

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ



ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΟΥ ΒΙΟΕΛΑΙΟΥ ΜΕ ΑΤΜΟ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Α.Χ. Μπασαγιάννης, Ξ.Ε. Βερύκιος

2^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Βιοκαυσίμων
26-27 Απριλίου 2007, Λίμνη Πλαστήρα

H₂: το καύσιμο του μέλλοντος!

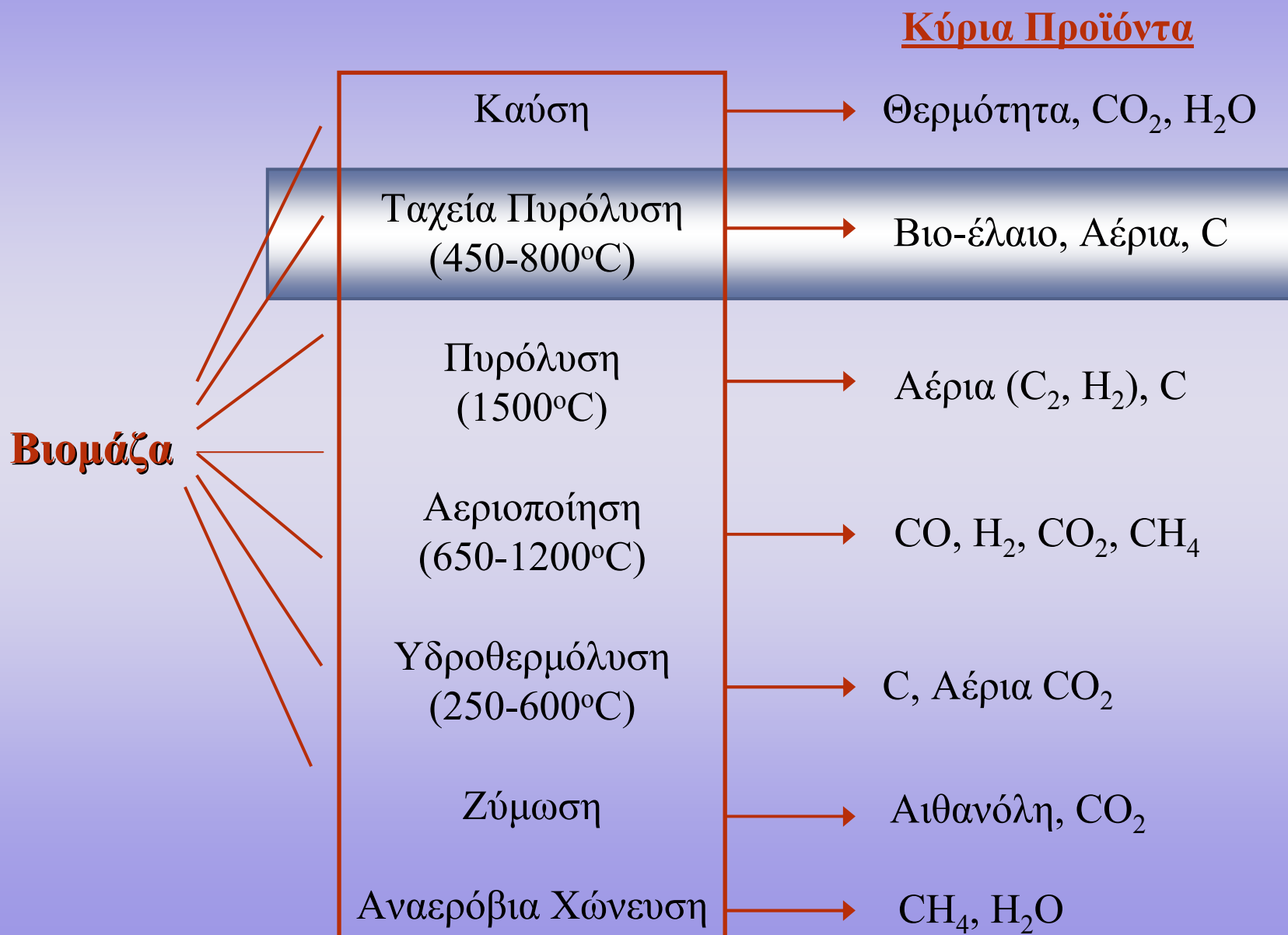
➤ Υδρογόνο

- Δεν παράγει ρύπους (καύση $\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$)
- Υψηλή θερμοαντική αξία

➤ Κυψελίδες καυσίμου

- Υψηλή απόδοση
- Αξιοπιστία
- Μικρό μέγεθος
- Συνδυασμός παραγωγής ενέργειας και θερμότητας

Διεργασίες Μετατροπής Βιομάζας



Βιο-έλαιο

- Μίγμα οξυγονούχων οργανικών ενώσεων
- Μεγάλη πυκνότητα: 1.2 kg/l
- Υψηλό ιξώδες: 20-100 cP



Τυπική Σύσταση

■ Οργανικά οξέα	5-15 % κ.β
■ Αλκοόλες και Σάκχαρα	2-10 %
■ Αλδεύδες και Κετόνες	10-15 %
■ Αιθέρες	1-5 %
■ Φαινόλες	15-30 %
■ Νερό	25-35 %

Παραγωγή H₂ από Βιο-έλαιο

➔ Αναμόρφωση με Ατμό:



➤ *Επιλογή οξικού οξέος ως πρότυπη ένωση*

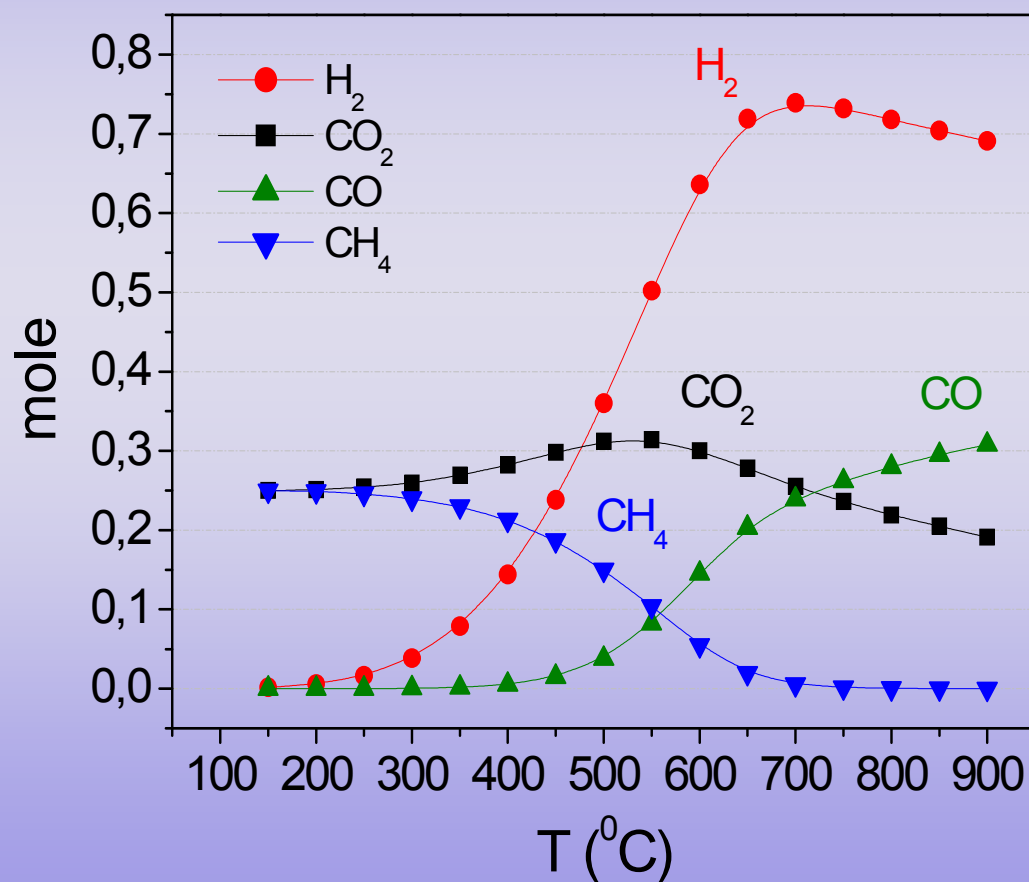
- Αντιπροσωπευτική ένωση των οργανικών οξέων
- Βρίσκεται σε μεγάλο ποσοστό στο Βιο-έλαιο (μέχρι και 10%)

➔ Αναμόρφωση CH₃COOH με ατμό:



