

ΜΕΛΕΤΗ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Α. Εύδου, Α. Ναλμπαντιάν, Β. Ζασπάλης

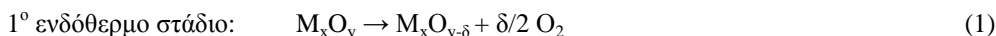
Εργαστήριο Ανόργανων Υλικών, Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών, Εθνικό Κέντρο
Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης, 57001 Θεσσαλονίκη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

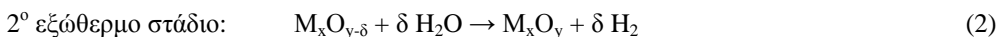
Σε αυτή την εργασία μελετώνται οι οξειδοαναγωγικές καταλυτικές ιδιότητες των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή συμπαγών μεμβρανών, σαν συνάρτηση της σύστασης, της συγκέντρωσης ατελειών οξυγόνου του κρυσταλλικού πλέγματος, της θερμοκρασίας και ορισμένων παραμέτρων σύνθεσης των υλικών. Στη συνέχεια οι μεμβράνες δοκιμάζονται στον αντιδραστήρα μεμβράνης ο οποίος αποτελείται από δυο τμήματα που διαχωρίζονται από την μη διαπερατή από αέρια κεραμική περοβσκιτική μεμβράνη. Η εκρόφιση ιόντων οξυγόνου από το κρυσταλλικό πλέγμα στο τμήμα 2 του αντιδραστήρα δημιουργεί ανιοντικά κενά τα οποία εν συνεχεία διαχέονται στην αντίθετη πλευρά της μεμβράνης προσδίδοντάς της δραστηριότητα. Το νερό διασπάται στο τμήμα 1 του αντιδραστήρα, το οξυγόνο καταλαμβάνει κενές ανιοντικές θέσεις ενώ ταυτόχρονα παράγεται υδρογόνο. Η οδηγούσα δύναμη διάχυσης ιόντων οξυγόνου μέσα από τη μεμβράνη είναι η διαφορά χημικού δυναμικού μεταξύ των δύο επιφανειών οξείδωσης και αναγωγής. Παραγωγή υδρογόνου έως και $57 \text{ ml (STP) m}^{-2} \text{ min}^{-1}$ επιτυγχάνεται στους 860°C , χρησιμοποιώντας μόνο ανανεώσιμο νερό με βάση την παραπάνω συνεχή διεργασία.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι περιορισμένες ποσότητες πετρελαϊκών αποθεμάτων σε συνδυασμό με την ανάγκη μείωσης εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα που μπορεί να οδηγήσουν σε κλιματικές αλλαγές καθώς και πολιτικών παραγόντων έχουν καταστήσει το υδρογόνο ενεργειακό φορέα ιδιαίτερου ενδιαφέροντος [1]. Σήμερα, το μεγαλύτερο μέρος του υδρογόνου παράγεται μέσω διεργασίας στη βάση της οποίας βρίσκεται η αναμόρφωση του φυσικού αερίου (π.χ. μεθανίου) με ατμό [2]. Ολοένα και περισσότερο ερευνητικό και επιστημονικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η μέθοδος παραγωγής που στηρίζεται στην οξειδοαναγωγή οξειδίων (πολυσθενών) μετάλλων [3]. Σύμφωνα με αυτήν κατά το πρώτο ενδόθερμο στάδιο το μεταλλικό οξείδιο μετατρέπεται σε οξείδιο χαμηλότερου σθένους:



