

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

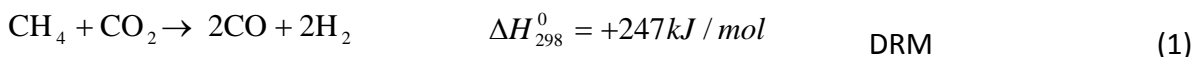
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

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

Οι καταλύτες νικελίου χρησιμοποιούνται συχνά για τις αντιδράσεις αναμόρφωσης του μεθανίου προς αέριο σύνθεσης, λόγω της υψηλής δραστηριότητάς τους και του χαμηλού κόστους τους. Απενεργοποιούνται όμως σε σχετικά σύντομο χρόνο εξαιτίας της απόθεσης άνθρακα. Στην προσπάθεια βελτίωσής τους χρησιμοποιούνται διάφορες πρόσθετες ενώσεις ή στοιχεία. 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 και της σειράς εναπόθεσης των στηριζόμενων μετάλλων.

**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Η συνεχής τεχνολογική ανάπτυξη, η εκθετική αύξηση του πληθυσμού της Γης και η ταχύτατη μείωση των αποθεμάτων αργού πετρελαίου καθιστούν επιτακτική την αναζήτηση εναλλακτικών ενεργειακών φορέων. Τα αποθέματα φυσικού αερίου είναι μεγαλύτερα και θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή συνθετικών καυσίμων σε δύο στάδια: πρώτο στάδιο η αναμόρφωση του μεθανίου σε αέριο σύνθεσης και σε δεύτερο στάδιο η μετατροπή του σε συνθετικούς υδρογονάνθρακες μέσω της διεργασίας Fischer-Tropsch. Μια επιπλέον πηγή για μεθάνιο και αέριο σύνθεσης είναι το βιοαέριο, παραγόμενο από την αναερόβια χώνευση βιομάζας. Με κύρια συστατικά CH<sub>4</sub> (35-70 %) και CO<sub>2</sub> (20-50 %), η πιο πρόσφορη οδός για την αξιοποίησή του είναι η καταλυτική διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης (Dry Reforming of Methane, DRM, εξ. (1)) 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 σχηματισμού γραφιτικού άνθρακα υπό μορφή νανοηματοιδίων ή νανοσωλήνων.

Είναι κοινώς αποδεκτό ότι το καθορίζον την ταχύτητα στάδιο (ρυθμορυθμιστικό βήμα) είναι η διάσπαση του μεθανίου<sup>[1]</sup>. Γίνεται με σταδιακή απώλεια υδρογόνου, σχηματίζοντας επιφανειακά είδη \*CH<sub>x</sub> (x≤3). Αν τα είδη \*CH<sub>x</sub> οξειδωθούν από επιφανειακά είδη οξυγόνου (\*O ή \*OH), η περαιτέρω διάσπαση οδηγεί στο σχηματισμό CO<sup>[1]</sup>. Αν δεν υπάρχουν άμεσα διαθέσιμα επιφανειακά είδη οξυγόνου, η περαιτέρω διάσπαση έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό \*C. Ο άνθρακας που αποτίθεται στην επιφάνεια του νικελίου, διαχέεται στην συνέχεια στο κρυσταλλικό πλέγμα του μετάλλου. Στη διεπιφάνεια μετάλλου –φορέα σχηματίζεται γραφιτικός άνθρακας ο οποίος σταδιακά παίρνει τη μορφή νανοσωλήνα ή νανοηματοιδίου με τον κρυσταλλίτη του νικελίου να βρίσκεται στην κορυφή. Ο καταλύτης μένει για ένα διάστημα δραστικός αλλά τελικά απενεργοποιείται με ταυτόχρονη καταστροφή της δομής του. Η αύξηση της αντίστασης των καταλυτών νικελίου στο coking επιχειρείται μέσω της βελτίωσης της διασποράς της στηριζόμενης φάσης ή/και της αύξησης της διαθεσιμότητας δραστικών επιφανειακών ειδών οξυγόνου<sup>[1]</sup>.

