

# Αντιδράσεις μετατόπισης του CO με ατμό και εκλεκτικής μεθανοποίησης του CO σε υποστηριγμένους καταλύτες ευγενών μετάλλων

**A. Κουρουμλίδης, Δ.Ι. Κονταρίδης, Ξ. Βερύκιος**

*Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών*

Η αναμόρφωση με ατμό υδρογονανθράκων και προϊόντων βιομάζας για την παραγωγή υδρογόνου αποτελεί το αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας τα τελευταία χρόνια με σκοπό την απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα λόγω των ποικίλων προβλημάτων που προκαλεί η χρήση τους σε περιβαλλοντικό αλλά και κοινωνικό επίπεδο. Κατά τη διεργασία αυτή, εκτός από H<sub>2</sub> παράγεται σημαντική ποσότητα CO (8-10%) το οποίο χρησιμοποιείται για την παραγωγή επιπλέον ποσότητας H<sub>2</sub> μέσω της αντίδρασης μετατόπισης με ατμό. Προκειμένου το αέριο ρεύμα που προκύπτει να καταστεί κατάλληλο για την τροφοδοσία κυψελών καυσίμου τύπου PEM, η εναπομένουσα ποσότητα CO μπορεί να μετατραπεί σε CH<sub>4</sub> μέσω της αντίδρασής του με H<sub>2</sub>, το οποίο υπάρχει ήδη στο αέριο ρεύμα. Οι εμπορικοί καταλύτες μετατόπισης που χρησιμοποιούνται σήμερα σε εγκαταστάσεις παραγωγής υδρογόνου (Fe-Cr και Cu-Zn-Al) δεν είναι κατάλληλοι για κινητές ή σταθερές εφαρμογές κυψελών καυσίμου λόγω του μεγάλου όγκου τους και της πυροφορικής τους φύσης που απαιτεί προσεκτική προκατεργασία ή/και περιοδική αναγέννηση. Όσον αφορά τους καταλύτες μεθανοποίησης του CO, συχνά χαρακτηρίζονται από μικρή εκλεκτικότητα καθώς προωθούν παράλληλα την (ανεπιθύμητη) αντίδραση μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub> με αποτέλεσμα την απώλεια H<sub>2</sub>. Είναι, λοιπόν, επιτακτική η ανάγκη ανάπτυξης καταλυτών μετατόπισης και μεθανοποίησης του CO με υψηλή ενεργότητα, εκλεκτικότητα προς τα επιθυμητά προϊόντα και σταθερότητα στο χρόνο, ικανών να λειτουργούν αποδοτικά σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η δυνατότητα βελτιστοποίησης υποστηριγμένων καταλυτών ευγενών μετάλλων, οι οποίοι έχουν αναπτυχθεί στο εργαστήριο τα τελευταία χρόνια για τις αντιδράσεις μετατόπισης με ατμό και της εκλεκτικής μεθανοποίησης του CO. Η αντίδραση μετατόπισης αποτελεί ένα από τα κύρια βήματα στις διεργασίες παραγωγής υδρογόνου με την οποία επιτυγχάνεται μείωση της συγκέντρωσης του CO σε 0.5-1%. Τα αποτελέσματα προηγούμενων μελετών έδειξαν ότι ο καταλύτης Pt/TiO<sub>2</sub> παρουσιάζει υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης. Στην προσπάθεια βελτιστοποίησης του καταλύτη αυτού, μελετήθηκε η επίδραση της ενίσχυσης του φορέα με αλκάλια (Na, Cs) ή αλκαλικές γαίες (Ca, Sr) και η προσθήκη δεύτερου μεταλλοξειδίου (π.χ. CeO<sub>2</sub>). Τα πειράματα ελέγχου της καταλυτικής ενεργότητας πραγματοποιήθηκαν υπό ρεαλιστικές συνθήκες αντίδρασης με σύσταση τροφοδοσίας 9.7% CO, 38.7% H<sub>2</sub>O, 44.8% H<sub>2</sub>, 6.8% CO<sub>2</sub> (αντίδραση μετατόπισης υψηλής θερμοκρασίας) και 1.6% CO, 29.9% H<sub>2</sub>O, 52.2% H<sub>2</sub>, 16.3% CO<sub>2</sub> (αντίδραση μετατόπισης χαμηλής θερμοκρασίας) με συνολική ροή 220 cc/min και μάζα καταλύτη 0.75 g. Βρέθηκε ότι η τροποποίηση του φορέα οδηγεί σε αύξηση της ενεργότητας του καταλύτη με βέλτιστη συμπεριφορά να παρουσιάζουν οι καταλύτες Pt/Ca-TiO<sub>2</sub> και Pt/Ca-CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν αντίστοιχα πειράματα με χρήση υποστηριγμένων διμεταλλικών καταλυτών Pt-M (M=Fe, Cu, Cr, Ru) όπου παρατηρήθηκε μικρή βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς με εξαίρεση την περίπτωση Pt-Cu, ο οποίος εμφάνισε σημαντικά μικρότερη ενεργότητα.

Για την αντίδραση μεθανοποίησης του CO, η εργασία στοχεύει στη βελτιστοποίηση του καταλύτη 5%Ru/TiO<sub>2</sub>, ο οποίος παρουσιάζει υψηλή ενεργότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα στο χρόνο. Για το σκοπό αυτό, παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού διμεταλλικοί καταλύτες Ru-M/TiO<sub>2</sub> (M=Ni, Co) με διαφορετικές φορτίσεις μετάλλου. Τα καταλυτικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν με σύσταση τροφοδοσίας 0.5% CO, 30% H<sub>2</sub>O, 55.5% H<sub>2</sub>, 14% CO<sub>2</sub>, συνολική ροή 200 cc/min και μάζα καταλύτη 0.15 g. Σε όλες τις περιπτώσεις, ωστόσο, δεν παρατηρήθηκε βελτίωση της ενεργότητας ή της εκλεκτικότητας του καταλύτη.

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: ΘΑΛΗΣ. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου (Έργο: CAT-BIOFUEL).