

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΤΟΥ ΠΡΟΠΑΝΙΟΥ ΜΕ ΑΤΜΟ ΣΕ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Α. Κόκκα και Π. Παναγιωτοπούλου*

Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

(*ppanagiotoπούλου@isc.tuc.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετάται η επίδραση της φύσης, της φόρτισης και των μορφολογικών χαρακτηριστικών του μετάλλου, της φύσης του φορέα και των λειτουργικών συνθηκών στην καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Βρέθηκε ότι η φύση της διεσπαρμένης μεταλλικής φάσης επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική συμπεριφορά, η οποία αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά $Re < Ni < Ir \sim Ru < Rh$. Για τον καταλύτη Rh/Al_2O_3 , που παρουσίασε τα βέλτιστα αποτελέσματα, η μετατροπή του προπανίου και η εκλεκτικότητα ως προς υδρογόνο βελτιώνονται περαιτέρω με αύξηση της φόρτισης σε Rh. Ωστόσο, η φόρτιση και το μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου δεν επηρεάζουν την συχνότητα αναστροφής του προπανίου φανερώνοντας ότι ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης δεν εξαρτάται από τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του Rh. Αντίθετα, η συχνότητα αναστροφής του προπανίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του φορέα και αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά $CeO_2 < SiO_2 \ll Al_2O_3 < YSZ$. Η μετατροπή του προπανίου και η εκλεκτικότητα ως προς H_2 ενισχύονται αυξάνοντας τον λόγο H_2O/C στην τροφοδοσία από 1.2 σε 3.3.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

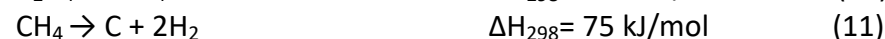
Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από κυψέλες καυσίμου με ενδιάμεση παραγωγή υδρογόνου (H_2) αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη και φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία^[1]. Ανάμεσα στις διεργασίες παραγωγής H_2 , η αναμόρφωση του υγροποιημένου αερίου του πετρελαίου (Liquefied Petroleum Gas, LPG) με ατμό παρουσιάζει ενδιαφέρον κυρίως σε απομακρυσμένες περιοχές που αντιμετωπίζουν δυσκολίες με τα υπάρχοντα ηλεκτρικά δίκτυα. Το LPG αποτελεί μίγμα υδρογονανθράκων, κυρίως προπανίου (C_3H_8) και βουτανίου (C_4H_{10}), σε ποικίλες συστάσεις ανάλογα με την πηγή προέλευσής του. Οι αντιδράσεις αναμόρφωσης του προπανίου και του βουτανίου με ατμό (1-4) είναι ισχυρά ενδόθερμες, με αποτέλεσμα μέγιστες αποδόσεις σε H_2 να είναι εφικτές σε υψηλές θερμοκρασίες (τυπικά $>700^\circ C$).



Εκτός από H_2 , μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το LPG μπορεί να μετατραπεί σε μεθάνιο (CH_4), αιθένιο (C_2H_4) και αιθάνιο (C_2H_6) μέσω των αντιδράσεων μεθανοποίησης των CO και CO_2 (5,6) και διάσπασης των C_3H_8 και C_4H_{10} (7,8), αντίστοιχα^[2].



Το βασικό πρόβλημα της αντίδρασης αναμόρφωσης του LPG με ατμό είναι η εναπόθεση άνθρακα, λόγω διάσπασης των CH_4 , C_2H_4 και C_2H_6 (9-11), η οποία λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες οδηγώντας σε σταδιακή απενεργοποίηση του καταλύτη.



