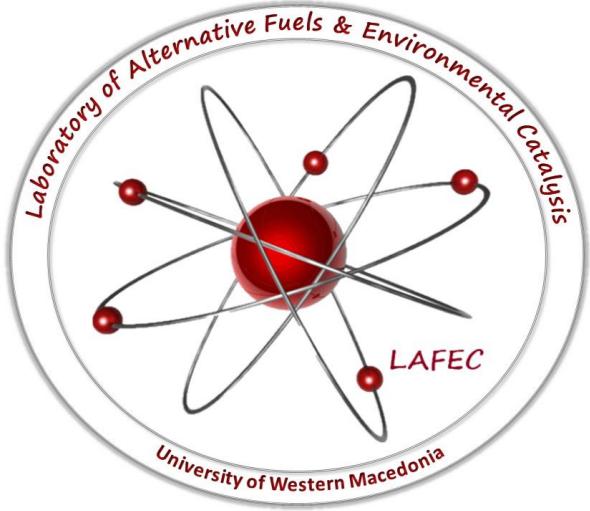


# Παραγωγή αερίου σύνθεσης μέσω της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου παρουσία καταλυτών Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ενισχυμένων με MgO και CaO



Μπακαγιάννη Α.<sup>1</sup>, Χαρισίου Ν.Δ.<sup>1</sup>, Παπαδάκης Ε.<sup>2</sup>, Γούλα Μ.<sup>1</sup>

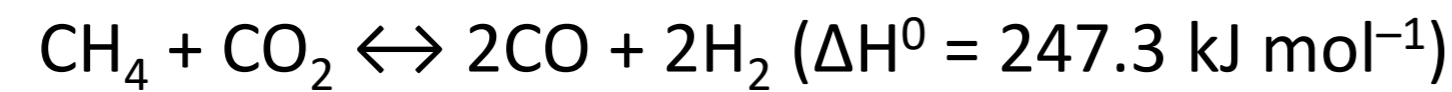
<sup>1</sup>Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη

<sup>2</sup>Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Πατρών, Αγρίνιο

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

## Εισαγωγή

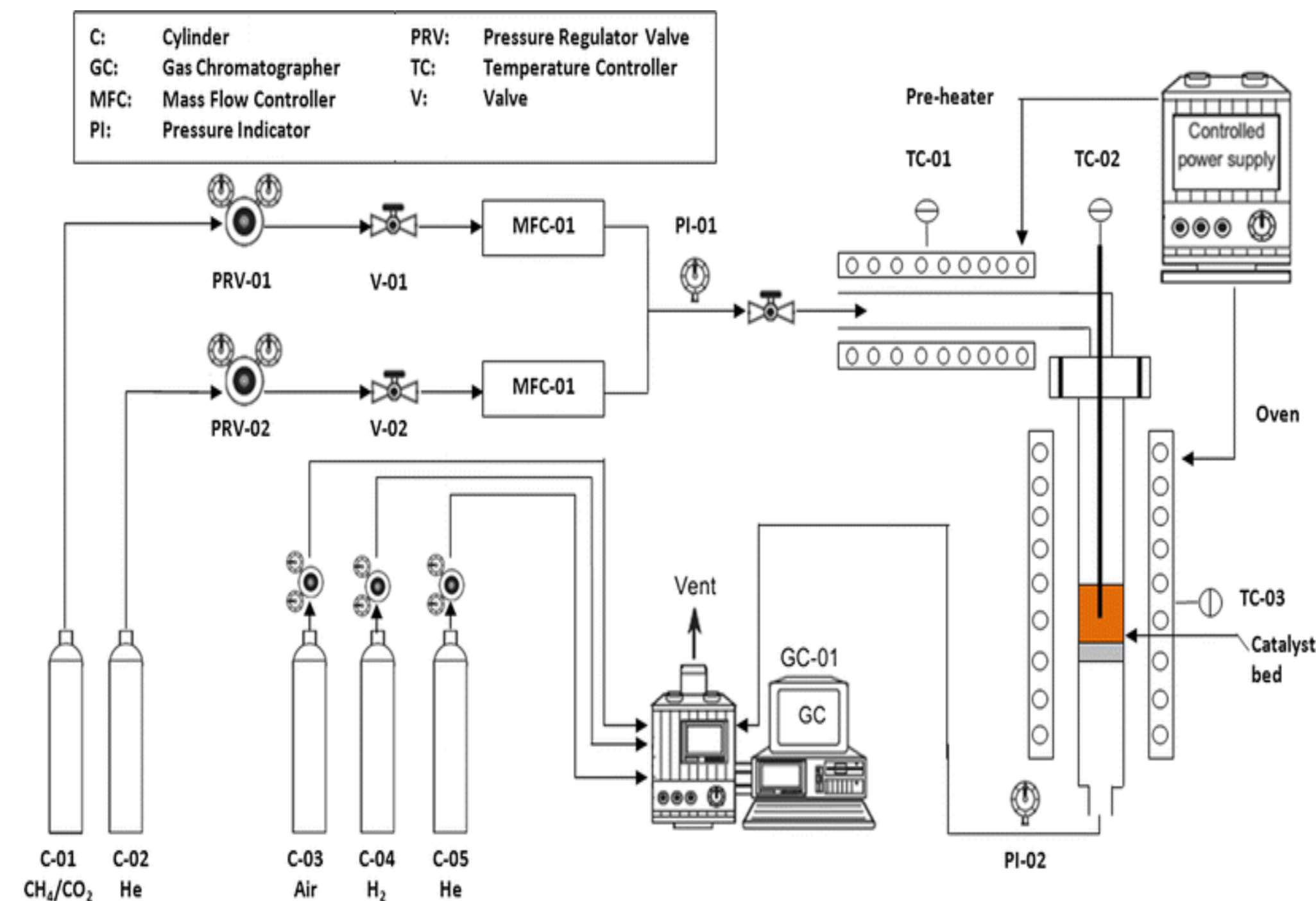
Ανάμεσα στα νέα καινοτόμα συστήματα ΑΠΕ η αξιοποίηση του βιοαερίου για την παραγωγή υδρογόνου ή/και χρήσιμων χημικών προϊόντων σε συνδυασμό με την αναβαθμισμένη επεξεργασία αποβλήτων παρουσιάζεται ως μια καινοτόμα, ελκυστική, εναλλακτική λύση. Το βιοαέριο είναι ευρέως διαθέσιμο ως προϊόν της αναερόβιας χώνευσης της βιομάζας και αποτελείται κυρίως από CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub> τα κυριότερα αέρια του θερμοκηπίου [1]. Σε αντίθεση με την ρυπογόνο καύση του για την παραγωγή ενέργειας ή/και θερμότητας, τα δύο αυτά μόρια μπορούν να μετατραπούν μέσω της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης (Εξ. 1) σε προϊόντα αυξημένης προστιθέμενης αξίας.



