

Ολοκληρωμένη Μελέτη της Ατμοαναμόρφωσης του CH₄ με Χημική Ανάδραση: Αξιολόγηση Καταλυτών NiO ως Φορέων Οξυγόνου και Ανάπτυξη Κινητικού Μοντέλου

Ά. Αντζάρα¹, Δ. Ιψάκης¹, Ε. Ηρακλέους², L.Silvester³, D.B. Bukur³, Α.Α. Λεμονίδου¹

¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124 Θεσσαλονίκη

²Σχολή Επιστημών Τεχνολογίας, Διεθνές Πανεπιστήμιο Ελλάδος, 57001 Θεσσαλονίκη

³Texas A&M University at Qatar, Chem. Engineering Program, Education city 23874, Doha, Qatar

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παραγωγή H₂ μέσω της ατμοαναμόρφωσης του CH₄ αν και παραμένει τα τελευταία χρόνια ως βασική τεχνολογία, εντούτοις αντιμετωπίζει ως σημαντικά προβλήματα τη λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες (800°C-950°C) και τις υψηλές θερμικές απαιτήσεις που έχουν σαν αποτέλεσμα την έκλυση μεγάλων ποσοτήτων CO₂ στην ατμόσφαιρα (λόγω καύσης μέρους του μεθανίου για κάλυψη των θερμικών απαιτήσεων). Ως συνδυαστική λύση με σημαντικές και άμεσες προεκτάσεις σε περιβαλλοντικές & ενεργειακές εφαρμογές, προτείνεται η αξιοποίηση υλικών μεταφοράς οξυγόνου (oxygen transfer materials-OTMs), όπως το NiO, αντί της χρήσης αέρα ή καθαρού οξυγόνου όπως συμβαίνει στην αυτοθερμική αναμόρφωση. Στην διεργασία αυτή, το CH₄ ανάγει τον φορέα οξυγόνου (NiO) προς μεταλλικό Ni που δρα ως καταλύτης της αντίδρασης της ατμοαναμόρφωσης. Στη συνέχεια το μεταλλικό νικέλιο επανοξειδώνεται με αέρα προς NiO με αποτέλεσμα την παραγωγή μεγάλης ποσότητας θερμότητας, η οποία χρησιμοποιείται για την κάλυψη των αναγκών της ενδόθερμης αναμόρφωσης.

Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης και με στόχο την ολοκληρωμένη αξιολόγηση της διεργασίας, θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα δοκιμασίας φορέων οξυγόνου NiO στηριγμένων σε εμπορικούς φορείς Al₂O₃ και ZrO₂ σε συνθήκες συμβατικής ατμοαναμόρφωσης, καθώς και σε συνθήκες ατμοαναμόρφωσης συνδυασμένης με χημική ανάδραση σε εργαστηριακή μονάδα συνεχούς ροής με αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Παράλληλα, θα παρουσιασθεί κινητική μελέτη των τελούμενων αντιδράσεων βάση πειραμάτων που διεξήχθησαν σε θερμοβαρυντικό ζυγό στους φορείς οξυγόνου NiO με διττό στόχο την επιβεβαίωση του ελεγχόμενου σταδίου της διεργασίας και την εξακρίβωση των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα, συνοδευόμενες από τις κινητικές τους εξισώσεις.

Η δοκιμασία των NiO/Al₂O₃ και NiO/ZrO₂ σε συνθήκες συμβατικής ατμοαναμόρφωσης μεθανίου έδειξε ότι η ανηγμένη φάση των υλικών αυτών αποτελεί κατάλληλο καταλύτη για την αντίδραση αυτή. Τα συγκεκριμένα υλικά παρουσίασαν ικανοποιητική απόδοση στους 650°C, με λόγο S/C = 3 και ωριαία ταχύτητα χώρου 100000 h⁻¹, ενώ κατέγραψαν λιγότερο από 12% απενεργοποίηση και μετατροπές CH₄ 85 και 70% για το NiO/Al₂O₃ και το NiO/ZrO₂ αντίστοιχα, έπειτα από 20h πειράματος. Τα υλικά μελετήθηκαν στη συνέχεια σε συνθήκες ατμοαναμόρφωσης μεθανίου με χημική ανάδραση, όπου ο καταλύτης εκτίθεται αρχικά στην οξειδωμένη του κατάσταση σε ροή CH₄/ατμού με τη προσθήκη μικρής ροής H₂ (5%) κατά την έναρξη του σταδίου αναγωγής/αναμόρφωσης για την διευκόλυνση της αναγωγής του NiO. Μετά από μια ώρα, η τροφοδοσία εναλλάσσεται σε ροή αέρα για την επανοξείδωση του μεταλλικού Ni και ο κύκλος επαναλαμβάνεται. Το NiO/ZrO₂ παρουσίασε ελάχιστη έως μηδενική απενεργοποίηση μετά από 20 διαδοχικούς κύκλους αναγωγής-αναμόρφωσης/επανοξείδωσης, που αντιστοιχούν σε 20 ώρες έκθεσης σε συνθήκες ατμοαναμόρφωσης, κάτι που υποδεικνύει την καταλληλότητά του ως φορέα οξυγόνου στην υπό μελέτη διεργασία. Η προσθήκη του H₂ κατά τη διάρκεια των 10 πρώτων λεπτών του σταδίου αναγωγής-αναμόρφωσης βοηθά στη αναγωγή του NiO, στην ταχύτερη επίτευξη συνθηκών μόνιμης κατάστασης και ταυτόχρονα

παρεμποδίζει ως ένα βαθμό την συσσώρευση ανθρακούχων επικαθίσεων. Η αξιολόγηση του NiO/Al₂O₃ σε συνθήκες ατμοαναμόρφωσης συνδυασμένης με χημική ανάδραση βρίσκεται σε εξέλιξη.