Για τον λόγο αυτό, είναι επιτακτική η ανάγκη ανάπτυξη ενεργών και σταθερών καταλυτών ικανών να μετατρέπουν εκλεκτικά το LPG σε H₂ παρεμποδίζοντας ταυτόχρονα την ανεπιθύμητη εναπόθεση άνθρακα.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η καταλυτική συμπεριφορά υποστηριγμένων καταλυτών μετάλλων για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό, σε συνάρτηση της φύσης (Ni, Ru, Rh, Ir, Re) και της φόρτισης (0.5-5 wt.%) του μετάλλου, του είδους του φορέα (Al₂O₃, SiO₂, YSZ, CeO₂) και των λειτουργικών συνθηκών αντίδρασης (θερμοκρασία, λόγος H₂O/C). Σκοπός είναι η ανάπτυξη ενεργών και εκλεκτικών καταλυτών καθώς και η διερεύνηση των παραμέτρων εκείνων που επηρεάζουν την καταλυτική ενεργότητα.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιώντας σαν πρόδρομες ενώσεις άλατα μετάλλων (Rh(NO₃)₃, Ru(NO)(NO₃)₂, IrCl₃, ReCl₅, Ni(NO₃)₂·6H₂O) και εμπορικούς φορείς (CeO₂, SiO₂, Al₂O₃, YSZ). Μετά τον εμποτισμό ακολούθησε ξήρανση των στερεών στους 110°C για 12h και αναγωγή στους 400°C (300 °C για το Rh) για 2h. Με σκοπό την αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του μετάλλου παρασκευάστηκαν επιπλέον δύο καταλύτες 5%Rh/Al₂O₃, οι οποίοι πριν το στάδιο της αναγωγής πυρώθηκαν για 4h στους 650°C και 700°C, αντίστοιχα. Ο χαρακτηρισμός των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με τις τεχνικές φυσικής ρόφησης αζώτου σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (BET) και εκλεκτικής χημειορόφησης με H₂. Τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας πραγματοποιήθηκαν στη θερμοκρασιακή περιοχή 400-800°C με σύσταση τροφοδοσίας αποτελούμενη από 4.5% C₃H₈, 0.15% Ar και 44% H₂O (σε He). Ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης μετρήθηκε σε διαφορικές συνθήκες (X_{C₃H₈} <10%) με σκοπό την ελαχιστοποίηση της επίδρασης των φαινομένων μεταφοράς μάζας και θερμότητας.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα από τον χαρακτηρισμό των υποστηριγμένων μεταλλικών καταλυτών. Παρατηρείται ότι η ειδική επιφάνεια των φορέων κυμαίνεται από 3.3 m²/g για το CeO₂ έως 144.0 m²/g για το SiO₂. Η διασπορά και το μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου μεταβάλλονται από 21.5 έως 99%, και από 1 έως 5.1 nm, αντίστοιχα με τρόπο που εξαρτάται σημαντικά από τη φύση του φορέα και τη φόρτιση σε μέταλλο. Αύξηση της φόρτισης σε Rh οδηγεί σε μείωση της διασποράς και αύξηση των σωματιδίων του Rh.

