

ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ Ni-Cu/Al₂O₃ ΓΙΑ ΤΗΝ ΞΗΡΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΟΥ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ.**Κ. Παπαγεωργίου, Η. Ηλιακοπούλου, Χ.Ματραλής, Χ. Παπαδοπούλου***

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26504 Πάτρα

(*papadopc@upatras.gr)**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Τα αστικά και βιομηχανικά απορρίμματα και λύματα περιέχουν σημαντική ποσότητα οργανικής ύλης και μπορούν να αποτελέσουν μια ανανεώσιμη πηγή άνθρακα. Συγκεκριμένα, με αναερόβια χώνευση αυτής της οργανικής ύλης παράγεται βιοαέριο, ένα αέριο πλούσιο σε CH₄ (35-70 %) και CO₂ (20-50 %)^[1]. Αν και μπορεί να έχει πολλές χρήσεις, φαίνεται ότι η καταλληλότερη είναι η μετατροπή του σε αέριο σύνθεσης μέσω της καταλυτικής διεργασίας της ξηρής αναμόρφωσης (Dry Reforming of Methane, DRM). Οι καταλύτες νικελίου είναι δραστικοί για την αντίδραση αλλά παρουσιάζουν μειωμένη αντίσταση στην απόθεση άνθρακα. Πολλές ερευνητικές προσπάθειες επικεντρώνονται στη βελτίωση των καταλυτών νικελίου όσον αφορά στην αντίστασή τους στο σχηματισμό ανθρακούχων αποθέσεων^[1, 2]. Στα πλαίσια αυτής της εργασίας μελετώνται οι φυσικοχημικές και καταλυτικές ιδιότητες καθώς και η αντίσταση στην απόθεση άνθρακα διμεταλλικών καταλυτών NiCu/Al₂O₃.

Η σύνθεση των καταλυτών έγινε με υγρό συνεμποτισμό του φορέα (γ-Al₂O₃) σε υδατικό διάλυμα νιτρικών αλάτων των μετάλλων σε τέτοια συγκέντρωση ώστε ο τελικός καταλύτης μετά την αναγωγή να περιέχει 10 % κ.β Ni και το επιθυμητό ποσοστό Cu (0.0-2.2 % κ.β.). Η ειδική επιφάνεια προσδιορίστηκε με τη μέθοδο BET και το πορώδες με τη μέθοδο BJH. Η παρουσία χαλκού δεν φαίνεται να επιφέρει σημαντική διαφοροποίηση στην υφή των καταλυτών, σε σύγκριση με τον μονομεταλλικό Ni/Al₂O₃. Μετά την αναγωγή παρατηρείται μείωση της ειδικής επιφάνειας όλων των καταλυτών. Τα διαγράμματα περίθλασης των καταλυτών μετά την αναγωγή δείχνουν ότι η παρουσία χαλκού δεν βελτιώνει τη διασπορά του μεταλλικού νικελίου. Τα φάσματα UV-Vis DRS δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις. Από τα θερμογραφήματα H₂-TPR φαίνεται ότι οι διμεταλλικοί καταλύτες ανάγονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Η αξιολόγηση των καταλυτικών ιδιοτήτων έγινε στους 700 °C και σε πίεση 1 atm, σε αντιδραστήρα σταθερής κλίσης. Η τροφοδοσία συνίσταται από 50% CH₄ και 50% CO₂ (GHSV=30.000 mLg⁻¹h⁻¹). Πριν τις δοκιμές το δείγμα ανάγεται in situ με την ίδια ακριβώς διαδικασία όπως και κατά την H₂-TPR. Με τους διμεταλλικούς καταλύτες επιτυγχάνεται ελαφρά μικρότερη μετατροπή τόσο του CH₄ όσο και του CO₂, σε σύγκριση με εκείνη του μονομεταλλικού Ni/Al₂O₃. Όλοι οι καταλύτες παρουσιάζουν μικρή μείωση της δραστικότητας με το χρόνο αντίδρασης. Ο λόγος H₂/CO κυμαίνεται μεταξύ 0.80 με 0.85, χωρίς το ποσοστό του χαλκού να έχει σημαντική επίδραση. Στα διαγράμματα XRD των δειγμάτων μετά την αντίδραση, οι κορυφές περίθλασης οι οποίες οφείλονται στο μεταλλικό νικέλιο μετατοπίζονται σταδιακά προς μικρότερες γωνίες (μεγαλύτερο d-spacing) αυξανόμενου του ποσοστού χαλκού. Αυτό σημαίνει είσοδο του χαλκού στο πλέγμα του νικελίου και το σχηματισμό κράματος. Το μέγεθος των σωματιδίων νικελίου ή νικελίου-χαλκού στα χρησιμοποιημένα δείγματα είναι παρόμοιο με εκείνο των αντίστοιχων δειγμάτων μετά από αναγωγή, γεγονός που υποδεικνύει ότι η μεταλλική φάση δεν συσσωματώνεται στις συνθήκες της αντίδρασης. Η κορυφή του γραφτικού άνθρακα είναι μικρότερη σε κάποια διμεταλλικά δείγματα. Το είδος και η ποσότητα του άνθρακα μετά από 24 h αντίδρασης μελετήθηκε με θερμοπρογραμματιζόμενη οξειδωση (TPO) και HR-TEM.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Papadopoulou C, Matralis H, Verykios X. (2012) "Utilization of biogas as a renewable carbon source: Dry reforming of methane", in (Laszlo Gucci and Andras Erdohelyi, Eds) "Catalysis: Alternative Energy Generation", Springer.
- [2] Vasiliades MA, Djinović P, Davlyatova LF, Pintar A, Efstathiou AM. Catal. Today (2018) 299: 201–211.