Σύμφωνα με τον Trimm<sup>[2]</sup>, η παρουσία ενός άλλου μετάλλου και ο σχηματισμός κράματος θα μπορούσε να ελαχιστοποιήσει την ποσότητα των ανθρακούχων αποθέσεων<sup>[2]</sup>. Κατάλληλα μέταλλα για αυτό το σκοπό είναι εκείνα με ηλεκτρονιακή δομή παρόμοια με του άνθρακα και

πολλές οξειδωτικές καταστάσεις<sup>[2]</sup>. Μια άλλη παράμετρος ο έλεγχος της οποίας συμβάλει στη μείωση του αποτιθέμενου άνθρακα, είναι το μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου. Αν και δεν υπάρχει απόλυτη συμφωνία, φαίνεται ότι καταλύτες με κρυσταλλίτες νικελίου μικρότεροι από 5-6 nm είναι πιο ανθεκτικοί στον σχηματισμό άνθρακα<sup>[1]</sup>. Το βισμούθιο προτείνεται από τον Trimm<sup>[2]</sup> ως στοιχείο το οποίο μπορεί να συνεισφέρει στη ρύθμιση και των δύο αυτών παραμέτρων.

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 και της σειράς εναπόθεσης των στηριζόμενων στοιχείων.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με υγρό εμποτισμό ή συνεμποτισμό του φορέα (εμπορική γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SSA = 230 m<sup>2</sup>/g) σε υδατικό διάλυμα νιτρικών αλάτων των μετάλλων. Μετά από ξήρανση στους 90 °C για 12h, τα δείγματα πυρώθηκαν στους 550 °C. 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 6 % 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 (κρυσταλλική δομή, ηλεκτρονικό περιβάλλον, διασπορά) μετά από πύρωση και μετά την αναγωγή. Η αναγωγιμότητα των καταλυτών μετά την πύρωση πραγματοποιήθηκε H<sub>2</sub>-TPR. 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 1h.

Η αξιολόγηση των καταλυτικών ιδιοτήτων έγινε σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, στους 700 °C και 1atm πίεση για 24h, 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 της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου είχε προηγηθεί in situ θερμοπρογραμματισμένη αναγωγή του καταλύτη, ακολουθώντας ακριβώς το πρωτόκολλο του H<sub>2</sub>-TPR.

Για τον προσδιορισμό των μεταβολών στη δομή των καταλυτών καθώς και του είδους και της ποσότητας του ανθρακούχων αποθέσεων μετά το τέλος της αντίδρασης, χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι XRD, HP-TEM και θερμοπρογραμματισμένη οξείδωση (TPO). Όσον αφορά στην TPO, ο καταλύτης υφίσταται οξείδωση με μείγμα 15 % O<sub>2</sub>/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.

