

**ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟ  
ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΤΗΣ ΓΛΥΚΕΡΟΛΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΣΤΗΡΙΖΟΜΕΝΟΥΣ ΣΕ  
ΦΟΡΕΑ  $Al_2O_3$  ΚΑΙ  $La_2O_3-Al_2O_3$**

**Γ.Ι. Σιακαβέλας, Ν.Δ. Χαρισίου, Α. Μπακαγιάννη, Κ.Ν. Παπαγερίδης, Μ.Α. Γούλα\***

Εργαστήριο Εναλλακτικών Καυσίμων & Περιβαλλοντικής Κατάλυσης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος & Μηχανικών Αντιρρύπανσης, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα.

(\*[mgoula@teiwmm.gr](mailto:mgoula@teiwmm.gr))

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αύξηση της παραγωγής και χρήσης του βιοντίζελ λόγω της ανάγκης μείωσης του ανθρακικού αποτυπώματος στους τομείς των μεταφορών και της ενέργειας έχει οδηγήσει στην κατακόρυφη αύξηση των παραγόμενων ποσοτήτων ακατέργαστης γλυκερόλης (100g ελαίου παράγουν 10g γλυκερόλης) <sup>[1]</sup>. Έτσι, η ανεύρεση τρόπων αξιοποίησης δεν είναι μόνο περιβαλλοντικά επιτακτική, αλλά παρουσιάζει προοπτική συμβολής στη κερδοφορία και στη περεταίρω ανάπτυξη της βιομηχανίας του βιοντίζελ. Για την αξιοποίηση της, η πιο ενδιαφέρουσα πρόταση που προσελκύει τα τελευταία χρόνια την προσοχή της επιστημονικής κοινότητας είναι η αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης της γλυκερόλης (GSR) για την παραγωγή υδρογόνου ( $H_2$ ) ή/και αερίου σύνθεσης ( $H_2/CO$ ) καθώς είναι θερμοδυναμικά εφικτή, έχει αυξημένη απόδοση σε υδρογόνο (για κάθε mol γλυκερόλης θεωρητικά παράγονται έως και 7 mol υδρογόνου) και λαμβάνει χώρα σε ατμοσφαιρική πίεση <sup>[2,3]</sup>. Η πλειοψηφία των ερευνητικών ομάδων έχει στρέψει το ενδιαφέρον της στα καταλυτικά συστήματα με βάση το νικέλιο (Ni) καθώς πληρούνται τα χαρακτηριστικά της οικονομική προσιτότητας, της διαθεσιμότητας και της υψηλής απόδοσης ειδικότερα όταν καλύπτεται η απαίτηση της υψηλής διασποράς μετάλλου στην επιφάνεια του φορέα. Ωστόσο, απενεργοποιούνται λόγω εναπόθεσης άνθρακα στην επιφάνεια και της συσσωμάτωσης των ενεργών καταλυτικών σωματιδίων <sup>[3,4]</sup>. Η αλουμίνα ( $Al_2O_3$ ) υψηλής ειδικής επιφάνειας χρησιμοποιείται εκτεταμένα ως υπόστρωμα για την παρασκευή στηριζόμενων καταλυτών καθώς ενισχύει τη διασπορά των καταλυτικών σωματιδίων. Ωστόσο, ενισχύει την εναπόθεση άνθρακα μέσω των αντιδράσεων αφυδάτωσης, πυρόλυσης και πολυμερισμού, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στις όξινες θέσεις της  $Al_2O_3$  <sup>[4]</sup>. Έχει βρεθεί ότι η προσθήκη οξειδίου του λανθανίου ( $La_2O_3$ ) στο υπόστρωμα  $Al_2O_3$  προσδίδει ευεργετικά χαρακτηριστικά αυξάνοντας την διασπορά των καταλυτικών σωματιδίων Ni <sup>[4]</sup>. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη της GSR κάνοντας χρήση καταλυτικών συστημάτων με ενεργό φάση το Ni στηριζόμενο σε τροποποιημένη ή μη  $Al_2O_3$ . Τα καταλυτικά υλικά, στην πυρωμένη ή/και ανηγμένη μορφή τους, χαρακτηρίστηκαν με τεχνικές όπως BET, ICP – AES, XRD,  $NH_3$ -TPD,  $CO_2$ -TPD και  $H_2$ -TPR, ενώ ο εναποτιθέμενος στην καταλυτική επιφάνεια κατά τη διάρκεια της αντίδρασης (time on stream experiments) άνθρακας προσδιορίστηκε με τεχνικές όπως TPO και Raman. Οι καταλυτικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης, ατμοσφαιρική πίεση, θερμοκρασιακό εύρος 400-750°C υπό ροή ρεύματος τροφοδοσίας 73%  $H_2O$ , 4%  $C_3H_8O_3$ , 23% He για μοριακό λόγο 20:1 και 63%  $H_2O$ , 7%  $C_3H_8O_3$ , 30% He για μοριακό λόγο 9:1, WHSV = 50,000 ml  $g^{-1} h^{-1}$  και μάζα καταλύτη 200 mg. Πριν την αντίδραση πραγματοποιήθηκε in-situ ενεργοποίηση του καταλύτη για 1 hr στους 800°C υπό ροή καθαρού  $H_2$ . Από τα αποτελέσματα των καταλυτικών δοκιμών αποδείχθηκε ότι η προσθήκη  $La_2O_3$  οδήγησε στην αύξηση της διασποράς του Ni και της βασικότητας του φορέα. Επιπρόσθετα, αύξησε τη μετατροπή σε αέρια προϊόντα ευνοώντας τη παραγωγή  $H_2$  και  $CO_2$  και λιγότερο ως προς CO ενισχύοντας την αντίδραση μετατόπισης ύδατος (WGS). Τέλος, δεν παρατηρήθηκε παραγωγή υγρών προϊόντων για τον καταλύτη Ni/LaAl πάνω από τους 600°C (100°C χαμηλότερα από τον Ni/Al), ενώ από τις καταλυτικές 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] Charisiou ND, Papageridis KN, et. al. Polychronopoulou K, Goula MA. (2019). *Int. J. Hydrogen Energ.* 256-273
- [2] Charisiou ND, Papageridis KN, Siakavelas G, et al., Goula MA. (2019). *Catal. Today* 319: 206-219
- [3] Charisiou ND, Polychronopoulou K, Asif A, Goula MA. (2018). *Surf. Coat. Technol.* 352: 92-111.
- [4] Charisiou ND, Siakavelas G, Papageridis KN, et al., Polychronopoulou K, Goula MA. (2017) *Int. J. Hydrogen Energ.* 42: 13039-13060.