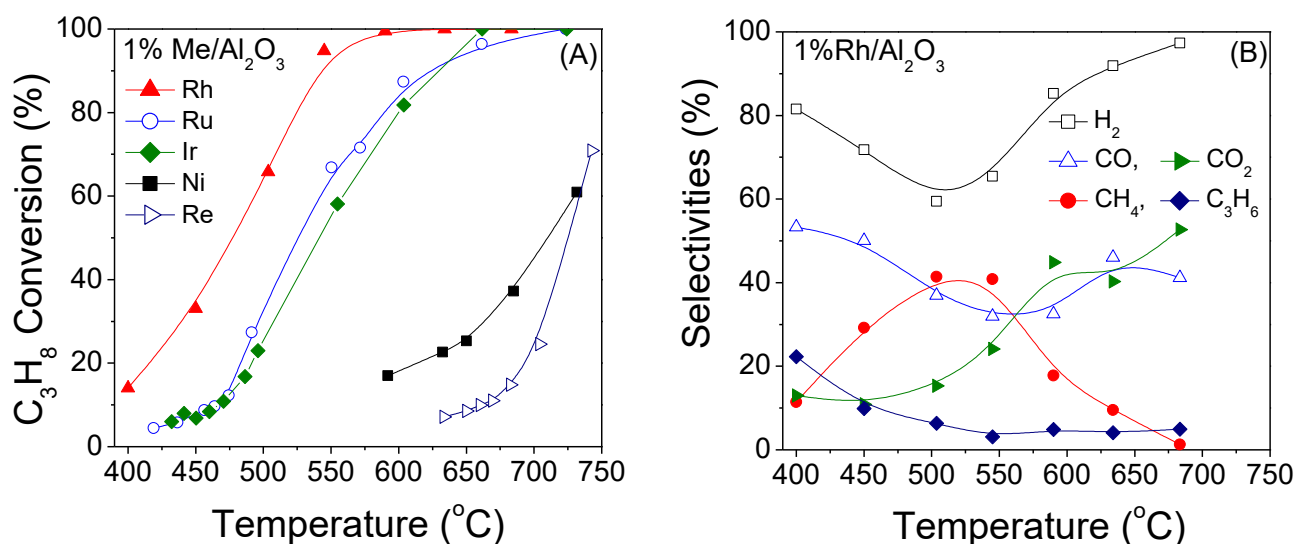
Πίνακας 1. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των υποστηριγμένων μεταλλικών καταλυτών.

x wt.% Me/ Support	SSA ⁽¹⁾ (m ² /g)	Metal dispersion ⁽²⁾ (%)	Metal crystallite size ⁽²⁾ (nm)
Al ₂ O ₃	83.0	-	-
0.5%Rh/Al ₂ O ₃	-	79.3	1.4
1.0%Rh/Al ₂ O ₃	-	73.4	1.5
5.0%Rh/Al ₂ O ₃	-	53.6	2.0
1.0%Ru/Al ₂ O ₃	-	68.1	1.4
5.0%Rh/Al ₂ O ₃ cal. at: 650°C (4h)	-	27.7	3.9
5.0%Rh/Al ₂ O ₃ cal. at: 700°C (4h)	-	21.5	5.1
CeO ₂	3.3	-	-
0.5%Rh/ CeO ₂	-	74.0	1.5
YSZ	12.0	-	-
0.5%Rh/ YSZ	-	99.0	1.0
SiO ₂	144.0	-	-
0.5%Rh/ SiO ₂	-	99.0	1.0

⁽¹⁾ Ειδική επιφάνεια όπως υπολογίσθηκε με τη μέθοδο BET

⁽²⁾ Διασπορά και μέσο μέγεθος σωματιδίων μετάλλου, όπως υπολογίσθηκαν με τη μέθοδο εκλεκτικής χημειορόφησης με H₂

