

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΤΟΥ ΠΡΟΠΑΝΙΟΥ ΜΕ ΑΤΜΟ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Θ. Ραμαντάνη¹, Β. Ευαγγελίου¹, Γ. Κορμέντζας¹, Δ. Ι. Κονταρίδης^{1,*}

¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

(*dimi@chemeng.upatras.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό μελετήθηκε σε μία σειρά υποστηριγμένων καταλυτών ευγενών μετάλλων. Εξετάστηκε η επίδραση της φύσης της μεταλλικής φάσης (Ru, Rh, Pt, Re, Ir) και του φορέα (Al₂O₃, TiO₂, CeO₂-ZrO₂) στην αποτελεσματικότητα των καταλυτών. Η σύνθεση των καταλυτών έγινε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, ενώ η φόρτιση σε μέταλλο ήταν σε όλες τις περιπτώσεις ίση με 1 wt%. Οι καταλυτικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στη θερμοκρασιακή περιοχή 450-750°C, ατμοσφαιρική πίεση και λόγο H₂O:C₃H₈ στην τροφοδοσία ίσο με 9,8. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι καταλύτες Ru/Al₂O₃ και Rh/Al₂O₃ παρουσιάζουν υψηλές μετατροπές C₃H₈ και υψηλές αποδόσεις προς H₂. Η αντικατάσταση του οξειδίου Al₂O₃ με TiO₂ οδηγεί τόσο σε υψηλότερη μετατροπή του C₃H₈ όσο και σε υψηλότερη απόδοση προς H₂.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου έχει αυξήσει σημαντικά το ενδιαφέρον για το υδρογόνο (H₂). Το H₂ μπορεί να παραχθεί μέσω αναμόρφωσης με ατμό διαφόρων ενώσεων, όπως του φυσικού αερίου, της αιθανόλης, του υγροποιημένου αερίου πετρελαίου (LPG) και διαφόρων παραγώγων του πετρελαίου ^[1]. Μεταξύ αυτών, το LPG παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον κυρίως σε περιοχές, όπου δεν υπάρχει διαθέσιμο δίκτυο φυσικού αερίου. Το LPG αποτελεί μίγμα υδρογονανθράκων, κυρίως προπανίου (C₃H₈) και βουτανίου (C₄H₁₀) σε περιεκτικότητες που εξαρτώνται από την πηγή προέλευσής του ^[2].

Η αναμόρφωση του προπανίου με ατμό είναι μία ισχυρά ενδόθερμη αντίδραση, με αποτέλεσμα μέγιστες αποδόσεις προς H₂ να είναι εφικτές σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης είναι το H₂, το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), ωστόσο παράγονται αιθάνιο (C₂H₆), αιθυλένιο (C₂H₄) και μεθάνιο (CH₄) λόγω αντιδράσεων διάσπασης και μεθανοποίησης του CO. Το βασικό πρόβλημα της αντίδρασης είναι η εναπόθεση άνθρακα, λόγω διάσπασης των C₂H₆, C₂H₄ και CH₄, η οποία λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες οδηγώντας σε σταδιακή απενεργοποίηση του καταλύτη.

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την αναμόρφωση του προπανίου με ατμό βασίζονται σε μέταλλα μετάπτωσης (Ni, Co), η υψηλή ενεργότητα των οποίων σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος τους, τα καθιστά κατάλληλους καταλύτες για εμπορικές χρήσεις ^[3]. Ένα σημαντικό πρόβλημα στη χρήση υποστηριγμένων καταλυτών Ni είναι ο υψηλός ρυθμός απενεργοποίησης λόγω της εναπόθεσης άνθρακα και της συσσωμάτωσης των μεταλλικών σωματιδίων στην επιφάνεια ^[4]. Τα ευγενή μέταλλα όπως τα Ru, Rh, Pt έχουν αποδειχθεί δραστικά για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου και παρουσιάζουν εξαιρετική ανθεκτικότητα στην εναπόθεση άνθρακα ^[3].

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό σε υποστηριγμένους καταλύτες ευγενών μετάλλων (Ru, Rh, Pt, Re και Ir). Μελετήθηκε η επίδραση της φύσης της μεταλλικής φάσης και του φορέα (Al₂O₃, TiO₂ και CeO₂-ZrO₂) στην αποτελεσματικότητα των καταλυτών.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η σύνθεση των καταλυτών έγινε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, χρησιμοποιώντας $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$, $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{OH})_2$, $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$, ReCl_5 και IrCl_3 ως πρόδρομες ενώσεις και εμπορικούς φορείς Al_2O_3 , TiO_2 και $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Ακολούθησε ξήρανση και αναγωγή υπό ροή H_2 στους 300°C (Rh, Ru, Pt), 400°C (Ir) ή 500°C (Re) για 2h. Η φόρτιση σε μέταλλο ήταν σε όλες τις περιπτώσεις ίση με 1 wt%. Οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν με τεχνικές φυσικής ρόφησης-εκρόφησης σε θερμοκρασία υγρού αζώτου N_2 (BET) και εκλεκτικής χημειορόφησης, με σκοπό τον προσδιορισμό της ειδικής τους επιφάνειας και της διασποράς του μετάλλου αντίστοιχα.

