

## Παραγωγή υδρογόνου μέσω ατμοαναμόρφωσης μεθανίου σε χαμηλή θερμοκρασία παρουσία καταλυτών Ni και Rh

Σ.Δ. Αγγελή, Α.Α Λεμονίδου

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Α.Π.Θ., 54124 Θεσσαλονίκη

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αναμόρφωση φυσικού αερίου με ατμό είναι η πλέον σημαντική βιομηχανική διεργασία παραγωγής υδρογόνου. Πρόκειται για διεργασία που περιλαμβάνει πολλαπλά στάδια αντίδρασης και διαχωρισμού των προϊόντων και κατά τη συνήθη βιομηχανική πρακτική επικρατούν ακραίες λειτουργικές συνθήκες ( $T=750-900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) λόγω του ενδόθερμου χαρακτήρα της αντίδρασης αναμόρφωσης.

Η ατμοαναμόρφωση μεθανίου σε χαμηλές θερμοκρασίες ( $<550^{\circ}\text{C}$ ), συγκριτικά με τη συμβατική, παρουσιάζει το πλεονέκτημα της μείωσης της ενεργειακής κατανάλωσης, του υψηλού κόστους των υλικών αλλά και του αριθμού των αντιδραστήρων, αφού στις συνθήκες αυτές ευνοείται ταυτόχρονα και η αντίδραση μετάθεσης νερού, που συμβατικά πραγματοποιείται σε δεύτερο αντιδραστήρα. Οδηγείται, όμως, θερμοδυναμικά αλλά και λόγω της αργής κινητικής της αντίδρασης, σε μειωμένη μετατροπή, καθιστώντας την ενεργότητα του καταλύτη πολύ σημαντική παράμετρο. Η χρήση αντιδραστήρα μεμβράνης όπου μπορεί να διαχωριστεί in-situ το παραγόμενο υδρογόνο, μετατοπίζει τη θερμοδυναμική της αντίδρασης αναμόρφωσης προς τα προϊόντα και βελτιώνει την απόδοση του συστήματος, καθιστώντας τη διεργασία χαμηλών θερμοκρασιών πολλά υποσχόμενη.

Τα καταλυτικά συστήματα που χρησιμοποιούνται κυρίως στην αναμόρφωση μεθανίου έχουν ως ενεργό μέταλλο το νικέλιο ή κάποιο ευγενές μέταλλο. Τα μικτά οξειδία  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  εξαιτίας των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων τους, έχουν χρησιμοποιηθεί από πλήθος ερευνητών ως καταλυτικοί φορείς σε διεργασίες αναμόρφωσης, επιτυγχάνοντας αντίσταση στο σχηματισμό κωκ. Επιπλέον, η ενίσχυση του φορέα με  $\text{La}_2\text{O}_3$  σταθεροποιεί τη δομή του.

Σε πρόσφατη μελέτη αναμόρφωσης μεθανίου σε θερμοκρασία λειτουργίας  $400-550\text{ }^{\circ}\text{C}$  οι καταλύτες Ni και Rh σε φορέα μικτού οξειδίου  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  ενισχυμένο με  $\text{La}_2\text{O}_3$  παρουσίασαν υψηλή ενεργότητα αλλά και σταθερότητα. Επιπλέον, πειράματα τροφοδοσίας μεθανίου με προσμίξεις βαρύτερων αλκανίων έδειξαν ότι ο φορέας μικτού οξειδίου  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  ενισχυμένο με  $\text{La}_2\text{O}_3$  συμβάλλει στην ελαχιστοποίηση του κωκ, εξαιτίας της κινητικότητας των πλεγματικών οξυγόνων που παρεμποδίζουν τη συσσώρευση των ανθρακούχων επικαθίσεων [1].

Η κινητικότητα των πλεγματικών οξυγόνων είναι μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες των καταλυτικών συστημάτων που περιέχουν  $\text{CeO}_2$ , καθώς επηρεάζουν τόσο την ενεργότητα όσο και τη σταθερότητα. Για τη μελέτη της ιδιότητας αυτής χρησιμοποιείται κυρίως η μέθοδος της ισοτοπικής εναλλαγής  $^{18}\text{O}$  και βασίζεται στο μηχανισμό ανταλλαγής του πλεγματικού οξυγόνου του φορέα με το ισότοπο  $^{18}\text{O}$  στην αέρια φάση.

Έχει αναφερθεί ότι οι φορείς που ανάγονται μερικώς συμμετέχουν ενεργά στο μηχανισμό της αντίδρασης ευνοώντας τη «μετανάστευση» των ειδών οξυγόνου προς τη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα [2-4] Σύμφωνα με κινητικές μελέτες το ελέγχον κινητικά στάδιο των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την αναμόρφωση μεθανίου είναι η διάσπαση του δεσμού C-H του μεθανίου κατά την προσρόφησή του στα ενεργά κέντρα του μετάλλου [5] . Ωστόσο, ο μηχανισμός επηρεάζεται σημαντικά από το είδος του καταλύτη, τόσο του ενεργού μετάλλου όσο και τη φύση του φορέα. Η μελέτη της θερμοπρογραμματιζόμενης διάσπασης του μεθανίου παρουσία των υπό μελέτη καταλυτών καθώς και η μελέτη του κινητικού ισοτοπικού φαινομένου με τη χρήση CD4 παρέχει σημαντικές πληροφορίες για το ρόλο του φορέα στο μηχανισμό αλλά και για το ελέγχον κινητικά στάδιο της αντίδρασης.

#### **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η χρηματοδότηση της μελέτης πραγματοποιήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση μέσω του προγράμματος FCH JU CoMETHy: Compact Multifuel-Energy To Hydrogen converter (GA No. 279075).

#### **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] S.D. Angeli, F.G. Pilitsis and A.A. Lemonidou, Catal Today 242 (2015) 119-128.
- [2] S.D. Angeli, G. Monteleone, A. Giaconia and A.A. Lemonidou, Int J Hydrogen Energy 39 (2014) 1979-1997.
- [3] H.S. Roh, I.H. Eum and D.W. Jeong, Renew Energy 42 (2012) 212-216.
- [4] K. Kusakabe, K.-. Sotowa, T. Eda and Y. Iwamoto, Fuel Process Technol 86 (2004) 319-326.
- [5] J. Wei and E. Iglesia, J Catal 224 (2004) 370-383.