύει εξαιρετικές καταλυτικές ιδιότητες στην DRM διεργασία, και ιδιαίτερη σταθερότητα της νανοδομής του σε πιθανή έκθεσή του σε συνθήκες οξειδωτικής γήρανσης. Οι φορείς με ενδιάμεσες, αλλά κυρίως υψηλές, τιμές ευμετάβλητου πλεγματικού οξυγόνου προωθούν την αντίδραση DRM προς παραγωγή αερίου σύνθεσης πλούσιο σε CO και μειώνουν την φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησής της, γεγονός που τους καθιστά κατάλληλους για διεργασίες DRM χαμηλών θερμοκρασιών. Η μελέτη της επίδρασης των τριών φορέων με διαφορετικές τιμές ευμετάβλητου οξυγόνου σε σημαντικές καταλυτικές παραμέτρους σχετικές με την DRM διεργασία οδήγησαν στην δημιουργία ενός συνολικού μηχανιστικού μοντέλου που περιλαμβάνει την ανάμιξη του φορέα στην οξειδωτική κατάσταση του Rh και την καταλυτική συμπεριφορά του συστήματος.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο του ερευνητικού έργου «Καινοτόμος Διεργασία Προηγμένης Αξιοποίησης Βιοαερίου και Εκπομπών CO₂: Πλήρης Μετατροπή τους σε Αιθυλένιο [ECO-ETHYLENE]» 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] X.E. Verykios. Int. J. Hydrog. Energy 28 (2003) 1045–1063.
- [2] J.-M. Lavoie. Front. Chem. 2 (2014) 81.
- [3] I.V. Yentekakis, G. Goula. Front. Environ. Sci. 5 (2017) 7.
- [4] P. Weiland. Appl. Microb. Biotechn. 85 (2010) 849-860.
- [5] H.Y. Wang, E. Ruckenstein. Appl. Catal. A Gen. 204 (2000) 143–152.
- [6] I.V. Yentekakis. J. Power Sources 160 (2006) 422–425.
- [7] I.V. Yentekakis, T. Papadam, G. Goula. Solid State Ion. 179 (2008) 1521–1525.
- [8] M.A. Goula, N.D. Charisiou, G. Siakavelas, L. Tzounis, I. Tsioussis, P. Panagiotopoulou, G. Goula, I.V. Yentekakis. Int. J. Hydrog. Energy 42 (2017) 13724–13740.
- [9] Z. Zhang, X.E. Verykios. Catal. Today 21 (1994) 589–595.
- [10] Z. Zhang, X.E. Verykios, S.M. MacDonald, S. Affrossman. J. Phys. Chem. 100 (1996) 744–754.
- [11] M.M. Makri, M.A. Vasiliades, K.C. Petalidou, A.M. Efstathiou. Catal. Today 259 (2015) 150–164.
- [12] Z. Hou, P. Chen, H. Fang, X. Zheng, T. Yashima. Int. J. Hydrog. Energy 31 (2006) 555–561.
- [13] P. Djinic, J. Batista, A. Pintar. Int. J. Hydrog. Energy 37 (2012) 2699–2707.
- [14] P. Ferreira-Aparicio, M. Fernandez-Garcia, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos. J. Catal. 190 (2000) 296–308.
- [15] A. Nematollahi, M. Rezaei, M. Khajenoori. Int. J. Hydrog. Energy 36 (2011) 2969–2978.
- [16] A. Moral, I. Reyer, G. Alfaro, F. Bimbela, L.M. Gandia. Catal. Today 299 (2018) 280–288.
- [17] T.J. Siang, T.L.M. Pham, N.V. Cuong, P.T.T. Phuong, N.H.H. Phuc, Q.D. Truong, D.-V.N. Vo. Microporous Mesoporous Mater. 262 (2018) 122–132.
- [18] A. Papavasiliou, A. Tsetsekou, V. Matsuka, M. Konsolakis, I.V. Yentekakis. Appl Catal A 382(2010) 73–84.
- [19] I.V. Yentekakis, G. Goula, M. Hatzisymeon, I. Betsi-Argyropoulou, G. Botzolakia, K. Kousi, D.I. Kondarides, M. J. Taylor, C.M.A. Parlett, A. Osatiashtiani, G. Kyriakou, J.P. Holgado, R.M. Lambert. Appl. Catal. B 243(2019) 490-501.

