

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

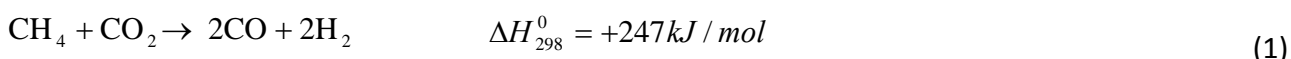
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

(* papadopc@upatras.gr)**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Το βιοαέριο μπορεί να αποτελέσει μια χαμηλού κόστους ανανεώσιμη πρώτη ύλη για την παραγωγή χημικών και υγρών ενεργειακών φορέων. Το πρώτο βήμα είναι η μετατροπή του σε αέριο σύνθεσης, μέσω της διεργασίας της ξηρής αναμόρφωσης. Οι στηριζόμενοι καταλύτες νικελίου θεωρούνται οι πιο κατάλληλοι λόγω της ικανοποιητικής δραστηριότητάς τους και του χαμηλού κόστους τους. Παρουσιάζουν όμως ένα σημαντικό μειονέκτημα, σε σύγκριση με τους καταλύτες ευγενών μετάλλων, λόγω ταχύτερης απενεργοποίησης από ανθρακούχες αποθέσεις. Ο έλεγχος του μεγέθους των σωματιδίων του νικελίου και η παρεμπόδιση της συσσώρευσης του άνθρακα θεωρούνται παράμετροι-κλειδιά για την αντιμετώπιση του προβλήματος. Στην παρούσα μελέτη διερευνήθηκαν οι μεταβολές που επιφέρει σε αυτές τις παραμέτρους η προσθήκη και το ποσοστό χαλκού στους καταλύτες xCuNi/Al₂O₃.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα αστικά και βιομηχανικά απορρίμματα και λύματα περιέχουν σημαντική ποσότητα οργανικής ύλης. Ως εκ τούτου, 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, η πιο ελκυστική είναι η μετατροπή του σε υγρούς ενεργειακούς φορείς. Αυτό μπορεί να γίνει σε δύο στάδια: σε πρώτο στάδιο η αναμόρφωσή του σε αέριο σύνθεσης και, στη συνέχεια, η παραγωγή υγρών υδρογονανθράκων μέσω της διεργασίας Fischer-Tropsch. Με την καταλυτική διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης (Dry Reforming of Methane, DRM) και τα δύο συστατικά του βιοαερίου ενσωματώνονται στο τελικό προϊόν, με αποτέλεσμα οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη:



Οι καταλύτες νικελίου είναι δραστικοί ως προς τη διάσπαση του μεθανίου (ρυθμορυθμιστικό βήμα της DRM) 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^[1-4].

Η εισαγωγή δεύτερου μετάλλου στον καταλύτη Ni/Al₂O₃ αποσκοπεί στη αύξηση της σταθερότητας. Ιδιαίτερα έχουν μελετηθεί οι τροποποιημένοι με ευγενή μέταλλα καταλύτες νικελίου, οι οποίοι επιδεικνύουν αυξημένη σταθερότητα λόγω του φαινομένου 'hydrogen spillover'. Ευεργετική επίδραση έχει και η εισαγωγή Co, η οποία έχει αποδοθεί σε δημιουργία στερεού διαλύματος, βελτίωση της διασποράς της μεταλλικής φάσης, αυξημένη αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα (SMSI) ή/και το φαινόμενο της συνέργειας^[1]. Η τροποποίηση με Cu φαίνεται να έχει κάποια θετικά αποτελέσματα. Οι Chen et al.^[3] υποθέτουν ότι ο χαλκός παρεμποδίζει τη συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών του μετάλλου και επιπλέον 'ρυθμίζει' τη διάσπαση του CH₄ σε ισορροπία με εκείνη του CO₂ ώστε να μειωθεί η απόθεση άνθρακα. Η σταθερότητα των καταλυτών Cu-Ni φαίνεται να εξαρτάται από την αναλογία των δύο μετάλλων και τη θερμοκρασία αντίδρασης^[3]. Υπάρχουν όμως σημεία που αξίζουν περαιτέρω διερεύνησης^[4].