Θερμοδυναμική ανάλυση της αντίδρασης αναμόρφωσης του οξικού οξέος με ατμό

$$H_2O/HAc = 3/1$$



➤ Κύρια προϊόντα



H₂
CO
CO₂
CH₄

➤ Μέγιστη παραγωγή H₂
στους ~700 °C

➤ Μηδενισμός παραπροϊόντων
σε T > 700 °C

Καταλυτική Αναμόρφωση Οξικού Οξέος

- Δοκιμή διάφορων υλικών για την καταλυτική συμπεριφορά τους

Ενεργός Φάση

Ni

Ru

Pt

Rh

Pd

Φορείς

Al_2O_3

La_2O_3

CeO_2

$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

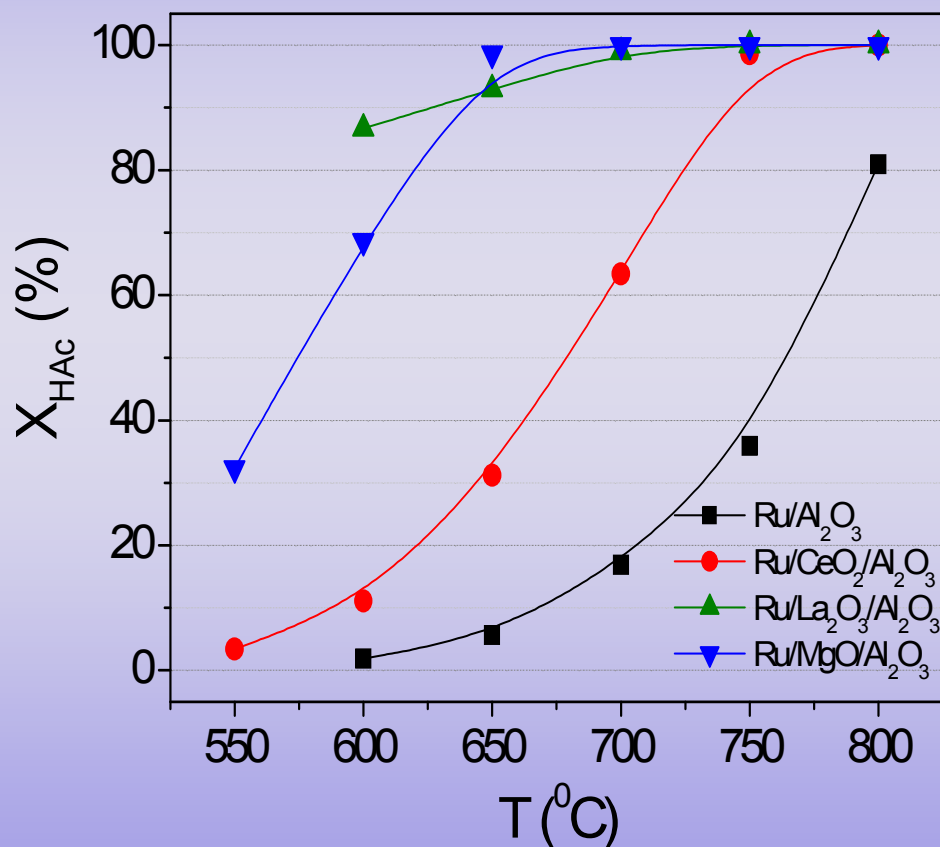
$\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

- Πιο υποσχόμενοι καταλύτες  Καταλύτες Ru και ιδιαίτερα ο **5% Ru/MgO/Al₂O₃**

Καταλύτες Ρουθηνίου (Ru)

Ενεργότητα καταλυτών Ru:

$\text{Ru/MgO/Al}_2\text{O}_3 \sim \text{Ru/La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ru/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ru/Al}_2\text{O}_3$

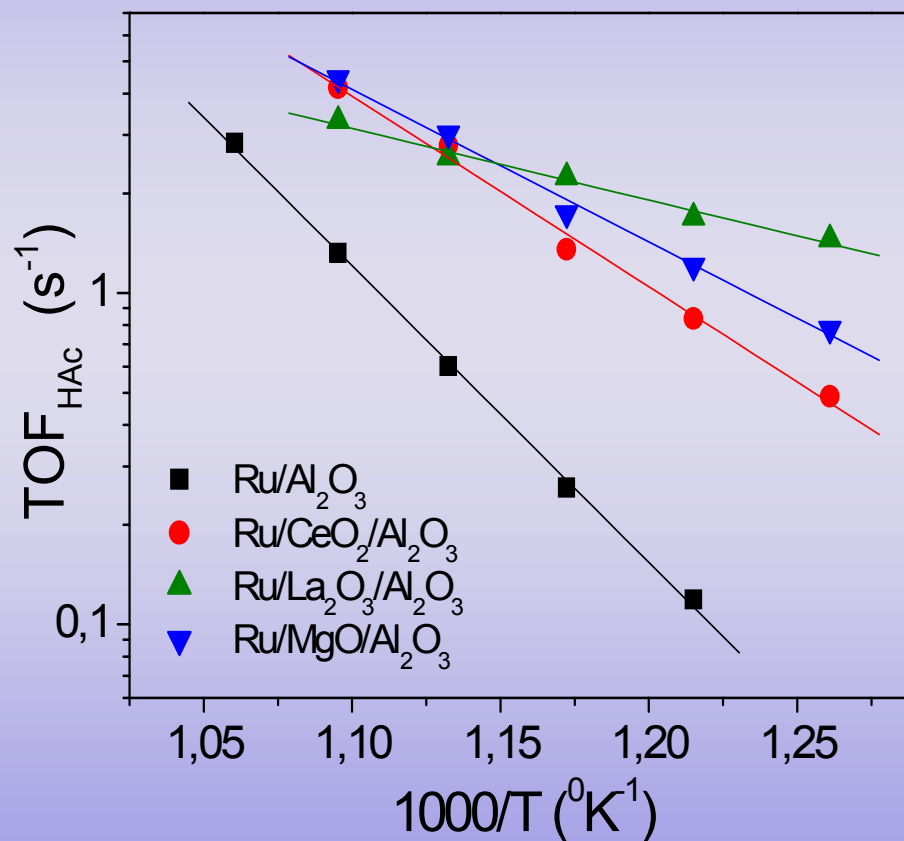


$F_t = 290 \text{ cc/min}$

$m_{\text{cat}} = 100 \text{ mg}$

7.5% HAc

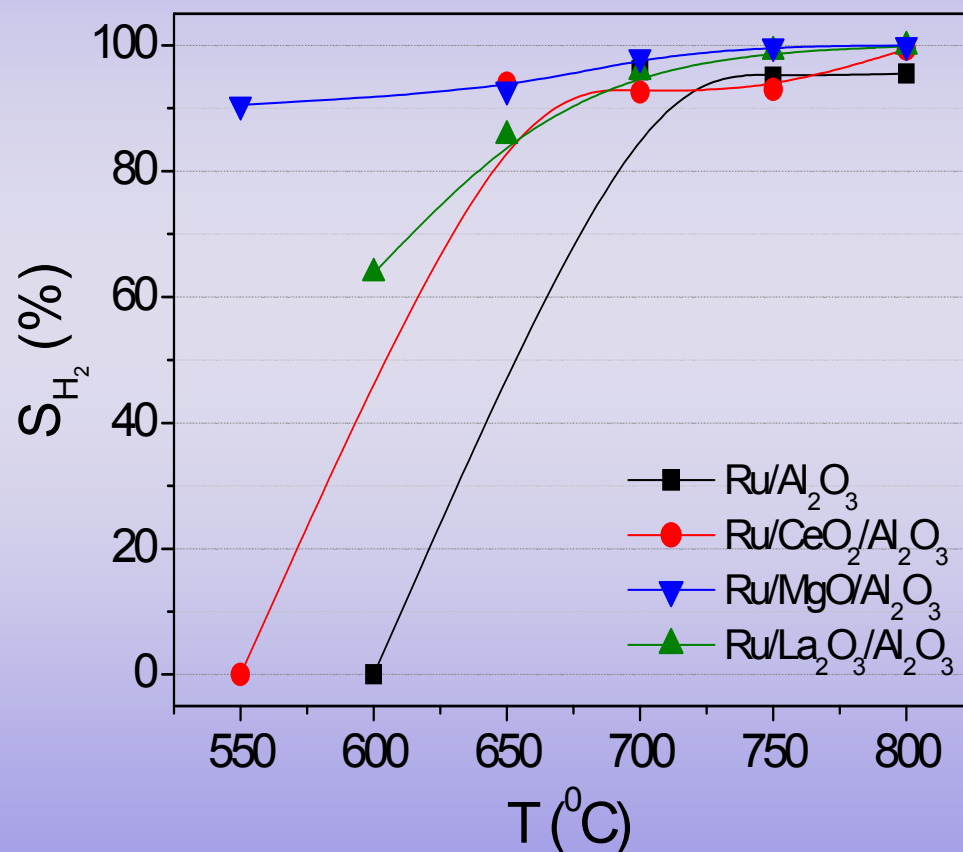
22.5% H₂O



Καταλύτες Ρουθηνίου (Ru)

Εκλεκτικότητα προς παραγωγή H_2 καταλυτών Ru:

