

Συγκριτική μελέτη της ενεργότητας καταλυτών 3d μετάλλων μετάπτωσης υποστηριγμένων σε νανοράβδους CeO₂ στην αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂

Γ. Βαρβούτης^{1,*}, Μ. Λυκάκη², Σ. Στέφα^{2,3}, Β. Μπίνας³, Γ.Ε. Μαρνέλλος^{1,4}, Μ. Κονσολάκης²

¹ Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας

² Τμήμα Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης, Πολυτεχνείο Κρήτης

³ Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ, Ίδρυμα Έρευνας και Τεχνολογίας

⁴ Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων, Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης

* Επικοινωνία: gvarvoutis@uowm.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παραγωγή CO ή CH₄ μέσω πράσινου υδρογόνου και δεσμευμένου διοξειδίου του άνθρακα, προτείνεται ολοένα και περισσότερο ως μία ελκυστική οδός για τη μείωση των εκπομπών του CO₂ και της αύξησης του ποσοστού διείσδυσης των διαλείπουσών ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο ενεργειακό μίγμα μέσω της μετατροπής τους σε σταθερή χημική μορφή. Συγκεκριμένα, το παραγόμενο αέριο σύνθεσης έχει πολλαπλές εφαρμογές, κυρίως ως τροφοδοσία σε διεργασίες Fischer-Tropsch για τη σύνθεση υγρών καυσίμων/υδρογονανθράκων και σε κυψέλες καυσίμου. Παράλληλα, η παραγωγή μεθανίου οδηγεί στο λεγόμενο συνθετικό φυσικό αέριο, το οποίο δύναται να διοχετευθεί απευθείας στο υπάρχον δίκτυο μεταφοράς. Για τη θερμο-καταλυτική υδρογόνωση του CO₂ έχει μελετηθεί μία πληθώρα καταλυτικών συστημάτων, με την πλειονότητα αυτών να αποτελούνται από μία ενεργό μεταλλική φάση (είτε ευγενή μέταλλα όπως Ru, Pt, Pd είτε μέταλλα μετάπτωσης, όπως Cu, Fe, Ni) υποστηριγμένη σε κάποιο οξειδίο μετάλλου. Στη συγκεκριμένη εργασία πραγματοποιήθηκε συστηματική μελέτη της επίδρασης της ενεργούς μεταλλικής φάσης καταλυτών τεσσάρων αρχικών 3d μετάλλων μετάπτωσης (M = Ti, V, Cr, Mn), υποστηριγμένων σε νανοσωματίδια οξειδίου του δημητρίου νανοραβδοειδούς μορφολογίας (NR) κατά την αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂. Προς τούτο, με τη χρήση υδροθερμικής μεθόδου και υγρού εμποτισμού συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν φυσικοχημικά υλικά της μορφής M/CeO₂-NR με ατομική αναλογία M/Ce = 0.25. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε τυπική εργαστηριακή διάταξη και σε συνθήκες P = 1 bar, T = 200 - 500 °C, WHSV = 30 L·g⁻¹·h⁻¹ και αναλογία H₂:CO₂ = 4. Από τα αποτελέσματα διαφάνηκε η ισχυρή επίδραση της μεταλλικής φάσης στην καταλυτική συμπεριφορά. Τα παρασκευασθέντα υλικά εμφάνισαν υψηλή εκλεκτικότητα ως προς CO. Τα αποτελέσματα μπορούν να ερμηνευθούν επί τη βάσει της διαφορετικής ηλεκτρονιακής δομής του εκάστοτε μετάλλου και των διαφορετικών αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα που οδηγούν σε μεταβολή των χημειοροφητικών ιδιοτήτων και της καταλυτικής δραστηριότητας/εκλεκτικότητας.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂ με υδρογόνο που έχει παραχθεί από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αποτελεί έναν από τους πλέον υποσχόμενους τρόπους ταυτόχρονης αντιμετώπισης δύο σημαντικών ζητημάτων ενεργειακής φύσεως. Συγκεκριμένα, δεδομένης της ύπαρξης μίας μονάδας δέσμευσης του CO₂ από τα καυσαέρια μίας βιομηχανικής μονάδας (π.χ. με χρήση μονοαιθανολαμίνης) και του υδρογόνου που παράγεται μέσω ηλεκτρόλυσης από την περίσσεια ηλεκτρική ενέργεια που προέρχεται από διαλείπουσες πηγές ενέργειας (αιολική, ηλιακή), μπορούν να παραχθούν προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας (π.χ. CH₄, CO, CH₃OH), σταθεροποιώντας, παράλληλα, τη λειτουργία του δικτύου ηλεκτρικής ενέργειας [1]. Η παραγωγή CH₄ και CO, συγκεκριμένα, οδηγεί στο λεγόμενο συνθετικό φυσικό αέριο και αέριο σύνθεσης, αντίστοιχα (Εξ. 1 και 2). Το πρώτο αναφέρεται σε ένα μίγμα που αποτελείται κυρίως από μεθάνιο και έχει αρκετά παρόμοιες ιδιότητες με εκείνες του συμβατικού φυσικού αερίου (π.χ. δείκτης Wobbe, ειδικό βάρος), ενώ το δεύτερο είναι ένα αέριο μίγμα που αποτελείται κυρίως από H₂ και CO (και δευτερευόντως CO₂) και ανάλογα με το λόγο H₂/CO μπορεί να οδηγηθεί σε διάφορες διεργασίες, π.χ. προς παραγωγή υδρογονανθράκων με τη μέθοδο Fischer-Tropsch [2].