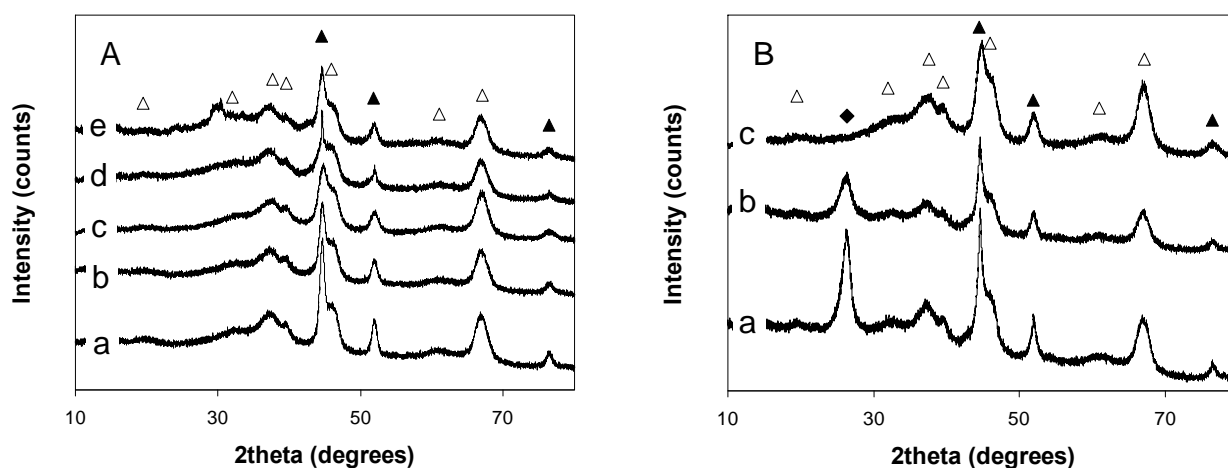
## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στον Πίνακα 1 δίδονται τα χαρακτηριστικά υφής των καταλυτών xBi-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μετά από πύρωση και μετά από αναγωγή. Με αύξηση του ποσοστού βισμούθιου παρατηρείται μείωση της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους και αύξηση της μέσης διαμέτρου πόρων. Η μείωση στην S<sub>BET</sub> γίνεται μεγαλύτερη μετά την αναγωγή. Μετά από αναγωγή, τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (Σχήμα 1A) και ο υπολογισμός του μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών νικελίου με τη μέθοδο Scherrer (Πίνακας 1) δείχνουν σημαντική βελτίωση της διασποράς του νικελίου για ποσοστά βισμούθιου μέχρι 0.6 % κ.β. Επίσης, μέχρι του ποσοστού 3 % κ.β. Bi δεν ανιχνεύεται καμιά άλλη φάση εκτός από γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και μεταλλικό Ni. Στο δείγμα με ποσοστό 6 % κ.β. Bi, φαίνονται και άλλες κορυφές που θα μπορούσαν να αποδοθούν σε κράμα Ni-Bi (JCPDS 03-1169) και σε BiO. Η προσθήκη Bi αυξάνει την αναγωγιμότητα των καταλυτών καθώς η αναγωγή αρχίζει και ολοκληρώνεται σε σταδιακά μειούμενες θερμοκρασίες σε συνάρτηση με το ποσοστό Bi (Σχήμα 2A). Η πολλαπλές κορυφές υποδεικνύουν την ύπαρξη διαφόρων φάσεων. Επίσης, η κατανάλωση

υδρογόνου αυξάνεται, γεγονός που δείχνει και την αναγωγή της φάσης του βισμούθιου (Σχήμα 2B).

**Πίνακας 1.** Η επίδραση του ποσοστού βισμούθιου στις ιδιότητες υφής των καταλυτών xBi-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μετά από πύρωση και μετά από αναγωγή.

Καταλύτης	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)		Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)		Average pore size (nm)		Average Ni particles (nm)	
	calcined	reduced	calcined	reduced	calcined	reduced	reduced	used
0BiNiAl	218	204	0.61	0.62	8.7	9.5	10.2 ± 0.3	11.0 ± 0.3
0.3BiNiAl	205	183	0.61	0.59	9.5	10.2	9.3 ± 0.3	9.4 ± 0.3
0.6BiNiAl	204	197	0.59	0.60	8.7	9.4	6.2 ± 0.2	6.7 ± 0.2
3BiNiAl	210	194	0.58	0.57	8.6	8.9	9.5 ± 0.5	
6BiNiAl	200	190	0.55	0.55	8.4	9.0	7.9 ± 0.3	

