

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

(* ppanagiotopoulou@isc.tuc.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

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 υδρογονάνθρακες¹. Στις περιπτώσεις αυτές, το παραγόμενο CO (8-10%), μετά τον αντιδραστήρα αναμόρφωσης, μετατρέπεται σε CO₂ μέσω της αντίδρασης WGS, στο τέλος της οποίας η συγκέντρωση του CO κυμαίνεται μεταξύ 0.5-1%. Ακολουθεί η εκλεκτική οξείδωση 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. Είναι λοιπόν επιτακτική η ανάγκη ανάπτυξης καινοτόμων καταλυτών, ικανών να μετατρέπουν πλήρως το CO σε CH₄ σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (<200°C), παρεμποδίζοντας ταυτόχρονα την μεθανοποίηση του CO₂ και διευρύνοντας με αυτόν τον τρόπο το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας της εν λόγω αντίδρασης.

Στην παρούσα εργασία μελετάται 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. Οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν με τις τεχνικές φυσικής ρόφησης αζώτου σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (BET), περίθλασης ακτίνων-X (XRD) και εκλεκτικής χημειορόφησης με CO. Η καταλυτική συμπεριφορά των υλικών μελετήθηκε στη θερμοκρασιακή περιοχή 150-370°C με σύσταση τροφοδοσίας αποτελούμενη από 0.6% CO, 17% CO₂ και 57% H₂ (σε He). Βρέθηκε ότι η καταλυτική ενεργότητα εξαρτάται σημαντικά από την φύση του φορέα. Ο ειδικός ρυθμός (TOF) της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO αυξάνεται κατά δύο τάξεις μεγέθους ακολουθώντας τη σειρά Ni/CeO₂ < Ni/Al₂O₃ < Ni/YSZ < Ni/ZrO₂ < Ni/TiO₂. Η επίδραση της φύσης του φορέα στην καταλυτική ενεργότητα είναι μικρότερη για την αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂. Η συχνότητα αναστροφής του CO₂ είναι μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερη όταν το Ni διασπείρεται στο φορέα ZrO₂ σε σχέση με το φορέα CeO₂, ενώ οι καταλύτες Ni/TiO₂, Ni/YSZ και Ni/Al₂O₃ παρουσιάζουν ενδιάμεση συμπεριφορά. Κατάλληλη επιλογή των συνθηκών λειτουργίας ή/και προκατεργασίας του καταλύτη Ni/TiO₂ μπορεί να οδηγήσει σε περαιτέρω βελτίωση της συμπεριφοράς 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. Η αύξηση είναι μικρότερη για την υδρογόνωση του CO₂ με αποτέλεσμα να διευρύνεται το θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας της εκλεκτικής υδρογόνωσης του CO. 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. Συμπερασματικά, ήπια αναγωγή του καταλύτη Ni/TiO₂ μπορεί να μετατρέψει εκλεκτικά το CO σε CH₄ σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Panagiotopoulou P., Kondarides D.I., Verykios X.E., (2008) *Applied Catalysis B: Environmental*. 88: 470-478.