Η καταλυτική συμπεριφορά των δειγμάτων μελετήθηκε στη θερμοκρασιακή περιοχή $450\text{-}750^\circ\text{C}$, ατμοσφαιρική πίεση και λόγο $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_3\text{H}_8$ στην τροφοδοσία ίσο με 9,8. Η μάζα του καταλύτη, που χρησιμοποιήθηκε ήταν 100mg και ο συνολικός ρυθμός ροής $200\text{ cm}^3/\text{min}$. Η ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων έγινε με αέριο χρωματογράφο χρησιμοποιώντας ανιχνευτή TCD για τη μέτρηση των CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , Ar (εσωτερικό πρότυπο) και ανιχνευτή FID για τη μέτρηση των C_2H_6 , C_2H_4 , CH_4 και C_3H_8 .

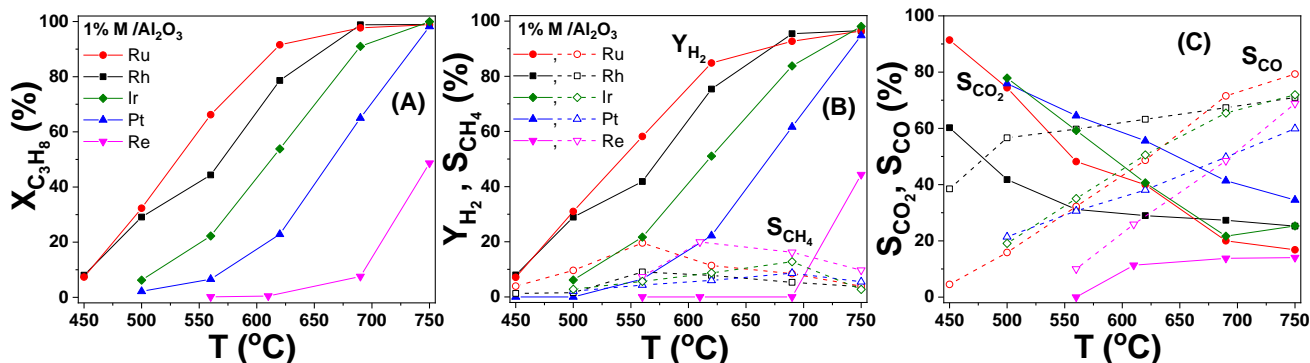
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα αποτελέσματα του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού των καταλυτών συνοψίζονται στον Πίνακα 1. Η ειδική επιφάνεια των υλικών μετρήθηκε μετά την αναγωγή και μετά την έκθεσή τους σε συνθήκες αντίδρασης. Παρατηρείται ότι η ειδική επιφάνεια εξαρτάται από τη φύση του φορέα και δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη φύση της μεταλλικής φάσης. Οι καταλύτες σε φορέα Al_2O_3 έχουν επιφάνεια περίπου ίση με $73\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, οι καταλύτες σε φορέα TiO_2 ίση με $45\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, ενώ οι καταλύτες σε φορέα $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ έχουν τη μικρότερη ειδική επιφάνεια ίση με $14\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Επιπλέον, παρατηρείται ότι στους καταλύτες σε φορέα TiO_2 , η ειδική επιφάνεια μετά την έκθεσή τους σε συνθήκες αντίδρασης μειώνεται σημαντικά, λόγω της μετατροπής του ανατάση σε ρουτίλιο.

Πίνακας 1. Ειδική επιφάνεια των καταλυτών μετά από αναγωγή και μετά την έκθεσή τους σε συνθήκες αντίδρασης

Καταλύτης	Ειδική επιφάνεια (m^2g^{-1}) μετά απο αναγωγή	Ειδική επιφάνεια (m^2g^{-1}) μετά από έκθεση σε συνθήκες αντίδρασης
Rh/ Al_2O_3	73	60
Ru/ Al_2O_3	69	60
Pt/ Al_2O_3	74	62
Re/ Al_2O_3	78	58
Rh/ CeO_2ZrO_2	13	17
Ru/ CeO_2ZrO_2	14	13
Rh/ TiO_2	45	8
Ru/ TiO_2	45	7