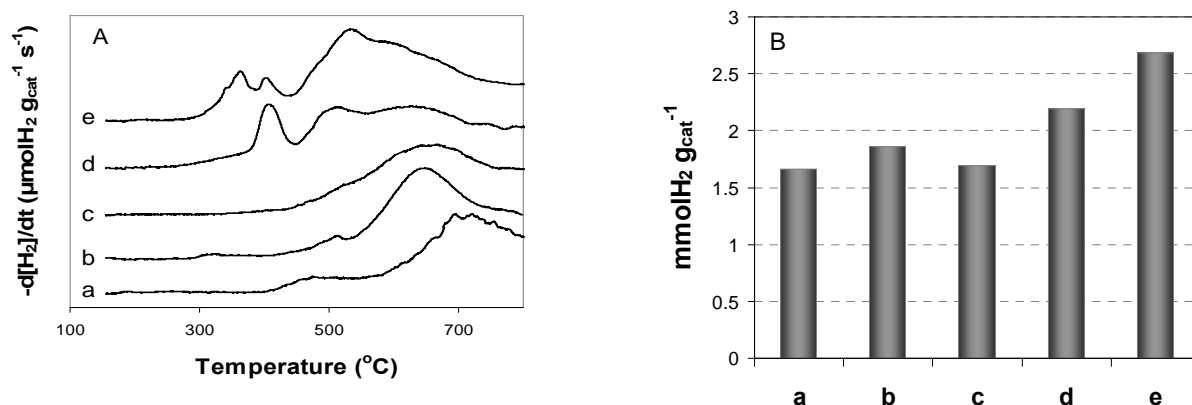


**Σχήμα 1.** Τα διαγράμματα XRD των καταλυτών xBi-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μετά από αναγωγή (A) και μετά από τις καταλυτικές δοκιμές (B). a) 0BiNiAl, b) 0.3BiNiAl, c) 0.6BiNiAl d) 3BiNiAl, e) 6BiNiAl,  $\Delta$   $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ((JCPDS: 10-0425),  $\blacktriangle$  Ni (JCPDS: 04-0850),  $\blacklozenge$  C (JCPDS 41-1487).

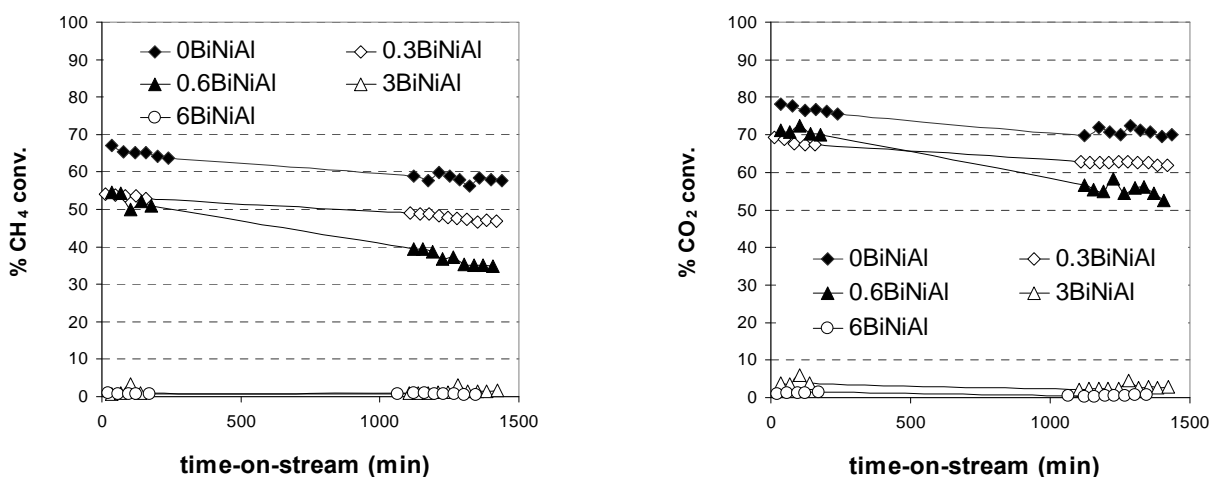
Η προσθήκη βισμούθιου μειώνει τη δραστηριότητα (Σχήμα 3). Η μείωση είναι σταδιακή και για τους καταλύτες με ποσοστά Bi  $\geq$  3 % κ.β. η μετατροπή είναι πρακτικά μηδενική. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με την DFT μελέτη των An et al.<sup>[3]</sup>, οι οποίοι υπολόγισαν ότι η προσθήκη Bi αυξάνει την ενέργεια διάσπασης του δεσμού C-H στο μεθάνιο (ρυθμορυθμιστικό βήμα). Για την μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα παρατηρείται μικρότερη μείωση, γεγονός που σημαίνει ότι η παρουσία βισμούθιου ευνοεί την αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης (Reverse Water-Gas Shift).

Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των χρησιμοποιημένων καταλυτών δείχνουν την ύπαρξη μεγάλης ποσότητας γραφιτικού άνθρακα στον μη τροποποιημένο καταλύτη 0BiNiAl και μικρότερη ποσότητα στον καταλύτη 0.3BiNiAl (Σχήμα 1B). Στο διάγραμμα του 0.6BiNiAl δεν φαίνεται καθόλου τέτοια κορυφή (Σχήμα 1B). Το μέσο μέγεθος κρυσταλλινών νικελίου αυξάνει ελαφρά μετά τις καταλυτικές δοκιμές (Πίνακας 1). Η συνολική ποσότητα και η ευκολία απομάκρυνσης του άνθρακα μελετήθηκε με θερμοπρογραμματιζόμενη οξειδωση TPO. Η ποσότητα των ανθρακούχων αποθέσεων μετά από 24 h αντίδρασης είναι 12 φορές μικρότερη στον καταλύτη με 0.6 % κ.β. Bi

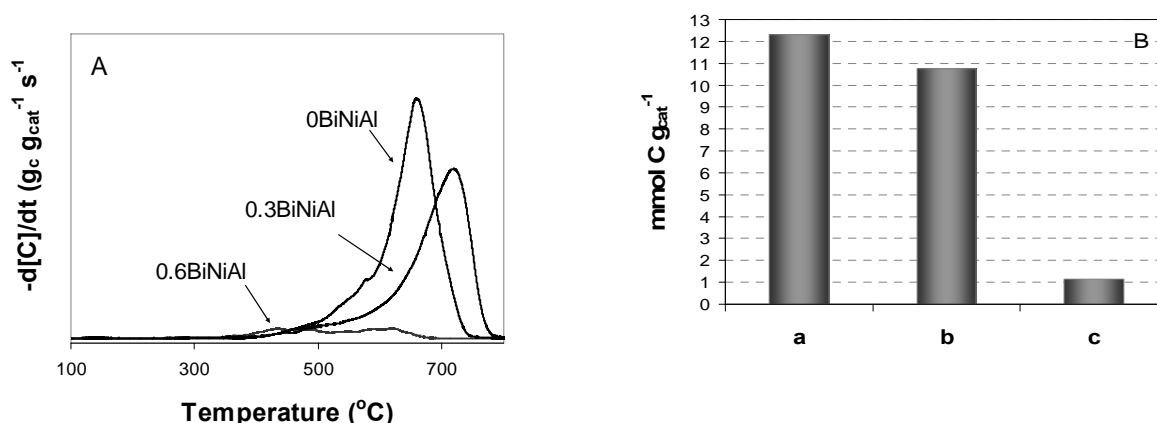
από ότι στον μη τροποποιημένο Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Σχήμα 4). Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με την μελέτη DFT των An et al.<sup>[3]</sup>



**Σχήμα 2.** Τα θερμογραφήματα TPR (A) και κατανάλωση υδρογόνου (B) από τους καταλύτες xBi-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a) 0BiNiAl, b) 0.3BiNiAl, c) 0.6BiNiAl d) 3BiNiAl, e) 6BiNiAl.



