

Projekto „Pasiruošimas rengti paraišką tikrinant MTEP idėją – katalizatoriaus skirto vandenilio bei naujos kartos sintetinio atsinaujinančio kuro gamybai“, ataskaita

Teorinis-metodologinis pagrindimas

Viena pagrindinių problemų susijusių su naujos kartos sintetinių degalų technologijų kūrimu – tinkamų reakcijai katalizatorių parinkimas, kurių pagalba būtų sumažintos reakcijos temperatūros, bei užtikrinta aukšto efektyvumo konversija. Šiuo metu ieškoma katalizatorių, kurie ne tik pasižymėtų dideliu aktyvumu, bet ir būtų atsparūs apsinuodijimui bei anglies nuosėdoms, mažinančioms jų tarnavimo laiką. Taip pat itin svarbu, kad naudojami katalizatoriai būtų suderinami su įvairiomis reakcijos sąlygomis ir leistų lanksčiai valdyti procesą. Todėl katalizatorių kūrimas apima ne tik cheminės sudėties optimizavimą, bet ir pažangius paviršiaus inžinerijos sprendimus, leidžiančius pagerinti katalizinių centrų prieinamumą bei stabilumą.

Šio projekto metu buvo atliepami minėti iššūkiai testuojant Mg₂Ni katalizatorius bei tiriant jų potencialą, kurių pagalba metanas buvo skaidomas į vandenilį ir kietąjį anglį metano pirolizės būdu, bei papildomai katalizatoriui veikiant kaip vandenilio saugojimo sistema (Mg₂NiH₄). Metano pirolizė – švarus procesas, kurio metu iš metano gaunamas vandenilis, o kietoji anglis, kaip antrinis vertingas produktas gali būti panaudojamas įvairiuose pramonės procesuose. Dar daugiau, naudojant biometaną (metanas pagamintas iš šiukšlių ar plastiko atliekų), procesas iš CO₂ neutralaus tampa CO₂ neigiamu (t. y. CO₂ yra netgi suvartojamas), kas yra itin skatinama siekiant klimato neutralumo. Be to, metano pirolizė nereikalauja didelių energijos sąnaudų susijusių su CO₂ atskyrimu ar saugojimu, todėl technologija gali būti lengviau integruojama į esamas pramonines sistemas. Gauta kietoji anglis gali būti panaudojama tiek energijos kaupimui, tiek pažangių medžiagų – tokių kaip grafenas ar anglies nanostruktūros – gamybai. Taip užtikrinama žiedinė žaliavų ekonomika ir ženkliai sumažinamas galutinis aplinkosauginis poveikis. Tolesniuose procesuose vandenilis galėtų būti naudojamas kaip šaltinis naujos kartos sintetinio atsinaujinančio kuro gamyboje.

Šiame projekte buvo atsižvelgiama į darnaus vystymosi energetikos srityje (SDG7), „Green Deal“, „RePowerEU“ ir kitų ES iniciatyvų tikslus, prisidedant prie klimato kaitos mažinimo, didinant bendrą proceso našumą vengiant kritinių žaliavų naudojimo, ir viso proceso tvarumo užtikrinimo.

Darbo tikslas

Patikrinti MTEP idėją bei pasirengti paraiškos teikimui pagal programos „Europos horizontas“ kvietimą vykdant tarpdisciplininį projektą.

Šiam tikslui įgyvendinti **keliami uždaviniai**

1. Atlikti Mg₂Ni lydinio hidrinimo eksperimentus, formuojant Mg₂NiH₄ junginį.
2. Ištirti suformuotas struktūras paviršiniais analizės metodais
3. Atlikti vandenilio generavimo metano pirolizės būdu eksperimentus
4. Ištirti reakcijos šalutinį produktą paviršiniais analizės metodais
5. Sudalyvauti tarptautinių partnerių paieškos renginyje

Tyrimų metodologija

Šiame tyrime hidrido katalizatoriaus sintezei buvo pasirinkta naudoti pradinę Mg₂Ni medžiagą (Mg₂Ni lydinio granules, kurių grynumas 99 %). Pradinio Mg₂Ni lydinio granuliu vidutinis dydis buvo apie 3 mm. Prieš hidrinimo procesą granulės buvo mechaniškai sumaltos iki miltelių. Gauti milteliai buvo patalpinti į nerūdijančio plieno talpą ir kelias valandas siurbiamas oras iki vakuumo ($\approx 10^{-3}$ mbar). Mg₂Ni hidrinimas buvo atliekamas 96 valandas esant 20 barų vandenilio slėgiui ir 250 °C temperatūrai.

