

Επίδραση της φύσης του φορέα στηριζόμενων καταλυτών νικελίου (Ni) για την αντίδραση αναμόρφωσης του βιοαερίου

**Γ.Ι. Σιακαβέλας, Κ.Ν. Παπαγερίδης, Ν.Α. Χαρισίου, Α. Μπακλαβαρίδης,
Γ. Χαραλαμπίδης και Μ.Α. Γούλα***

Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος & Μηχανικών Αντιρρύπανσης, Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών (ΣΤΕΦ), Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Δυτικής Μακεδονίας (ΤΕΙΔΜ), Κοίλα, Κοζάνη 50100

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η περιορισμένη φύση των ορυκτών καυσίμων, δημιουργεί την αναγκαιότητα για μεταστροφή του σημερινού ενεργειακού συστήματος σε ένα μακροπρόθεσμα αειφορικό σύστημα, στο οποίο θα πρέπει να ληφθούν υπόψη όλες οι πηγές ενέργειας. Το βιοαέριο (biogas), που αποτελείται κυρίως από μεθάνιο (40-70% κ.ο.) και διοξείδιο του άνθρακα (30-60% κ.ο.), μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως τροφοδοσία στην αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του CH₄ (DRM) για παραγωγή αερίου σύνθεσης (syngas), ενώ λόγω του ανανεώσιμου χαρακτήρα του, η διεργασία θεωρείται ουδέτερη (neutral) ως προς τις εκπομπές CO₂. Η DRM έχει μελετηθεί εκτενώς κατά τα τελευταία χρόνια, ενώ ένας από τους βασικούς περιορισμούς της είναι η απενεργοποίηση του καταλύτη, που συμβαίνει λόγω εναπόθεσης άνθρακα κατά της διεξαγωγή της σε ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες. Ως εκτούτου, η ανάπτυξη καταλυτών ανθεκτικών την εναπόθεση άνθρακα θεωρείται ως ένα από τα σημαντικά θέματα της συγκεκριμένης τεχνολογίας.

Δημοσιευμένες μελέτες έχουν δείξει ότι ο καταλύτης Ni/Al₂O₃ επιδεικνύει αυξημένη δραστηριότητα, ενώ είναι και περισσότερο οικονομικός από τους άλλους καταλύτες της συγκεκριμένης διεργασίας. Όμως, εμφανίζει σημαντικά μειονεκτήματα κυρίως λόγω χαμηλής σταθερότητας εξαιτίας της εναπόθεσης άνθρακα, συσσωμάτωσης και της δημιουργίας σπινελικής μορφής φάσης. Αρκετοί βασικοί φορείς όπως SiO₂, La₂O₃, BaO, CaO, SrO, MgO and ZrO₂ μελετήθηκαν πρόσφατα από τους ερευνητές στην προσπάθειά τους να αναπτύξουν έναν περισσότερο σταθερό καταλύτη. Μεταξύ αυτών, το οξείδιο του ζirkονίου (ZrO₂) εμφανίζει αρκετά υποσχόμενη συμπεριφορά, κυρίως λόγω της υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας και θερμικής σταθερότητάς του σε οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες. Επιπλέον, η τετραγωνική φάση του (tetragonal ZrO₂) μπορεί να σταθεροποιηθεί με προσθήκη κατιόντων, όπως Mg⁺², Ca⁺², Sr⁺², La⁺³, Zn⁺², Ce⁺⁴ και Y⁺³, που σχηματίζουν στερεά διαλύματα με αποτέλεσμα τη δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου (oxygen vacancies) στο πλέγμα της ζirkονίας. Έχει αποδειχθεί ότι αυτές οι θέσεις παίζουν σημαντικό ρόλο στην αεριοποίηση του αποτιθέμενου άνθρακα, αλλά και στην ενεργοποίηση των μορίων CO₂ and O₂ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης του βιοαερίου.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης του βιοαερίου παρουσία καταλυτών Ni στηριζόμενων σε φορείς Al₂O₃ και ZrO₂ όσον αφορά την επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στην μετατροπή μεθανίου (CH₄) και διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), στην παραγωγή υδρογόνου (H₂) και στον μοριακό λόγο H₂/CO, ενώ πραγματοποιήθηκαν και πειράματα σταθερότητας (time on stream). Για τη σύνθεση των καταλυτών Ni/Al₂O₃ και Ni/ZrO₂ με φόρτιση σε νικέλιο 8% κ.β., όπως προσδιορίστηκε με Φασματοφωτομετρία Εκπομπής Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP), εφαρμόστηκε η μέθοδος του υγρού εμποτισμού (wet impregnation). Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν τεχνικές όπως Ποροσιμετρία N₂ – Προσρόφηση/Εκρόφηση N₂ (BET), Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD), Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA) σε δείγματα καταλυτών μετά από πύρωση (calcined), αναγωγή (reduced) ή/και μετά από την αντίδραση (used). Οι καταλυτικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης και συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης και θερμοκρασιακό εύρος 500°C-850°C. Το μείγμα τροφοδοσίας αποτελούνταν από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα με μοριακό λόγο CH₄/CO₂=1.5 σε φέρον αέριο He με συνολική παροχή 100ml/min (GHSV=120.000 h⁻¹). Η ανάλυση του αερίου ρεύματος στην έξοδο του αντιδραστήρα (H₂, CO, CO₂, CH₄) πραγματοποιήθηκε με αέριο χρωματογράφο τύπου Agilent 7890 A και ανιχνευτές θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και ιονισμού φλόγας (FID).