**Σχήμα 3** Η επίδραση του ποσοστού βισμούθιου στη δραστηριότητα και την σταθερότητα των καταλυτών xBi-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



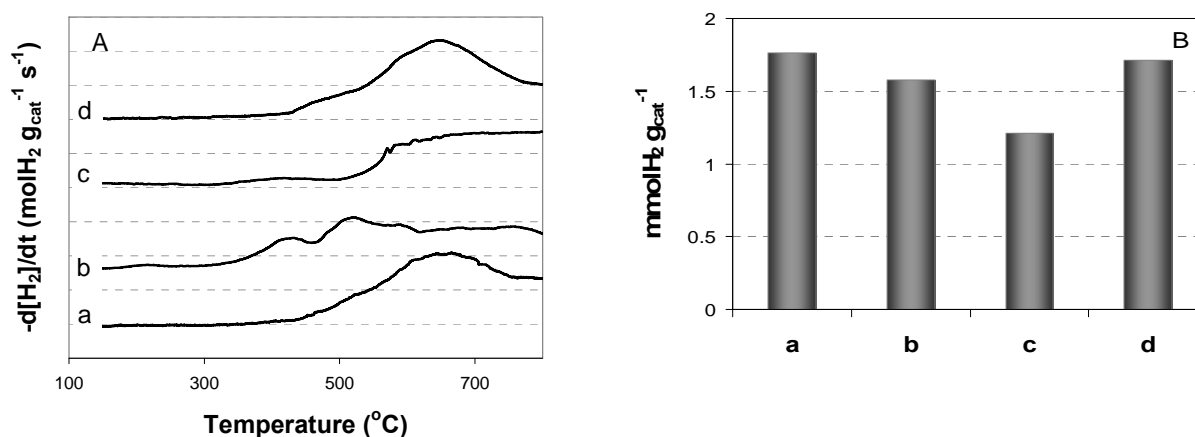
**Σχήμα 4.** Τα θερμογραφήματα TPO (A) και συνολική ποσότητα άνθρακα (B) για τους καταλύτες xBi-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a) 0BiNiAl, b) 0.3BiNiAl, c) 0.6BiNiAl.

Διερευνήθηκε και η επίδραση της σειράς εναπόθεσης των στηριζόμενων στοιχείων, σε καταλύτες με 0.6 κ.β. Bi (λόγος mol Bi/Ni ίσος με 0.02). Στον καταλύτη 0.6Bi(NiAl)d εναποτέθηκε καταρχήν το νικέλιο και μετά την ξήρανση και πριν την πύρωση έγινε ο εμποτισμός με το διάλυμα του

βισμούθιου. Στον καταλύτη 0.6Bi(NiAl)c εναποτέθηκε καταρχήν το νικέλιο και μετά την ξήρανση και την πύρωση έγινε ο εμποτισμός με το διάλυμα του βισμούθιου. Στον καταλύτη Ni(0.6BiAl), το νικέλιο εναποτέθηκε σε πυρωμένο φορέα 0.6BiAl. Ο καταλύτης (0.6BiNi)Al είναι εκείνος που έχει παρασκευασθεί με συνεμποτισμό.

**Πίνακας 2.** Η επίδραση της σειράς εναπόθεσης στις ιδιότητες υφής των καταλυτών 0.6Bi-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μετά από πύρωση και μετά από αναγωγή.

Καταλύτης	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)		Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)		Average pore size (nm)		Average Ni particles (nm)	
	calcined	reduced	calcined	reduced	calcined	reduced	reduced	used
(0.6BiNi)Al	204	197	0.59	0.60	8.7	9.4	6.2 ± 0.2	6.7 ± 0.2
0.6Bi(NiAl)d	218	191	0.59	0.58	8.7	9.7	3.5 ± 0.2	6.3 ± 0.3
0.6Bi(NiAl)c	206	192	0.59	0.60	9.1	9.8	5.1 ± 0.2	5.6 ± 0.2
Ni(0.6BiAl)	186	181	0.56	0.57	9.5	10.0	7.6 ± 0.3	7.1 ± 0.2