Katalizatoriaus aktyvumas vandenilio gamybos procese metano pirolizės metu buvo įvertintas naudojant Belcat II katalizatoriaus analizatorių (Microtrac), kuris leido nustatyti katalizinio proceso reakcijos produktyvumą. Katalizatorius buvo kaitinamas iki 700 °C temperatūros bei naudojant srauto kontrolierius tiekiamos CH₄ dujos (9 sccm). Išeigoje matuojamas metano dujų srauto pakitimas bei vandenilio dujų srautas, bei įvertinamas metano dujų konversijos efektyvumas.

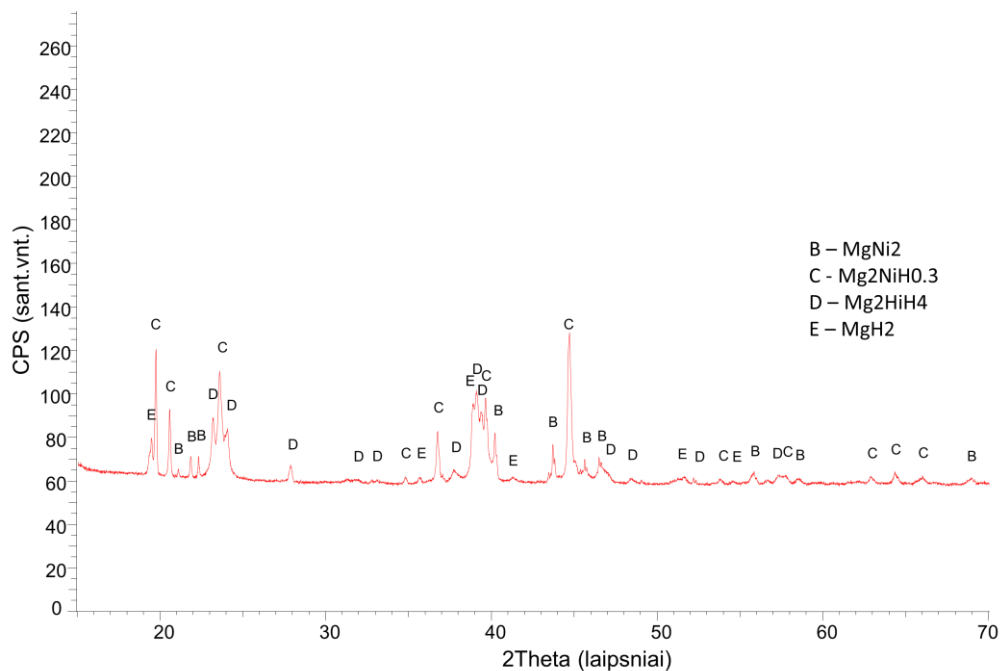
Katalizatoriaus paviršiaus morfologija, įskaitant paviršiaus tekstūrą, buvo tiriama naudojant skenuojančiąją elektroninę mikroskopiją (SEM, Hitachi S-3400N). Elementinės sudėties analizė buvo atlikta energijos dispersinės rentgeno spektroskopijos metodu (EDS, Bruker Quad 5040), siekiant kokybiškai įvertinti elementų pasiskirstymą. Katalizatoriaus kristalinė struktūra buvo analizuojama naudojant rentgeno difrakcijos (XRD) metodą, pasitelkiant Bruker D8 difraktometrą, veikiantį 40 kV ir 40 mA įtampomis θ – θ konfigūracijoje. Pagrindiniai matavimo parametrai: Cu K α spinduliuotė, skanavimo intervalas 20–70°. Gautos XRD difraktogramos buvo analizuojamos, naudojant PDF-5+ (ICDD) duomenų bazę kaip etaloną. Rentgeno fotoelektronų spektroskopija (XPS, PHI 5000 Versaprobe) buvo taikoma paviršiaus elementinei sudėčiai ir cheminių elementų būsenoms nustatyti. Kiekybinė XPS spektrų analizė buvo atlikta naudojant Multipak programinę įrangą. Spektrai buvo gauti esant 187,85 eV praėjimo energijai, naudojant monochromatinę Al K α spinduliuotę, 100 μ m spindulio dydį ir 45° matavimo kampą.

