

## **Παραγωγή υδρογόνου μέσω ατμο-αναμόρφωσης της γλυκερόλης με καταλύτες Ni στηριζόμενους σε $Al_2O_3$ και $AlCeO_3$**

**A. Μπακαγιάννη<sup>1</sup>, Γ.Ι. Σιακαβέλας<sup>1</sup>, Σ. Σταύρου<sup>1</sup>, Α. Λάτσιου<sup>2</sup>, Ν.Α. Χαρισίου<sup>1</sup>, Μ.Α. Γούλα<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup>Εργαστήριο Εναλλακτικών Καυσίμων & Περιβαλλοντικής Κατάλυσης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος & Μηχανικών Αντιρρύπανσης, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Δυτικής Μακεδονίας (TEIΔΜ), Κοζάνη.

<sup>2</sup>Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Σχολή Θετικών επιστημών, Τμήμα Χημείας, Ιωάννινα.

Η καύση των ορυκτών καυσίμων συμβάλει στην ατμοσφαιρική ρύπανση και στη διόγκωση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Έχοντας ως πρωταρχικό μέλημα την προστασία του περιβάλλοντος, διεθνείς οργανισμοί προτείνουν την εισαγωγή ενός νέου ενεργειακού μοντέλου το οποίο θα ικανοποιεί την μείωση της χρήσης των ορυκτών καυσίμων και την αντικατάστασή τους από νέες τεχνολογίες Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ). Μεταξύ των νέων καινοτόμων ΑΠΕ είναι και η αξιοποίηση της γλυκερόλης μέσω της αντίδρασης της ατμο-αναμόρφωσης (GSR) για την παραγωγή υδρογόνου ( $H_2$ ) ή/και αερίου σύνθεσης ( $H_2/CO$ ). Η γλυκερόλη αποτελεί το κύριο προϊόν της διεργασίας μετεστεροποίησης εφόσον για κάθε 100g ελαίου παράγονται 10g γλυκερόλης ως παραπροϊόν. Με την περαιτέρω εφαρμογή των νέων κανόνων για την εισαγωγή ανανεώσιμων καυσίμων στον τομέα των μεταφορών, η ανάγκη αξιοποίησης της παραγόμενης γλυκερόλης κρίνεται ως επιτακτική ικανοποιώντας παράλληλα τις βασικές αρχές της κυκλικής οικονομίας. Η παραγωγή υδρογόνου μέσω της GSR έχει διερευνηθεί λόγω της υψηλής απόδοσης σε  $H_2$ , είναι θερμοδυναμικά εφικτή και μπορεί να διεξαχθεί σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης. Στους καταλύτες της GSR το νικέλιο (Ni) χρησιμοποιείται ως ενεργός φάση λόγω της υψηλής διαθεσιμότητας, του χαμηλού κόστους και της υψηλής απόδοσής ιδιαίτερα όταν είναι υψηλά διεσπαρμένο σε υπόστρωμα μεγάλης ειδικής επιφάνειας [1]. Ωστόσο, οι καταλύτες Ni απενεργοποιούνται λόγω της εναπόθεσης άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια και της συσσωμάτωσης των ενεργών καταλυτικών σωματιδίων. Έχει βρεθεί ότι το οξειδίο του αργιλίου ( $Al_2O_3$ ) χρησιμοποιείται ευρέως ως φορέας για την παρασκευή στηριζόμενων καταλυτών, λόγω υψηλής ειδικής επιφάνειας και θερμικής σταθερότητάς [1]. Επιπλέον, η τροποποίηση της  $Al_2O_3$  με οξειδίο του δημητρίου ( $CeO_2$ ) βελτιώνει τη δραστηριότητα, αυξάνοντας παράλληλα τη σταθερότητα και το χρόνο ζωής των καταλυτών [2].

Στη παρούσα εργασία μελετήθηκε η καταλυτική δραστηριότητα καταλυτών Ni (8% κ.β.) στηριζόμενων σε βιομηχανικούς φορείς  $Al_2O_3$  και  $AlCeO_3$ . Συγκεκριμένα μελετήθηκε (α) η συνολική μετατροπή της γλυκερόλης, (β) η μετατροπή της γλυκερόλης ως προς αέρια προϊόντα, (γ) η απόδοση και η εκλεκτικότητα ως προς  $H_2$ , (δ) η εκλεκτικότητα ως προς  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  και (ε) η εκλεκτικότητα ως προς υγρά προϊόντα, ενώ για τη διερεύνηση του χρόνου ζωής των καταλυτών πραγματοποιήθηκαν πειράματα σταθερότητας 20 hr. Επίσης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις BET, ICP, XRD, DRS,  $NH_3$ -TPD,  $CO_2$ -TPD, TPR, SEM σε δείγματα καταλυτών μετά από πύρωση (calcined) και αναγωγή (reduced). Ο εναποτιθέμενος άνθρακας στην επιφάνεια των χρησιμοποιημένων καταλυτών (used) χαρακτηρίστηκε με TEM, TPO, TGA και Raman. Οι καταλυτικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης, σε ατμοσφαιρική πίεση σε δύο στάδια: (α) βηματική αύξηση σε θερμοκρασιακό εύρος 400-750°C με μοριακό λόγο γλυκερόλης/νερό=20:1 και (β) στους 600°C με μοριακό λόγο γλυκερόλης/νερό=9:1 και στις δύο περιπτώσεις το WHSV=50,000 ml g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Πριν την αντίδραση πραγματοποιήθηκε in situ αναγωγή του καταλύτη για 1 hr στους 800°C υπό ροή καθαρού υδρογόνου. Συμπερασματικά, με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρήθηκε αύξηση της συνολικής μετατροπής της γλυκερόλης, της μετατροπής προς αέρια προϊόντα, της παραγωγής και της εκλεκτικότητας ως προς υδρογόνο. Από τη μελέτη της δραστηριότητας και του εναποτιθέμενου άνθρακα, ο καταλύτης Ni/ $AlCeO_3$  φαίνεται πιο δραστήριος ως προς την μετατροπή της γλυκερόλης σε αέρια προϊόντα και πιο ανθεκτικός στην εναπόθεση άνθρακα.

### **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Charisiou ND, Siakavelas G, Papageridis KN, Sebastian V, Hinder SJ, Baker MA, Polychronopoulou K, Goula MA., *Catal Today* (2018) – In Press. (doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.052)
2. Charisiou N.D., Siakavelas G., Papageridis K.N., et al., Goula M.A., *J Nat Gas Sci Eng* 31 (2016) 164-183.