

Καταλυτική Πυρόλυση Μεθανίου Προς Παραγωγή Βιώσιμου Η₂

<u>Ε. Ζέζα</u>, Ε. Παχατουρίδου, Μ. Μαγγίρα, Λ. Βογιατζής, Α. Λάππας, Ε.Φ. Ηλιοπούλου*
Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης
Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων

Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων και Υδρογονανθράκων

*eh@certh.gr



Πυρόλυση Μεθανίου



Στερεοί Καταλύτες

- 🗄 Μετατροπή μεθανίου CH₄ 个
- ∃ 500-800°C
- 🔁 ανθρακικά προϊόντα
- Εναπόθεση άνθρακα → απενεργοποίηση καταλυτών

Ni, Co, Fe

- Οικονομικά
- Μέταλλα μετάπτωσης
- Εκλεκτικά προς παραγωγή υδρογόνου



Πυρόλυση Μεθανίου



Απεικόνιση SEM νανοϊνών

Στερεοί Καταλύτες

- 🗄 Μετατροπή μεθανίου CH₄ 个
- ∃ 500-800°C
- 🔁 ανθρακικά προϊόντα
- Εναπόθεση άνθρακα → απενεργοποίηση καταλυτών

Ni, Co, Fe

- Οικονομικά
- Μέταλλα μετάπτωσης
- Εκλεκτικά προς παραγωγή υδρογόνου
- Γραφιτικός άνθρακας, CNTs, CNFs



Διμεταλλικά συστήματα ή Προωθητές Pd, Ir, Pt, Rh, Cu - Αποτροπή καταλυτικής απενεργοποίησης - Σε μικρά ποσοστά

Υποστρώματα ΜgO, TiO₂, SiO₂, ανθρακικά υποστρώματα, Al₂O₃

Συνθήκες

Τ, p, t (GHSV), αέριο τροφοδοσίας **Μέθοδος σύνθεσης** Υγρός εμποτισμός, εμποτισμός αερολύματος, solgel, συγκαταβύθιση

Ogihara H. et al. "Formation of highly concentrated hydrogen through methane decomposition over Pd-based alloy catalysts, "J. of Catalysis 2006, 238, p.353–360 Sánchez-B. N et al. "Methane Pyrolysis for Zero-Emission Hydrogen Production: APotential Bridge Technology from Fossil Fuels to a Renewable and Sustainable Hydrogen Economy," Industrial & Engineering Chemistry Research 2021, 60, 32, pp. 11855 – 11881



Διμεταλλικά συστήματα ή Προωθητές Ρd, Ir, Pt, Rh, Cu - Αποτροπή καταλυτικής απενεργοποίησης

Υποστρώματα MgO, TiO₂, SiO₂, ανθρακικά υποστρώματα, **Al₂O₃**

Συνθήκες Τ, p, t (GHSV), αέριο τροφοδοσίας

Μέθοδος σύνθεσης Υγρός εμποτισμός, εμποτισμός αερολύματος, solgel, συγκαταβύθιση

Ogihara H. et al. "Formation of highly concentrated hydrogen through methane decomposition over Pd-based alloy catalysts, "J. of Catalysis 2006, 238, p.353–360 Sánchez-B. N et al. "Methane Pyrolysis for Zero-Emission Hydrogen Production: APotential Bridge Technology from Fossil Fuels to a Renewable and Sustainable Hydrogen Economy," Industrial & Engineering Chemistry Research 2021, 60, 32, pp. 11855 – 11881



Διμεταλλικά συστήματα ή Προωθητές Pd, Ir, Pt, Rh, Cu - Αποτροπή καταλυτικής απενεργοποίησης - Σε μικρά ποσοστά

Υποστρώματα ΜgO, TiO₂, SiO₂, ανθρακικά υποστρώματα, Al₂O₃

Συνθήκες

Τ, p, t (GHSV), αέριο τροφοδοσίας **Μέθοδος σύνθεσης** Υγρός εμποτισμός, εμποτισμός αερολύματος, solgel, συγκαταβύθιση

Ogihara H. et al. "Formation of highly concentrated hydrogen through methane decomposition over Pd-based alloy catalysts, "J. of Catalysis 2006, 238, p.353–360 Sánchez-B. N et al. "Methane Pyrolysis for Zero-Emission Hydrogen Production: APotential Bridge Technology from Fossil Fuels to a Renewable and Sustainable Hydrogen Economy," Industrial & Engineering Chemistry Research 2021, 60, 32, pp. 11855 – 11881



Διμεταλλικά συστήματα ή Προωθητές Pd, Ir, Pt, Rh, Cu - Αποτροπή καταλυτικής απενεργοποίησης - Σε μικρά ποσοστά

