

Επισκόπηση πρόσφατων προσαθειών προώθησης της διεργασίας ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου με διμεταλλικούς καταλύτες που περιέχουν νικέλιο και γειτονικά μεταβατικά μέταλλα

Γιώργος Αρτεμάκης, Έρση Νικολαράκη, Παρασκευή Παναγιωτοπούλου *, Ιωάννης Γεντεκάκης *

Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών διεργασιών, Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Κρήτη



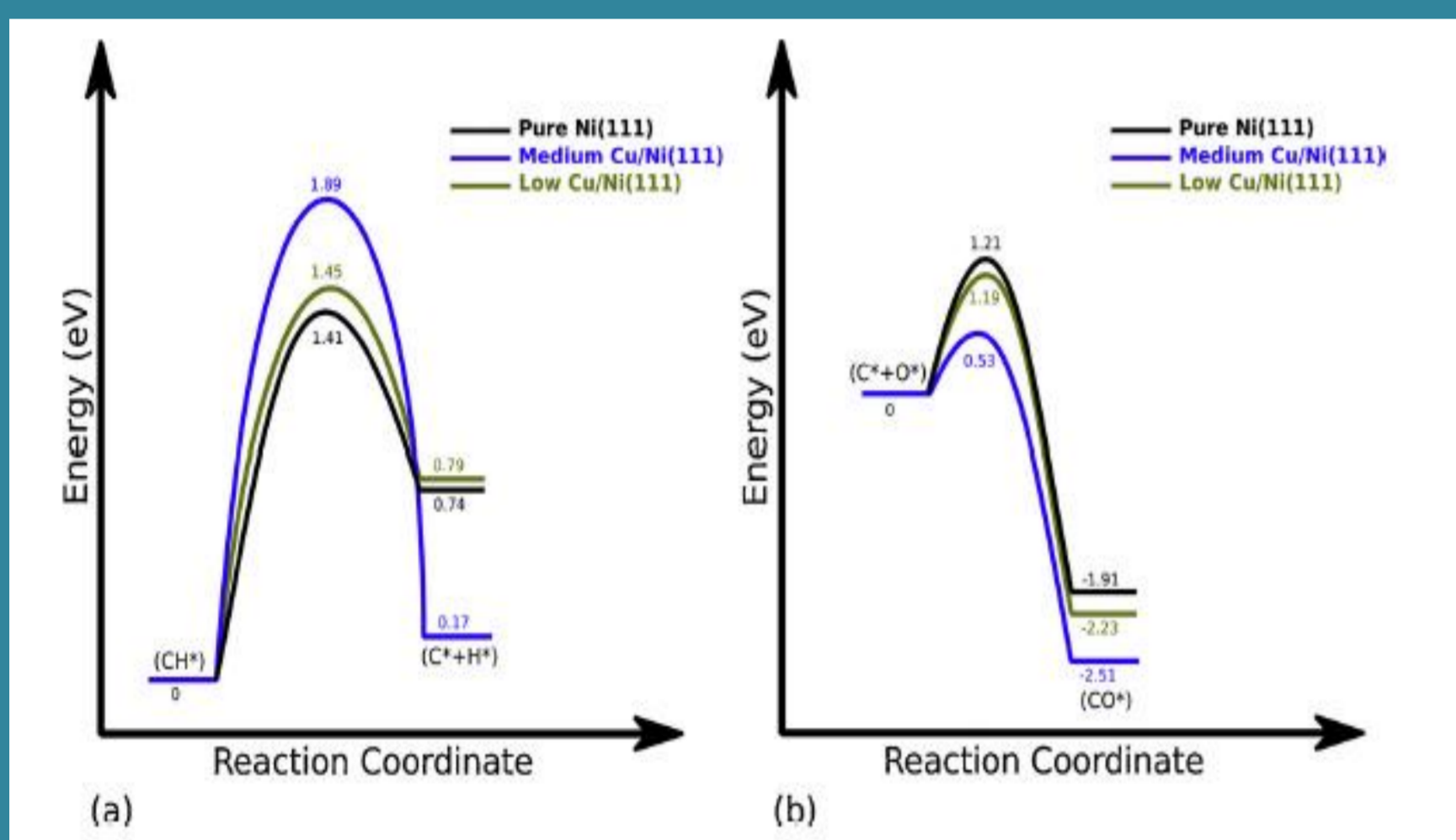
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ: Η εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Δράσης ΕΡΕΥΝΩ - ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ - ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και από εθνικούς πόρους μέσω του ΕΠΑνεΚ 2014-2020 (Κωδ: Τ2ΕΔΚ-00955)