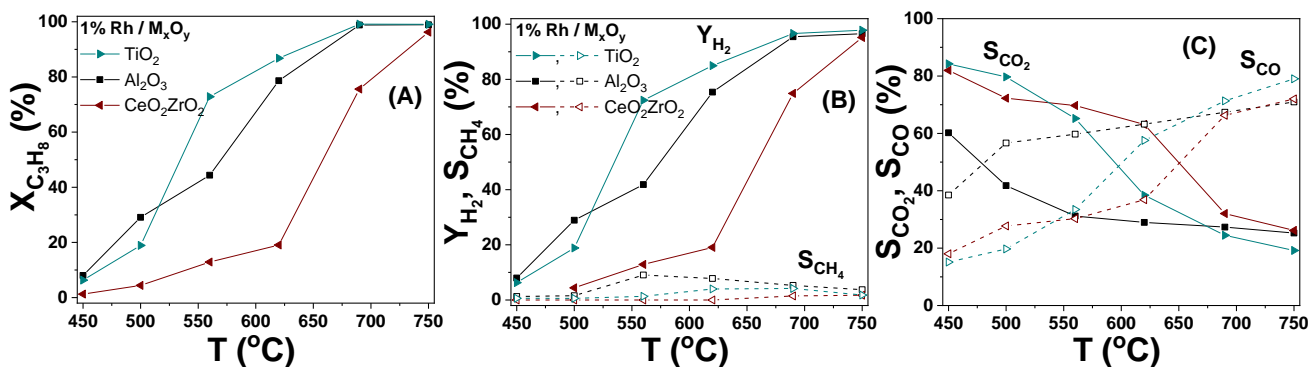
Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα καταλυτικών δοκιμών για τους καταλύτες σε φορέα Al_2O_3 , όπου φαίνεται η επίδραση της φύσης της μεταλλικής φάσης στη μετατροπή του C_3H_8 (Σχ. 1A), στην απόδοση προς H_2 και στις εκλεκτικότητες προς τα υπόλοιπα προϊόντα της αντίδρασης (Σχ. 1B, 1C) συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 1. Μετατροπή του C₃H₈ (A), απόδοση προς H₂ και εκλεκτικότητα προς CH₄ (B), και εκλεκτικότητα προς CO και CO₂ (C), συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 1% M/Al₂O₃.

Για τους καταλύτες 1% M/Al₂O₃ (M= Ru, Rh, Ir, Pt) τα κυρία προϊόντα της αντίδρασης είναι H₂, CO και CO₂ ενώ ο καταλύτης Re/Al₂O₃ ευνοεί το σχηματισμό CH₄ και C₂H₄, λόγω της διάσπασης του C₃H₈. Οι καταλύτες Ru/Al₂O₃ και Rh/Al₂O₃ παρουσιάζουν τις υψηλότερες μετατροπές προπανίου (Σχ. 1A) και τις υψηλότερες αποδόσεις προς H₂ (Σχ. 1B). Ακολουθεί ο καταλύτης Ir/Al₂O₃, ενώ ο καταλύτης Re/Al₂O₃ είναι ο λιγότερο ενεργός. Από το Σχήμα 1C φαίνεται ότι οι καταλύτες Ir/Al₂O₃ και Pt/Al₂O₃ παρουσιάζουν υψηλότερη εκλεκτικότητα προς CO₂, ενώ οι καταλύτες Ru/Al₂O₃ και Rh/Al₂O₃ υψηλότερη εκλεκτικότητα προς CO.

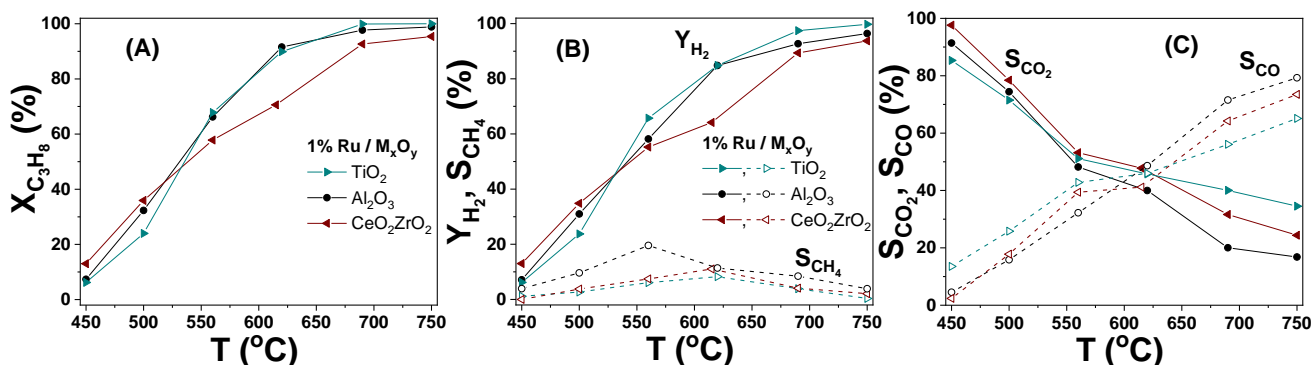
Στο Σχήμα 2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα καταλυτικών δοκιμών για τους καταλύτες Rh, όπου φαίνεται η επίδραση της φύσης του φορέα στη μετατροπή του C₃H₈ (Σχ. 2A), την απόδοση προς H₂ και τις εκλεκτικότητες προς τα υπόλοιπα προϊόντα της αντίδρασης (Σχ. 2B, 2C) συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 2. Μετατροπή του C₃H₈ (A), απόδοση προς H₂ και εκλεκτικότητα προς CH₄ (B) και εκλεκτικότητα προς CO και CO₂ (C), συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 1% Rh/M_xO_y.