$Ru/MgO/Al_2O_3 > Ru/La_2O_3/Al_2O_3 > Ru/CeO_2/Al_2O_3 > Ru/Al_2O_3$



$F_t = 290cc/min,$

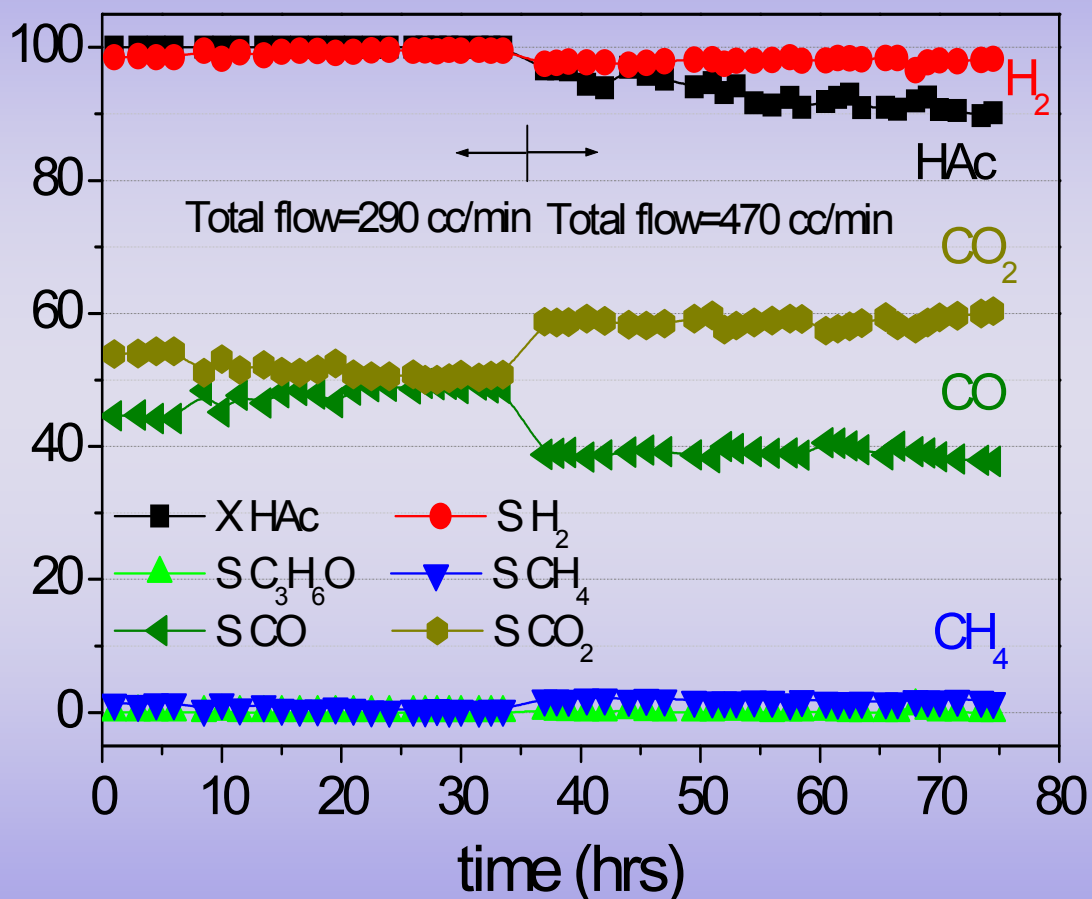
$m = 100mg$

7.5% HAc

22.5% H_2O

Πείραμα μακροχρόνιας σταθερότητας

5% $Ru/MgO/Al_2O_3$



$F_t = 290 cc/min,$

$m = 100mg,$

$T = 800 ^\circ C,$

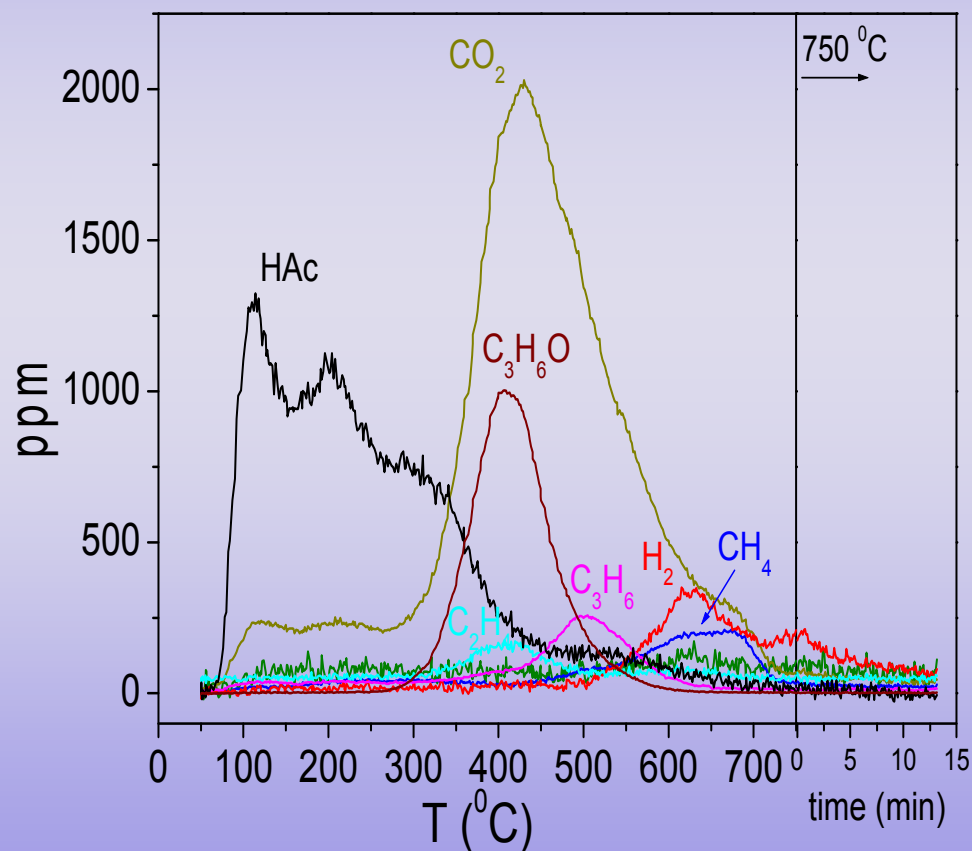
24% HAc

72% H_2O

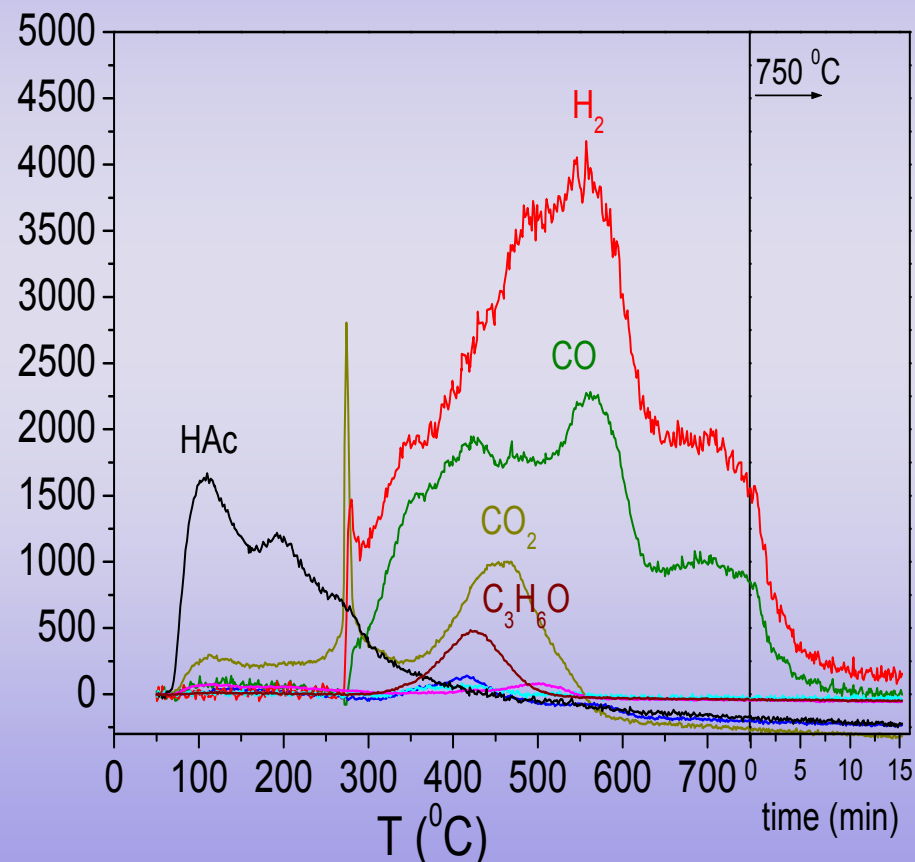
Αλληλεπίδραση HAc με την καταλυτική επιφάνεια