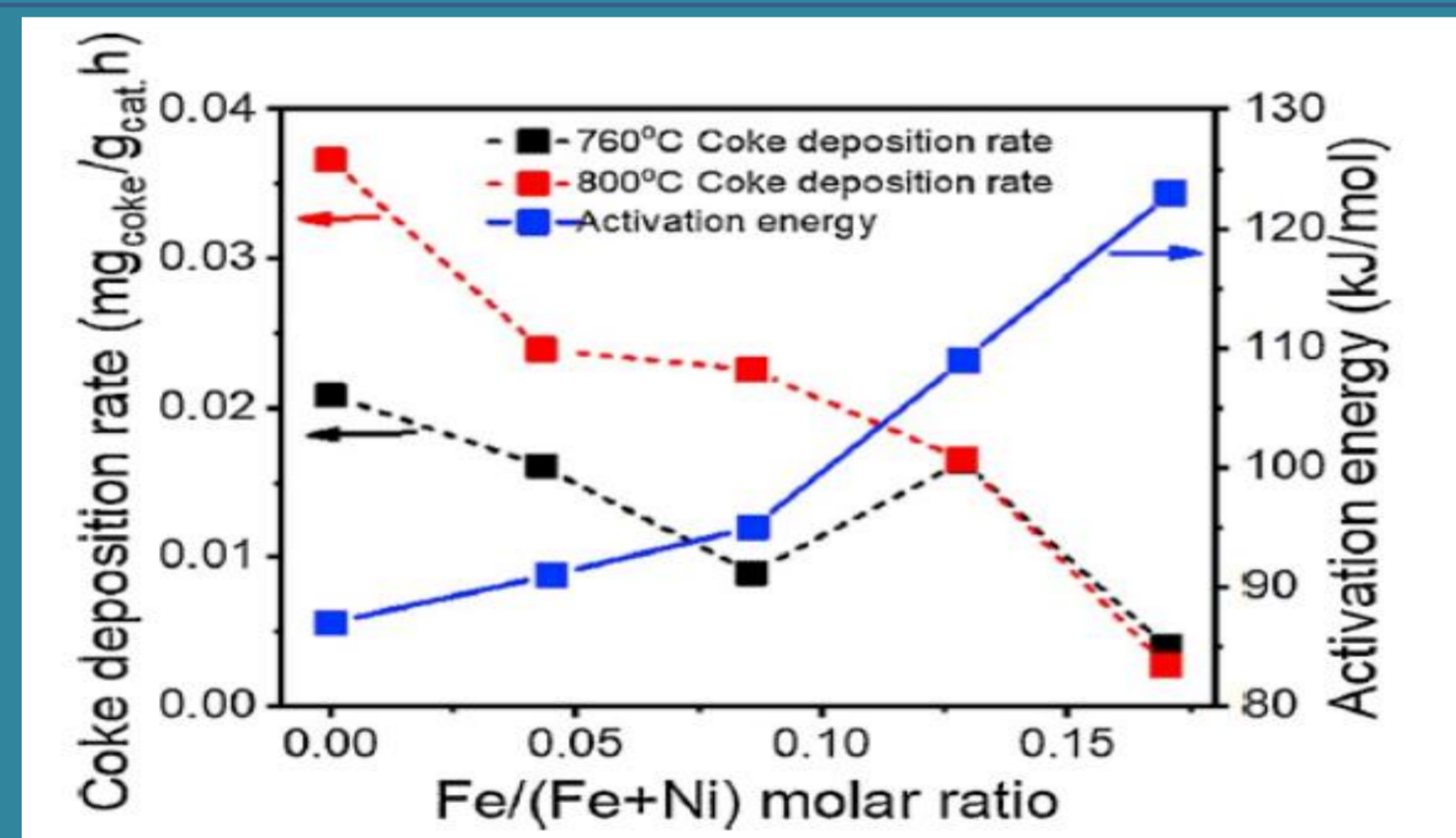
ΕΠΑνεΚ 2014-2020
ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΟΤΗΤΑ
ΕΠΙΧΕΙΡΗΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ
ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ
ΕΣΠΑ
2014-2020
Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