Η αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂ είτε προς CO είτε προς CH₄ πραγματοποιείται σχεδόν αποκλειστικά με τη χρήση κατάλληλων καταλυτικών συστημάτων για την επίτευξη υψηλής μετατροπής και εκλεκτικότητας σε όσο το δυνατόν χαμηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις αντίδρασης. Προς τούτο, η κυριότερη κατηγορία υλικών που έχει χρησιμοποιηθεί στη βιβλιογραφία για τη θερμοκαταλυτική υδρογόνωση του CO₂ δεν είναι άλλη από διττά συστήματα με ενεργό φάση κάποιο ευγενές μέταλλο (π.χ. Pd, Ru, Rh) ή μέταλλο μετάπτωσης (π.χ. Cu, Fe, Ni) υποστηριγμένο σε κάποιο οξειδίο μετάλλου (κυρίως Al₂O₃, TiO₂, CeO₂ κ.ά.) [3]. Γενικότερα, οι καταλύτες βασισμένοι σε ευγενή μέταλλα εμφανίζουν υψηλότερη δραστηριότητα και σταθερότητα σε σχέση με τους καταλύτες που χρησιμοποιούν κάποιο μέταλλο μετάπτωσης, αλλά η χρήση τους αποθαρρύνεται λόγω του σημαντικά υψηλότερου κόστους που συνεπάγεται η χρήση του ευγενούς μετάλλου.

Προς τούτο, προηγούμενες μελέτες της εργαστηριακής μας ομάδας έχουν καταδείξει την υψηλή ενεργότητα καταλυτών 3d-μετάλλων μετάπτωσης Cu, Fe, Co και Ni υποστηριγμένων σε νανοράβδους CeO₂ για την αντίδραση υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα σε εργαστηριακή κλίμακα [4,5]. Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η σύνθεση και καταλυτική ενεργότητα των υπόλοιπων 3-d μετάλλων μετάπτωσης (ήτοι M = Ti, V, Cr, Mn) ως ενεργή φάση υποστηριγμένη σε νανοσωματίδια οξειδίου του δημητρίου ραβδοειδούς μορφολογίας. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν και αξιολογήθηκαν υλικά της γενικής μορφής M/CeO₂-NR, με ατομική αναλογία M/Ce = 0.25. Τα αποτελέσματα αναλύονται βάσει των διάφορων μεθόδων χαρακτηρισμού και των καταλυτικών πειραμάτων σε εργαστηριακή κλίμακα.