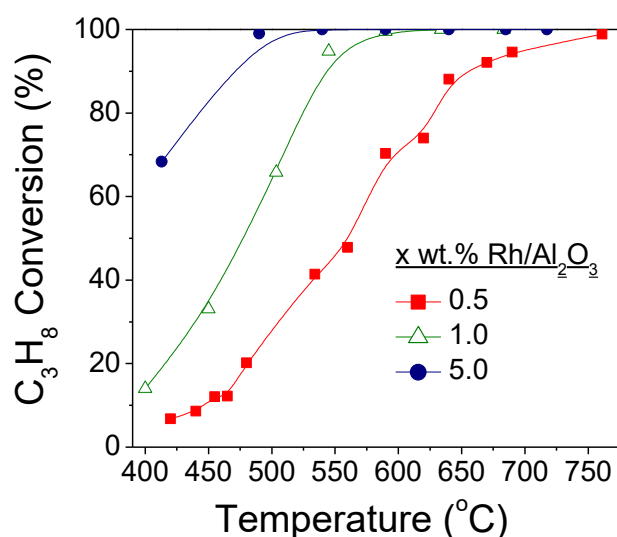
Η επίδραση της φύσης του μετάλλου στην καταλυτική συμπεριφορά μελετήθηκε σε καταλύτες Rh, Ru, Ir, Re και Ni υποστηριγμένων σε φορέα Al_2O_3 . Η φόρτιση σε μέταλλο ήταν ίση με 1.0 wt.%. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 1Α, στο οποίο παρουσιάζεται η μετατροπή του προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για κάθε καταλύτη. Παρατηρείται ότι βέλτιστη συμπεριφορά παρουσιάζει ο καταλύτης Rh, ο οποίος καθίστανται ενεργός σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 400°C και οδηγεί σε πλήρη μετατροπή του προπανίου ήδη από τους 580°C . Ακολουθούν οι καταλύτες Ru και Ir, η καμπύλη μετατροπής των οποίων μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ οι καταλύτες Ni και Re είναι πρακτικά ανενεργοί σε θερμοκρασίες πρακτικού ενδιαφέροντος, αφού απαιτούνται θερμοκρασίες υψηλότερες από 750°C για την επίτευξη μετατροπής C_3H_8 μεγαλύτερης από 70%. Τυπικά αποτελέσματα από την κατανομή των προϊόντων παρουσιάζονται στο Σχήμα 1B για τον καταλύτη 1%Rh/ Al_2O_3 . Τα προϊόντα που ανιχνεύτηκαν ήταν H_2 , CO , CO_2 , CH_4 και C_3H_6 . Παρατηρείται ότι αύξηση της θερμοκρασίας από 400 σε 500°C οδηγεί σε μείωση της εκλεκτικότητας ως προς H_2 (S_{H_2}) από 80% σε 60%, αντίστοιχα. Περεταίρω αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την προοδευτική αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς H_2 , η οποία γίνεται ίση με 97% τους 680°C . Η εκλεκτικότητα ως προς CO (S_{CO}) παρουσιάζει αντίστοιχη συμπεριφορά με αυτήν του H_2 . Η μείωση των S_{H_2} και S_{CO} μεταξύ 400 - 500°C συνοδεύεται από αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς CH_4 φανερώνοντας ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες πραγματοποιείται η αντίδραση μεθανοποίησης του CO σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες^[3]. Όσον αφορά το CO_2 , παρατηρείται σταδιακή αύξηση της εκλεκτικότητας του με αύξηση της θερμοκρασίας μεταξύ 400 και 700°C , πιθανόν λόγω των αντιδράσεων μετατόπισης του CO (WGS) και αναμόρφωσης του C_3H_8 με ατμό. Η ανίχνευση μικρών ποσοτήτων προπυλενίου σε θερμοκρασίες μικρότερες από 550°C υποδεικνύει ότι λαμβάνει χώρα η αντίδραση αφυδρογόνωσης του προπανίου. Παρόμοια κατανομή προϊόντων παρατηρήθηκε και για τους υπόλοιπους υποστηριγμένους καταλύτες μετάλλων με τους λιγότερο ενεργούς καταλύτες (Ir, Ni, Re) να εμφανίζουν μεγαλύτερη εκλεκτικότητα ως προς C_3H_6 , καθώς και παραγωγή ιχνών C_2H_4 και C_2H_6 πιθανόν λόγω αντιδράσεων διάσπασης του C_3H_8 .



Σχήμα 1. Α) Επίδραση φύσης μετάλλου στη μετατροπή του προπανίου και Β) εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για τον καταλύτη 1%Rh/ Al_2O_3 συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης.