Στην παρούσα εργασία αναφέρονται τα αποτελέσματα της επίδρασης του ποσοστού του χαλκού στις φυσικοχημικές και καταλυτικές ιδιότητες καθώς και στη σταθερότητα καταλυτών Cu-Ni/Al₂O₃.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Ως φορέας χρησιμοποιήθηκε εμπορική γ-Al₂O₃ (SSA = 230 m²/g). Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με υγρό συνεμποτισμό του φορέα σε διάλυμα νιτρικών αλάτων των μετάλλων. Ακολούθησε εξάτμιση του νερού, ξήρανση στους 120 °C για 12h και πύρωση στους 550 °C για 4h. Το ποσοστό του νικελίου, μετά την αναγωγή, είναι για όλους τους καταλύτες 10 % κ.β Ni ενώ το ποσοστό του χαλκού κυμαίνεται μεταξύ 0 και 2 % κ.β Cu. Οι καταλύτες συμβολίζονται ως Ni_xCu, όπου x είναι ο ατομικός λόγος Cu/Ni.

Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε με τις μεθόδους B.E.T. και B.J.H. (για την υφή) και XRD (κρυσταλλική δομή, διασπορά μετάλλων) μετά από πύρωση και μετά την αναγωγή. Η αναγωγιμότητα των καταλυτών μελετήθηκε με H₂-TPR. 300 mg καταλύτη υφίστανται αναγωγή υπό ροή 10 % H₂/Ar (40 mL/min) και άνοδο της θερμοκρασίας με ρυθμό 10°C/min έως τους 800 °C. Η αναγωγή ολοκληρώνεται ισόθερμα στους 800 °C για 1h.

Η μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, στους 700 °C και 1atm πίεση για 24h, με τροφοδοσία αέριο μείγμα με 50% CH₄ και 50% CO₂ (GHSV=30.000 mLg⁻¹h⁻¹). Πριν την αντίδραση DRM, ο καταλύτης ενεργοποιείται με τη ίδια διαδικασία όπως η H₂-TPR.