Με στόχο την εύρεση κατάλληλου κινητικού μηχανιστικού μοντέλου, σειρά κινητικών πειραμάτων διεξήχθησαν σε θερμοβαρυντικό ζυγό με ταυτόχρονη παρακολούθηση του ρεύματος εξόδου από φασματογράφο μάζας. Στα πειράματα αυτά μελετήθηκε η μεταβολή της θερμοκρασίας αναγωγής (550-650°C) υπό τροφοδοσία 15% CH₄/He και η μεταβολή της θερμοκρασίας επανοξειδωσης (750-800°C) υπό ροή αέρα για τουλάχιστον 10 διαδοχικούς κύκλους αναγωγής/οξειδωσης. Βάση των αποτελεσμάτων και των κριτηρίων Mears (απουσία εξωτ. διάχυσης) και Weisz-Prater (απουσία εσωτ. διάχυσης) επιβεβαιώθηκε σε πρώτη φάση ως ελεγχόμενο στάδιο της διεργασίας η κινητική των χημικών αντιδράσεων. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε ταυτόχρονη σύγκριση των πειραματικών δεδομένων (βάρος υλικού και συγκεντρώσεις των CO, CO₂ και H₂) και πραγματοποιήθηκε εκτίμηση κινητικών παραμέτρων με βάση τα προεπιλεγμένα μαθηματικά μοντέλα των υπό εξέταση αντιδράσεων. Κινητικά μοντέλα και αντιδράσεις που δεν εμφάνισαν βέλτιστη συμπεριφορά (ελαχιστοποίηση αντικειμενικής συνάρτησης μέσω μη-γραμμικής παλινδρόμησης σε υπολογιστικό περιβάλλον) και δεν συμβάδισαν με τις πειραματικές αποκρίσεις, απορρίφθηκαν από την συνέχεια της μελέτης. Όπως προέκυψε, το βασικό σχήμα αντιδράσεων περιλαμβάνει α) την αναγωγή του NiO από CH₄ προς CO₂+H₂O, β) την αναγωγή του NiO από CH₄ προς CO+H₂, γ) την αντίδραση διάσπασης CH₄ και δ) την αντίδραση μετάθεσης νερού. Συμπληρωματικές αντιδράσεις (αλλά με μικρότερους ρυθμούς) αποτελούν η αντίδραση Boudouard καθώς και η αντίδραση ατμοαναμόρφωσης. Κινητικοί παράμετροι προς εξακρίβωση αποτέλεσαν ο προ-εκθετικός παράγοντας, η ενέργεια ενεργοποίησης και η τάξη της κάθε αντίδρασης βάση των αερίων που λαμβάνουν μέρος στις αντιδράσεις και οι οποίες συγκρίθηκαν με τα διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα. Μεταξύ άλλων, η κινητική ανάλυση φανέρωσε πληροφορίες σχετικά με την πορεία της αναγωγής του NiO προς Ni που περιγράφεται και συμφωνεί από την θεωρία “*Nucleation and Nuclei Growth Model*” και τις αντίστοιχες ημι-εμπειρικές κινητικές εξισώσεις τύπου “*Avrami-Erofeev*” σχετικά με την μεταβολή του βάρους του υλικού με τον χρόνο και την θερμοκρασία.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε με χρηματοδότηση από το Εθνικό Ταμείο Έρευνας του Κατάρ (QNRF) μέσω του προγράμματος NPRR 5 - 420 - 2 - 166. Οι γνώμες που αποτυπώνονται στην παρούσα εργασία αποτελούν αποκλειστική ευθύνη των συγγραφέων.

ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] A. Antzara, E. Heracleous, D.B. Bukur, A.A. Lemonidou, Thermodynamic analysis of hydrogen production via chemical looping steam methane reforming coupled with in situ CO₂ capture, International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015, Vol. 32, pp. 115-128
- [2] A. Antzara, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, Development of CaO-based Mixed Oxides as Stable Sorbents for Post-Combustion CO₂ Capture Via Carbonate Looping, Energy Procedia, 2014, Vol. 63, pp. 2160-2169
- [3] L. Silvester, A. Antzara, G. Boskovic, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, D.B. Bukur, NiO supported on Al₂O₃ and ZrO₂ oxygen carriers for chemical looping steam methane reforming, International Journal of Hydrogen Energy (accepted for publication)