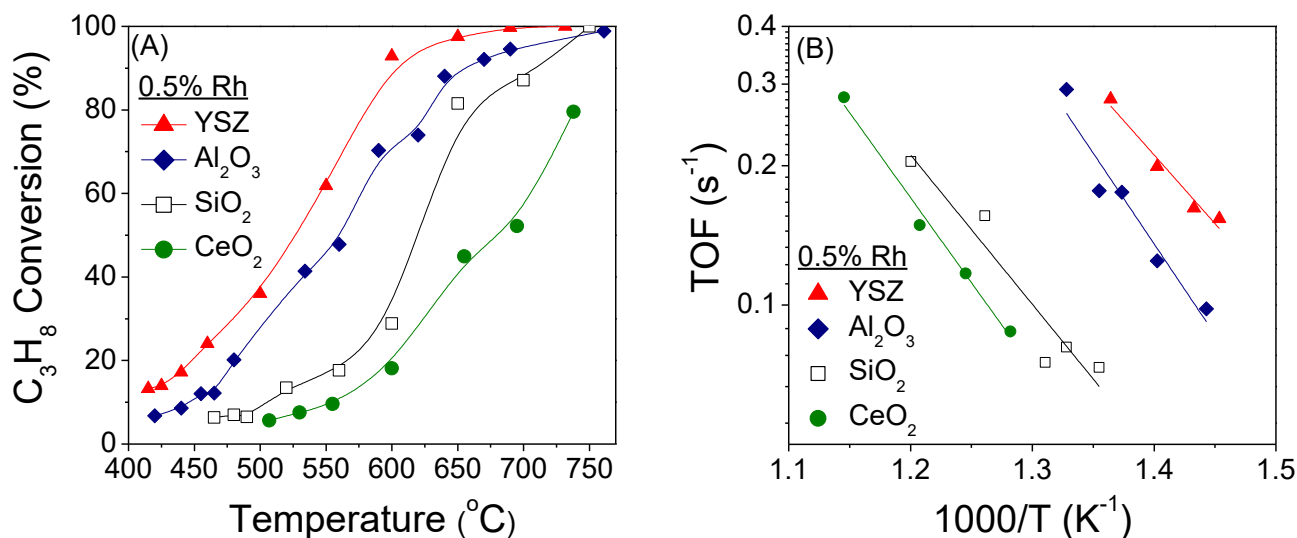
Η επίδραση της φόρτισης του καταλύτη σε μέταλλο μελετήθηκε σε καταλύτες Rh/ Al_2O_3 και τα αποτελέσματα (Σχήμα 2) έδειξαν ότι αύξηση της περιεκτικότητας του Rh από 0.5 σε 5.0 wt.% οδηγεί σε προοδευτική μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής του C_3H_8 προς σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης αναμόρφωσης του C_3H_8 με ατμό στους ανωτέρω καταλύτες $x\%\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ μετρήθηκε σε ξεχωριστά πειράματα που

πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης ($X < 10\%$). Οι μετρήσεις αυτές σε συνδυασμό με τις τιμές της διασποράς του Rh που υπολογίσθηκαν από τα πειράματα εκλεκτικής χημειορόφησης χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της συχνότητας αναστροφής (TOF) του C_3H_8 , η οποία βρέθηκε να μην επηρεάζεται από τη φόρτιση ή το μέγεθος των σωματιδίων του Rh. Ωστόσο, επειδή το μέγεθος των κρυσταλλιτών του Rh στους καταλύτες που παρουσιάζονται στο Σχήμα 2 δεν μεταβάλλεται σημαντικά (1.4-2.0 nm), παρασκευάστηκαν καταλύτες 5%Rh/Al₂O₃, οι οποίοι πυρώθηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες επιτυγχάνοντας αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων του Rh έως 5.1 nm. Ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης μετρήθηκε στους καταλύτες αυτούς και τα αποτελέσματα (δεν παρουσιάζονται εδώ) έδειξαν ότι ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης παραμένει πρακτικά ανεπηρέαστος από το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του Rh, τουλάχιστον υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες, φανερώνοντας ότι η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό δεν είναι δομικά ευαίσθητη όσον αφορά το μέταλλο.



Σχήμα 2. Επίδραση της φόρτισης του καταλύτη σε Rh στην συμπεριφορά καταλυτών Rh/Al₂O₃ για την αντίδραση αναμόρφωσης του C₃H₈ με ατμό.