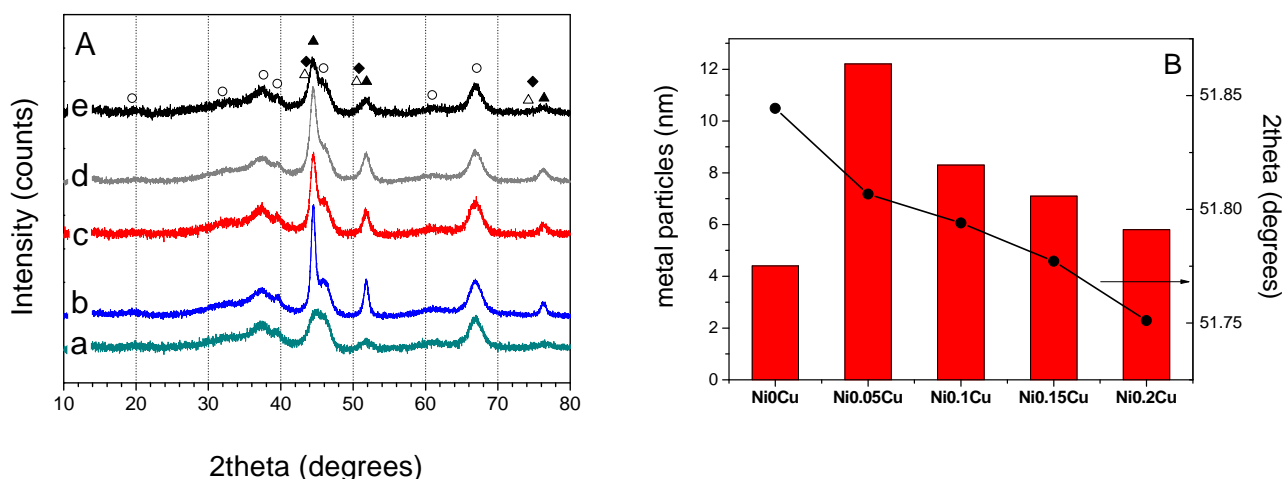
Για τον προσδιορισμό των μεταβολών στη δομή των καταλυτών καθώς και του είδους και της ποσότητας των ανθρακούχων αποθέσεων μετά το τέλος της αντίδρασης, χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι XRD, HR-TEM και θερμοπρογραμματισμένη οξείδωση (TPO). Όσον αφορά στην TPO, ο καταλύτης υφίσταται οξείδωση με μείγμα 15 % O₂/He και προοδευτική άνοδο της θερμοκρασίας με ρυθμό 10°C/min, από τους 25 έως τους 800 °C. Η οξείδωση ολοκληρώνεται ισόθερμα στους 800 °C μέχρι το σήμα στον φασματογράφο μάζας να φθάσει στη γραμμή βάσης.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η ειδική επιφάνεια των καταλυτών είναι μικρότερη από του αντίστοιχου φορέα (Πίνακας 1). Αυξανόμενου του ποσοστού του χαλκού η μείωση είναι μικρή και σταδιακή. Η αναγωγή προκαλεί περαιτέρω μείωση της S_{BET}. Δεν υπάρχει διαφορά στο συνολικό όγκο και τη μέση διάμετρο των πόρων των καταλυτών.

Πίνακας 1. Λόγος Cu/Ni, %κ.β. ποσοστό Cu στον καταλύτη μετά την αναγωγή και ιδιότητες υφής των καταλυτών xCu-Ni/Al₂O₃ μετά από πύρωση και μετά από αναγωγή.

Καταλύτης	Cu/Ni atomic ratio	wt. % Cu	S _{BET} (m ² /g)		Pore volume (cm ³ /g)		Average pore size (nm)	
			calcined	reduced	calcined	reduced	reduced	used
Ni0Cu	0.00	0.00	208	189	0.58	0.59	9	10
Ni0.05Cu	0.05	0.54	202	191	0.58	0.60	9	10
Ni0.1Cu	0.10	1.08	209	188	0.58	0.58	9	10
Ni0.15Cu	0.15	1.62	178	169	0.52	0.53	9	10
Ni0.2Cu	0.20	2.17	199	180	0.56	0.57	9	10