TPD μετά από ρόφηση 0.5% HAc

MgO/Al₂O₃



5% Ru/MgO/Al₂O₃

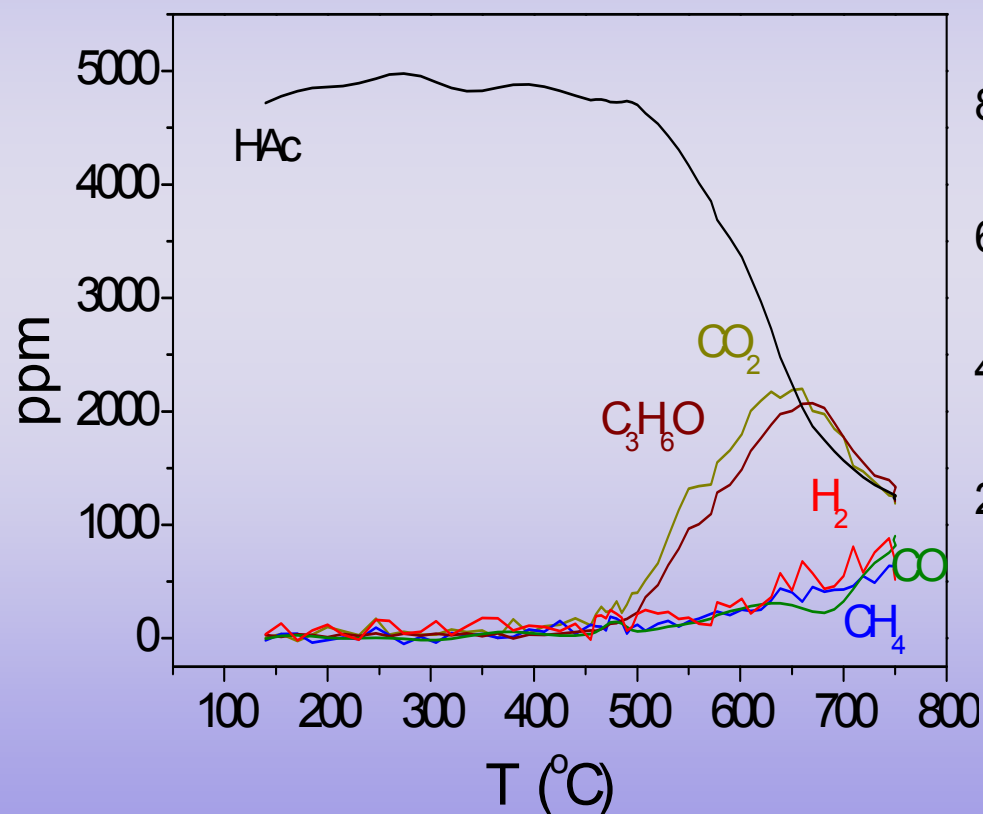


0.5% HAc σε He, $RT \rightarrow 750^\circ C$, $\beta = 15^\circ C/min$

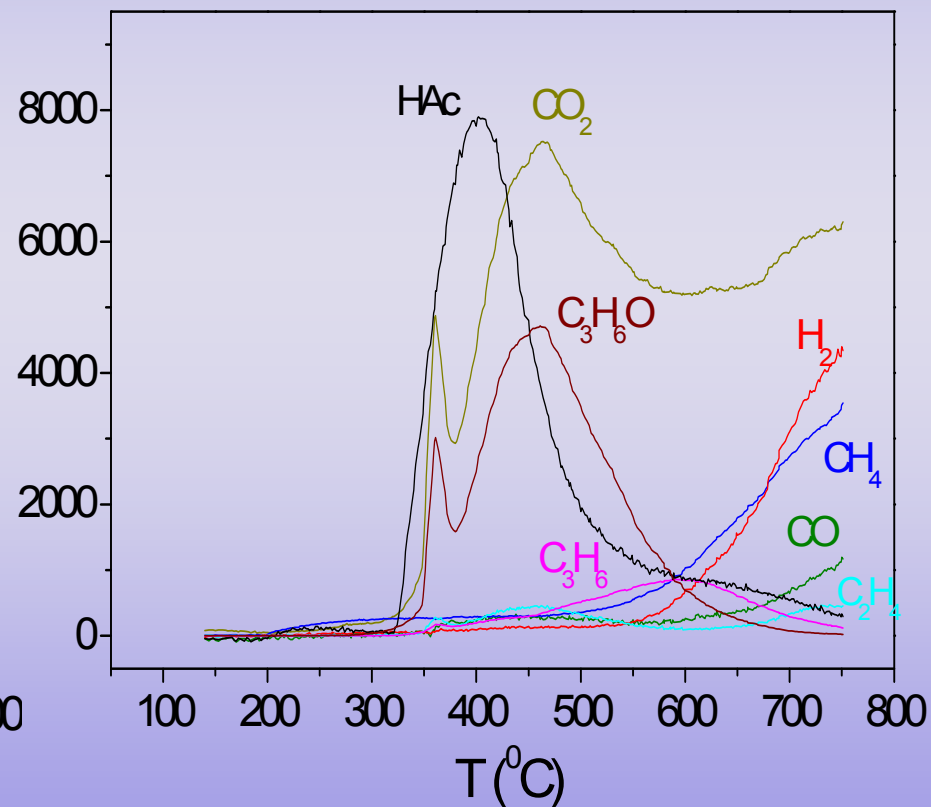
Θερμοπρογραμματιζόμενη αντίδραση αναμόρφωσης στο φορέα