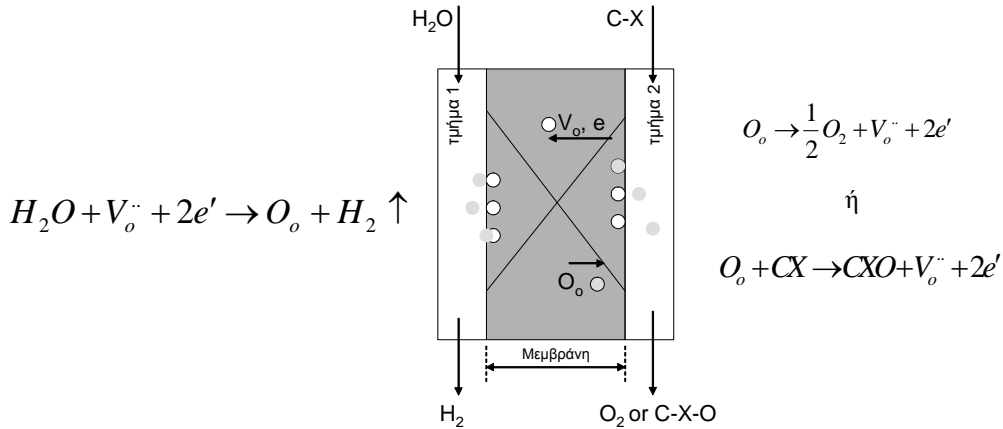
Κατά το δεύτερο εξώθερμο στάδιο η επαν-οξείδωση του οξειδίου επιτυγχάνεται με τη διάσπαση του νερού, ενώ ταυτόχρονα δημιουργείται και η παραγωγή υδρογόνου:



Υπάρχει πληθώρα αναφορών στη βιβλιογραφία σχετικά με διάφορα συστήματα οξειδίων τα οποία αξιολογήθηκαν πειραματικά στην παραπάνω διεργασία [π.χ. 4,5]. Σαν κυριότερα μειονεκτήματα της διεργασίας αναφέρονται: α) ο μη συνεχής της χαρακτήρας, δεδομένου ότι το στάδιο παραγωγής υδρογόνου που τελικά επιφέρει οξείδωση (απενεργοποίηση) του «καταλύτη» πρέπει να διακόπτεται περιοδικά από το στάδιο αναγωγής και επαν-ενεργοποίησης β) οι υψηλές θερμοκρασίες (π.χ. $>1300^\circ\text{C}$) που απαιτούνται για το πρώτο στάδιο αναγωγής του «καταλύτη» και γενικά ο μη ισόθερμος χαρακτήρας της διεργασίας τα οποία επιφέρουν σημαντικές δυσκολίες στην κατασκευή του αντιδραστήρα γ) οι περιπτώσιακά μικρές αποδόσεις σε υδρογόνο σαν συνέπεια των μικρών δυνατοτήτων

απόκλισης από τη στοιχειομετρία και δημιουργίας ανιοντικών κενών θέσεων στις δομές που χρησιμοποιήθηκαν (π.χ. φερρίτες).

Με στόχο την καλύτερη αντιμετώπιση των παραπάνω προβλημάτων προτείνεται, στην παρούσα εργασία, η ολοκλήρωση των σταδίων (1) και (2) σε μια συνεχή και ισόθερμη διεργασία αντιδραστήρα μεμβράνης, η οποία περιγράφεται στην συνέχεια. Σκοπός της εργασίας είναι κατ'αρχήν η πειραματική υλοποίηση και εν συνεχεία η αξιολόγηση της προτεινόμενης λειτουργίας αντιδραστήρα μεμβράνης.

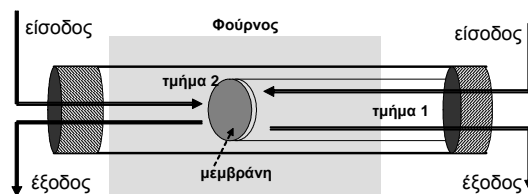


Σχήμα 1: Σχηματικό διάγραμμα της αρχής λειτουργίας του αντιδραστήρα μεμβράνης

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ

Σχηματικό διάγραμμα του αντιδραστήρα μεμβράνης παρουσιάζεται στο Σχήμα 1. Η εκρόφιση ιόντων οξυγόνου από το κρυσταλλικό πλέγμα στο τμήμα 2 του αντιδραστήρα δημιουργεί ανιοντικά κενά τα οποία εν συνεχεία διαχέονται στην αντίθετη πλευρά της μεμβράνης προσδίδοντας της δραστικότητα. Το νερό διασπάται στο τμήμα 1 του αντιδραστήρα, το οξυγόνο καταλαμβάνει κενές ανιοντικές θέσεις ενώ ταυτόχρονα δημιουργείται και η παραγωγή υδρογόνου. Η οδηγούσα δύναμη διάχυσης ιόντων οξυγόνου μέσα από τη μεμβράνη είναι προφανώς η διαφορά χημικού δυναμικού μεταξύ των δύο επιφανειών οξειδωσης και αναγωγής.