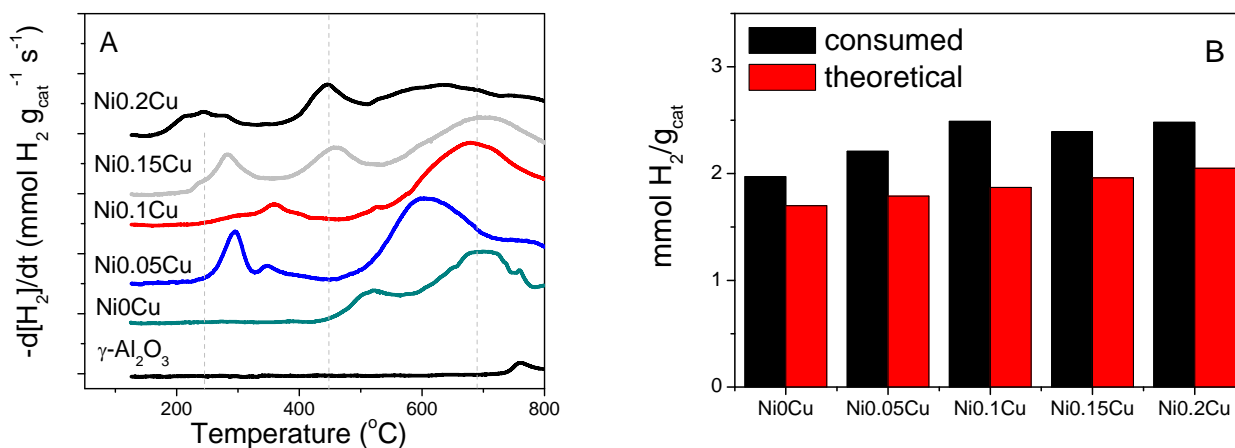


Σχήμα 1. (A) Διαγράμματα XRD των καταλυτών $x\text{Cu-Ni/Al}_2\text{O}_3$ μετά από αναγωγή a) Ni_0Cu , b) $\text{Ni}_{0.05}\text{Cu}$, c) $\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}$, d) $\text{Ni}_{0.15}\text{Cu}$ e) $\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}$, \circ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (JCPDS: 10-0425), \blacktriangle Ni (JCPDS: 04-0850), \triangle Cu (JCPDS: 04-0850), \blacklozenge $\text{Cu}_{3.8}\text{Ni}$ (JCPDS: 09-0205). (B) μέγεθος σωματιδίων και θέση της κορυφής περίθλασης του επιπέδου (2 0 0) του νικελίου.

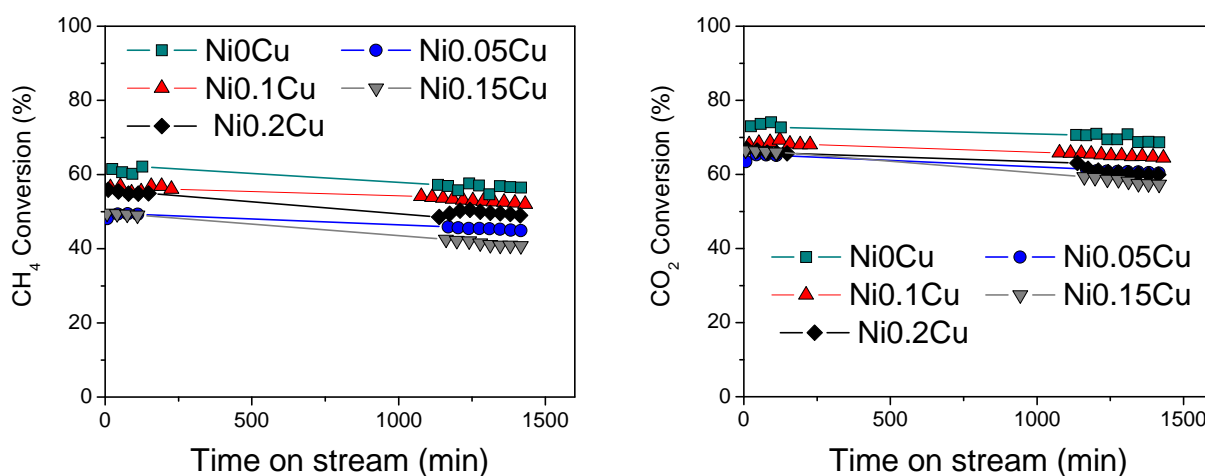
Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ μετά από αναγωγή των καταλυτών φαίνονται στο Σχήμα 1Α. Στο διάγραμμα του καταλύτη Ni_0Cu διακρίνονται οι κορυφές περίθλασης της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και πολύ χαμηλής έντασης κορυφές του μεταλλικού νικελίου. Η προσθήκη χαλκού χειροτερεύει τη διασπορά του νικελίου. Τη μεγαλύτερη επιδείνωση παρουσιάζει ο καταλύτης με το μικρότερο ποσοστό Cu όπως φαίνεται και από το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών νικελίου (Σχήμα 1B), όπως υπολογίστηκε με τη μέθοδο Scherrer. Στα διαγράμματα των διμεταλλικών καταλυτών δεν ανιχνεύονται κορυφές που θα μπορούσαν να αποδοθούν σε μεταλλικό χαλκό (Σχήμα 1Α). Η ανάλυση όμως των διαγραμμάτων έδειξε μια σταδιακή μετατόπιση των κορυφών του νικελίου σε μικρότερες γωνίες, γεγονός που σημαίνει την είσοδο του χαλκού στο κρυσταλλικό πλέγμα του νικελίου (Σχήμα 1B).