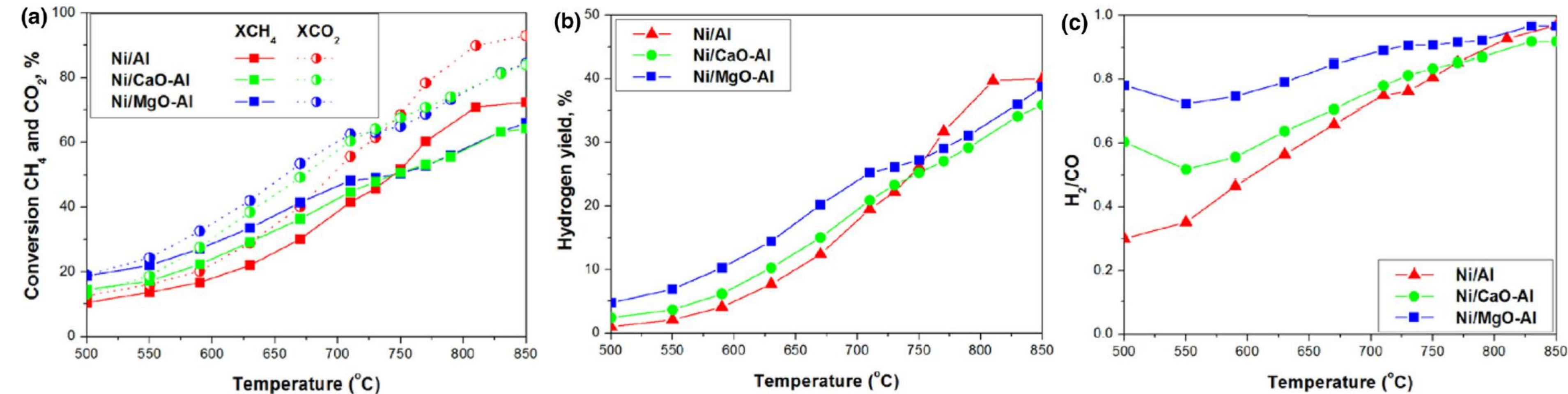
Οι καταλύτες των ευγενών μετάλλων παρουσιάζουν ιδιαίτερη αντοχή στον σχηματισμό επιφανειακού άνθρακα, αυξημένη δραστηριότητα και σταθερότητα, ειδικά στις υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (> 750°C) [2]. Ωστόσο, η χρήση τους σε βιομηχανικής κλίμακας εφαρμογές κρίνεται απαγορευτική λόγω του υψηλού κόστους που παρουσιάζουν. Έτσι, οι καταλύτες με ενεργό φάση το Ni φαίνεται να είναι η καταλληλότερη επιλογή για χρήση στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου [1]. Ο φορέας Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> χρησιμοποιείται εκτεταμένα για την παρασκευή στηριζόμενων καταλυτών λόγω της υψηλής ειδικής επιφάνειας και της θερμικής του σταθερότητας [2]. Η τροποποίηση του με βασικά οξειδία προσδίδει ευεργετικά βασικά χαρακτηριστικά στην επιφάνεια της βελτιώνοντας την απόδοση και αυξάνοντας παράλληλα την καταλυτική σταθερότητα. Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκαν καταλύτες Ni στηριζόμενοι σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και τροποποιημένη Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με 6% MgO ή 6% CaO στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου.