Το υλικό σύνθεσης της μεμβράνης πρέπει να πληροί τις παρακάτω προϋποθέσεις: (i) να έχει τη δυνατότητα δημιουργίας υψηλών συγκεντρώσεων ανιοντικών κενών χωρίς να διαταράσσεται η κρυσταλλική του δομή, (ii) να παρουσιάζει αντιστρεπτή οξειδοαναγωγική συμπεριφορά, (iii) να είναι σε θέση να διασπά το νερό παράγοντας υδρογόνο και iv) να παρουσιάζει υψηλή αγωγιμότητα κρυσταλλικού οξυγόνου. Με βάση τις παραπάνω προϋποθέσεις, από το ευρύ φάσμα των μεταλλικών οξειδίων επιλέχθηκαν τα μεταλλικά οξείδια της δομής του περοβσκίτη, ABO_3 . Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στη συγκεκριμένη εργασία αφορούν υλικά $La_{1-x}Sr_xFeO_3$.



Σχήμα 2: Σχηματικό διάγραμμα του εργαστηριακού αντιδραστήρα μεμβράνης

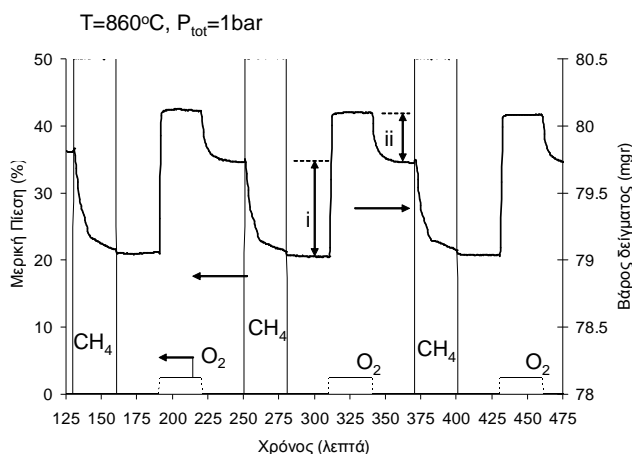
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η σύνθεση των υλικών σε κονιοποιημένη μορφή πραγματοποιήθηκε με ανάμιξη κατάλληλων ποσοτήτων πρόδρομων αλάτων, διάλυσή τους σε νερό, προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου και αμμωνίας και έψηση στους 1000°C σε αέρα [6]. Κυλινδρικά δισκία διαμέτρου 10mm και πάχους 3 mm παρασκευάστηκαν με συσσωμάτωση των κονιοποιημένων υλικών, μονοαξονική συμπίεση και έψηση στους 1300°C για 15 ώρες στον αέρα. Οι οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των υλικών μελετήθηκαν με σύστημα θερμοσταθμικής ανάλυσης πολυσυστατικού μίγματος με δυνατότητα χημικής ανάλυσης με φασματομετρία μάζας στην έξοδο (Hiden-Isochema, IGA). Οι «καταλυτικές» ιδιότητες σχετικά με την ικανότητα διάσπασης του νερού πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακό αντιδραστήρα τύπου U με 200±5 mg δείγματος και χημική ανάλυση ρεύματος εξόδου με φασματομετρία μάζας (Balzers-Omnistar). Ο αντιδραστήρας μεμβράνης παρουσιάζεται στο Σχήμα 2. Αποτελείται από δύο ομοαξονικούς σωλήνες από quartz και α-Al₂O₃. Στο άκρο του εσωτερικού σωλήνα προσαρμόζεται (με κατάλληλα στεγανωτικά υψηλών θερμοκρασιών) το δισκίο της μεμβράνης, το οποίο διαχωρίζει τον αντιδραστήρα σε δύο τμήματα. Ο αντιδραστήρας διαθέτει συνολικά δύο εξόδους και δύο εισόδους. Η χημική ανάλυση όλων των ρευμάτων πραγματοποιήθηκε με φασματομετρία μάζας (Balzers-Omnistar). Για να υπάρχει η δυνατότητα εύκολου συνεχούς ελέγχου της στεγανότητας του συστήματος καθ'όλη τη διάρκεια του πειράματος, χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά αδρανή αέρια στα δύο τμήματα του αντιδραστήρα (ήλιο στο τμήμα 1 και αργό στο τμήμα 2).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