T.P.Reaction

Ομογενείς

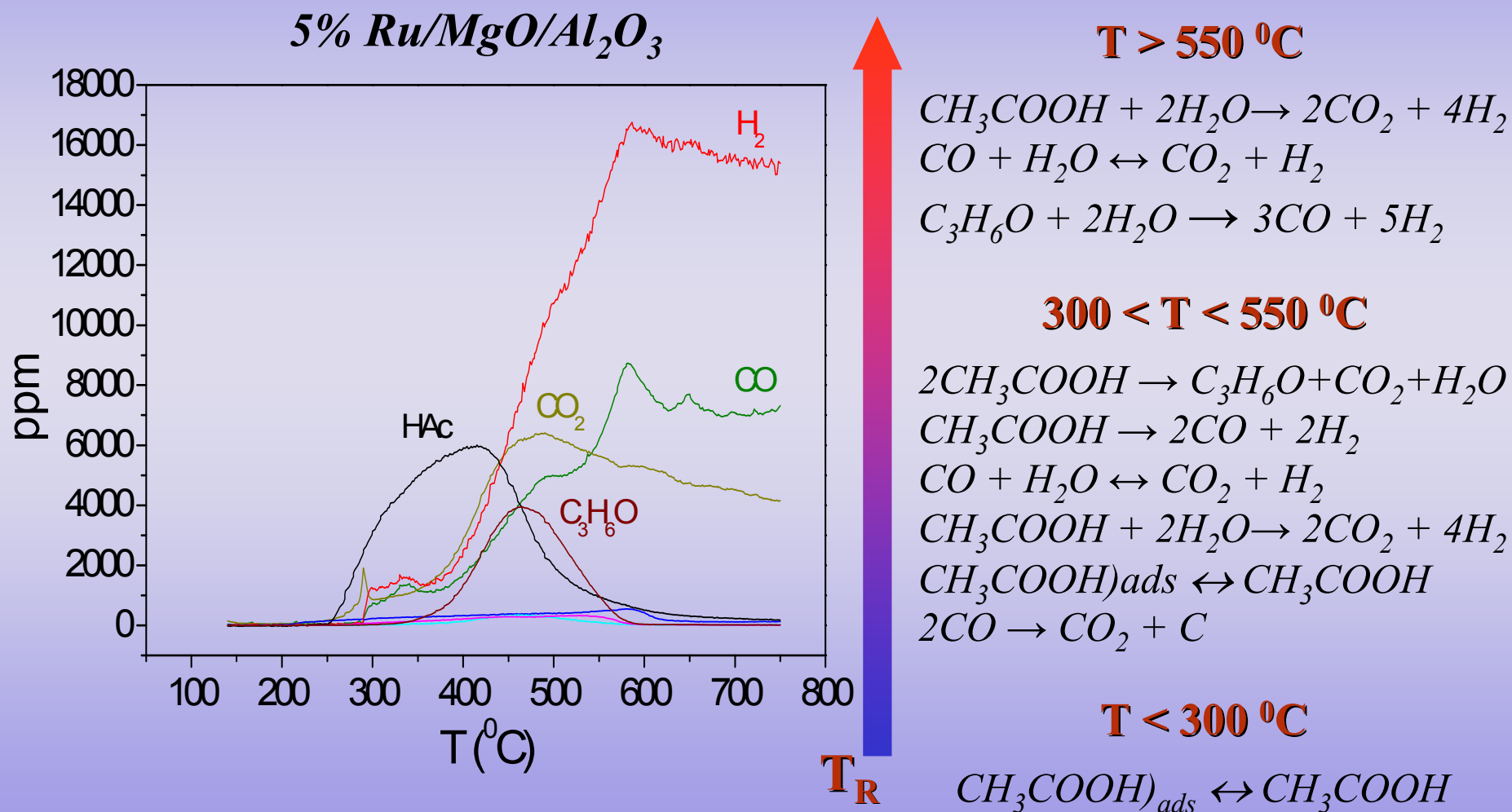


MgO/Al₂O₃



0.5% HAc, 1.5% H₂O, RT → 750 °C, β = 15 °C/min

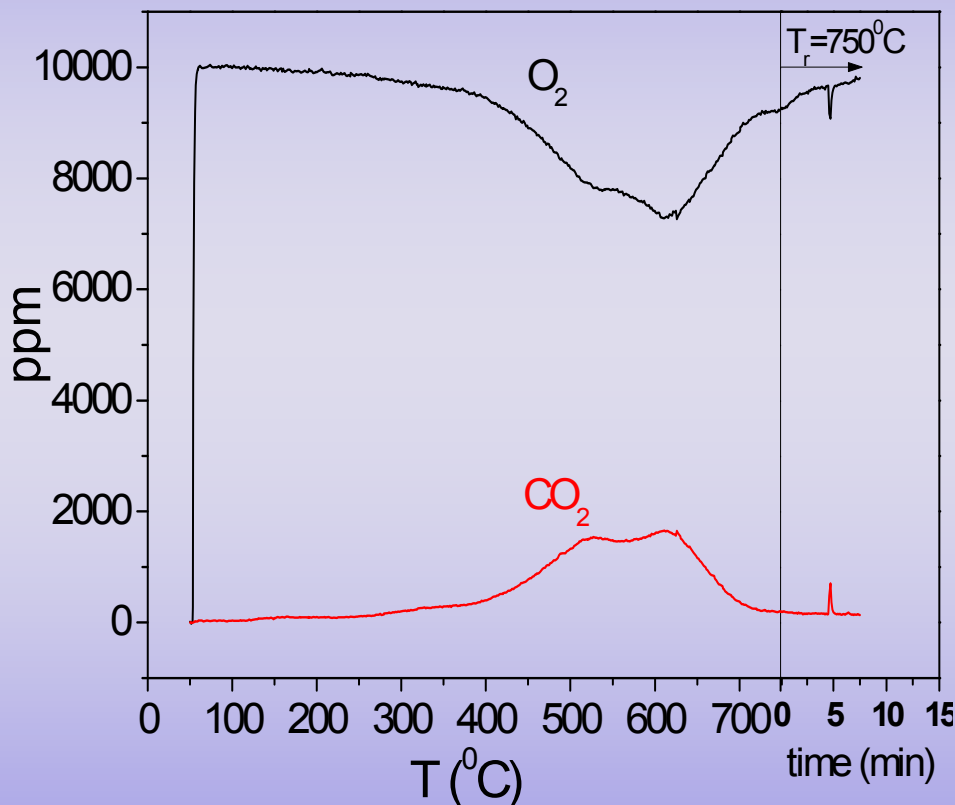
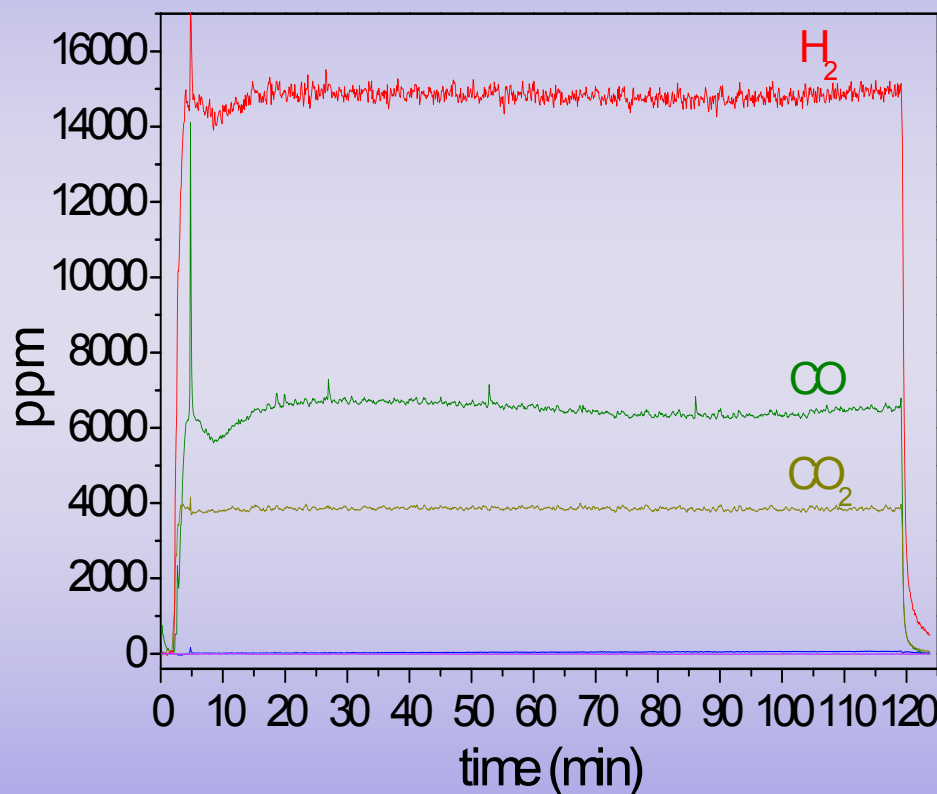
Δίκτυο Αντιδράσεων υπό συνθήκες αναμόρφωσης σε καταλυτική επιφάνεια



0.5% HAc, 1.5% H₂O, RT → 750 °C, β = 15 °C/min

Υπολογισμός και χαρακτηρισμός εναποτιθέμενου άνθρακα

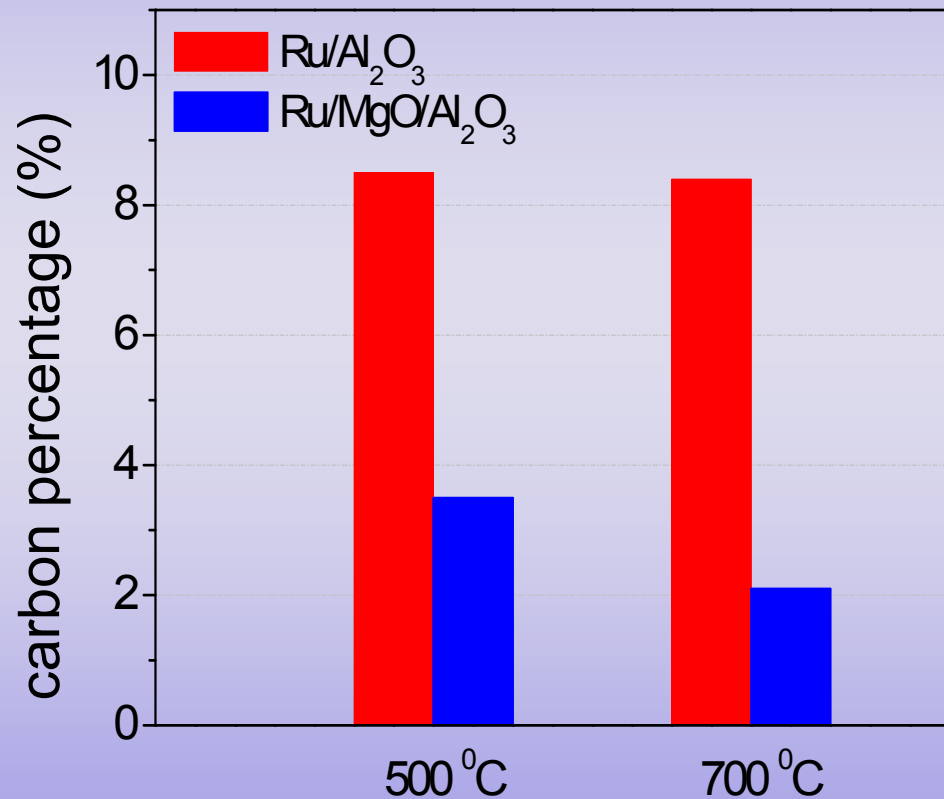
TPO (1% O₂) μετά από 2h αντίδραση σε σταθερή θερμοκρασία υπό συνθήκες αναμόρφωσης HAc με ατμό σε καταλύτη 5% Ru/MgO/Al₂O₃



He → 0.5% HAc / 1.5% H₂O / He, T=500 °C ή 700 °C → He → T_{room} → TPO

TPO : He, T_o = 25 °C → 1% O₂ / He → He, T_f = 750 °C (β=15 °C/min)

Υπολογισμός και χαρακτηρισμός εναποτιθέμενου άνθρακα



Προσθήκη MgO οδηγεί
σε μείωση του ρυθμού
εναπόθεσης του άνθρακα

Η εναπόθεση άνθρακα
ευνοείται σε χαμηλές
θερμοκρασίες

Χαρακτηρισμός εναποτιθέμενου άνθρακα (CH_xO_y)

Καταλύτης	Απόκλιση ισοζυγίου O_2	
	TPO μετά από αντίδραση στους 500°C	TPO μετά από αντίδραση στους 700°C
$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$	15.5%	1.8 %
$\text{Ru}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	25.1 %	3.5 %