Παρατηρήθηκε ότι σε χαμηλές τιμές θερμοκρασίας (500-675°C) οι καταλύτες εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά με τις μετατροπές CH₄ και CO₂ να κυμαίνονται από 10 έως 30% και από 10 έως 40%, αντίστοιχα. Παράλληλα, για το ίδιο θερμοκρασιακό εύρος η παραγωγή υδρογόνου (Y_{H₂}) παίρνει τιμές από 5 έως 15%, ενώ οι τιμές του λόγου H₂/CO είναι σταθερές (=0.6) για τον καταλύτη Ni/ZrO₂ σε αντίθεση με τις αντίστοιχες για τον καταλύτη Ni/Al₂O₃ που παίρνουν τις τιμές 0.3 έως 0.5. Αντίθετα, για θερμοκρασιακό εύρος από 675 έως 850 °C, ο καταλύτης Ni/Al₂O₃ εμφανίζεται πιο δραστήσιμος με τις τιμές των μετατροπών CH₄ και CO₂ να προσεγγίζουν το 70 και 95%, αντίστοιχα. Η παραγωγή υδρογόνου (Y_{H₂}) αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας παίρνοντας τιμές ίσες με 40% και 25% (T=850 °C) για τους καταλύτες Ni/Al₂O₃ και Ni/ZrO₂, αντίστοιχα. Όσον αφορά το λόγο H₂/CO εμφανίζει αυξητική τάση για τον καταλύτη Ni/Al₂O₃ (0.5-0.8), ενώ παραμένει ουσιαστικά σταθερός για τον καταλύτη Ni/ZrO₂ (0.7). Επιπλέον, τα πειράματα σταθερότητας κατέδειξαν ότι ο καταλύτης Ni/ZrO₂ διατηρεί την δραστηριότητά του για περίπου 30 hr αντίδρασης στους 750 °C, ενώ αντίθετα ο καταλύτης Ni/Al₂O₃ απενεργοποιείται σταδιακά. Τα αποτελέσματα των τεχνικών SEM και TGA σε χρησιμοποιημένους καταλύτες επιβεβαιώνουν την παραπάνω παρατήρηση σχετίζοντας την μείωση της δραστηριότητας με αυξημένη εναπόθεση άνθρακα που εντοπίστηκε στην επιφάνεια του καταλύτη Ni/Al₂O₃.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] C. Liu, J. Ye, J. Jiang, Y. Pan, 'Progresses in the Preparation of Coke Resistant Ni-based Catalyst for Steam and CO₂ Reforming of Methane', Chem Cat Chem 2011, 3, 529–541
- [2] F. Pompeo, N.N. Nichio, M.M.V.M. Souza, D.V. Cesar, O.A. Ferretti, M. Schmal, 'Study of Ni and Pt catalysts supported on α -Al₂O₃ and ZrO₂ applied in methane reforming with CO₂'. Appl. Catal. A 2007, 316, 175-183
- [3] O.A. Berketidou, M.A. Goula, 'Biogas reforming for syngas production over nickel supported on ceria-alumina catalysts', Catal Today–Special Issue on Catalysis for Biorefineries, 2012, 195, 93–100.
- [4] H.S.A. de Sousa, A.N. da Silva, A.J.R. Castro, A. Campos, J.M. Filho and A.C. Oliveira, 'Mesoporous catalysts for dry reforming of methane: Correlation between structure and deactivation behaviour of Ni-containing catalysts', Int J Hydrogen Energy, Volume 37, Issue 17, September 2012, Pages 12281-12291