I) Οξειδοαναγωγική συμπεριφορά των υλικών

Η οξειδοαναγωγική συμπεριφορά των υλικών μελετήθηκε στον θερμοζυγό, κατά την διάρκεια τριών διαδοχικών κύκλων αναγωγής (με μεθάνιο, P_{CH₄}=500mbar) και οξείδωσης (με οξυγόνο, P_{O₂}=25mbar) σε θερμοκρασία 860°C. Στο σχήμα 3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης του υλικού La_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{3±δ}, το οποίο εμφανίζει αντιστρεπτές οξειδοαναγωγικές ιδιότητες [7]. Κατά το αναγωγικό στάδιο το υλικό οξειδώνει μεθάνιο αποδίδοντας μέρος από το πλεγματικό του οξυγόνο, με αποτέλεσμα την αύξηση της μη-στοιχειομετρίας του (δ). Η αύξηση του δ φαίνεται από την απώλεια βάρους του στερεού στο Σχήμα 3. Το πλεγματικό οξυγόνο επανακάτается εύκολα από το υλικό στο επόμενο στάδιο οξείδωσης, όταν αυτό εκτεθεί σε ατμόσφαιρα οξυγόνου στην ίδια θερμοκρασία. Εφόσον η μη-στοιχειομετρία του υλικού είναι συνάρτηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου (P_{O₂}), πλεγματικό οξυγόνο αποδίδεται επίσης όταν μειώνεται δραστικά η P_{O₂} πάνω από το υλικό, δηλαδή όταν η ροή του μίγματος οξυγόνου αντικατασταθεί με ροή αδρανούς ηλίου πριν από το επόμενο στάδιο αναγωγής.

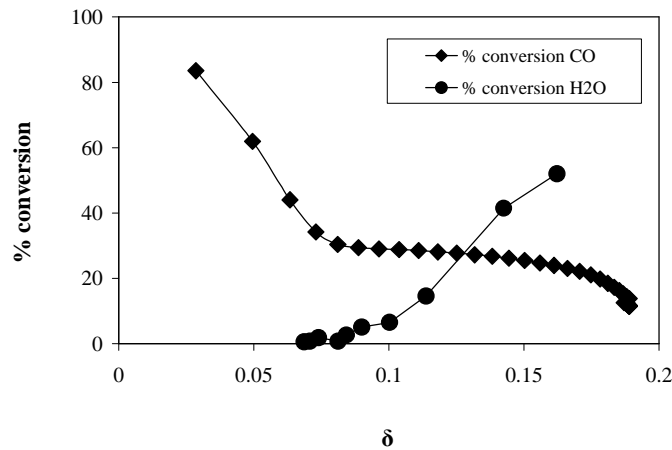


Σχήμα 3: Οξειδοαναγωγική συμπεριφορά του La_{0.3}Sr_{0.7}FeO₃

Έχοντας σαν αναφορά το βάρος ισορροπίας του υλικού σε ατμόσφαιρα αδρανούς ηλίου στους 860°C, η αντιστρεπτή απώλεια βάρους κατά την κατεργασία με μεθάνιο είναι ~0.11 γραμμοάτομα οξυγόνου ανά mole στερεού (i, στο σχήμα), ενώ αντίστοιχα η αντιστρεπτή αύξηση βάρους μετά την έκθεση σε οξυγόνο $P_{O_2}=25\text{mbar}$ είναι της τάξης των 0.065 γραμμοατόμων οξυγόνου ανά mole στερεού (ii, στο σχήμα).