Παρουσία χαλκού η αναγωγιμότητα των καταλυτών αυξάνει. Η αναγωγή αρχίζει και ολοκληρώνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ενώ καταναλώνεται και μεγαλύτερη ποσότητα υδρογόνου (Σχήμα 2). Οι πολλαπλές κορυφές υποδεικνύουν την ύπαρξη διαφορετικών ειδών στην επιφάνεια του κάθε καταλύτη (Σχήμα 2Α). Η συνολική ποσότητα καταναλισκόμενου υδρογόνου είναι μεγαλύτερη από την θεωρητικά υπολογιζόμενη. Αυτό πιθανά να οφείλεται και σε διασπαστική προσρόφηση του υδρογόνου στην μεταλλική επιφάνεια και στη συνέχεια σε διάχυσή του στην επιφάνεια του υποστρώματος (hydrogen spillover).

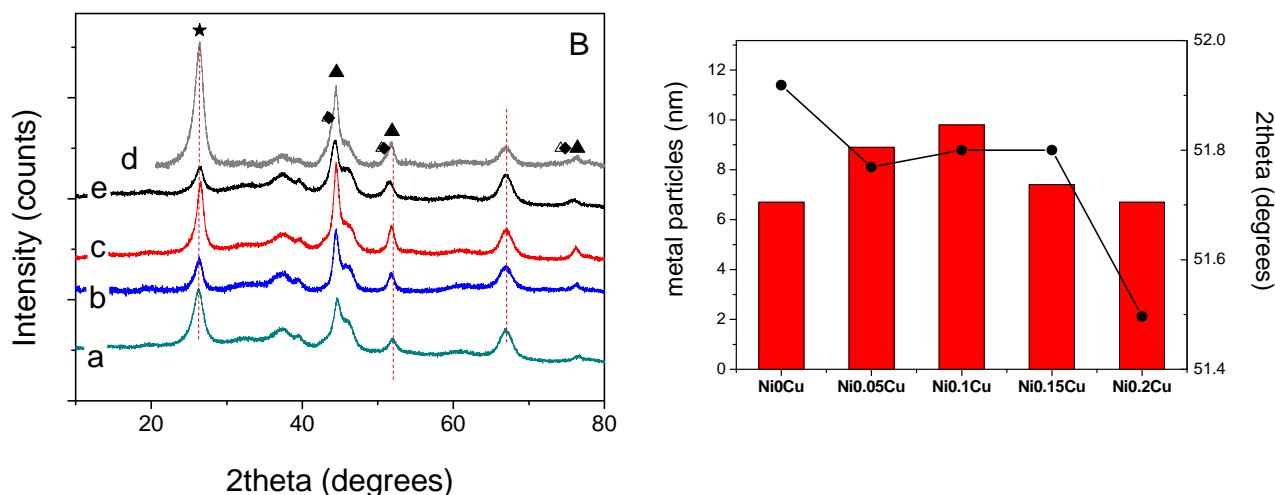
Η προσθήκη χαλκού μειώνει τη δραστηριότητα (Σχήμα 3). Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο καθώς η προσθήκη χαλκού αυξάνει την ενέργεια διάσπασης του δεσμού C-H του μεθανίου (ρυθμορυθμιστικό βήμα)^[4]. Η αρχική μετατροπή του μεθανίου είναι συγκρίσιμη για όλους τους καταλύτες αλλά κάποιοι καταλύτες απενεργοποιούνται σε μεγαλύτερο βαθμό μετά από 16-17 ώρες αντίδρασης. Ο καταλύτης $\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}$ φαίνεται να έχει σταθερότητα συγκρίσιμη με εκείνη του μονομεταλλικού Ni_0Cu . Η % μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα είναι σε όλες τις περιπτώσεις σημαντικά μεγαλύτερη από εκείνη του μεθανίου λόγω της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης (Reverse Water-Gas Shift). Για την μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα παρατηρείται μικρότερη μείωση με την αύξηση του ποσοστού του χαλκού. Ο μοριακός λόγος H_2/CO είναι περίπου 0.8 για όλους τους καταλύτες.



