

Ατμοαναμόρφωση της γλυκερόλης με τροποποιημένους καταλύτες Ni/Al₂O₃.

Κ. Κούση¹, Ν. Χουρδάκης¹, Χ. Παπαδοπούλου¹, Χ.Ματραλής¹, Δ. Κονταρίδης², Ξ. Βερύκιος²

¹Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26504 Πάτρα

²Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26504 Πάτρα

Η επάρκεια πρώτων υλών και ενέργειας και η προστασία του περιβάλλοντος είναι σημαντικές παράμετροι για ένα βιώσιμο μέλλον. Τα τελευταία χρόνια γίνονται σημαντικές προσπάθειες για την παραγωγή εναλλακτικών ενεργειακών φορέων από ανανεώσιμες πηγές χωρίς όμως την πρόοδο που αναμενόταν. Τα μεγαλύτερα εμπόδια οφείλονται στην διαθεσιμότητα πρώτων υλών, στη αξιοποίηση των παραπροϊόντων και στο κόστος παραγωγής. Το κυριότερο βιοκαύσιμο που παράγεται και χρησιμοποιείται στην Ευρωπαϊκή Ένωση είναι το βιοαερίεο (biodiesel), από την μετεστεροποίηση φυτικών ελαίων [1]. Το 10 % κ.β της πρώτης ύλης μετατρέπεται σε βιομηχανική γλυκερόλη, η οποία δεν μπορεί να απορροφηθεί από την υπάρχουσα αγορά, με αποτέλεσμα να μην αξιοποιείται και να αυξάνει το κόστος παραγωγής [2, 3]. Η χρησιμοποίησή της για την παραγωγή υδρογόνου, αερίου σύνθεσης ή χημικών θα έχει σημαντικά οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η καταλυτική συμπεριφορά τροποποιημένων καταλυτών Ni/Al₂O₃ και των αντίστοιχων τροποποιημένων υποστρωμάτων. Ως τροποποιητές εξετάστηκαν τα οξειδία B₂O₃ και La₂O₃. Τα καταλυτικά υλικά μελετήθηκαν με διάφορες μεθόδους προκειμένου να αποσαφηνισθούν οι μεταβολές που επιφέρει η εισαγωγή του τροποποιητή στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους και ποιες μεταβολές επηρεάζουν την καταλυτική απόδοση και την αντίστασή τους στο σχηματισμό ανθρακούχων αποθέσεων

Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με υγρό εμπότισμο, χρησιμοποιώντας νιτρικά άλατα των μετάλλων και βιομηχανική αλουμίνα. Οι τροποποιητές εναποτέθηκαν σε προηγούμενο στάδιο ή ταυτόχρονα με το πρόδρομο άλας. Ο προσδιορισμός της υφής και της δομής των καταλυτών έγινε με προσρόφηση-εκρόφηση N₂ (BET, BJH), XRD, DRS, TPR και HRTEM. Τα υλικά χαρακτηρίστηκαν μετά από πύρωση, μετά από αναγωγή και μετά τις καταλυτικές δοκιμές. Οι ανηγμένοι καταλύτες αξιολογήθηκαν ως προς την καταλυτική τους συμπεριφορά στις εξής συνθήκες: θερμοκρασιακή περιοχή 400-800°C, ρεύμα τροφοδοσίας 20% He, 1% Ar, 75% H₂O και 4 % γλυκερόλη, συνολική ροή 185 mL/min, μάζα καταλύτη 200 mg. Σε κάθε θερμοκρασία υπολογίστηκε η απόδοση σε υγρά και αέρια προϊόντα. Η μελέτη και η μέτρηση των ανθρακούχων αποθέσεων έγινε με θερμοπρογραμματιζόμενη υδρογόνωση και οξείδωση (TPH, TPO), XRD και HRTEM.

Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι η ατμο-αναμόρφωση της γλυκερόλης περιλαμβάνει αντιδράσεις αφυδάτωσης, αφυδρογόνωσης και διάσπασης σε συνδυασμό με την αντίδραση μετατόπισης (WGS), σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [2, 3]. Απουσία νικελίου, η προσθήκη των τροποποιητών στην Al₂O₃ αύξησε την μετατροπή της γλυκερόλης, ευνοώντας κυρίως τις αντιδράσεις διάσπασης και αφυδάτωσης. Στους καταλύτες Ni/Al₂O₃, η επίδραση των τροποποιητών είναι σημαντικότερη κυρίως σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η προσθήκη La₂O₃ στον καταλύτη Ni/Al₂O₃ αύξησε την ενεργότητα και την εκλεκτικότητα προς H₂, CO₂ και γενικά τα αέρια προϊόντα ενώ μείωσε σημαντικά την απόθεση άνθρακα. Αντίθετα, η προσθήκη B₂O₃ αυξάνει την παραγωγή του υγρού κλάσματος ενώ αυξάνεται και ο σχηματισμός ανθρακούχων αποθέσεων. Επομένως, η σύσταση του καταλύτη παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην απόδοση και τη σταθερότητά του. Ο Φ/Χ χαρακτηρισμός έδειξε ότι η διαφορά στην καταλυτική συμπεριφορά δεν οφείλονται σε μεταβολές που προκάλεσαν οι τροποποιητές στην υφή των καταλυτών ή στη διασπορά του μετάλλου αλλά πρέπει να εξαρτάται από δημιουργία διαφορετικών ενεργών κέντρων ή/και τη συνέργεια με τη μεταλλική φάση.

Ευχαριστίες

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. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου (Έργο: Glycerol2Energy)

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] European Biodiesel Board, <http://www.ebb-eu.org/stats.php>
- [2] P. D. Vaidya, A. E. Rodrigues, Chem. Eng. Technol., 32, (2009) 1463-1469.
- [3] B.C. Miranda, R.J. Chimentao, J.B.O. Santos, F. Gispert-Guirado, J. Llorca, F. Medina, F. López Bonillo, J.E. Sueiras, Appl. Catal. B: Environ.147 (2014) 464– 480.