## Πειραματική διαδικασία

Η μελέτη της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου πραγματοποιήθηκε σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 500 και 850°C, με χρήση αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης. Το μείγμα τροφοδοσίας του αντιδραστήρα αποτελούνταν από μείγμα CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> και He με συγκεντρώσεις 30, 20 και 50 % κ.ο, αντίστοιχα, με συνολική παροχή 100 mL min<sup>-1</sup> που αντιστοιχεί σε WHSV = 120,000 mL g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Αρχικά πραγματοποιήθηκε αναγωγή του καταλύτη στους 800°C υπό ροή καθαρού H<sub>2</sub>. Οι τεχνικές XRD, ICP-OES και φυσικής προσρόφησης N<sub>2</sub> και SEM χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των υλικών. Τα αέρια προϊόντα της αντίδρασης αναλύθηκαν σε αέριο χρωματογράφο τύπου Agilent 7890A.



Σχήμα 1. Πειραματική διάταξη για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ξηρής αναμόρφωσης βιοαερίου.



Σχήμα 2. (a) Μετατροπή CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub>, (b) Απόδοση H<sub>2</sub> και (c) Μοριακός λόγος H<sub>2</sub>/CO.

## Αποτελέσματα - Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα ICP δείχνουν ότι επιτεύχθηκε 7.14% κ.β. συγκέντρωση Ni για τον καταλύτη Ni/Al, ενώ οι συγκεντρώσεις των ενισχυτών ήταν συγκρίσιμες (5.68% κ.β. Mg και 6.37% κ.β. Ca). Από τα φάσματα περίθλασης ακτίνων – X ανιχνεύθηκαν οι κρυσταλλικές φάσεις του NiO και του NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Από τα αποτελέσματα της καταλυτικής απόδοσης, οι καταλύτες Ni/MgO-Al και Ni/CaO-Al παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές μετατροπής CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub> και μοριακού λόγου H<sub>2</sub>/CO στο θερμοκρασιακό εύρος αντίδρασης 550-750°C. Παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη των ενισχυτών εξασφαλίζει μια αρκετά σταθερή γραμμομοριακή αναλογία H<sub>2</sub>/CO στην έξοδο του αντιδραστήρα. Συγκεκριμένα, η προσθήκη του MgO ενίσχυσε την καταλυτική δραστηριότητα και σταθερότητα και ταυτόχρονα λόγω της απελευθέρωσης επιφανειακών ειδών οξυγόνου προκλήθηκε η οξείδωση του άνθρακα που εναποτέθηκε στην επιφάνεια του καταλύτη. Όσον αφορά, το CaO, ενίσχυσε την αντίσταση του καταλύτη έναντι της εναπόθεσης του άνθρακα στην επιφάνεια του, λόγω της αύξηση του ρυθμού χημικής προσρόφησης του CO<sub>2</sub> προωθώντας την οξείδωση του επιφανειακού άνθρακα.

## Βιβλιογραφία

- Charisiou et al. Catalysts 9(5), 2019, 411.
- Charisiou et al. International Journal of Hydrogen Energy 43(41), 2018, 18955-18976.

## Ευχαριστίες

Η εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο του έργου «Ολοκληρωμένη διαχείριση και αξιοποίηση αγροτικών υπολειμμάτων - εφαρμογή στην παραγωγή ενέργειας» (κωδικός έργου Τ7ΔΚΙ-00388) το οποίο εντάσσεται στη Δράση Εθνικής Εμβέλειας «Διμερής και Πολυμερής Ε&Τ Συνεργασία Ελλάδας- Κίνας» του Επιχειρησιακού Προγράμματος Ανταγωνιστικότητα Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία (ΕΠΑΝΕΚ) και συγχρηματοδοτείται από το Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης (ΕΤΠΑ) και εθνικούς πόρους



ΕΠΑΝΕΚ 2014-2020  
ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΟΤΗΤΑ  
ΕΠΙΧΕΙΡΗΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ  
ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ

ΕΣΠΑ  
2014-2020  
ανάπτυξη - εργασία - αλληλεγγύη