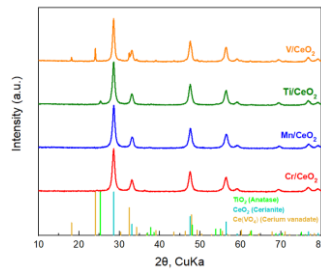
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η σύνθεση του καταλύτη περιλαμβάνει αρχικά τη σύνθεση του φορέα νανοράβδων CeO₂ μέσω υδροθερμικής μεθόδου, όπως περιγράφεται σε προηγούμενη δημοσίευση της ομάδας [4]. Στη συνέχεια, η προσθήκη του μετάλλου πραγματοποιήθηκε με χρήση υγρού εμποτισμού μέσω υδατικών διαλυμάτων κατάλληλων πρόδρομων ενώσεων για κάθε μεταλλική φάση. Σε κάθε περίπτωση κι έπειτα από την εξάτμιση του νερού με θέρμανση για 12h στους 120 °C, πραγματοποιήθηκε πύρωση των υλικών στους 500 °C για 2h υπό ατμόσφαιρα στατικού αέρα. Τα υλικά χαρακτηρίστηκαν με τις μεθόδους XRD, SEM/EDS και TEM.

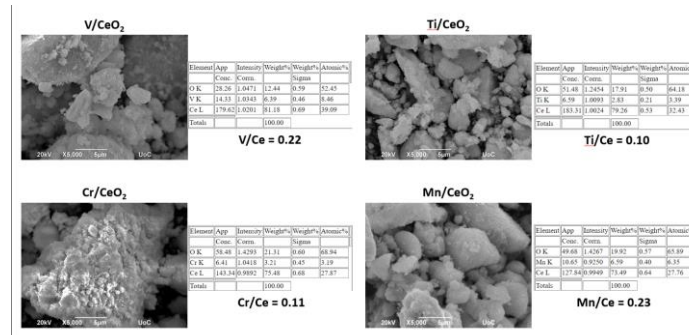
Για τη διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε μία τυπική διάταξη που αποτελείται από το σύστημα τροφοδοσίας των αερίων, τον αντιδραστήρα τύπου U κατασκευασμένο από χαλαζία, το σύστημα συμπίκνωσης του παραγόμενου νερού και το σύστημα ανάλυσης. Η αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂ πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 200-500 °C, ατμοσφαιρική πίεση, με λόγο H₂:CO₂ = 4 και σε ταχύτητα χώρου ίση με 30 L·g⁻¹·h⁻¹. Για κάθε πείραμα χρησιμοποιήθηκε ποσότητα καταλύτη ίση με 200 mg, αραιωμένη με 200 mg αδρανούς SiO₂, ενώ πριν τη διεξαγωγή της αντίδρασης ο καταλύτης υφίστατο in-situ αναγωγή με καθαρό H₂ στους 400 °C για 1h. Ο προσδιορισμός της μετατροπής του CO₂ και της εκλεκτικότητας σε CH₄ πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αερίου χρωματογράφου, ενώ η ογκομετρική παροχή στην έξοδο του αντιδραστήρα παρακολουθούνταν με χρήση ροομέτρου φυσαλίδας.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα των χαρακτηρισμών των καταλυτών φαίνονται παρακάτω. Συγκεκριμένα, στο **Σχήμα 1** φαίνονται τα κρυσταλλογραφήματα ακτίνων X, από τα οποία διακρίνονται καθαρά οι φάσεις του οξειδίου του δημητρίου, καθώς και οι φάσεις που σχετίζονται με την παρουσία της εκάστοτε μεταλλικής φάσης. Επίσης, στο **Σχήμα 2** φαίνονται οι εικόνες SEM των υλικών, καθώς και η ανάλυση EDS. Παρατηρείται ομοιομορφία σε όλα τα υλικά, ενώ τα υλικά V/CeO₂-NR και Mn/CeO₂-NR εμφανίζουν επιφανειακή ατομική φόρτιση της μεταλλικής φάσης πρακτικά ίση με την ονομαστική (ήτοι 0.25), ενώ τα υλικά Ti/CeO₂-NR και Cr/CeO₂-NR χαρακτηρίζονται από εμφανώς χαμηλότερο ποσοστό επιφανειακής μεταλλικής φάσης.