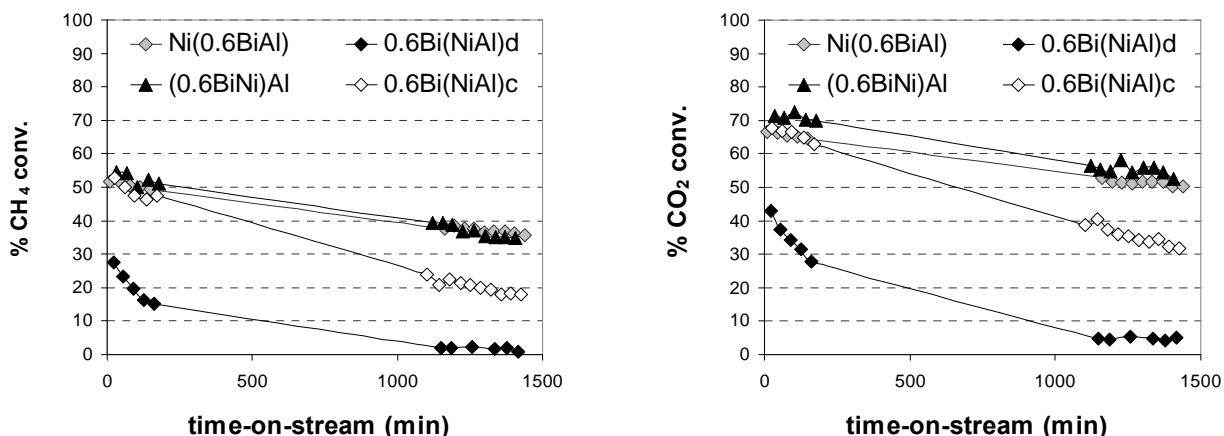


**Σχήμα 5.** Τα θερμογραφήματα TPR (A) και κατανάλωση υδρογόνου (B) για τους καταλύτες 0.6Bi-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. a) (0.6BiNi)Al, b) 0.6Bi(NiAl)d, c) 0.6Bi(NiAl)c, d) Ni(0.6BiAl).

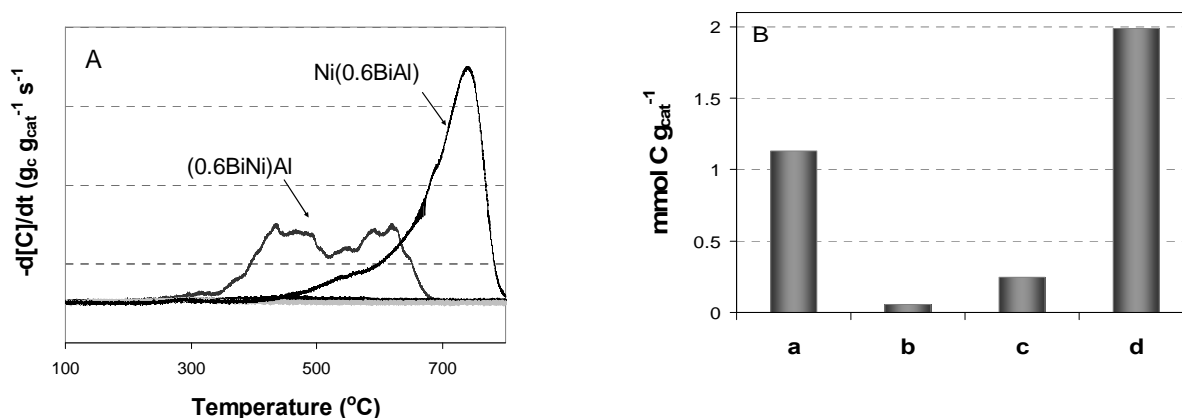
Η σειρά εναπόθεσης δεν έχει σημαντική επίδραση στις ιδιότητες υφής των καταλυτών (Πίνακας 2). Αντίθετα, η διασπορά του μεταλλικού νικελίου φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά. Καλύτερη διασπορά επιτυγχάνεται όταν το νικέλιο εναποτίθεται πρώτο και μετά από ξήρανση ακολουθεί το βισμούθιο χωρίς να προηγηθεί πύρωση (Πίνακας 2). Σε κανέναν από τους καταλύτες δεν ανιχνεύεται κάποια κρυσταλλική φάση βισμούθιου. Διαφορές εμφανίζονται και στην αναγωγιμότητα των καταλυτών. Όταν το νικέλιο αποτίθεται σε δεύτερο στάδιο ή ταυτόχρονα με το βισμούθιο, η αναγωγή ξεκινά από τους 400 °C και παρουσιάζει μέγιστο στους 650-660 °C (Σχήμα 5). Στον καταλύτη 0.6Bi(NiAl)d, η αναγωγή ξεκινά από τους 315 °C, περίπου, και παρουσιάζει πολλαπλά μέγιστα, γεγονός που υποδεικνύει ετερογένεια στις στηριζόμενες φάσεις (Σχήμα 5). Αντίθετα, ο καταλύτης 0.6Bi(NiAl)c, ανάγεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και σε μικρότερο βαθμό (Σχήμα 5, Πίνακας 2). Είναι πιθανόν η εισαγωγή του βισμούθιου στον ήδη πυρωμένο καταλύτη Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> να καλύπτει την διεσπαρμένη φάση του νικελίου και να την κάνει λιγότερο προσβάσιμη στο υδρογόνο. Επίσης, η πύρωση του Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> απουσία Bi ίσως να ευνοεί το σχηματισμό μεγαλύτερου ποσοστού αργλικού νικελίου.

