

Μελέτη της παραγωγής υδρογόνου μέσω ατμο-αναμόρφωσης της γλυκερόλης με καταλύτες Ni σε τροποποιημένη με CeO₂ γ-αλουμίνα

Κ.Ν. Παπαγερίδης^{1,2}, Γ.Ι. Σιακαβέλας¹, Ν.Α. Χαρισίου¹, Μ.Α. Γούλα^{1,2,*}

¹Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος & Μηχανικών Αντιρρύπανσης, Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών (ΣΤΕΦ), Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Δυτικής Μακεδονίας (ΤΕΙΔΜ), Κοίλα, Κοζάνη 50100

²Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών Κατάλυση & Προστασία του Περιβάλλοντος, Σχολή Θετικών Επιστημών & Τεχνολογίας, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο (ΕΑΠ), Πάροδος Αριστοτέλους 18, Πάτρα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εξεύρεση εναλλακτικών εφικτών χρήσεων για την γλυκερόλη θεωρείται επιτακτική ανάγκη καθώς τέτοιου είδους διεργασίες δεν θα επιλύσουν μόνο περιβαλλοντικά προβλήματα που σχετίζονται με την διάθεσή της, αλλά επίσης, η ανακάλυψη νέων και καινοτόμων χρήσεων θα αυξήσει σημαντικά την παγκόσμια ζήτησή της. Ως εκ τούτου, η ανάπτυξη νέων τρόπων αξιοποίησης της γλυκερόλης αποτελεί αντικείμενο έντονου ερευνητικού ενδιαφέροντος.

Η ατμο-αναμόρφωση είναι μια διεργασία υψηλής ενεργειακής απόδοσης, μπορεί να διεξαχθεί σε ατμοσφαιρική πίεση, ενώ έχει διερευνηθεί η χρήση ποικίλων στηριζόμενων καταλυτών (π.χ. Cu, Ni, Rh, Pd, Co, Ir, Ni σε φορείς CeO₂, CeO₂-ZrO₂, CeO₂-Al₂O₃). Το νικέλιο (Ni) είναι το πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενο ενεργό μέταλλο για τις αντιδράσεις ατμο-αναμόρφωσης, κυρίως εξαιτίας της ιδιότητάς του να προωθεί τη σχάση του δεσμού C-C. Ως αποτέλεσμα, οι στηριζόμενοι καταλύτες νικελίου έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα δραστικοί και εκλεκτικοί ως προς την παραγωγή υδρογόνου με ισχυρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία αντίδρασης, ενισχύοντας την μετατροπή της γλυκερόλης σε αέρια προϊόντα.

Επιπλέον, ως γνωστόν η παρουσία οξειδίου του δημητρίου (CeO₂) στους καταλύτες παρέχει ισχυρή χωρητικότητα αποθήκευσης οξυγόνου και επομένως βελτιώνει την οξειδο-αναγωγική ικανότητα της καταλυτικά ενεργής φάσης του μετάλλου. Επιπροσθέτως, προάγει την αντίδραση μετατόπισης του ύδατος (WGS), ενώ διευκολύνει την αεριοποίηση του εναποτιθέμενου άνθρακα. Ως αποτέλεσμα των παραπάνω ιδιοτήτων του, το οξείδιο του δημητρίου (CeO₂) με την προσθήκη του ως ενισχυτή σε φορείς όπως η αλουμίνα, διευκολύνει την επίτευξη αποτελεσματικής διασποράς της ενεργού φάσης, ενώ παρεμποδίζει την συσσωμάτωση των σωματιδίων της.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη της αντίδρασης ατμο-αναμόρφωσης της γλυκερόλης παρουσία καταλυτών Ni στηριζόμενων σε φορείς Al₂O₃ και CeO₂-Al₂O₃, όσον αφορά την επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης (i) στη μετατροπή γλυκερόλης, (ii) στην εκλεκτικότητα ως προς υδρογόνο και (iii) στην απόδοση ως προς αέρια και υγρά προϊόντα, όπως αυτή καθορίζεται από τη σύστασή τους (% κ.ο.) στην έξοδο του αντιδραστήρα. Για τη σύνθεση των καταλυτών Ni/Al₂O₃ και Ni/CeO₂-Al₂O₃ με φόρτιση σε νικέλιο 8% κ.β., όπως προσδιορίστηκε με φασματοφωτομετρία εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP), εφαρμόστηκε η μέθοδος υγρού εμποτισμού (wet impregnation). Δείγματα των καταλυτών μετά από πύρωση (calcined), αναγωγή (reduced) ή/και μετά από την αντίδραση (used) χαρακτηρίστηκαν με τεχνικές όπως (i) ποροσιμετρία N₂-προσρόφηση/εκρόφηση (BET), (ii) περίθλαση ακτίνων-X (XRD), (iii) ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και (iv) ανάλυση άνθρακα (CHN-analyzer). Τα πειράματα καταλυτικών δοκιμών πραγματοποιήθηκαν σε ατμοσφαιρική πίεση και για περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 400-750°C, χρησιμοποιώντας σύστημα καταλυτικού αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης. Το υγρό μίγμα τροφοδοσίας αποτελούνταν από C₃H₈O₃ (20% κ.ο.) και H₂O (συνολική παροχή = 0.12 ml/min), ενώ υπό μορφή ατμού αναμιγνυόταν με He (συνολική παροχή = 250 ml/min). Το σύστημα ανάλυσης των αέριων προϊόντων περιελάμβανε αέριο χρωματογράφο (Agilent 7890A) με ανιχνευτές FID και TCD, ενώ η ανάλυση των υγρών προϊόντων πραγματοποιήθηκε με χρήση συστήματος συνδυασμένης αέριας χρωματογραφίας - φασματοσκοπίας μάζας (GC-MS).