Παρατηρείται ότι για τους καταλύτες Rh, τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης είναι τα H₂, CO₂, CO ενώ παράγονται και μικρές ποσότητες CH₄. Η φύση του φορέα επηρεάζει σημαντικά τόσο τη μετατροπή του C₃H₈ (Σχ. 2A) όσο και την εκλεκτικότητας προς τα προϊόντα της αντίδρασης (Σχ. 2B, 2C), με τον καταλύτη Rh/TiO₂ να παρουσιάζει την υψηλότερη μετατροπή C₃H₈ και την υψηλότερη απόδοση προς H₂. Ακολουθεί ο καταλύτης Rh/Al₂O₃, ενώ ο καταλύτης Rh/CeO₂ZrO₂ είναι ο λιγότερο αποδοτικός (Σχ. 2A, 2B). Η εκλεκτικότητα προς CH₄ σε όλες τις περιπτώσεις είναι πολύ χαμηλή.

Τα αποτελέσματα αντίστοιχων πειραμάτων που ελήφθησαν με χρήση καταλυτών Ru παρουσιάζονται στο Σχήμα 3. Παρατηρείται ότι η φύση του φορέα στους καταλύτες Ru δεν επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική συμπεριφορά. Οι καταλύτες Ru/Al₂O₃ και Ru/TiO₂ παρουσιάζουν ελαφρώς υψηλότερη μετατροπή C₃H₈ και απόδοση προς H₂ (Σχ. 3A, 3B). Η εκλεκτικότητα προς CH₄ είναι σε όλες τις περιπτώσεις χαμηλή, ενώ η εκλεκτικότητα προς CO₂ και CO δεν εξαρτάται, πρακτικά, από τη φύση του φορέα (Σχ. 3C).



Σχήμα 3. Μετατροπή του C₃H₈ (A), απόδοση προς H₂ και εκλεκτικότητα προς CH₄ (B), εκλεκτικότητα προς CO και CO₂ (C), συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 1% Ru/M_xO_y.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μελετήθηκε η αντίδραση αναμόρφωσης του C₃H₈ με ατμό σε καταλύτες ευγενών μετάλλων (M= Rh, Ru, Pt, Ir, Re) διεσπαρμένων σε εμπορικούς φορείς Al₂O₃, TiO₂, και CeO₂-ZrO₂.

Βρέθηκε ότι η φύση της μεταλλικής φάσης επηρεάζει σημαντικά την ενεργότητα και εκλεκτικότητα των καταλυτών M/Al₂O₃, με τη μετατροπή C₃H₈ και την απόδοση προς H₂ να μειώνονται σύμφωνα με τη σειρά Ru > Rh > Ir > Pt > Re.

Η καταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών Rh εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του φορέα, κάτι που δεν συμβαίνει για τους καταλύτες Ru. Ο καταλύτης Rh/TiO₂ παρουσιάζει υψηλότερη ενεργότητα για την αντίδραση αναμόρφωσης του C₃H₈ με ατμό και μεγαλύτερη απόδοση προς H₂ σε σχέση με τον καταλύτη Rh/Al₂O₃, ενώ ο καταλύτης Rh/CeO₂-ZrO₂, είναι ο λιγότερο ενεργός.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Δράσης ΕΡΕΥΝΩ- ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ- ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνεΚ 2014-2020) (Κωδικός έργου: Τ1ΕΔΚ- 02442).



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Zuhair S.Al., Hassan M., Djama M., Khaleel A. (2017). *Chemical Engineering Communications*, 204:141-148.
- [2] Laosiripojana N., Sutthisripok W., Charojrochkul S., Assabumrungrat S. (2011). *Fuel*, 90:136-141.
- [3] Recupero V., Pino L., Vita A., Cipiti F., Cordaro M., Laganá M. (2005) *Int. J. Hydrogen Energy*, 30:963-971.
- [4] Malaibari Z.O., Amin A., Croiset E., Epling W. (2014). *Int. J. Hydrogen Energy*, 39:10061-10073.