

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΤΗΣ ΑΚΕΤΑΛΔΕΪΔΗΣ ΜΕ ΑΤΜΟ ΣΕ ΣΤΗΡΙΓΜΕΝΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ Co.

Μάριος Κουρτελέσης*, Αικατερίνη Πουλάκη, Ξενοφών Βερύκιος

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

(*mkourtelesis@chemeng.upatras.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το υδρογόνο θεωρείται ένας πολύ σημαντικός φορέας ενέργειας για το μέλλον, ιδιαίτερα σε συνδυασμό με την τεχνολογία των κελιών καυσίμου. Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί ανανεώσιμα από την αντίδραση αναμόρφωσης της βιοαιθανόλης με ατμό, διεργασία που είναι ιδιαίτερα ελκυστική για περιβαλλοντικούς λόγους και έχει προκαλέσει το ερευνητικό ενδιαφέρον την τελευταία δεκαετία^[1]. Από πρόσφατες μελέτες^[2], η αφυδρογόνωση της αιθανόλης προς παραγωγή ακεταλδεΐδης και υδρογόνου έχει βρεθεί να αποτελεί το πρώτο και σημαντικότερο βήμα του μηχανισμού της παραπάνω αντίδρασης. Η παραγόμενη ακεταλδεΐδη στη συνέχεια μπορεί να διασπαστεί προς μεθάνιο και μονοξείδιο του άνθρακα, ή να αναμορφωθεί. Έτσι, με στόχο τη μεγιστοποίηση του παραγόμενου υδρογόνου, η αντίδραση μπορεί να χωριστεί σε δύο στάδια με το πρώτο να αφορά την αφυδρογόνωση της αιθανόλης και το δεύτερο την αναμόρφωση της ακεταλδεΐδης. Οι καταλύτες που βασίζονται στο κοβάλτιο είναι ιδιαίτερα ελκυστικοί για τη δεύτερη αντίδραση καθώς έχει αναφερθεί ότι οδηγούν σε μειωμένη παραγωγή μεθανίου^[3]. Στην παρούσα εργασία μελετάται η ενεργότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα στηριγμένων καταλυτών Co υπό συνθήκες αναμόρφωσης της ακεταλδεΐδης με ατμό.

Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιώντας νιτρικό άλας του μετάλλου (Co(NO₃)₂·6H₂O) ως πρόδρομη ένωση και εμπορικούς φορείς γ-Al₂O₃ (Alfa Products), α-Al₂O₃ (Alfa Products) ή SiO₂ (Alfa Products). Η μεταλλική φόρτιση των καταλυτών κυμαινόταν από 5-20 κ.β.%. Μετά την παρασκευή, τα δείγματα πυρώθηκαν στους 550 °C για 3 h, ενώ ακολούθησε αναγωγή με H₂ στους 550 °C για 3 h. Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των υλικών μετά την αναγωγή πραγματοποιήθηκε με τις τεχνικές BET, XRD και TEM. Η καταλυτική συμπεριφορά των δειγμάτων μελετήθηκε στο θερμοκρασιακό εύρος 320 – 550 °C, σε ατμοσφαιρική πίεση και σύσταση τροφοδοσίας αποτελούμενη από 3.8 % CH₃CHO και 11.2 % H₂O, σε ισορροπία με He.

Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση της μεταλλικής φόρτισης στην καταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών Co/Al₂O₃. Η ενεργότητα βρέθηκε να ακολουθεί τη σειρά: 15%Co/γ-Al₂O₃>10% Co/γ-Al₂O₃>10% Co/α-Al₂O₃>5% Co/γ-Al₂O₃. Όσον αφορά την κατανομή των προϊόντων, σε όλες τις περιπτώσεις ανιχνεύτηκαν H₂, CO₂, CO, (CH₃)₂CO και CH₄. Οι καταλύτες 10 και 15 % Co/γ-Al₂O₃ εμφανίζουν την καλύτερη συμπεριφορά ως προς την παραγωγή H₂, με παραπλήσιες γενικά τιμές εκλεκτικότητας, μεγαλύτερες του 90% σε θερμοκρασίες πάνω από τους 430 °C. Αξίζει να σημειωθεί ότι η εκλεκτικότητα των καταλυτών προς ακετόνη αυξάνεται με τη μείωση της περιεκτικότητας του καταλύτη σε Co, ενώ η ακετόνη απουσιάζει από τα προϊόντα του καταλύτη 10% Co/α-Al₂O₃ υποδεικνύοντας ότι ο σχηματισμός της λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του φορέα Al₂O₃. Στη συνέχεια, η καταλυτική συμπεριφορά των δειγμάτων Co/Al₂O₃ συγκρίθηκε με την αντίστοιχη ενός καταλύτη 20% Co/SiO₂. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο καταλύτης με φορέα SiO₂ είναι λιγότερο ενεργός καθώς απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες για να επιτευχθεί πλήρης μετατροπή της ακεταλδεΐδης. Τα προϊόντα της αντίδρασης για την περίπτωση του καταλύτη Co/SiO₂ είναι: H₂, CO₂, CO και CH₄, ενώ δεν παρατηρείται η ανεπιθύμητη παραγωγή ακετόνης.

Τέλος, για των υπολογισμό των επικαθίσεων άνθρακα στην επιφάνεια των καταλυτών, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σταθερότητας διάρκειας 8 h στους 480 °C. Τα χρησιμοποιημένα δείγματα χαρακτηρίστηκαν με πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης οξείδωσης από τα οποία υπολογίστηκε ότι σχηματίστηκαν 108.3, 192.1 και 202.4 mg C/g_{cat} για τους καταλύτες 10% Co/γ-Al₂O₃, 15% Co/γ-Al₂O₃ και 20% Co/SiO₂ αντίστοιχα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Mattos L V, Jacobs G, Davis B H, Noronha F B. (2012). Chem. Rev., 112(7):4094-4123.
- [2] Kourtelesis M, Panagiotopoulou P, Verykios X E. (2015). Catal. Today, 258:247-255.
- [3] Ando Y, Matsuoka K. (2016). Int. J. Hydrogen Energy, 41:12862-12868.