

**ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΠΡΟΣ ΑΝΩΤΕΡΕΣ  
ΑΛΚΟΟΛΕΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Ni-Mo ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΩΝ ΣΕ  
ΦΟΡΕΑ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ**

**Ε.Θ. Λιακάκου<sup>1,2</sup>, Κ.Σ. Τριανταφυλλίδης<sup>1,3</sup>, Ε. Ηρακλέους<sup>1,4</sup>**

<sup>1</sup> **ΙΑΕΠ/ΕΚΕΤΑ, 6ο χλμ. Χαριλάου-Θέρμης, 57001 Θεσσαλονίκη**

<sup>2</sup> **Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΑΠΘ, 54006 Θεσσαλονίκη**

<sup>3</sup> **Τμήμα Χημείας, ΑΠΘ, 54124 Θεσσαλονίκη**

<sup>4</sup> **Σχολή Επιστημών και Τεχνολογίας, Διεθνές Πανεπιστήμιο Ελλάδος, 57001  
Θεσσαλονίκη**

*Λέξεις κλειδιά: καταλύτες Ni-Mo, μέταλλα μετάπτωσης, ενεργός άνθρακας, ανώτερες αλκοόλες, αέριο σύνθεσης*

Μια υποσχόμενη διεργασία για παραγωγή βιοκαυσίμων 2<sup>ης</sup> γενιάς είναι η θερμοχημική καταλυτική παραγωγή οξυγονούχων ενώσεων από βιοαέριο σύνθεσης. Στην παρούσα εργασία γίνεται μελέτη της επίδρασης χρήσης του ενεργού άνθρακα (Activated Carbon - AC) ως φορέα καταλυτών μολυβδαινίου-νικελίου ενισχυμένων με κάλιο στην αντίδραση υδρογόνωσης του μονοξειδίου του άνθρακα προς οξυγονούχες ενώσεις (διμεθυλαιθέρα και αλκοόλες) με έμφαση στην παραγωγή ανώτερων αλκοολών C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>OH. Σε προηγούμενη μελέτη [1], εξετάστηκε η καταλυτική δράση του κάθε μετάλλου ξεχωριστά με παρασκευή και δοκιμασία μονομεταλλικών καταλυτών Ni και Mo υποστηριγμένων σε φορέα AC. Τόσο το νικέλιο όσο και το μολυβδαίνιο δεν παρουσίασαν ικανή ενεργότητα στην υδρογόνωση του μονοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με το διμεταλλικό καταλύτη, υποδεικνύοντας ότι η συνέργεια Ni-Mo είναι απαραίτητη για τον σχηματισμό ανώτερων αλκοολών σε ικανοποιητικά ποσοστά. Σε μια προσπάθεια περαιτέρω διερεύνησης των υλικών αυτών, στην εργασία αυτή εξετάζεται η επίδραση του τύπου και της προ-επεξεργασίας του AC στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και την καταλυτική συμπεριφορά, όσον αφορά τη μετατροπή του CO και την εκλεκτικότητα στα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης.

Σαν καταλυτικοί φορείς χρησιμοποιήθηκαν δυο εμπορικοί ενεργοί άνθρακες με διαφορετικές ειδικές επιφάνειες, 600 (AC1) και 1200m<sup>2</sup>/g (AC2) αντίστοιχα, οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν είτε όπως λήφθηκαν (ACXb), είτε μετά από προ-επεξεργασία με νιτρικό οξύ (ACXa). Η εναπόθεση των μετάλλων στο φορέα, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του ξηρού εμποτισμού σε φόρτιση 35%κ.β με σταθερή σύσταση K/Ni/Mo ίση με 0.05/1/1, ακολουθούμενη από ξήρανση και πύρωση στους 575°C για 4h υπό ροή N<sub>2</sub>. Για λόγους σύγκρισης παρασκευάστηκε και χρησιμοποιήθηκε μη υποστηριγμένο μικτό οξείδιο NiMoK με την ίδια σύσταση K/Ni/Mo. Όλα τα καταλυτικά υλικά αλλά και οι φορείς, πριν και μετά την επεξεργασία τους με νιτρικό οξύ, υπεβλήθησαν σε βασικό φυσικοχημικό χαρακτηρισμό με τις μεθόδους BET, XRD, ICP, TGA, TPR-H<sub>2</sub> και TPD-NH<sub>3</sub>.