I. Εισαγωγή

Είναι πλέον εμφανής η τάση προώθησης του νικελίου από γειτονικά μεταβατικά μέταλλα (MM), όπως τα Cu, Co, Fe, Mn και Mo, καθώς σε σχέση με τα ευγενή μέταλλα που έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς για τον ίδιο σκοπό στην καταλυτική διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (DRM), τα πρώτα υπάρχουν σε μεγαλύτερη αφθονία στη φύση και άρα είναι πιο φθηνά. Με αυτόν τον τρόπο επίσης, όχι μόνο βελτιώνεται η επίδοση των αντίστοιχων καταλυτών Ni, αλλά περιορίζονται και τα προβλήματα που εμφανίζονται κατά τη διεργασία, δηλαδή η πυροσυσσωμάτωση του Ni, καθώς και η εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη, η οποία πραγματοποιείται από παράπλευρες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα. Από τα διάφορα είδη σχηματιζόμενου άνθρακα, το λιγότερο καταστρεπτικό είδος για έναν καταλύτη, είναι ο άμορφος άνθρακας. Τα προαναφερθέντα διμεταλλικά συστήματα υποστηρίζονται σε απλά ή μεικτά μεταλλοξείδια, ή άλλα πορώδη υλικά, όπως αυτά που παρουσιάζονται στο διπλανό συγκεντρωτικό πίνακα, ο οποίος βασικά περιέχει τα κινητικά αποτελέσματα και τα αποτελέσματα θερμικής σταθερότητας των βέλτιστων υλικών πρόσφατων πειραματικών μελετών.



Σχήμα 2. Απαιτούμενη Ενέργεια για (α) το σχηματισμό άνθρακα μέσω της αφυδρογόνωσης του CH₄ και (β) την οξειδωτική απομάκρυνση άνθρακα προς παραγωγή CO, σε επιφάνειες Ni(111) και Cu/Ni(111) [ref.2]

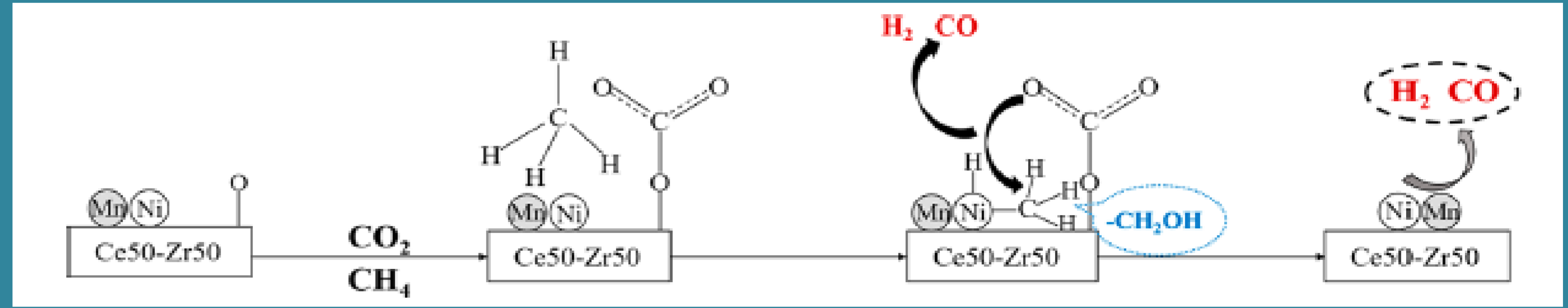


Σχήμα 3. Ρυθμοί εναπόθεσης άνθρακα και αντίστοιχες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης καταλυτών Fe_xNi_yMg_{1-x-y}O σε συνάρτηση με τις μοριακές αναλογίες Fe/(Ni+Fe) [ref.8]