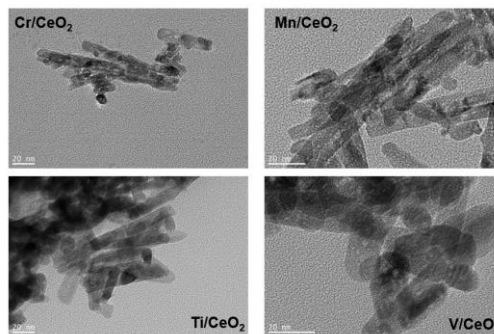


Σχήμα 1. Κρυσταλλογραφήματα ακτίνων X για τα παρασκευασθέντα υλικά M/CeO₂-NR.



Σχήμα 2. Εικόνες SEM κι αποτελέσματα ανάλυσης EDS των παρασκευασθέντων υλικών.

Εξάλλου, στο **Σχήμα 3** φαίνονται εικόνες TEM από τα υλικά, στις οποίες διακρίνεται ξεκάθαρα η ραβδοειδής μορφολογία του φορέα CeO₂, επάνω στον οποίο είναι εναποθεθειμένα τα σωματίδια της εκάστοτε μεταλλικής φάσης.

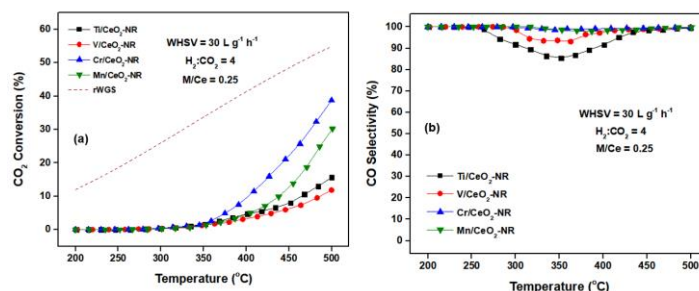


Σχήμα 3. Εικόνες TEM των παρασκευασθέντων υλικών.

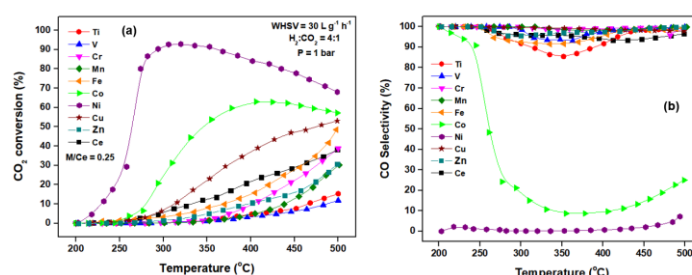
Ως προς την καταλυτική αποτίμηση των υλικών, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο **Σχήμα 4**, σε συνδυασμό με τη θερμοδυναμική μετατροπή του CO₂ σε CO (διακεκομμένη γραμμή). Από τα διαγράμματα είναι εμφανής η θετική επίδραση της θερμοκρασίας της αντίδρασης στη μετατροπή του CO₂, με την ενεργότητα να ακολουθεί τη σειρά: Cr/CeO₂-NR > Mn/CeO₂-NR > Ti/CeO₂-NR > V/CeO₂-NR. Επίσης, τα υλικά Cr/CeO₂-NR και Cr/CeO₂-NR εμφάνισαν πρακτικά μηδενική παραγωγή CH₄, ενώ τα υλικά Ti/CeO₂-NR και V/CeO₂-NR εμφάνισαν ελάχιστη τιμή εκλεκτικότητας ως προς CO στους 350 οC ίση με 81% και 89%, αντίστοιχα.