Η αξιολόγηση της καταλυτικής συμπεριφοράς σε πίεση 60bar και θερμοκρασία 250-280°C έδειξε ότι τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης για όλα τα υλικά, αποτελούνται από διμεθυλαιθέρα (DME), αλκοόλες (κυρίως C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), υδρογονάνθρακες και CO<sub>2</sub>. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι παρόλο που ο μη υποστηριγμένος καταλύτης NiMoK παρουσιάζει την υψηλότερη μετατροπή, παράγει κυρίως υδρογονάνθρακες και DME,

παρά αλκοόλες. Η χρήση του ενεργού άνθρακα ως φορέα οδηγεί σε τριπλασιασμό της εκλεκτικότητας προς ανώτερες αλκοόλες, σε σύγκριση με το μη υποστηριζόμενο υλικό, πιθανώς λόγω μείωσης της κρυσταλλικότητας της ενεργής φάσης NiMoO<sub>4</sub> και της μερικής μετατροπής της από α- σε β- μορφή, σύμφωνα με τα αποτελέσματα XRD. Η προ-επεξεργασία του ενεργού άνθρακα με νιτρικό οξύ πριν από τη χρήση του ως υπόστρωμα οδηγεί σε σημαντική αύξηση της μετατροπής του CO. Η ευεργετική αυτή επίδραση μπορεί να αποδοθεί στην απομάκρυνση τέφρας από τον ενεργό άνθρακα, όπως προσδιορίστηκε με TGA, καθώς και την αυξημένη οξύτητα, όπως προέκυψε από μετρήσεις οξύτητας με TPD-NH<sub>3</sub>. Όσον αφορά την εκλεκτικότητα στα προϊόντα, η προ-επεξεργασία του φορέα με οξύ οδηγεί σε μειωμένη παραγωγή μεθανόλης και ανώτερων αλκοολών, με παράλληλη αύξηση της παραγωγής του DME, λόγω αυξημένης οξύτητας. Η χρήση του προ-επεξεργασμένου φορέα με τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια αυξάνει επίσης την ενεργότητα, με τον καταλύτη K-NiMo/AC2a να παρουσιάζει κατά 45% υψηλότερη μετατροπή στους 280°C σε σύγκριση με τον K-NiMo/AC1a. Η βελτίωση της ενεργότητας μπορεί να αποδοθεί στην καλύτερη διασπορά της ενεργής φάσης στο φορέα AC με τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και συνεπώς σε υψηλότερη έκθεση των ενεργών κέντρων Ni-O-Mo, όπως διαπιστώθηκε από τα ακτινογραφήματα XRD.

Συμπερασματικά, ο καταλύτης K-NiMo/AC2a εμφάνισε την βέλτιστη απόδοση, με υψηλή μετατροπή CO (25% στους 280°C) και υψηλή εκλεκτικότητα οξυγονούχων ενώσεων, με μέγιστη απόδοση οξυγονούχων ίση με 141.5 mg/g<sub>κατ</sub>/h στους 280°C. Συσχέτιση των αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού με τα καταλυτικά αποτελέσματα έδειξε ότι μείωση της οξύτητας οδηγεί σε αυξημένη εκλεκτικότητα προς ανώτερες αλκοόλες, σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες μας [2]. Επιπλέον διαπιστώθηκε μια ξεκάθαρη σχέση μεταξύ μετατροπής και οξύτητας, υποδεικνύοντας ότι οι θέσεις Ni-O-Mo αποτελούν τα ενεργά κέντρα για την ενεργοποίηση του CO.

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

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

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. E.T. Liakakou, E. Heracleous, K.S. Triantafyllides, A.A. Lemonidou, Appl. Catal., B 165 (2014) 296
2. E. Heracleous, E.T. Liakakou, A.A. Lappas, A.A. Lemonidou, Appl. Catal. A. 455 (2013) 145