

Ni σε φορέα CaO-MgO-Al₂O₃ ως ένας ιδιαίτερα εκλεκτικός και σταθερός καταλύτης για την παραγωγή H₂ μέσω της ατμο – αναμόρφωση της γλυκερόλης

Ν.Α. Χαρισίου¹, Γ.Ι. Σιακαβέλας¹, Κ.Ν. Παπαγερίδης¹, Μ.Α. Γούλα¹

¹Εργαστήριο Εναλλακτικών Κανσίων & Περιβαλλοντικής Κατάλυσης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος & Μηχανικών Αντιρρύπανσης, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Δυτικής Μακεδονίας (ΤΕΙΔΜ), Κοζάνη.

Το κύριο παραπροϊόν της αντίδρασης μετεστεροποίησης είναι η γλυκερόλη, καθώς για κάθε 100g ελαίου παράγονται 10g γλυκερόλης. Η παραγόμενη γλυκερόλη είναι ακατέργαστη, δηλαδή περιέχει ποσότητες λιπών, ελεύθερων λιπαρών οξέων, μεθανόλης, εστέρων και αλάτων. Επομένως, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας στην φαρμακευτική βιομηχανία αλλά και στις βιομηχανίες καλλυντικών. Για την αξιοποίηση της, η λύση που έχει προσελκύσει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον είναι η αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης της γλυκερόλης (GSR) για την παραγωγή υδρογόνου ή/και αερίου σύνθεσης (H₂/CO) καθώς είναι θερμοδυναμικά εφικτή, μπορεί να διεξαχθεί σε ατμοσφαιρική πίεση και έχει αυξημένη απόδοση σε υδρογόνο (H₂). Μολονότι υπάρχουν δημοσιευμένες εργασίες στην αντίδραση GSR και αναφέρονται στην απόδοση καταλυτών με ενεργό φάση κοβάλτιο (Co) και χαλκό (Cu) η πλειοψηφία της ερευνητικής προσπάθειας επικεντρώνεται στα καταλυτικά συστήματα με βάση το νικέλιο (Ni) καθώς πληρούνται τα χαρακτηριστικά της οικονομική προσιτότητας, της διαθεσιμότητας και της υψηλής απόδοσης λόγω της ιδιότητας του να προωθεί τη σχάση του δεσμού C-C [1,2]. Ωστόσο, απενεργοποιούνται λόγω εναπόθεσης άνθρακα στην επιφάνεια και συσσωμάτωσης των ενεργών καταλυτικών σωματιδίων. Η Al₂O₃ χρησιμοποιείται εκτεταμένα ως υπόστρωμα για την παρασκευή στηριζόμενων καταλυτών. Επιπρόσθετα, έχει βρεθεί ότι η προσθήκη MgO στο υπόστρωμα Al₂O₃ προσδίδει ευεργετικά βασικά χαρακτηριστικά αυξάνοντας τον χρόνο ζωής του καταλυτικού συστήματος [3].

Με στόχο την αντιμετώπιση της καταλυτικής απενεργοποίησης, στη παρούσα εργασία μελετήθηκε η καταλυτική απόδοση τροποποιημένων και μη καταλυτών Ni (8% κ.β.) στηριζόμενων σε υπόστρωμα Al₂O₃ και σε υπόστρωμα τροποποιημένης Al₂O₃ η οποία περιείχε 4.5%CaO, 1%MgO, 0.5%SiO₂. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας (α) στη συνολική μετατροπή της γλυκερόλης, (β) στη μετατροπή της γλυκερόλης ως προς αέρια προϊόντα, (γ) στη απόδοση και την εκλεκτικότητα ως προς H₂, (δ) στην εκλεκτικότητα ως προς CO₂, CO, CH₄ και (ε) στην εκλεκτικότητα ως προς υγρά προϊόντα, ενώ για τη διερεύνηση του χρόνου ζωής των καταλυτών πραγματοποιήθηκαν πειράματα σταθερότητας 20 hr. Οι καταλυτικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης, ατμοσφαιρική πίεση, θερμοκρασιακό εύρος 400-750°C, ρεύμα τροφοδοσίας 73% H₂O, 4% C₃H₈O₃, 23% He για μοριακό λόγο 20:1 και 63% H₂O, 7% C₃H₈O₃, 30% He για μοριακό λόγο 9:1, WHSV = 50,000 ml g⁻¹ h⁻¹, μάζα καταλύτη 200 mg. Πριν την αντίδραση πραγματοποιήθηκε in situ αναγωγή του καταλύτη για 1 hr στους 800°C υπό ροή καθαρού υδρογόνου. Από τα αποτελέσματα των καταλυτικών δοκιμών αποδείχθηκε ότι η προσθήκη CaO-MgO οδήγησε στην αύξηση της διασποράς του Ni και της βασικότητας του φορέα. Επιπρόσθετα, η προσθήκη CaO-MgO αύξησε τη μετατροπή σε αέρια προϊόντα ευνοώντας τη παραγωγή H₂ και CO₂ ενισχύοντας την αντίδραση μετατόπισης ύδατος (WGS). Τέλος, δεν παρατηρήθηκε παραγωγή υγρών προϊόντων για τον καταλύτη Ni/modAl πάνω από τους 550°C, ενώ από τις δοκιμές σταθερότητας παρατηρήθηκε ότι η απενεργοποίηση μπορεί να αποτραπεί καθώς εκτός από τη μείωση της ποσότητας του εναποτιθέμενου άνθρακα υπήρξε και αλλαγή ως προς το είδος των δομών που εναποτέθηκαν.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Papageridis KN, Charisiou ND, Siakavelas G, Avraam DG, Tzounis L, Kousi K, Goula MA., *Fuel Process Technol* 152 (2016) 156-175.
2. Charisiou ND, Papageridis KN, Tzounis L, Sebastian V, Baker MA, Hinder SJ, AlKetbi M, Polychronopoulou K, Goula MA, *Int J Hydrogen Energ* (2018) - In Press. (doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.165)
3. Charisiou ND, Papageridis KN, Siakavelas G, Tzounis L, Kousi K, Baker MA, Hinder SJ, Sebastian V, Polychronopoulou K, Goula MA. *Top Catal* 60 (2017), 1226-1250.