Παρατηρήθηκαν υψηλές τιμές μετατροπής της γλυκερόλης (80-95%) για όλο το θερμοκρασιακό εύρος, ενώ η προσθήκη CeO₂ βελτιώνει σημαντικά την εκλεκτικότητα ως προς υδρογόνο (S_{H₂}) ιδιαίτερα στις χαμηλές τιμές θερμοκρασίας (400-600 °C). Όσον αφορά τις τιμές συγκέντρωσης των αέριων προϊόντων στην έξοδο του αντιδραστήρα γενικά αυξάνονται με αύξηση της θερμοκρασίας.

Συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα σε μεθάνιο (C_{CH_4}) εμφανίζει ιδιαίτερα χαμηλές τιμές, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που μεγιστοποιούνται στο 2-3% στους 750°C. Αντίστοιχα, η περιεκτικότητα των αερίων προϊόντων σε διοξείδιο του άνθρακα (C_{CO_2}) εμφανίζεται αρκετά σταθερή και αυξημένη για τον Ni/CeO₂-Al₂O₃. Αντιθέτως, η περιεκτικότητα σε μονοξείδιο του άνθρακα (C_{CO}) εμφανίζεται αρκετά μειωμένη, ιδιαίτερα για θερμοκρασιακό εύρος 500-700 °C. Όσον αφορά την ανάλυση του κλάσματος υγρών προϊόντων για προσδιορίστηκαν χημικές ενώσεις όπως acetaldehyde, acetone, allyl alcohol, acetic acid, acetol, phenol για θερμοκρασίες έως και 600 °C, ενώ ενώσεις όπως acrolein, propylene glycol ταυτοποιήθηκαν για σχετικά χαμηλές τιμές θερμοκρασίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] I.N. Buffoni, F.Pompeo, G.F. Santori and N.N. Nichio, Catal. Commun. 10 (2009) 1656–1660.
- [2] G. Cerrato, Appl. Catal. B: Environmental 111(2011) 225-232.
- [3] Ν.Δ. Χαρισίου, Κ.Ν. Παπαγερίδης, Μ.Α. Γούλα (2014) Πρακτικά 13^ο Πανελλήνιου Συμπόσιου Κατάλυσης, 16-18 Οκτωβρίου, Άγιος Αθανάσιος Πέλλας

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία χρηματοδοτήθηκε από το Ερευνητικό Πρόγραμμα ΘΑΛΗΣ 2011-2015 με τίτλο έργου «Παραγωγή ενεργειακών φορέων από παραπροϊόντα βιομάζας. Αναμόρφωση της γλυκερίνης για παραγωγή υδρογόνου, υδρογονανθράκων και ανώτερων αλκοολών».