Pagrindiniai tyrimų rezultatai

Rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) diagramos, gautos iš tirtų hidrintų Mg₂Ni miltelių, pateiktos 1 pav. Pradiniai Mg₂Ni milteliai sudaryti iš dviejų fazių – Mg₂Ni ir MgNi₂. Kadangi MgNi₂ yra

inertiška taikytomis eksperimentinėmis sąlygomis, ji nedalyvauja vėlesniame hidrinimo procese; todėl šios fazės pėdsakai vis dar aptinkami hidrintuose mėginiuose.

Tuo tarpu Mg_2Ni fazė lengvai sugeria vandenilį. Po hidrinimo ciklo susidariusioje medžiagoje vyrauja Mg_2NiH_4 fazė, o taip pat aptinkamos papildomos $Mg_2NiH_{0.3}$ ir MgH_2 fazės. Papildomų hidridų fazių buvimas tikėtina susijęs su tuo, kad naudota pradinė medžiaga pasižymėjo mažesniu grynumu, artimesniu pramoninės kokybės lydiniams, todėl vandenilio įsiterpimas vyko nevienodai. Šis junginys geba pakartotinai absorbuoti ir desorbuoti vandenilį be reikšmingo fazės suirimo. Dėl šios savybės Mg_2NiH_4 laikomas perspektyviu junginiu tiek vandenilio kaupimui, tiek kataliziniuose procesuose, kuriuose vyksta vandenilio pernaša.

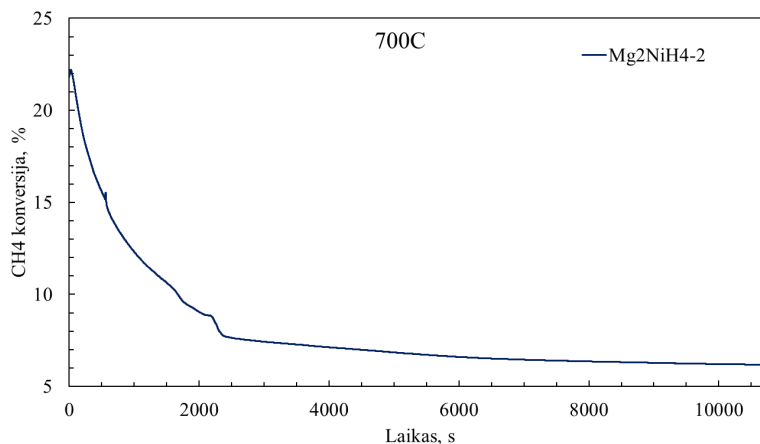


1 paveikslas. Gauto Mg_2NiH_4 junginio struktūrinė analizė

Atliekant metano pirolizės eksperimentus (2 pav.) esant $700\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai, pradinis CH_4 konversijos laipsnis siekė apie 22 %, tačiau jau per pirmąsias minutes jis greitai sumažėjo. Po maždaug 1000 s reakcijos trukmės konversija sumažėjo iki maždaug 10 %, o vėliau toliau palaipsniui mažėjo, stabilizuodamasi ties 6–7 % po 10000 s.