Υποστρώματα ΜgO, ΤiO₂, SiO₂, ανθρακικά υποστρώματα, Al₂O₃

Συνθήκες Τ, p, t (GHSV), αέριο τροφοδοσίας **Μέθοδος σύνθεσης** Υγρός εμποτισμός, εμποτισμός αερολύματος, solgel, συγκαταβύθιση

Ogihara H. et al. "Formation of highly concentrated hydrogen through methane decomposition over Pd-based alloy catalysts, "J. of Catalysis 2006, 238, p.353–360 Sánchez-B. N et al. "Methane Pyrolysis for Zero-Emission Hydrogen Production: APotential Bridge Technology from Fossil Fuels to a Renewable and Sustainable Hydrogen Economy," Industrial & Engineering Chemistry Research 2021, 60, 32, pp. 11855 – 11881



Σκοπός της παρούσας μελέτης

• Πανελλήνιο Συνέδριο Βιοκαυσίμων & Εναλλακτικών Καυσίμων 15 & 16 Μαΐου 2025. Λίμνη Πλαστήρα

- Επίδραση μετάλλου (Co ή Fe) & φόρτισης μετάλλου (5 κ.β.%, 10 κ.β.%) σε γ-Al₂O₃
- Επίδραση εισαγωγής ευγενούς Pd (με χαμηλή φόρτιση 0.5 κ.β.%)
- Διμεταλλικά συστήματα Fe-Co/Al₂O₃: Επίδραση διαφορετικών μεθόδων σύνθεσης
- Σταθερότητα των βέλτιστων καταλυτών
- Χαρακτηρισμός ανθρακικών προϊόντων

Σύνθεση καταλυτών



$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ $Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$

Εμποτισμός αερολύματος (Spray Impregnation SI)

- Romace Innojet Ventilus V2/2.5
- Εισαγωγή αλουμίνας
- Θέρμανση στους 100°C
- Σταδιακή εισαγωγή του
 υδατικού διαλύματος των
 πρόδρομων αλάτων.
- Συνεχής ανάδευση υπό ροή αέρα



Υγρός Εμποτισμός (Wet Impregnation WI)

y-alumina

- Για διμεταλλικά
 - συστήματα
- Υδατικά διαλύματα
 - των πρόδρομων
 - αλάτων+ υπόστρωμα
 - Εξάτμιση υπό κενό

Ξήρανση & Πύρωση 500° C / 5 h / air

Ξηρός Εμποτισμός (Dry Impregnation DI)

Pd(NO₃)₂·2H₂O

(υδατικό δ/μα)

Εισαγωγή 0.5 κ.β.% Pd

Πρόδρομο άλας

 $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

- Στάγδην προσθήκη –
- ενδιάμεσες ξηράνσεις ^{x% Co/γ-Al₂O₃ στους 100° C}

<u>Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός (SEM,XRD, BET)</u>



Υγρός Εμποτισμός (WI)

3º Πανελλήνιο Συνέδριο Βιοκαυσίμων & Εναλλακτικών Καυσίμων

15 & 16 Μαΐου 2025, Λίμνη Πλαστήρα



Fe₂O₃

Εμποτισμός Αερολύματος (SI)





XRD αναλύσεις-δεν εμφανίζονται - Co₃O₄ & Fe₂O₃ φάσεις - PdO ΒΕΤ αναλύσεις-δεν εμφανίζονται Μεσοπορώδη υλικά

<u>Υγρός εμποτισμός</u>: ομοιόμορφη κατανομή των οξειδίων στον φορέα αλουμίνας

<u>Εμποτισμός αερολύματος</u>: δομές πυρήνα – κελύφους (περισσότερα ενεργά κέντρα διαθέσιμα για την πυρόλυση μεθανίου)



- Αντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης
- 5g καταλυτών
- **Αέριο τροφοδοσίας:** 500 cc/min 10 κ.o.% CH₄/He
- Χρόνος αντίδρασης: 30 min
- Θερμοκρασία αντίδρασης: T= 700°C
- Βήμα αναγωγής: 100% H₂/ 30min/ T ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ
- Αναλυτές: MKS αναλυτής (MG2030) & Αέρια Χρωματογραφία

ΙΔΕΠ

CH₄ μετατροπή (%) =
$$\frac{n_{CH4 in}}{n_{CH4 out}} x 100$$

Μονάδα εργαστηριακής κλίμακας

3º Πανελλήνιο Συνέδριο Βιοκαυσίμων & Εναλλακτικών Καυσίμων

15 & 16 Μαΐου 2025, Λίμνη Πλαστήρα

Αποτελέσματα καταλυτικής συμπεριφοράς

Επίδραση μετάλλων και φόρτισης (700° C / **30 λεπτά**)



