

**ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ Ni-Bi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ΓΙΑ ΤΗΝ ΞΗΡΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ.****Χ. Χριστοπούλου, Χ.Ματραλής, Χ. Παπαδοπούλου\***

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26504 Πάτρα

(\*[rapadopc@upatras.gr](mailto:rapadopc@upatras.gr))**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Στα πλαίσια αναζήτησης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και πρώτων υλών, η αξιοποίηση βιομάζας η οποία περιέχεται στα αστικά και βιομηχανικά απορρίμματα και λύματα παρουσιάζει οικονομικά και περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα. Με αναερόβια χώνευση αυτής παράγεται βιοαέριο, με κύρια συστατικά CH<sub>4</sub> (35-70 %) και CO<sub>2</sub> (20-50 %)<sup>[1]</sup>. Η καταλυτική διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης (Dry Reforming of Methane, DRM) είναι η πιο πρόσφορη για την μετατροπή του βιοαερίου σε αέριο σύνθεσης, καθώς αξιοποιεί και τα δύο συστατικά του. Οι στηριζόμενοι καταλύτες νικελίου θεωρούνται οι πιο κατάλληλοι για εμπορική εφαρμογή λόγω της υψηλής δραστηριότητάς τους και του μικρότερου κόστους τους. Παρουσιάζουν όμως ένα σημαντικό μειονέκτημα, καθώς απενεργοποιούνται σε σχετικά σύντομο χρόνο λόγω απόθεσης άνθρακα. Ένας σημαντικός αριθμός μελετών είναι αφιερωμένος στην διερεύνηση υλικών και μεθόδων για την αύξηση της αντίστασης των καταλυτών στο coking.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση του βισμούθιου στην υφή, τη δομή και την καταλυτική συμπεριφορά καταλυτών Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Διερευνήθηκε η σημασία του ποσοστού βισμούθιου, της σειράς εναπόθεσης των στηριζόμενων μετάλλων καθώς και της θερμικής κατεργασίας. Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με υγρό εμποτισμό ή συνεμποτισμό του φορέα (εμπορική γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) σε υδατικό διάλυμα νιτρικών αλάτων των μετάλλων. Το ποσοστό του νικελίου, μετά την αναγωγή, είναι για όλους τους καταλύτες 10 % κ.β Ni ενώ το ποσοστό του βισμούθιου κυμαίνεται μεταξύ 0 και 12 % κ.β Bi. Για τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι B.E.T. και B.J.H. (για την υφή), XRD και UV-Vis-DRS (δομή, ηλεκτρονικό περιβάλλον, διασπορά), HR-TEM (μορφολογία) και H<sub>2</sub>-TPR (αναγωγικότητα).

Η ειδική επιφάνεια και το πορώδες παρουσιάζουν σταδιακή μείωση με την αύξηση του ποσοστού του βισμούθιου, εν μέρει οφειλόμενη στην αντίστοιχη μείωση του ποσοστού της αλουμίνας. Παρουσία βισμούθιου, η αναγωγή των καταλυτών πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Εκτός από το οξειδίο του νικελίου, ανάγεται μερικώς και το οξειδίο του βισμούθιου. Στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των καταλυτών μετά την αναγωγή οι μόνες φάσεις οι οποίες ανιχνεύονται είναι το Ni και η γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Το διάγραμμα XRD του καταλύτη με το μεγαλύτερο ποσοστό βισμούθιου (12 % κ.β. Bi) φαίνεται να περιέχονται και άλλες φάσεις όπως BiO και πιθανόν κράμα Ni-Bi και AlBiO<sub>x</sub>.

Η αξιολόγηση των καταλυτικών ιδιοτήτων έγινε σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, στους 700 °C και 1atm πίεση, χρησιμοποιώντας ως τροφοδοσία αέριο μείγμα με 50% CH<sub>4</sub> και 50% CO<sub>2</sub> (GHSV=30.000 mLg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>). Πριν την αντίδραση, ο καταλύτης υφίσταται αναγωγή με μείγμα 10 % H<sub>2</sub>/Ar και προοδευτική άνοδο της θερμοκρασίας με ρυθμό 10°C/min, από τους 25 έως τους 800 °C. Στη συνέχεια η αναγωγή ολοκληρώνεται ισόθερμα στους 800 °C για μια ώρα. Η προσθήκη βισμούθιου μειώνει τη δραστηριότητα. Η μείωση είναι σταδιακή και για τους καταλύτες με ποσοστά Bi > 3 % κ.β. η μετατροπή είναι πρακτικά μηδενική. Η εναπόθεση του βισμούθιου ταυτόχρονα με το νικέλιο (συνεμποτισμός) δίνει δραστικότερο και σταθερότερο καταλύτη σε σύγκριση με εκείνους που συντέθηκαν σε δυο στάδια. Παρατηρείται μείωση της δραστηριότητας με τον χρόνο αλλά αυτό δεν οφείλεται ούτε σε συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών του νικελίου ούτε στο σχηματισμό γραφιτικού άνθρακα, όπως έδειξε ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων μετά τις καταλυτικές δοκιμές. Η ποσότητα των ανθρακούχων αποθέσεων μετά από 24 h αντίδρασης προσδιορίστηκε με θερμοπρογραμματιζόμενη οξείδωση (TPO). Στον καταλύτη με 0.6 % Bi σχηματίζεται 12 φορές λιγότερος άνθρακας από ότι στον μη τροποποιημένο.

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

[1] Papadopoulou C, Matralis H, Verykios X. (2012) "Utilization of biogas as a renewable carbon source: Dry reforming of methane", in (Laszlo Guzzi and Andras Erdohelyi, Eds) "Catalysis: Alternative Energy Generation", Springer.