III. Συμπεράσματα

- Τα αναφερόμενα γειτονικά μεταβατικά μέταλλα του νικελίου είναι ξεκάθαρο ότι μπορούν να βελτιώσουν την επίδοσή του ως καταλύτη στην ενδόθερμη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, ακόμα και σε ενδιάμεσες ή χαμηλές θερμοκρασίες, κυρίως εμφανίζοντας μεγάλη αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα.
- Η προωθητική αυτή δράση των MM ενισχύεται όταν τα προκύπτοντα διμεταλλικά συστήματα υποστηρίζονται σε βασικούς φορείς με υψηλή τιμή ευμετάβλητου πλεγματοτικού οξυγόνου και υψηλό πορώδες.
- Ο τρόπος παρασκευής και ενεργοποίησης κάθε καταλύτη, αλλά και οι συνθήκες της αντίδρασης, παίζουν πάντοτε επιπλέον σημαντικό ρόλο στην καταλυτική συμπεριφορά.
- Από τα αναφερόμενα διμεταλλικά συστήματα, εκείνα που βασίζονται στο Mn και το Mo είναι αυτά που εμφανίζουν ταυτόχρονα την καλύτερη καταλυτική δραστηριότητα και σταθερότητα σε ενδιάμεσες και υψηλές θερμοκρασίες.

II. Επισκόπηση



Σχήμα 1. Προτεινόμενος μηχανισμός αντίδρασης DRM σε καταλύτες Mn-Ni/CeO₂-ZrO₂ [ref.9]

Διμεταλλικό σύστημα	Σύσταση καταλύτη	Μέθοδος παρασκευής	Συνθήκες αντίδρασης (ταχύτητα χώρου, τροφοδοσία)	Βέλτιστες τιμές καταλυτικής επίδοσης	Πληροφορίες θερμικής σταθερότητας καταλύτη	Πληροφορίες για εναπόθεση άνθρακα	Ref.
Ni-Cu	1.1%Cu/ 8.9%Ni/Al ₂ O ₃	Ξηρός εμποτισμός	17.000 ml/g*h, CH ₄ :CO ₂ :He= 1:1:8	H ₂ :CO=0.85 στους 650°C	Η καταλυτική επίδοση μειώνεται ελάχιστα μετά από 10h στους 650°C	Δεν αναφέρονται	2
	Cu/Ni/ Mg(Al)O με Cu:Ni (α) 0.25 και (β) 0.5	Συγκαταβύθιση	60.000 ml/g*h, CH ₄ :CO ₂ :N ₂ = 1:1:2	(α) X _{CH₄} =47%, X _{CO₂} =58% (β) X _{CH₄} =46%, X _{CO₂} =55% στοιχ. 600°C	Ο καταλύτης (α) παραμένει σταθερός μετά από 25h στους 450-600°C	Εναπόθεση γραφίτη (α) 1.4%wt και (β) 1.1%wt	3
Ni-Co	3.75%Co/ 11.25%Ni/ MgAl ₂ O ₄	Ξηρός εμποτισμός	18.825 ml(CH ₄)/g*h, CH ₄ :CO ₂ :N ₂ = 1:1:3	X _{CH₄} =9%, X _{CO₂} =13%, H ₂ :CO=0.50 μετά από 3h στους 600°C	Μικρή μείωση των μετατροπών μετά από 90min στους 600°C	Εναπόθεση γραφίτη 3.31%wt μετά από 3h στους 600°C	4
	5.0%Co/ 5.0%Ni/Al ₂ O ₃ - ZrO ₂	Συγκαταβύθιση	12.000 ml/g*h, CH ₄ :CO ₂ = 1:1	X _{CH₄} =80.9%, X _{CO₂} =81.5%, στοιχ. 750°C	Δεν αναφέρονται	Εναπόθεση άνθρακα κάτω από 0.50%wt μετά από 4h στους 750°C	5
	5.0%Co/ 5.0%Ni/Al ₂ O ₃	Διαδοχικός εμποτισμός	300.000 ml/g*h, CH ₄ :CO ₂ :N ₂ = 1:1:8	X _{CH₄} =76%, H ₂ :CO=1.0 στους 800°C	Ο καταλύτης παραμένει σταθερός μετά από 60h στους 800°C	Μη ανιχνεύσιμη ποσότητα άνθρακα στην επιφάνεια μετά από 60h στους 800°C	6
Ni-Fe	4.2%Fe/ 9.6%Ni/Al ₂ O ₃	Υποκινούμενη με εξάτμιση συμπύκνωση	12.000 ml/g*h, CH ₄ :CO ₂ = 1:1	X _{CH₄} =27%, X _{CO₂} =38%, H ₂ :CO=0.68 στους 550°C	Ο καταλύτης παραμένει σταθερός μετά από 20h στους 550°C	Παρατηρείται ένας ρυθμός εναπόθεσης άνθρακα 1.18mg/g _{cat} *h	7
	0.3%Fe/ 6.7%Ni/MgO	Θερμοδιάλυση	86.000 ml/g*h, CH ₄ :CO ₂ = 1:1	X _{CH₄} =63%, X _{CO₂} =70%, H ₂ :CO=0.78 μετά από 100h στους 760°C	Ο καταλύτης παραμένει σταθερός μετά από 100h στους 760°C	Παρατηρείται ένας ρυθμός εναπόθεσης άνθρακα 0.016mg/g _{cat} *h	8
Ni-Mn	14.2%Mn/ 6.2%Ni/CeO ₂ - ZrO ₂	Ξηρός εμποτισμός	20.000/h, CH ₄ :CO ₂ :Ar= 1:1:8	X _{CH₄} =38.7%, X _{CO₂} =40.4%, H ₂ :CO=0.83 στους 600°C	Δεν αναφέρονται	Παρατηρείται υψηλή δραστηριότητα των εναποτιθέμενων ειδών άνθρακα	9
	10%Mn/ 10.8%Ni/ZrO _x	Υδρόλυση με ουρία	48.000/h, CH ₄ :CO ₂ :Ar= 1:1:8	X _{CH₄} =97.1%, X _{CO₂} =93.5%, H ₂ :CO=0.96 μετά από 480min στους 700°C	Σταδιακή αύξηση των μετατροπών μετά από 480min στους 700°C	Εναπόθεση άνθρακα 5.3%wt μετά από 480min στους 700°C	10
Ni-Mo	1.76%Mo/ 3.76%Ni/MgO	Αναγωγική ανάπτυξη παρουσία επιφανειοδραστικού	60.000 ml/g*h, CH ₄ :CO ₂ :He= 1:1:8	X _{CH₄} =99%, X _{CO₂} =100%, H ₂ :CO~1.0 στους 800°C	Εξαιρετική σταθερότητα για 850h στους 800°C	Δεν παρατηρείται καθόλου εναπόθεση άνθρακα μετά από 850h στους 800°C	11
	25.0%Mo/ 5.0%Ni/2.0% La ₂ O ₃ /SBA-15	Υγρός εμποτισμός	12.000 ml/g*h, CH ₄ :CO ₂ = 1:1	X _{CH₄} =98%, X _{CO₂} =95%, H ₂ :CO=0.92 στους 800°C	Ο καταλύτης παραμένει σταθερός μετά από 230h στους 800°C	Δεν αναφέρονται	12