Η σειρά εναπόθεσης έχει καθοριστική σημασία για την δραστηκότητα στην αντίδραση DRM (Σχήμα 6). Οι καταλύτες Ni(0.6BiAl) και (0.6BiNi)Al, όπου το νικέλιο εισήχθη σε δεύτερο στάδιο ή ταυτόχρονα με το βισμούθιο, είναι δραστηκότεροι και παρουσιάζουν μικρότερη απενεργοποίηση

στις 24 ώρες των καταλυτικών δοκιμών. Ο καταλύτης 0.6Bi(NiAl)d παρουσιάζει πολύ μικρότερη ικανότητα στην μετατροπή του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα, ενώ η δραστηριότητα σχεδόν μηδενίζεται πριν τις 24 ώρες (Σχήμα 6).



**Σχήμα 6.** Η επίδραση της σειράς εναπόθεσης στη δραστηριότητα και την σταθερότητα των καταλυτών 0.6Bi-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Σχήμα 7.** Τα θερμογραφήματα TPO (A) και συνολική ποσότητα άνθρακα (B) για τους καταλύτες 0.6Bi-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. a) (0.6BiNi)Al, b) 0.6Bi(NiAl)d, c) 0.6Bi(NiAl)c, d) Ni(0.6BiAl)

Οι καταλύτες είναι σχετικά σταθεροί στις συνθήκες της αντίδρασης και δεν υφίστανται συσσωμάτωση (Πίνακας 2). Σύμφωνα με την ανάλυση TPO (Σχήμα 7), οι καταλύτες, (0.6BiNi)Al και Ni(0.6BiAl), οι οποίοι είναι πιο δραστικοί, παρουσιάζουν και τις μεγαλύτερες αποθέσεις άνθρακα. Αν και έχουν την ίδια δραστηριότητα, ο καταλύτης (0.6BiNi)Al έχει τη μισή περίπου ποσότητα άνθρακα, ο οποίος απομακρύνεται και ευκολότερα (χαμηλότερη θερμοκρασία).

#### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης έδειξαν ότι η εισαγωγή βισμούθιου προκαλεί μικρή μείωση της δραστηριότητας αλλά πού σημαντική μείωση των ανθρακούχων αποθέσεων. Το βέλτιστο ποσοστό είναι το 0.6 κ.β. Bi. Φαίνεται ότι καλύτερη μέθοδος σύνθεσης είναι ο συνεμποτισμός του φορέα με τα πρόδρομα άλατα του νικελίου και του βισμούθιου.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] C. Papadopoulou, H. Matralis, X. Verykios, Chapter 3 in "Catalysis: Alternative Energy Generation", L. Gucci and A. Erdohelyi, Eds, (2012), Springer.
- [2] D.L. Trimm, Catal. Today 37 (1997) 233-238.
- [3] W. An, X. C. Zeng, C. H. Turner, J. Chem. Phys. 131 (2009) 174702-2 -174702-11.