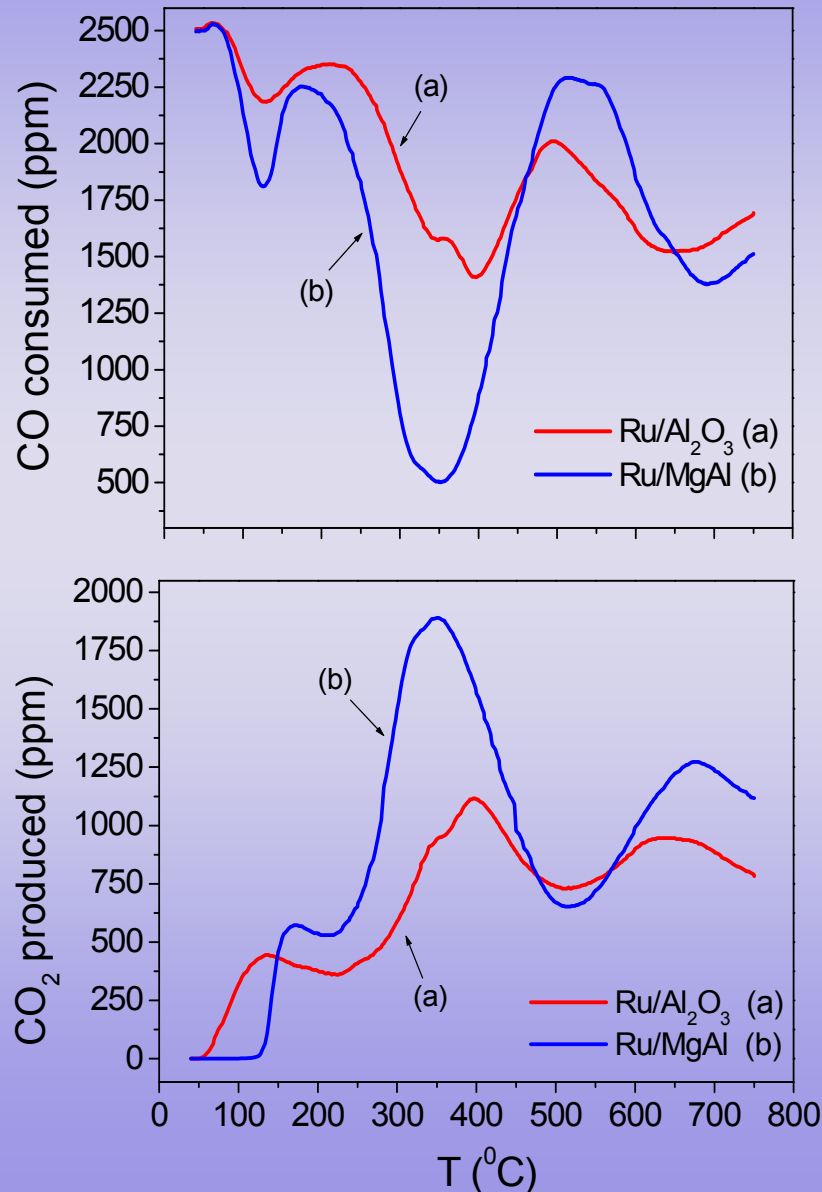
Μορφή CH_x

(Αντιδράσεις ολιγομερισμού
και διάσπασης της ακετόνης)



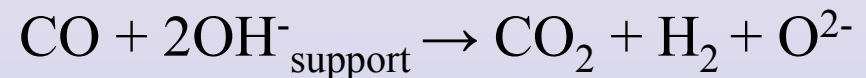
Μορφή C

Επίδραση του ρόλου του MgO στον καταλύτη ρουθηνίου



I) *O⁻ και OH⁻ spill over*

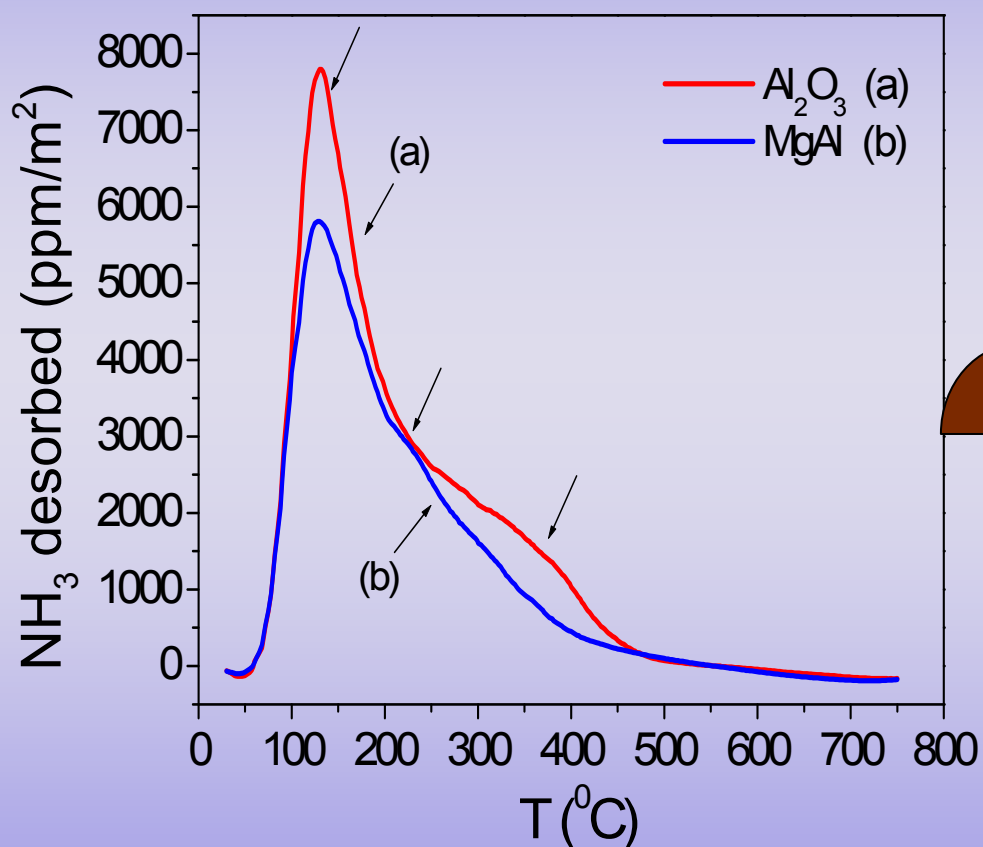
TPR CO



- Η προσθήκη MgO οδηγεί σε αύξηση του φαινομένου spill over των ριζών O⁻ κα OH⁻ από το φορέα στο μέταλλο

Επίδραση του ρόλου του MgO στον καταλύτη ρουθηνίου

II) Οξύτητα του φορέα



TPD NH₃

Ποσοτικοποίηση και
χαρακτηρισμός των όξινων κέντρων
του φορέα (ασθενή, μεσαία, ισχυρά)

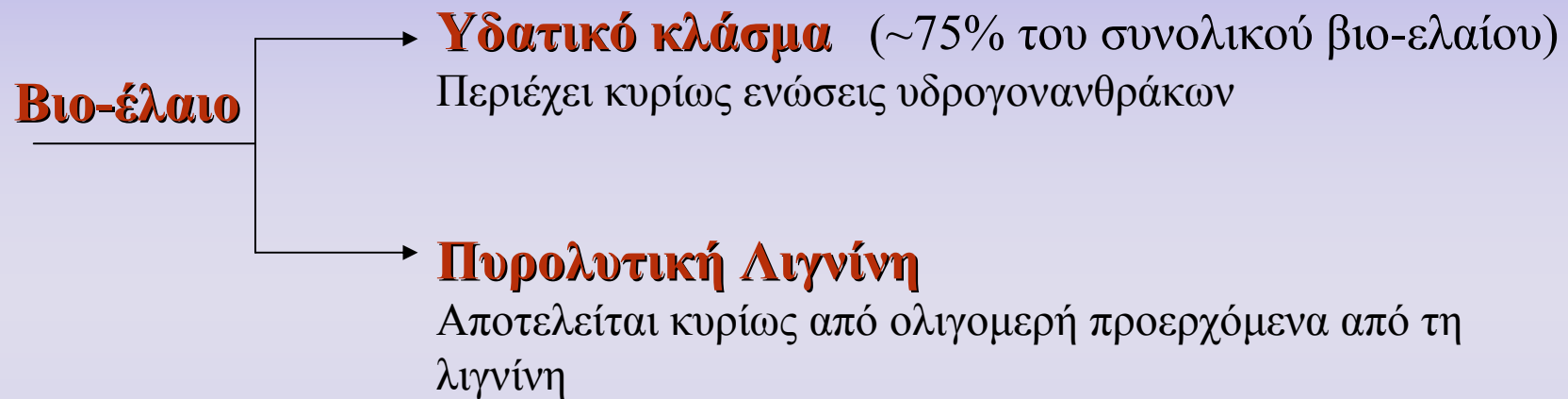
	Εκροφούμενη NH ₃ μmol/m ₂
Al ₂ O ₃	4.85
MgO/Al ₂ O ₃	3.65