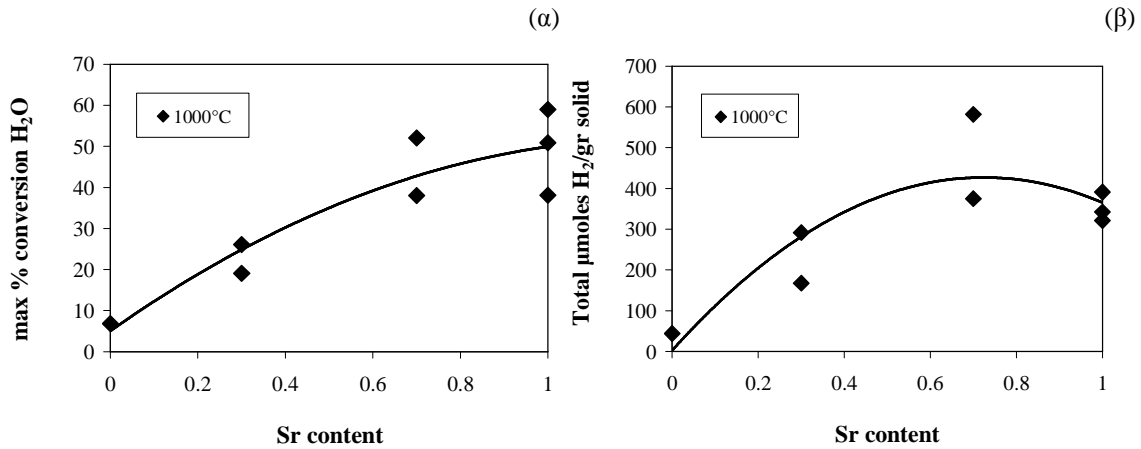
II) Ικανότητα διάσπασης του νερού

Η ικανότητα διάσπασης του H_2O παρουσιάζεται στο Σχήμα 4 για το ίδιο υλικό, $La_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{3\pm\delta}$, σε θερμοκρασία 1000°C. Το πρώτο στάδιο της διεργασίας είναι η αναγωγή και ενεργοποίηση του υλικού προσθέτοντας ως αναγωγικό μέσο CO. Αρχικά το υλικό αντιδρά με το CO του οποίου η μετατροπή είναι πολύ υψηλή ~90%, αποδίδοντας οξυγόνο από το κρυσταλλικό του πλέγμα. Σταδιακά η μετατροπή του CO μειώνεται μέχρι το σημείο όπου φτάνει σε ισορροπία, διατηρώντας μια πολύ χαμηλή τιμή. Στο σημείο αυτό το υλικό δεν μπορεί να αποδώσει άλλο πλεγματικό οξυγόνο εφόσον η συγκέντρωση ανιοντικών κενών έχει πάρει την μέγιστη τιμή της. Προσθήκη νερού στο υλικό σε αυτή την κατάσταση έχει σαν αποτέλεσμα την μέγιστη απόδοση σε υδρογόνο. Το οξυγόνο καταλαμβάνει τις κενές ανιοντικές θέσεις του πλέγματος και σταδιακά η μετατροπή του νερού μειώνεται και τέλος μηδενίζεται όταν το υλικό απενεργοποιείται πλήρως.



Σχήμα 4: Μετατροπή του H_2O και CO σαν συνάρτηση της ποσότητας οξυγόνου που αποσπάται από το υλικό $La_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{3\pm\delta}$ κατά την διάρκεια πειράματος στους 1000°C.