Μεγαλύτερη αρχική ενεργότητα Co

3º Πανελλήνιο Συνέδριο Βιοκαυσίμων & Εναλλακτικών Καυσίμων

15 & 16 Μαΐου 2025, Λίμνη Πλαστήρα

- Fe καταλύτες απαιτούν μεγαλύτερη περίοδο ενεργοποίησης
- Αύξηση φόρτισης μετάλλου -> Υψηλότερη αρχική μετατροπή



- Pd-FeAl καταλύτες: Pd μικρή βελτίωση της συμπεριφοράς
- Pd-CoAl: Pd αύξηση ενεργότητας & σταθερότητας των
 καταλυτών. 70% CH₄ μετατροπή ύστερα από 30 λεπτά



Αποτελέσματα καταλυτικής συμπεριφοράς





3º Πανελλήνιο Συνέδριο Βιοκαυσίμων & Εναλλακτικών Καυσίμων

15 & 16 Μαΐου 2025, Λίμνη Πλαστήρα

Χρόνος αντίδρασης (λεπτά)

- Διμεταλλικά συστήματα καλύτερα από μονομεταλλικά
- Ταυτόχρονη ανάμιξη: Οι ενεργές θέσεις παρεμποδίζονται
- 10Fe(WI)-10Co/AI-SI: συνέργεια μεθόδων → υψηλότερη ενεργότητα & σταθερότητα
 81% CH₄ μετατροπή μετά από 30 λεπτά



Σταθερότητα των βέλτιστων καταλυτών (700°C)

(8 ώρες συνεχούς λειτουργίας)



- Το διμεταλλικό σύστημα Fe-Co παρουσιάζει υψηλότερη ενεργότητα (93%)
- Ραγδαία απενεργοποίηση καταλύτη εξαιτίας εναπόθεσης
 υψηλού ποσοστού άνθρακα (LECO ανάλυση)

Ποσοστό εναποτιθέμενου άνθρακα

0.5Pd(SI)-5CoAl(SI)	~49%
10Fe(WI)-10CoAl-SI	~80%

<u>Χαρακτηρισμός άνθρακα(SEM, TEM, LECO)</u>



Pd(SI)-5Co/Al-SI (Χρόνος αντίδρασης: 30min vs. 8h)



<u>10Fe(WI)-10Co/Al-SI (Χρόνος αντίδρασης: 30min vs. 8h)</u>



- Σύνθεση ανθρακικών νανοϊνών (CNFs)
- Χρόνος αντίδρασης: ποσότητα & μέγεθος CNF
- Μεγαλύτερη ποσότητα CNFs από Fe-Co

<u>Χαρακτηρισμός άνθρακα(SEM, TEM, LECO)</u>





<u>ΤΕΜ αποτελέσματα</u>

CF διάμετρος ίση με εκείνη των ενεργών θέσεων
 → ανάπτυξη CNFs μεταξύ υποστρώματος και μετάλλων (Base growth mechanism)

<u>Συμπεράσματα</u>



Αντίδραση Πυρόλυσης Μεθανίου

- Co καταλύτες: υψηλότερη αρχική μετατροπή → γρηγορότερη απενεργοποίση (συγκριτικά με Fe)
- **Υψηλότερη μεταλλική φόρτιση:** βελτιωμένη ενεργότητα (περισσότερες ενεργές θέσεις)
- Χρήση προωθητή σε καταλύτη Co: Ενίσχυση χαρακτηριστικών Co από Pd
- Διμεταλλικοί Fe-Co & Pd προωθημένοι Co/Al καταλύτες καλύτεροι από τα μονομεταλλικούς
 - Ενεργότητα Fe-Co> Pd-Co αρχικά
 - Σταθερότητα Fe-Co < Pd-Co εξαιτίας εναπόθεσης C

Ανθρακικά προϊόντα

- Σύνθεση και εναπόθεση σε καταλυτική επιφάνεια: **ανθρακικές νανοΐνες**
- **Χρόνος αντίδρασης:** θετική επίδραση στην ποσότητα, μέγεθος και μηχανισμό ανάπτυξης των CNFs



Μελλοντικές προτάσεις

- Σύνθεση και μελέτη ποικίλων αναλογιών Fe:Co σε διμεταλλικά συστήματα
- Βελτιστοποίηση των συνθηκών αντίδρασης
- Διερεύνηση καταλυτικής επιφάνεια (στοιχειακή ανάλυση, διασπορά μετάλλων, οξειδωτικές καταστάσεις, φαινόμενα προσρόφησης εκρόφησης, ενδιάμεσα προϊόντα, μηχανισμός αντίδρασης σε πραγματικό χρόνο)
- Πρωτόκολλο για αποτελεσματική απομάκρυνση των ανθρακικών δομών από την καταλυτική επιφάνεια

Σας ευχαριστώ για την προσοχή σας



3º Πανελλήνιο Συνέδριο Βιοκαυσίμων & Εναλλακτικών Καυσίμων 15 & 16 Μαΐου 2025, Λίμνη Πλαστήρα