Al₂O₃ → παρουσία όξινων κέντρων ασθενής, μεσαίας και μεγάλης ισχύος

MgO/Al₂O₃ → παρουσία όξινων κέντρων ασθενής και μεσαίας ισχύος

Διαχωρισμός Βιο-Ελαίου

- Το βιο-έλαιο μπορεί να διαχωριστεί σε δυο κλάσματα με προσθήκη νερού



Βιο-έλαιο



Υδατικό κλάσμα



Μετά από φιλτράρισμα

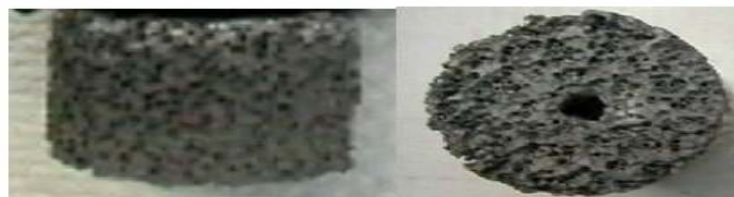
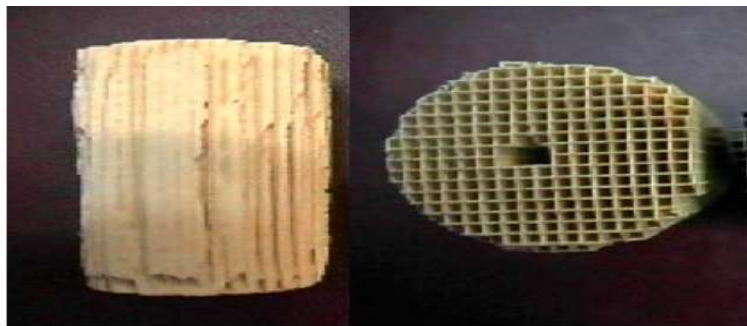


Δομημένοι καταλύτες

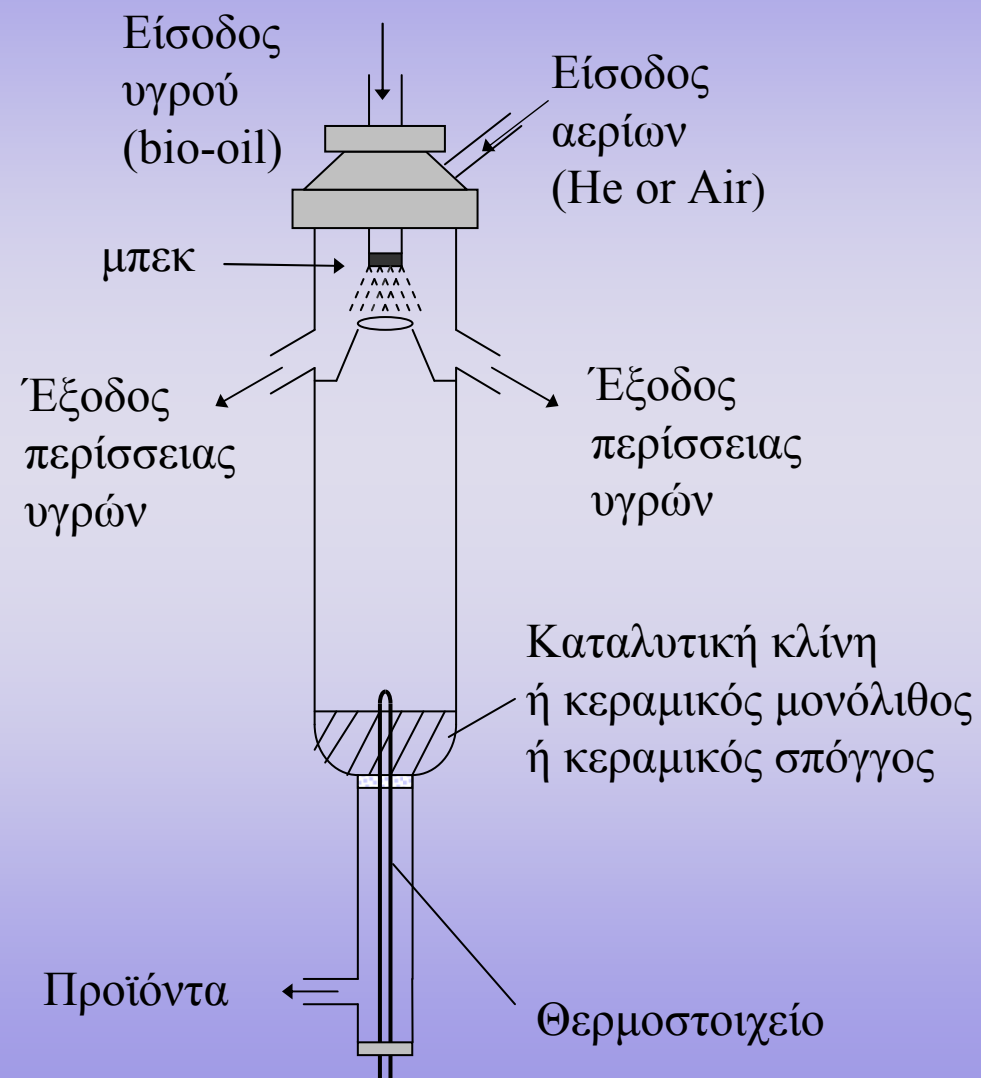
Πελλέτες ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)



Κεραμικοί μονόλιθοι ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$)



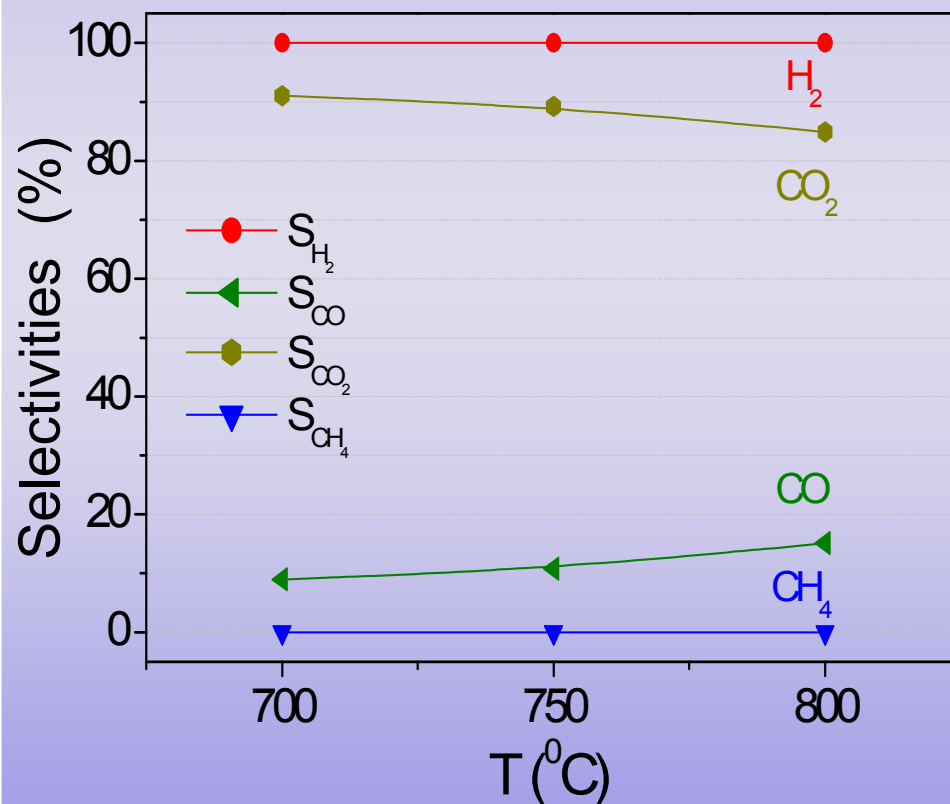
Κεραμικοί σπόγγοι ($\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)



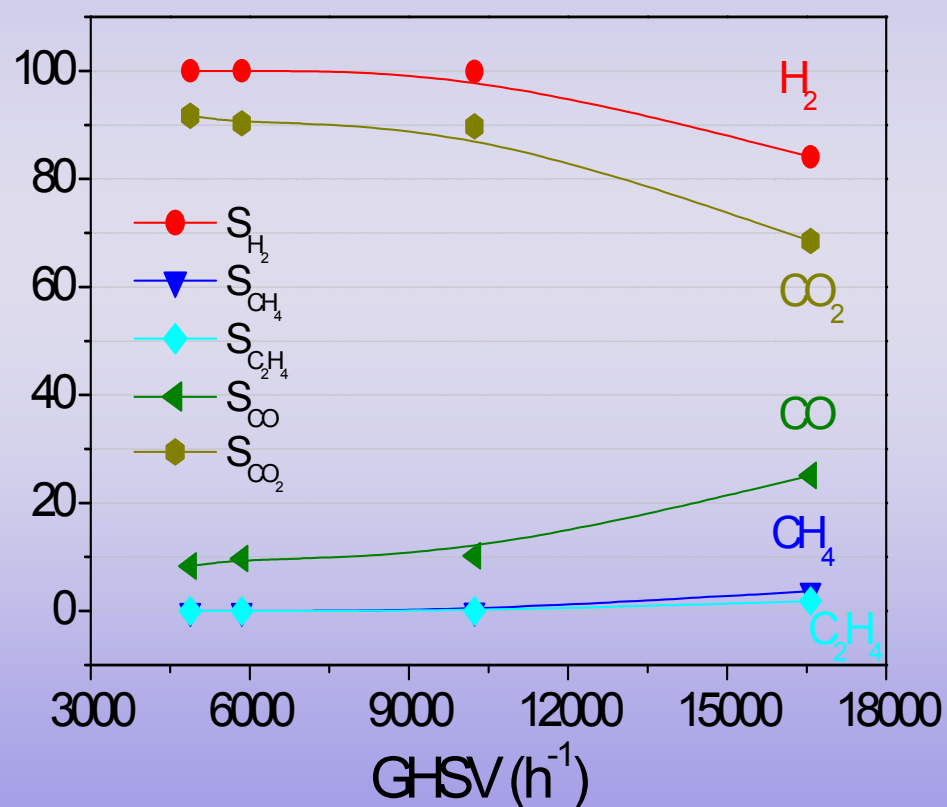
Αναμόρφωση του υδατικού κλάσματος του βιοελαίου