Σχήμα 2. Τα θερμογραφήματα TPR (A) και κατανάλωση υδρογόνου (B) από τους καταλύτες xCu-Ni/Al₂O₃

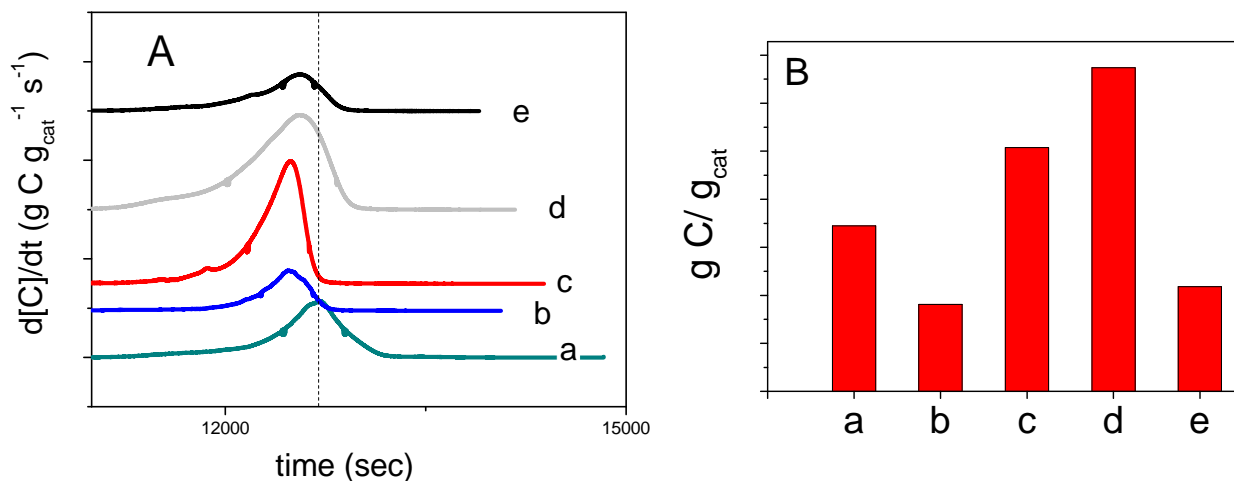


Σχήμα 3 Η επίδραση του ποσοστού χαλκού στην μετατροπή του CH₄ και του CO₂ στους καταλύτες xCu-Ni/Al₂O₃.



Σχήμα 4. (A) Διαγράμματα XRD των καταλυτών xCu-Ni/Al₂O₃ μετά τις καταλυτικές δοκιμές a) Ni₀Cu, b) Ni_{0.05}Cu, c) Ni_{0.1}Cu, d) Ni_{0.15}Cu e) Ni_{0.2}Cu, ▲ Ni (JCPDS: 04-0850), △ Cu (JCPDS: 04-0850), ◆ Cu_{3.8}Ni (JCPDS: 09-0205), ★ C (JCPDS: 41-1487). (B) μέγεθος σωματιδίων και θέση της κορυφής περίθλασης του επιπέδου (2 0 0) του νικελίου στους καταλύτες xCu-Ni/Al₂O₃ μετά τις καταλυτικές δοκιμές.

Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ των καταλυτών μετά τις καταλυτικές δοκιμές δίδονται στο Σχήμα 4Α. Κορυφές που οφείλονται στο νικέλιο είναι ορατές σε όλους τους καταλύτες. Στους περισσότερους καταλύτες παρατηρείται συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών του χαλκού μετά την DRM (Σχήμα 4Β). Επίσης στις περισσότερες περιπτώσεις φαίνεται ως το κράμα χαλκού-νικελίου να είναι διαφορετικό από ότι πριν την αντίδραση καθώς η μετατόπιση των κορυφών του νικελίου σε μικρότερες γωνίες δεν είναι σταδιακή και ανάλογη με την αύξηση του ποσοστού του χαλκού (Σχήμα 4Β). Σε όλα τα διαγράμματα XRD διακρίνεται η χαρακτηριστική κορυφή περίθλασης που οφείλεται στον γραφιτικό άνθρακα.



Σχήμα 5. Τα θερμογραφήματα TPO (A) και συνολική ποσότητα άνθρακα (B) για τους καταλύτες a) NiOCu, b) NiO.05Cu, c) NiO.1Cu, d) NiO.15Cu e) NiO.2Cu.

Η μελέτη της δραστηριότητας και της συνολικής ποσότητας των ανθρακούχων αποθέσεων έγινε με θερμοπρογραμματιζόμενη οξείδωση TPO. Η απομάκρυνση άνθρακα από τον καταλύτη χωρίς χαλκό ξεκινά στους 400 °C και ολοκληρώνεται πριν τους 800 °C με μέγιστο στο παραγόμενο CO₂ στους 718 °C. Παρουσία χαλκού η καύση του άνθρακα γίνεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία κατά περίπου 30 °C, όμως η συνολική ποσότητα δεν είναι μικρότερη (Σχήμα 5). Τα αποτελέσματα αυτά δεν είναι εύκολο να εξηγηθούν με βάση τις φυσικοχημικές ιδιότητες που έχουν μελετηθεί στα πλαίσια της εργασίας. Φαίνεται ότι η επίδραση του χαλκού είναι πολύπλοκη, όπως αναφέρουν και οι An et al.^[4]. Σύμφωνα με την δική τους DFT μελέτη, η ενέργεια ενεργοποίησης της διάσπασης του δεσμού CH→C+H αυξάνει σημαντικά στο σύστημα Cu-Ni αλλά από την άλλη πλευρά αυξάνει η ενέργεια προσρόφησης του άνθρακα, γεγονός που σημαίνει ότι ο χαλκός σταθεροποιεί τον άνθρακα στην επιφάνεια του μετάλλου.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάση τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης φαίνεται ότι η παρουσία και το ποσοστό του χαλκού επιφέρουν διαφορετικές μεταβολές στις φυσικοχημικές και καταλυτικές ιδιότητες των καταλυτών xCu-Ni/Al₂O₃. Παρουσία χαλκού αυξάνεται η αναγωγικότητα αλλά μειώνεται η καταλυτική δραστηριότητα. Η ποσότητα των ανθρακούχων αποθέσεων δεν είναι πάντα μικρότερη στους διμεταλλικούς καταλύτες και δεν φαίνεται να εξαρτάται μόνο από τη δραστηριότητα ή/και το μέγεθος των σωματιδίων της μεταλλικής φάσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] C. Papadopoulou, H. Matralis, X. Verykios, Chapter 3 in “Catalysis: Alternative Energy Generation”, L. Gucci and A. Erdohelyi, Eds, (2012), Springer.

- [2] M.A. Vasiliades, P. Djinović, L.F. Davlyatova, A. Pintar, A.M. Efstathiou, *Catal. Today* 299 (2018) 201–211.
- [3] H.W. Chen, C.Y. Wang, C.H. Yu, L.T. Tseng, P.H. Liao, *Catal Today* 97 (2004) 173–180.
- [4] W. An, X. C. Zeng, C. H. Turner, *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 174702-2 -174702-11.