Επίσης, για λόγους σύγκρισης, τα αποτελέσματα των παρασκευασθέντων υλικών παρατίθενται σε συνδυασμό με αποτελέσματα προηγούμενης εργασίας της εργαστηριακής μας ομάδας [5] που αναφέρονται σε καταλύτες των μετάλλων μετάπτωσης Fe, Cu, Co, Ni και Zn υποστηριγμένων επίσης σε νανοράβδους CeO₂ με την ίδια ατομική αναλογία M/Ce = 0.25 (**Σχήμα 5**). Γίνεται φανερό πως η παρουσία μίας μεταλλικής φάσης που βρίσκεται προς το τέλος της ομάδας 3d του περιοδικού πίνακα εμφανίζει σαφώς υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα ως προς τη μετατροπή CO₂ σε σχέση με την περίπτωση καταλυτών που βρίσκονται στην αρχή της ίδιας ομάδας. Ωστόσο, δεν προκύπτει κάποιο ευθύ συμπέρασμα για την επίδραση της θέσης της μεταλλικής φάσης στον περιοδικό πίνακα και του κύριου προϊόντος της αντίδρασης. Τα αποτελέσματα αυτά αποτελούν μία ένδειξη της θετικής

επίδρασης της ύπαρξης μεταλλικών φάσεων με συμπληρωμένα 3d τροχιακά στην καταλυτική δραστηριότητα στην αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂.



Σχήμα 4. Αποτελέσματα καταλυτικής ενεργότητας των υλικών M/CeO₂-NR. Μετατροπή CO₂ (a), Εκλεκτικότητα σε CO (b).



Σχήμα 5. Σύγκριση καταλυτικής ενεργότητας υλικών μετάπτωσης της σειράς 3d υποστηριγμένων σε νανοράβδους CeO₂. Μετατροπή CO₂ (a), Εκλεκτικότητα σε CO (b).

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Πράξης «Ανάπτυξη Νέων Καινοτόμων Ενεργειακών Τεχνολογιών Χαμηλού Ανθρακικού Αποτυπώματος για την Ενίσχυση της Αριστείας στην Περιφέρεια Δυτικής Μακεδονίας» (MIS 5047197) που εντάσσεται στη Δράση «Ενίσχυση των Υποδομών Έρευνας και Καινοτομίας» και χρηματοδοτείται από το Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία» στο πλαίσιο του ΕΣΠΑ 2014-2020, με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης) και στο πλαίσιο της Δράσης ΕΡΕΥΝΩ – ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ – ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ 16971 του Ταμείου Ανάκαμψης και Ανθεκτικότητας με τη χρηματοδότηση της Ευρωπαϊκής Ένωσης – NextGenerationEU (κωδικός έργου: ΤΑΕΔΚ-06169).



Με τη χρηματοδότηση
της Ευρωπαϊκής Ένωσης
NextGenerationEU

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Samrand Saeidi, Najari S, Hessel V, Wilson K, Keil FJ, Concepción P, et al. Recent advances in CO₂ hydrogenation to value-added products — Current challenges and future directions. *Prog Energy Combust Sci* 2021;85:100905.
- [2] Atsbha TA, Yoon T, Seongho P, Lee C. A review on the catalytic conversion of CO₂ using H₂ for synthesis of CO, methanol, and hydrocarbons. *J CO₂ Util* 2021;44:101413.
- [3] Wang Y, Winter LR, Chen JG, Yan B. CO₂ hydrogenation over heterogeneous catalysts at atmospheric pressure: from electronic properties to product selectivity. *Green Chem* 2020.
- [4] Konsolakis M, Lykaki M, Stefa S, Carabineiro SAC, Varvoutis G, Papista E, et al. CO₂ hydrogenation over nanoceria-supported transition metal catalysts: Role of ceria morphology (nanorods versus nanocubes) and active phase nature (co versus cu). *Nanomaterials* 2019;9:5–6.
- [5] Varvoutis G, Lykaki M, Stefa S, Papista E, Carabineiro SAC, Marnellos GE, et al. Remarkable efficiency of Ni supported on hydrothermally synthesized CeO₂ nanorods for low-temperature CO₂ hydrogenation to methane. *Catal Commun* 2020;142:106036.