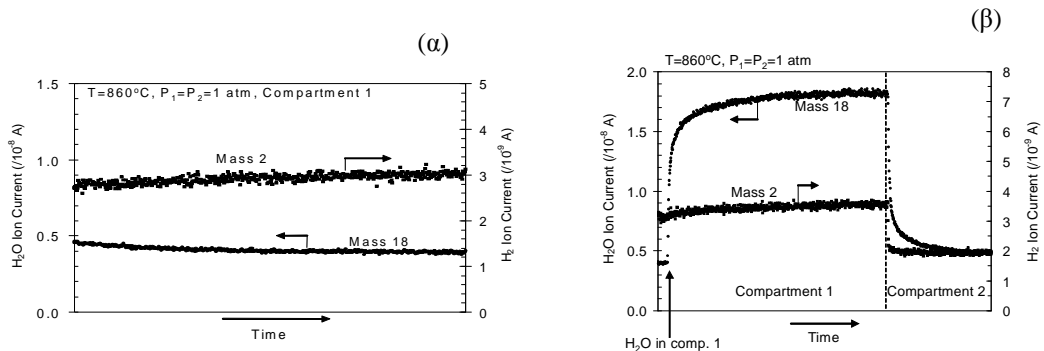
Η μέγιστη μετατροπή του νερού και η συνολικά παραγόμενη ποσότητα υδρογόνου είναι συνάρτηση τόσο της στοιχειομετρίας του υλικού όσο και της θερμοκρασίας αντίδρασης. Στα επόμενα διαγράμματα παρουσιάζονται, η μέγιστη μετατροπή του νερού (Σχήμα 5α) και η συνολικά παραγόμενη ποσότητα υδρογόνου ανά gr υλικού για κάθε κύκλο αναγωγής-οξειδωσης (Σχήμα 5β), σαν συνάρτηση του ποσοστού Sr για τα υλικά με γενικό τύπο $La_{1-x}Sr_xFeO_{3\pm\delta}$ σε θερμοκρασία 1000°C. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις Sr, αύξηση του x προκαλεί αύξηση της μέγιστης μετατροπής του H_2O και της συνολικά παραγόμενης ποσότητας H_2 . Παρατηρείται μέγιστο στην καμπύλη παραγωγής H_2 για $x=0.7$, επομένως το βέλτιστο υλικό είναι το $La_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{3\pm\delta}$.



Σχήμα 5: Μετατροπή του H₂O και παραγωγή H₂ σαν συνάρτηση του ποσοστού Sr των υλικών La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}

III) Αντιδραστήρας μεμβράνης

Ο αντιδραστήρας μεμβράνης αρχικά θερμαίνεται στους 860°C με ροή μόνο αδρανών αερίων στα δύο τμήματά του. Τα σήματα του νερού και του υδρογόνου στο τμήμα 1 δεν παρουσιάζουν καμία μεταβολή και διατηρούν τις τιμές του υποβάθρου (Σχήμα 6α). Η εισαγωγή νερού στο τμήμα 1 δεν επιφέρει αλλαγές στο σήμα του υδρογόνου στο τμήμα 1, τα οποία διατηρούν τις τιμές του υποβάθρου και στο τμήμα 2 του αντιδραστήρα (Σχήμα 6β). Αυτό σημαίνει ότι αρχικά η μεμβράνη είναι αδρανής.