Stebimas spartus aktyvumo mažėjimas gali būti susijęs su hidrido struktūros skilimu ir intensyviu vandenilio išsiskyrimu proceso pradžioje. Vėlesnė, lėtesnė aktyvumo mažėjimo fazė tikėtina susijusi su katalizatoriaus deaktivacija dėl anglies (kokso) nuosėdų susidarymo ant paviršiaus, kurios mažina aktyviųjų centrų prieinamumą. Be to, reikia pažymėti, kad eksperimente buvo naudotas nedidelis katalizatoriaus kiekis, o reakcija vyko metano sraute, o ne uždaroje sistemoje, todėl rezultatai gali būti labai jautrūs katalizatoriaus dispersijai, srauto greičiui ir šilumos

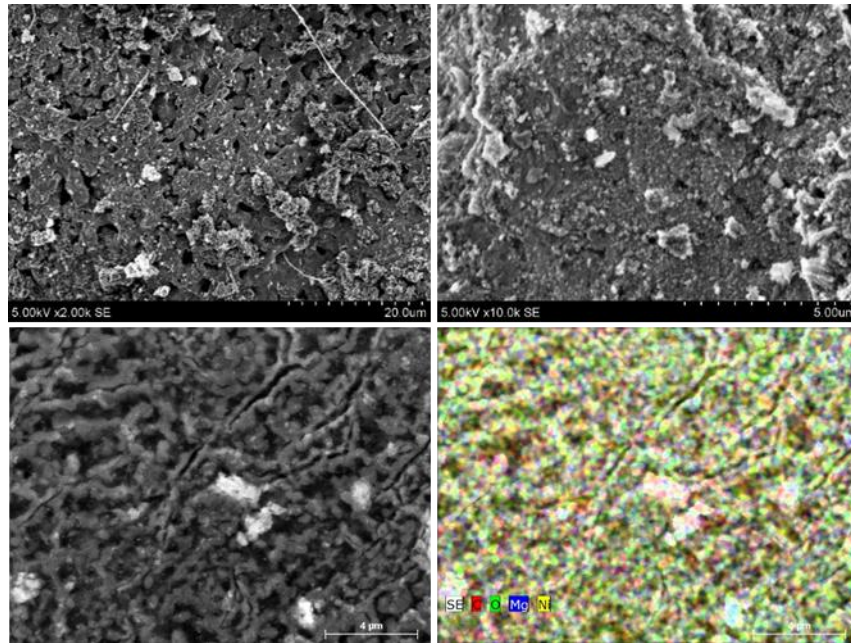
pasiskirstymui. Nepaisant to, gauti duomenys rodo, kad Mg_2NiH_4 katalizatorius pasižymi pradine aktyvacija metano skilime, tačiau greitai pasiekia pusiausvyrinę būseną dėl struktūrinių ir paviršinių pokyčių reakcijos metu.



2 paveikslas. CH₄ konversijos tyrimai

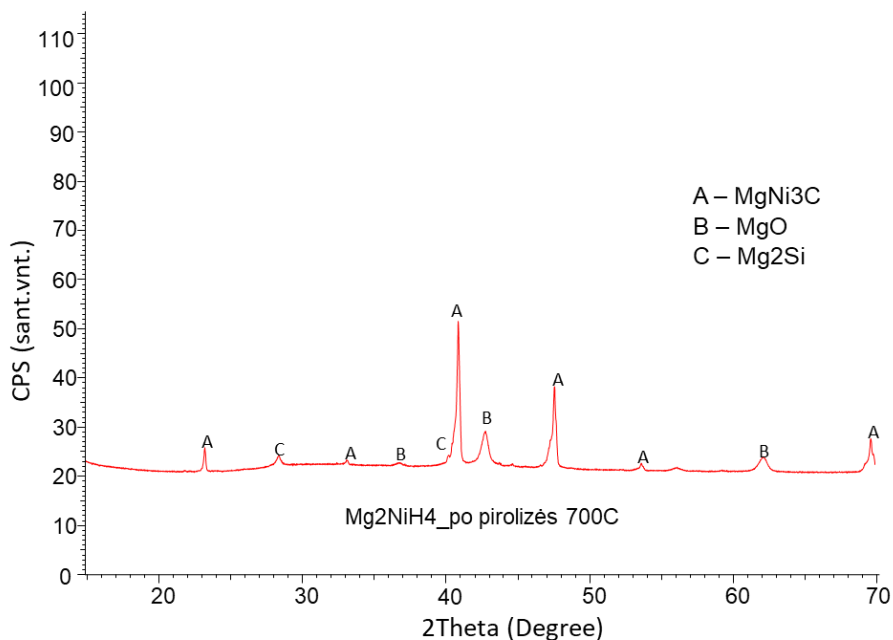
Skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos (SEM) vaizdai, pateikti 3 pav., atskleidžia Mg–Ni pagrindu sudarytų miltelių morfologinius pokyčius po nuosekliai atliktų hidrinimo ir pirolizės procesų. Po pirolizės, vykdytos esant 700 °C temperatūrai, SEM vaizduose stebimas dalelių stambėjimas bei dalinis sukepimas. Paviršius tampa santykinai lygus, o tai siejama su lokaliu lydymusi, vandenilio desorbcija ir Mg–Ni intermetalinių fazių persiformavimu. Be to, ant paviršiaus matomos smulkios granuliuotos struktūros ir perlydytų regionų sritys, rodančios vykusių rekonstrukcinius procesus bei galimą antrinių oksidinių ar karbidinių sluoksnių susidarymą.