Η επίδραση της φύσης του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά μελετήθηκε σε καταλύτες 0.5% Rh υποστηριγμένων σε εμπορικούς φορείς. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η φύση του φορέα επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική ενεργότητα (Σχήμα 3Α).



Σχήμα 3. Επίδραση φύσης του φορέα (Α) στη μετατροπή του προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης και (Β) στη συχνότητα αναστροφής του C₃H₈ για καταλύτες 0.5% Rh.

Η μετατροπή του προπανίου είναι υψηλότερη όταν το Rh διασπείρεται σε φορέα YSZ, σε σχέση με τον φορέα CeO₂, ενώ οι φορείς Al₂O₃ και SiO₂ παρουσιάζουν ενδιαμέση συμπεριφορά. Οι συχνότητες αναστροφής της μετατροπής του C₃H₈ για τον κάθε καταλύτη συνοψίζονται στο διάγραμμα Arrhenius του Σχήματος 3B, όπου παρατηρείται ότι ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του φορέα και αυξάνεται περίπου κατά μία τάξη μεγέθους ακολουθώντας τη σειρά CeO₂ < SiO₂ < Al₂O₃ < YSZ.

Η επίδραση του λόγου H₂O/C στην καταλυτική συμπεριφορά εξετάστηκε για τον καταλύτη 1%Rh/Al₂O₃. Βρέθηκε ότι αύξηση του λόγου H₂O/C από 1.2 σε 3.3 οδηγεί σε αύξηση της μετατροπής του C₃H₈ από 87% σε 100% και της εκλεκτικότητας ως προς H₂ από 80% σε 97% στους 700°C. Η κατανομή των προϊόντων που περιέχουν άνθρακα μεταβάλλεται σημαντικά αυξάνοντας την περιεκτικότητα του H₂O στην τροφοδοσία, οδηγώντας σε αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂ στη έξοδο του αντιδραστήρα, μείωση της συγκέντρωσης των CO και C₃H₆, και πλήρη καταστολή των αντιδράσεων διάσπασης του C₃H₈ προς C₂H₄ και C₂H₆.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η καταλυτική ενεργότητα διεσπαρμένων μεταλλικών καταλυτών για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό εξαρτάται σημαντικά από το συνδυασμό μετάλλου-φορέα που χρησιμοποιείται. Μεγαλύτερη δραστηριότητα παρατηρήθηκε για καταλύτες Rh υποστηριγμένους σε YSZ και Al₂O₃, οι οποίοι παρουσιάζουν ικανοποιητική ενεργότητα σε θερμοκρασίες πρακτικού ενδιαφέροντος (> 650°C). Η μετατροπή του προπανίου αυξάνεται με αύξηση της περιεκτικότητας του καταλύτη σε Rh, αλλά ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης ανά επιφανειακό άτομο Rh είναι ανεξάρτητος του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του Rh. Η μετατροπή του C₃H₈ και η εκλεκτικότητα ως προς H₂ ενισχύονται αυξάνοντας τον λόγο H₂O/C στην τροφοδοσία. Τα αποτελέσματα φανερώνουν ότι κατάλληλος συνδυασμός μετάλλου-φορέα και λειτουργικών συνθηκών μπορεί να οδηγήσει σε εκλεκτική παραγωγή H₂.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «Ανάπτυξη και επίδειξη ολοκληρωμένης διεργασίας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από κυψέλες καυσίμου με ενδιαμέση παραγωγή H₂ μέσω αναμόρφωσης του LPG με ατμό -[LPGSR]», και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ 2014-2020), Δράση ΕΡΕΥΝΩ-ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ-ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ (κωδικός έργου: Τ1ΕΔΚ-02442).



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] E.C. Faria, R.C. Rabelo-Neto, R.C. Colman, R.A.R. Ferreira, C.E. Hori, F.B. Noronha, Catal. Letters 146 (2016) 2229–2241.
- [2] N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, S. Charojrochkul, S. Assabumrungrat, Fuel 90 (2011) 136–141.
- [3] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios. Appl. Catal. A. 344 (1-2) (2007) 45-54.