

Βελτιστοποίηση αντιδραστήρα μεμβράνης για αναμόρφωση μεθανίου με ατμό σε χαμηλές θερμοκρασίες

Αλέξιος-Σπυρίδων Κυριακίδης^{1,2}, Σπύρος Βουτετάκης¹, Σημίρα Παπαδοπούλου^{1,3}, Πάνος Σεφερλής^{1,2}

¹ *Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ), Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ), 57001, Θέρμη-Θεσσαλονίκη*

² *Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124, Θεσσαλονίκη*

³ *Τμήμα Μηχανικών Αυτοματισμού, Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης, 57400, Θεσσαλονίκη*

Το υδρογόνο ως ενεργειακός φορέας μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλές και διάφορες εφαρμογές και ως εκ τούτου ιδιαίτερη έμφαση έχει δοθεί στην ανάπτυξη αποτελεσματικών τεχνολογιών για την παραγωγή του. Η παραγωγή υδρογόνου από αναμόρφωση μεθανίου με ατμό είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνολογία, η οποία όμως περιορίζεται από τη θερμοδυναμική ισορροπία της αντίδρασης. Αυτός ο περιορισμός έχει ως αποτέλεσμα να απαιτείται υψηλή θερμοκρασία ώστε να επιτευχθεί υψηλή μετατροπή του μεθανίου. Σε έναν αντιδραστήρα μεμβράνης, εφοδιασμένο με μεμβράνη παλλαδίου, όπου αξιοποιείται η εξαιρετικά υψηλή εκλεκτικότητα του Pd ως προς το υδρογόνο, μπορεί να επιτευχθεί υψηλή μετατροπή του μεθανίου σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία. Το γεγονός αυτό, που οφείλεται στη συνεχή απομάκρυνση του παραγόμενου υδρογόνου μέσα από τη ζώνη της αντίδρασης με αποτέλεσμα τη μετατόπιση της χημικής ισορροπίας προς την παραγωγή υδρογόνου.

Στόχος αυτής της μελέτης είναι η βελτιστοποίηση ενός αντιδραστήρα μεμβράνης για την αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό για την παραγωγή υδρογόνου. Ως εκ τούτου, έχει αναπτυχθεί ένα μαθηματικό μοντέλο βελτιστοποίησης, προκειμένου να υπολογιστούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας αυτού του εξαιρετικά πολύπλοκου συστήματος. Το μαθηματικό μοντέλο είναι ένα δισδιάστατο, μη γραμμικό, ψευδό-ομογενές μαθηματικό μοντέλο αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με μεμβράνη, που αποτελείται από τα ισοζύγια μάζας για κάθε συστατικό καθώς και τα ισοζύγια ορμής και ενέργειας, λαμβάνοντας υπόψη την αξονική και ακτινική μεταβολή της συγκέντρωσης και της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, το μοντέλο λαμβάνει υπόψη το σύνθετο μηχανισμό της αντίδρασης αναμόρφωσης, τη μοριακή διάχυση και τη συναγωγή των συστατικών του αντιδρώντος μίγματος, τη μεταφορά του υδρογόνου μέσω της μεμβράνης, και τις θερμικές μεταβολές που δημιουργούνται λόγω των κυρίως ενδόθερων αντιδράσεων και της παροχής θερμότητας από μια εξωτερική πηγή (π.χ. ηλεκτρικός φούρνος, τηγμένα άλατα, κλπ).

Το μαθηματικό μοντέλο πιστοποιήθηκε με βάση τη συμπεριφορά ενός πειραματικού αντιδραστήρα μεμβράνης, εγκατεστημένου στο Εργαστήριο Ανάπτυξης Ολοκληρωμένων Συστημάτων Διεργασιών (ΕΑΝΟΣΥΣ) του ΙΔΕΠ / ΕΚΕΤΑ. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από δύο ομοαξονικούς σωλήνες, όπου η περιοχή μεταξύ των δύο σωλήνων σχηματίζει τη ζώνη της αντίδρασης, ενώ η περιοχή μέσα από τον εσωτερικό σωλήνα (μεμβράνη, Pd-Ru πάνω σε κεραμικό υλικό) σχηματίζει τη ζώνη της μεμβράνης. Μίγμα μεθανίου και ατμού, προκαθορισμένου λόγου ατμού προς άνθρακα (S/C), τροφοδοτείται στη ζώνη της αντίδρασης, όπου η αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό και η αντίδραση μετάθεσης του νερού λαμβάνουν χώρα πάνω σε καταλύτη Ni-Pt / CeZnLa καταμετρημένο σε αφρώδες κεραμικό υλικό (SiC). Η μέγιστη θερμοκρασία και πίεση στην οποία γίνεται η αντίδραση είναι 550 °C και 10 bar, αντίστοιχα. Η κινητήριος δύναμη για την απομάκρυνση του υδρογόνου από τη ζώνη της αντίδρασης μέσω της εκλεκτικής μεμβράνης είναι η διαφορά

μεταξύ των τετραγωνικών ριζών της μερικής πίεσης του υδρογόνου στη ζώνη αντίδρασης και στη ζώνη της μεμβράνης (νόμος του Sieverts). Τέλος, ένα αέριο συμπαρασυρμού (π.χ. N_2 ή H_2O) που ρέει διαμέσου της ζώνης μεμβράνης μεταφέρει το διαχωριζόμενο υδρογόνο για αποθήκευση, ενώ ταυτόχρονα μεγιστοποιεί την ωθούσα δύναμη μειώνοντας τη μερική πίεση του υδρογόνου στη ζώνη της μεμβράνης. Μετρήσεις από τον πειραματικό αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση των παραμέτρων του μοντέλου και την αξιολόγηση της ευρωστίας του μαθηματικού μοντέλου και την εκτίμηση βασικών παραμέτρων του.

Ακολούθησε μελέτη για τις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας. Οι βέλτιστες συνθήκες υπολογίζονται για δύο διαφορετικές διατάξεις λειτουργίας της διεργασίας, με και χωρίς ανακύκλωση του ρεύματος των προϊόντων. Σε κάθε περίπτωση, υπολογίζονται οι βέλτιστες τιμές για τις μεταβλητές του ρεύματος εισόδου (π.χ. θερμοκρασία, πίεση και γραμμομοριακή ροή) για τις δεδομένες διαστάσεις του αντιδραστήρα, έτσι ώστε να ικανοποιείται μια δεδομένη παραγωγή υδρογόνου. Οι διαφορετικές διατάξεις λειτουργίας του αντιδραστήρα αξιολογούνται με βάση τη συνολική μετατροπή του μεθανίου αλλά και την ανάκτηση του καθαρού υδρογόνου μέσα από τη μεμβράνη.

The research leading to these results has received funding from the European Union's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) for the Fuel Cells and Hydrogen Joint Technology Initiative, CoMETHy project, under grant agreement n. 279075.