EDS elementinės analizės žemėlapiai parodė, kad C, O, Mg ir Ni elementai yra tolygiai pasiskirstę visame paviršiuje, o tai leidžia daryti prielaidą, kad pirolizės metu neįvyko reikšminga fazinė segregacija ar komponentų migracija. Vis dėlto, susiformavę smulkūs oksidiniai bei karbidiniai dariniai gali uždengti aktyviuosius paviršiaus centrus, taip mažindami katalizatoriaus aktyvumą metano pirolizės reakcijoje.



3 paveikslas. Paviršiaus nuotraukos ir EDS elementinis žemėlapis po pirolizės proceso

Mg₂Ni hidrintų darinių pirolizė buvo atlikta esant 700 °C temperatūrai, o atitinkamos rentgeno difrakcijos (XRD) diagramos pateiktos 4 pav. Kadangi eksperimentai buvo vykdomi naudojant silicio vilną kaip atraminę medžiagą, aukštesnėje temperatūroje įvyko dalinė reakcija tarp silicio ir Mg₂Ni miltelių, kurios metu susidarė nedidelis kiekis Mg₂Si fazės. Mg₂Si yra chemiškai inertiška šiomis sąlygomis, todėl silpni šiai fazei būdingi difrakcijos smailių signalai išlieka XRD diagramose. Pagrindinis pirolizės produktas yra MgNi₃C, bei taip pat randamos nedidelės MgO fazei būdingos smailės. MgNi₃C (MgCNI₃) yra intermetalinis junginys, turintis kubinę antiperovskitinę struktūrą. MgCNI₃ paprastai sintezuojamas kietojo būvio reakcijų metu, kaitinant stechiometrinius Mg, Ni ir anglies mišinius 900–1000 °C temperatūroje inertinėje atmosferoje ar vakuume. Dėl magnio lakumo ir sudėtingos anglies įterpimo kontrolės dažnai susidaro antrinės fazės, tokios kaip Ni, MgO ar laisva anglis. Pastaraisiais metais MgCNI₃ tyrimai atskleidė šio junginio funkcines savybes, pavyzdžiui, slėgio poveikiu atsirandančius struktūrinius pokyčius, lemiančius didesnę kietumą. Be to, nanostruktūruoti MgCNI₃ junginiai, įterpti į laidžias anglies matricas, rodo potencialą taikyti juos pažangiose elektronikos ir energijos konversijos sistemose.



4 paveikslas. Gauto produkto po pirolizės proceso struktūrinė analizė.

Tarptautinių partnerių paieška

Tarptautinių partnerių paieška buvo įgyvendinta dalyvaujant renginyje „European Hydrogen Week“, Briuselyje, Belgijos Karalystėje. Tai yra pagrindinis renginys, apimantis Europos vandenilio rinką. Savaitės, skirtos vandenilio energetikai metu dalyvauta bendrame Baltijos šalių stende „Baltic States: Lithuania, Latvia, Estonia“, pristatytos Lietuvos Energetikos Instituto veiklos mokslinių tyrimų ir vandenilio energetikos sektoriuje, užmegztos naujos pažintys ir kontaktai, aptartos ateities bendrų mokslinių veiklų galimybės. Papildomai, dalyvauta tinklaveikos renginyje, skirtame Baltijos šalių atstovams, dirbantiems vandenilio energetikos sektoriuje „Baltic Hydrogen Summit“, kuris vyko Latvijos ambasadoje.