Πίνακας 1. Κινητικά αποτελέσματα και αποτελέσματα θερμικής σταθερότητας βέλτιστων διμεταλλικών καταλυτών Ni-MM που έχουν χρησιμοποιηθεί πρόσφατα στη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου

IV. Βιβλιογραφία

- [1] I.V. Yentekakis et al., Appl. Cat. B: Env. 296 (2021) 120210
- [2] A. Chatla et al., Appl. Cat. A: Gen. 602 (2020) 117699
- [3] K. Song et al., Appl. Cat. B: Env. 239 (2018) 324
- [4] R. Kumari, S. Sengupta, Int. J. Hyd. En. 45 (2020) 22775
- [5] X. Li et al., Fr. Ch. Eng. China 4 (2010) 476
- [6] Z. Wu et al., ACS Cat. 9 (2019) 2693
- [7] Z. Song et al., Ind. Eng. Chem. Res. 59 (2020) 17250
- [8] T. Zhang et al., Appl. Cat. B: Env. 264 (2020) 118497
- [9] L. Yao et al., Ind. Eng. Chem. Res. 57 (2018) 16645
- [10] Y. Wang et al., Appl. Cat. A: Gen. 617 (2021) 118120
- [11] Y. Song et al., Sci. 367 (2020) 777
- [12] J. Huang et al., J. Nat. Gas Chem. 20 (2011) 465