

Μελέτη της επίδρασης των δομικών παραμέτρων καταλυτών Pt/Al₂O₃ για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Μάριος Κουρτελέσης, Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Ξενοφών Βερούκιος

Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Η χρήση του υδρογόνου σε συνδυασμό με τα κελιά καυσίμου, αποτελεί μια από τις περιβαλλοντικά και οικονομικά ωφέλιμες μεθόδους για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, τόσο για κινητές όσο και σταθερές εφαρμογές. Η χρήση της βιοαιθανόλης ως φορέα ανανεώσιμου υδρογόνου είναι εξαιρετικά ελκυστική καθώς η αιθανόλη μπορεί να παραχθεί ανανεώσιμα από διάφορες πηγές βιομάζας, δεν είναι τοξική, ενώ η μεταφορά και αποθήκευση της θεωρείται εύκολη. Αν και η αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό σε υψηλές θερμοκρασίες δίνει υψηλή απόδοση σε υδρογόνο, η μελέτη της εν λόγω αντίδρασης σε χαμηλές θερμοκρασίες παρουσιάζει στις μέρες μας ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς θα μπορούσε να προσφέρει σημαντικά ενεργειακά οφέλη.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η επίδραση των δομικών χαρακτηριστικών του μετάλλου στην ενεργότητα και εκλεκτικότητα καταλυτών Pt υποστηριγμένων σε Al₂O₃, υπό συνθήκες αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό σε χαμηλές θερμοκρασίες (300-400°C). Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Η φόρτιση σε μέταλλο κυμαίνονταν από 0.5 έως 5 κ.β.%. Με σκοπό την αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών Pt, ποσότητες των δειγμάτων 2% και 5% Pt/Al₂O₃ πυρώθηκαν παρουσία αέρα στους 650 και 700 °C για 3 και 4 h αντίστοιχα. Τα καταλυτικά υλικά χαρακτηρίστηκαν με τις μεθόδους BET, εκλεκτικής χημειορόφησης H₂ και TEM. Βρέθηκε ότι η διασπορά του Pt μεταβάλλονταν από 6.0 έως 99% και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών Pt από 0.9 έως 16.8 nm.

Τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας πραγματοποιήθηκαν υπό διαφορικές συνθήκες αντίδρασης ($X_{\text{EtOH}} < 10\%$), με σύσταση τροφοδοσίας αποτελούμενη από 24%CH₃CH₂OH και 71%H₂O (σε He). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο ρυθμός μετατροπής της αιθανόλης ανά επιφανειακό άτομο Pt (turnover frequency, TOF) κανονικοποιημένος με τη περίμετρο της διεπιφάνειας μετάλλου/φορέα αυξάνεται σημαντικά (κατά τρεις τάξεις μεγέθους) με αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών Pt από 0.9 έως 16.8 nm. Η κατανομή των προϊόντων ήταν παρόμοια για όλους τους καταλύτες που εξετάστηκαν, με τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης να περιλαμβάνουν ακεταλδεΐδη, CO, CH₄, μικρές ποσότητες CO₂ και ίχνη C₂H₆ και C₂H₄. Η εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας ή της μετατροπής της αιθανόλης, ενώ η αντίστροφη συμπεριφορά παρατηρείται για τις εκλεκτικότητες των CO και CH₄, οι οποίες λαμβάνουν όμοιες τιμές. Η συμμετρική αυτή διακύμανση υποδηλώνει την παραγωγή CO και CH₄ εις βάρος της ακεταλδεΐδης, υποδεικνύοντας ότι σε καταλύτες Pt/Al₂O₃ αρχικά λαμβάνει χώρα η αφυδρογόνωση της αιθανόλης προς σχηματισμό ακεταλδεΐδης, η οποία εν συνεχεία διασπάται προς CO και CH₄. Η εκλεκτικότητα ως προς ακεταλδεΐδη, σε δεδομένη θερμοκρασία, βρέθηκε να αυξάνεται με αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών Pt, φανερώοντας ότι η αφυδρογόνωση της αιθανόλης είναι δομικά ευαίσθητη όσον αφορά το μέταλλο.

Πειράματα ρόφησης CO με τη τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR) έδειξαν ότι ο πληθυσμός των επίπεδων θέσεων (terrace sites) στην επιφάνεια του Pt αυξάνεται με αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του, υποδεικνύοντας ότι οι επίπεδες θέσεις αποτελούν τις ενεργές θέσεις για την αντίδραση αφυδρογόνωσης της αιθανόλης. Πειράματα ρόφησης αιθανόλης με τη τεχνική της φασματομετρίας μάζας έδειξαν ότι η επιφανειακή κάλυψη της αιθανόλης στην επιφάνεια του Pt ισούται με 0.38, φανερώοντας ότι περισσότερα από δύο επιφανειακά άτομα Pt συμμετέχουν στη ρόφηση της αιθανόλης, η οποία πιθανόν λαμβάνει χώρα παράλληλα στην επιφάνεια του Pt.

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης φανερώνουν ότι το βασικό βήμα για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι η αφυδρογόνωση της αιθανόλης, η οποία λαμβάνει χώρα εκλεκτικά σε επίπεδες θέσεις Pt, παράγοντας ακεταλδεΐδη η οποία εν συνεχεία διασπάται προς CH₄ και οξείδια του άνθρακα.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ



Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: ΘΑΛΗΣ (380405). Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: ΘΑΛΗΣ (380405). Επένδυση στην κοινωνία της