

Διερεύνηση της απενεργοποίησης μέσω σχηματισμού άνθρακα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου μέσω καταλυτών Ni/ZrO₂ ενισχυμένων με CeO₂ ή La₂O₃

Γ.Ι. Σιακαβέλας¹, Ν.Α. Χαρισίου¹, Α. Τζούνης², Ι. Γεντεκάκης³, Μ.Α. Γούλα¹

¹Εργαστήριο Εναλλακτικών Καυσίμων & Περιβαλλοντικής Κατάλυσης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος & Μηχανικών Αντιρρύπανσης, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Δυτικής Μακεδονίας (ΤΕΙΔΜ), Κοζάνη.

²Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Εργαστήριο Μηχανικής Σύνθετων και Ευφρών Υλικών, Ιωάννινα.

³Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Διεθνείς οργανισμοί αλλά και οι σύγχρονες κοινωνικές τάσεις επιβάλλουν την εισαγωγή ενός νέου ενεργειακού μοντέλου το οποίο θα ικανοποιεί την μείωση της χρήσης των ορυκτών καυσίμων και την αντικατάστασή τους από νέες καινοτόμες τεχνολογίες Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ) με στόχο το ελάχιστο περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Μεταξύ των νέων καινοτόμων συστημάτων ΑΠΕ είναι και η αξιοποίηση του βιοαερίου μέσω της ξηρής αναμόρφωσης (BDR) για την παραγωγή υδρογόνου ή αερίου σύνθεσης (H₂/CO). Η συγκεκριμένη τεχνολογία παρουσιάζεται ως ελκυστική και εναλλακτική διότι συνδυάζει την αναβαθμισμένη αξιοποίηση και επεξεργασία των βιο - αποικοδομήσιμων αποβλήτων με την ανάγκη περιορισμού των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου συμβάλλοντας στη μείωση των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής. Η αντίδραση BDR παρά τον ενδόθερμο χαρακτήρα παρουσιάζει έντονο ενδιαφέρον λόγω των ιδιαίτερων πλεονεκτημάτων: (α) η παραγωγή αερίου σύνθεσης με επιθυμητό μοριακό λόγο H₂/CO≈1/1 για την διεργασία Fisher-Tropsch και (β) δύναται να θεωρηθεί ουδέτερη ως προς τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Τα καταλυτικά συστήματα Ni κρίνονται ως ιδιαίτερα αποδοτικά για την εν λόγω διεργασία διότι κρίνονται ως χαμηλού κόστους, υψηλής δραστηριότητας και διαθεσιμότητας [1]. Ωστόσο χάνουν την δραστηριότητα και την εκλεκτικότητά τους λόγω (α) της εναπόθεσης άνθρακα μέσω της ενθυλάκωσης των ενεργών καταλυτικών σωματιδίων, (β) της συσσωμάτωσης των ενεργών κέντρων και της μείωσης της διασποράς της δραστικής φάσης εξαιτίας της έλλειψης επαρκούς θερμικής σταθερότητας [2]. Το υπόστρωμα της ZrO₂ παρουσιάζει αρκετά υποσχόμενη συμπεριφορά λόγω μηχανικής αντοχής, θερμικής σταθερότητας αλλά και της κινητικότητας των ιόντων οξυγόνου. Η τροποποίηση της με CeO₂ και La₂O₃ παρέχει στην επιφάνεια του φορέα μεικτά οξειδία με αυξημένη ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου ενισχύοντας την διασπορά του Ni και συμμετέχοντας στις επιφανειακές αντιδράσεις οξείδωσης του επιφανειακού άνθρακα κατά την διάρκεια της αντίδρασης [3]. Ακόμα, παρέχουν ευεργετικά βασικά χαρακτηριστικά βελτιώνοντας την καταλυτική απόδοση ενισχύοντας της προσρόφηση του CO₂, αυξάνοντας παράλληλα την σταθερότητα και τον χρόνο ζωής. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη της BDR παρουσία καταλυτών με ενεργό φάση το Ni (8 % κ.β.) στηριζόμενων σε εμπορικούς φορείς Zr, 18.8%CeO₂-ZrO₂ και 8.1%La₂O₃-ZrO₂. Οι καταλυτικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης σε τρία στάδια. Αρχικά, διαφορετικές ταχύτητες χώρου σε θερμοκρασιακό εύρος 500-800°C, σύντομα πειράματα σταθερότητας στους 600°C, 650°C, 700°C, 750°C και 800°C για 10hr και μακροχρόνιες δοκιμές 50hr στους 750°C. Πριν την αντίδραση πραγματοποιήθηκε in situ αναγωγή του καταλύτη για 1 hr στους 800°C υπό ροή καθαρού υδρογόνου. Κατά την διάρκεια της αντίδρασης, η τροφοδοσία του αντιδραστήρα αποτελούνταν από CH₄:CO₂:Ar = 55:35:10 vol.%. Από τα αποτελέσματα των καταλυτικών δοκιμών μπορεί να εξαχθεί ότι η προσθήκη των ενισχυτών στην επιφάνεια της ZrO₂ (α) ενίσχυσε την απόδοση (≈25%) των τροποποιημένων καταλυτικών συστημάτων, (β) οδήγησε σε διαφορετικές δομές άνθρακα στην επιφάνεια των καταλυτών αλλά και (γ) σε ταχύτερη οξείδωση του άνθρακα αυξάνοντας την απόδοση και τον χρόνο ζωής των καταλυτικών συστημάτων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Charisiou ND, Tzounis L, Sebastian V, Baker MA, Hinder SJ, Polychronopoulou K, Goula MA, *Appl Surf Sci*, (2018) – In press. (doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.177)
2. Goula MA, Charisiou ND, Siakavelas G, Tzounis L, Tsiaoussis I, Panagiotopoulou P, Goula G, Yentekakis IV, *Int J Hydrogen Energ* 42 (2017) 13724-13740.
3. Yentekakis I.V., Goula G., Panagiotopoulou P., Katsoni A., Diamadopoulos E., Matzavinos D., Delimitis A., *Top Catal*, 58 (2015) 1228-1241.