Tarptautinė projekto paraiška pagal Europos Horizontas kvietimą

Projekto „Pasiruošimas rengti paraišką tikrinant MTEP idėją – katalizatoriaus skirto vandenilio bei naujos kartos sintetinio atsinaujinančio kuro gamybai“ metu buvo įgyvendinta viena iš siekiamybių parengti Europos Horizontas paraišką pagal kvietimą HORIZON-CL5-2024-D3-02-02 (Development of next generation synthetic renewable fuel technologies). Pateiktos projektinės paraiškos pavadinimas: “New generation of biofuels obtained from waste for sustainable transport, GreenRoad’s”. Šio projekto paraiškoje dalyvavo partneriai iš Jungtinės Karalystės, Italijos, Lietuvos, Belgijos Karalystės, Ukrainos, Ispanijos, ir Austrijos. Koordinatoriai – Aberdyno Universitetas, Jungtinė Karalystė. Trumpa projekto esmė: „GREENROADS“ suprojektuos ir optimizuos laboratorinio masto bioperdirbimo gamyklą sintetiniam biokurai gaminti, naudojant biomasės atliekas (galvijų mėšlą) kaip žaliavą ir atsinaujinančiąją energiją. Projekto metu bus

gaminami įvairūs biokuro produktai kelių ir jūrų transportui: dimetilo eteris, metanolis, vandenilis, metanas ir atsinaujinantis dyzelinas, kuriuos patvirtins pramonės ekspertai ir galutiniai vartotojai. Tai bus pasiekta taikant sinergines biologinių ir cheminių procesų inovacijas: anaerobinę fermentaciją ir skaidymą, hidrodeoksigenaciją, plazminius, elektrocheminius ir hidrinimo reaktorių bei jų kompiuterinį modeliavimą.

Pagrindinis mūsų indėlis į projektą: Mg_2NiH_4 katalizatorių gamyba ir testavimas pritaikant juos minėtuose procesuose sintetiniam biokurui gaminti.

Vertinimo etape, projektas perėjo slenkstinį balų skaičių, surinkdamas 11.50 balų iš 15 galimų. Deja, projektas finansavimo negavo. Dabartiniu metu tikimasi patobulinti projektą ir perteikti jį kitais metais.

Išvados

Projektas „Pasiruošimas rengti paraišką tikrinant MTEP idėją – katalizatoriaus skirto vandenilio bei naujos kartos sintetinio atsinaujinančio kuro gamybai“ įgyvendintas sėkmingai, pasiekus visus numatytus tikslus: sudalyvauta tarptautiniame partnerių paieškos renginyje, praplėsti kontaktai, parengta Europos Horizonto paraiška pagal kvietimą „HORIZON-CL5-2024-D3-02-02“, susintetintas ir ištirtas Mg_2NiH_4 junginys, kuris buvo išbandytas metano pirolizės reakcijoje, kaip katalizatorius, bei ištirtas šalutinis produktas, gautas po reakcijos. Atlikus šiuos tyrimus, galima konstatuoti, jog fokusuojantis vien tik į vandenilio generavimo procesą metano pirolizės būdu, Mg_2NiH_4 junginys, kaip katalizatorius gali generuoti ribotą vandenilio kiekį. Tačiau analizuojant reakcijos šalutinį produktą, paaiškėjo šios medžiagos unikalumas ir galimybė generuojant vandenilį, Mg_2NiH_4 konvertuoti į $MgCNi_3$ junginį, kuris gali būti naudojamas kituose pramonės ar mokslinių tyrimų procesuose.

Šiuo metu tobulinama paraiška, kuri buvo pateikta pagal Europos Horizontas kvietimą ir negavo finansavimo, tikintis ją perteikti kitų metų kvietime, bei rengiama mokslinė publikacija, kurioje bus pristatyti gauti rezultatai šio projekto metu.