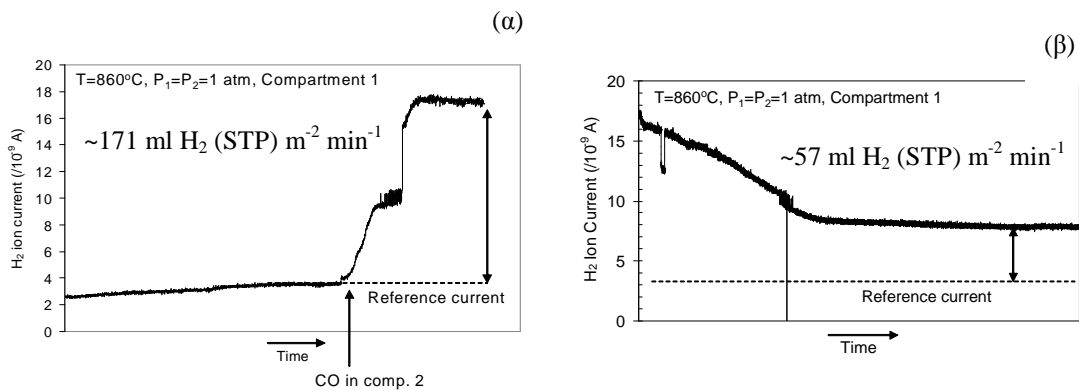


Σχήμα 6: Σήματα υδρογόνου και νερού πριν (α) και μετά (β) την είσοδο της τροφοδοσίας νερού στον αντιδραστήρα ενδεικτικά της αρχικά αδρανούς κατάστασης στην οποία βρίσκεται η μεμβράνη.

Η εισαγωγή CO στο τμήμα 2, ανάγει τη μεμβράνη, δημιουργώντας ανιοντικά κενά τα οποία μεταφέρονται μέσα από το κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού και ενεργοποιούν την επιφάνεια της μεμβράνης στο τμήμα 1. Το νερό που εισάγεται στο τμήμα 1 διασπάται, αποδίδοντας το οξυγόνο του για την κάλυψη των ανιοντικών κενών, ενώ ταυτόχρονα παράγεται υδρογόνο (Σχήμα 7α). Το πλεγματικό οξυγόνο μεταφέρεται και πάλι μέσω του υλικού στην επιφάνεια της μεμβράνης στο τμήμα 2, όπου καταναλώνεται οξειδώνοντας το CO. Συνολικά δημιουργείται μια καθαρή ροή ιόντων οξυγόνου, τα οποία προέρχονται από το νερό, από την

πλευρά 2 στην πλευρά 1 της μεμβράνης, ενώ ταυτόχρονα από την πλευρά 1 προς την πλευρά 2 της μεμβράνης υπάρχει καθαρή ροή ανιοντικών κενών. Έτσι δημιουργείται μια μόνιμη κατάσταση όπου στην πλευρά 2 η επιφάνεια της μεμβράνης είναι πλούσια σε οξυγόνο και επομένως οξειδώνει συνεχώς το CO ενώ η επιφάνεια στην πλευρά 1 είναι πλούσια σε κενές θέσεις οξυγόνου και διασπά συνεχώς το νερό.

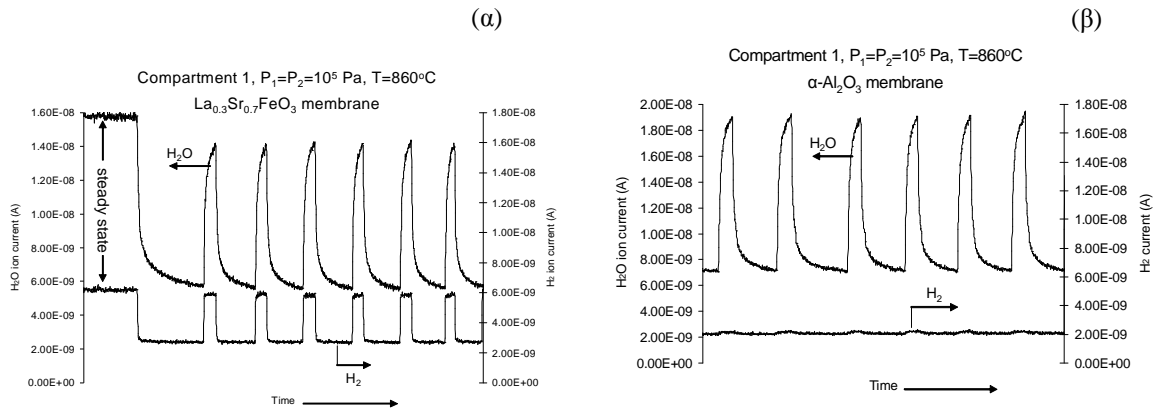
Η διακοπή της παροχής CO στο τμήμα 2 έχει ως συνέπεια τη μείωση της παραγωγής υδρογόνου στο τμήμα 1. Ωστόσο, αυτή δε μηδενίζεται αλλά μεταβαίνει σε μια νέα σταθερή κατάσταση (Σχήμα 7β). Στην περίπτωση αυτή τα ιόντα οξυγόνου συνεχίζουν να απομακρύνονται από την επιφάνεια της μεμβράνης στην πλευρά 2 υπό την επίδραση πλέον μόνο της διαφοράς πίεσης οξυγόνου μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης. Η ροή ιόντων οξυγόνου είναι στην περίπτωση αυτή μικρότερη από πριν, ωστόσο δεν είναι ασήμαντη. Το νερό συνεχίζει να διασπάται, παράγοντας υδρογόνο με μόνο αντιδρών το (ανανεώσιμο) νερό.



Σχήμα 7: Παραγωγή υδρογόνου στο τμήμα 1 του αντιδραστήρα μετά την είσοδο αναγωγικού CO στο τμήμα 2 (α) και μετά την απομάκρυνση του CO από το τμήμα 2 (β).

Περιοδικές αυξομειώσεις της τροφοδοσίας, με σκοπό την εξαγωγή και ποσοτικών συμπερασμάτων, σε αυτή τη μόνιμη κατάσταση (Σχήμα 8α) αποδεικνύουν ότι όντως πρόκειται για παραγωγή υδρογόνου, η οποία επιπρόσθετα οφείλεται στο συγκεκριμένο υλικό της μεμβράνης δεδομένου ότι αντίστοιχα πειράματα με αδρανή μεμβράνη α-Al₂O₃ έδωσαν μηδενική παραγωγή υδρογόνου (Σχήμα 8β).

Κατά τη λειτουργία της μόνιμης κατάστασης χωρίς την παρουσία ανθρακούχου αναγωγικού μέσου η παραγωγή υδρογόνου υπολογίζεται στα ~57 ml (STP) m⁻² min⁻¹ και αντιστοιχεί σε μετατροπή ~10% της εισερχόμενης ποσότητας υδρατμών (1 μmol min⁻¹). Η αντίστοιχη τιμή παραγωγής υδρογόνου στην περίπτωση αναγωγής με CO ανέρχεται στα 171 ml (STP) m⁻² min⁻¹ [8].



Σχήμα 8: Σύγκριση παραγωγής υδρογόνου συναρτήσει τροφοδοσίας H₂O (τιμήμα 1) στη σταθερή κατάσταση χωρίς αναγωγικό στη περίπτωση ενεργού μεμβράνης La_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{3±δ} (α) και αδρανούς μεμβράνης α-Al₂O₃ (β).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Η λειτουργία ενός οξειδοαναγωγικού αντιδραστήρα μεμβράνης για τη συνεχή και ισόθερμη παραγωγή υδρογόνου από το νερό, σύμφωνα με το μηχανισμό του σχήματος 1, είναι εφικτή. Για την πληρέστερη τεχνοοικονομική αποτίμηση της διεργασίας, απαιτείται περαιτέρω βελτιστοποίηση σχεδιασμού υλικών, μεμβράνης και αντιδραστήρα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Penner S.S., Energy **31**:33 (2006).
- [2]. Barelli L., Bidini G., Gallorini F., Servili S., Energy **33**:554 (2008).
- [3]. Steinfeld A., Solar Energy **78**:603 (2005).
- [4]. Nakamura T., Solar Energy **19**:467 (1977).
- [5]. Lundberg M., Int. J. Hydrogen Energy **18**:369 (1993).
- [6]. Chen C.H., Kruidhof H., Bouwmeester H.J.M., Burggraaf A.J., Mat. Sci. Eng.B **39**:129 (1996).
- [7]. Evdou A., Nalbandian L., Zaspalis V., Int. J. Hydr. Energy **33**:5554-5562 (2008).
- [8]. Evdou A., Nalbandian L., Zaspalis V., Journal of Membrane Science **325**:704-711 (2008).