5% Ru/MgO/Al₂O₃ (πελλέτες)

Επίδραση της θερμοκρασίας



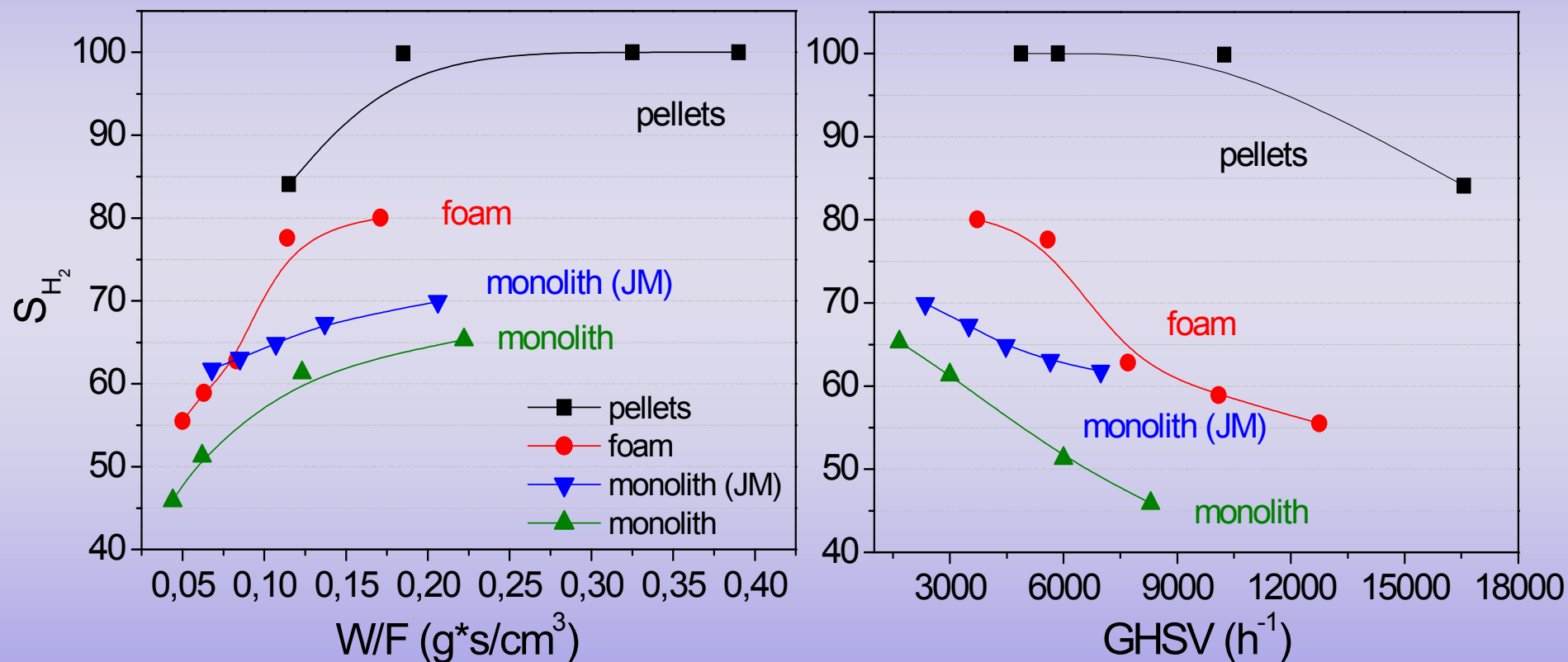
Επίδραση του χρόνου παραμονής



$m = 6g, T = 800\text{ }^{\circ}C, S/C = 7.2, P = 1atm$

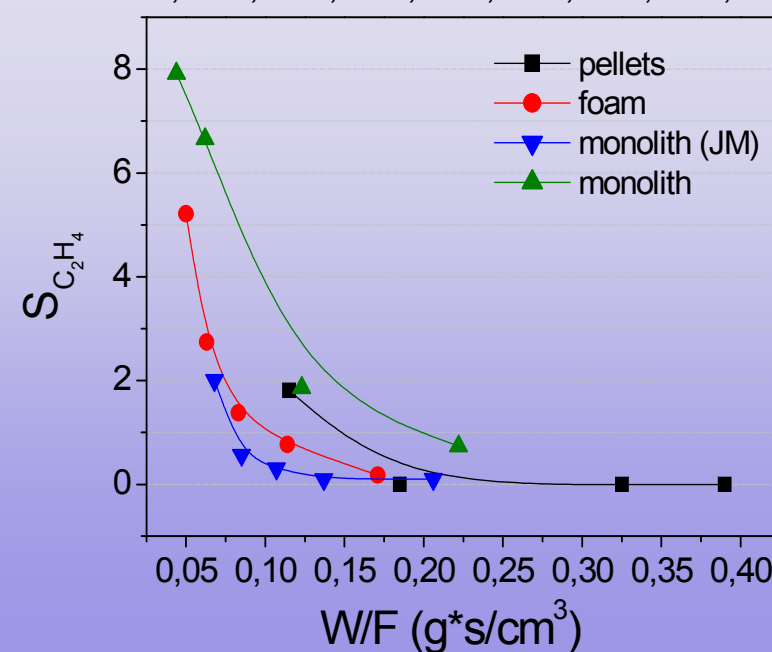
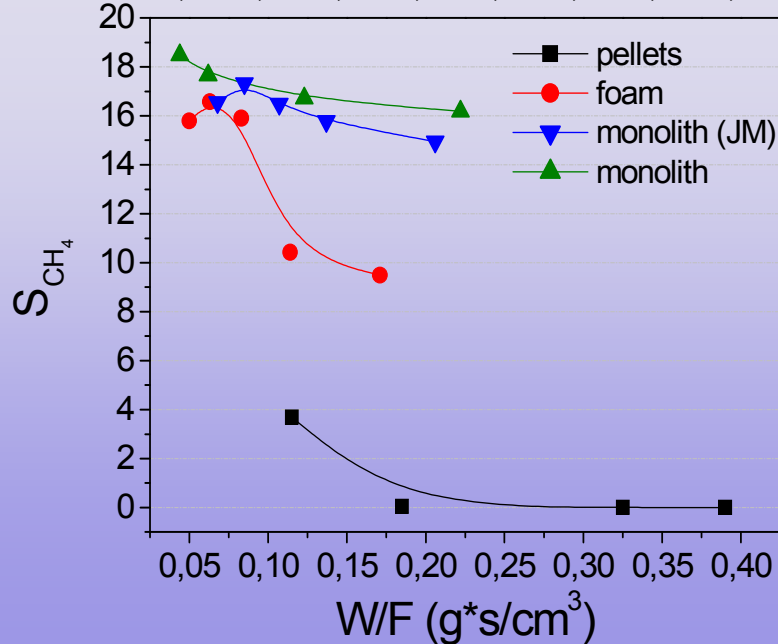
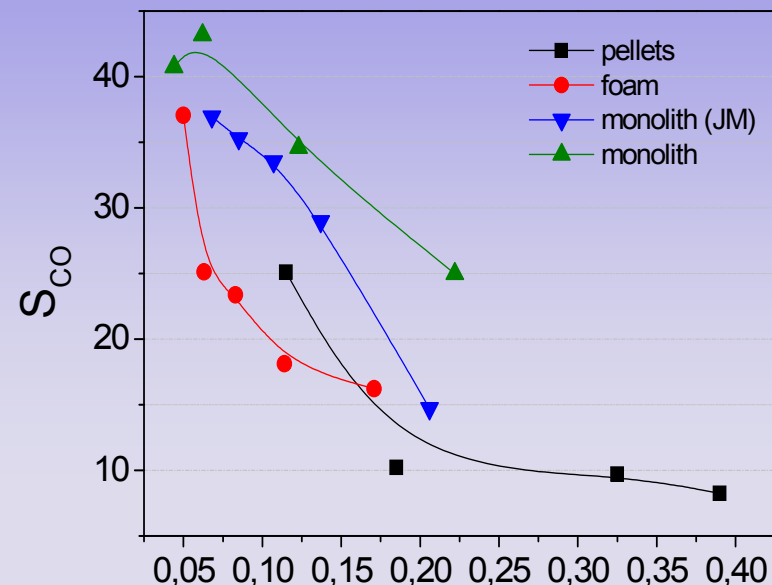
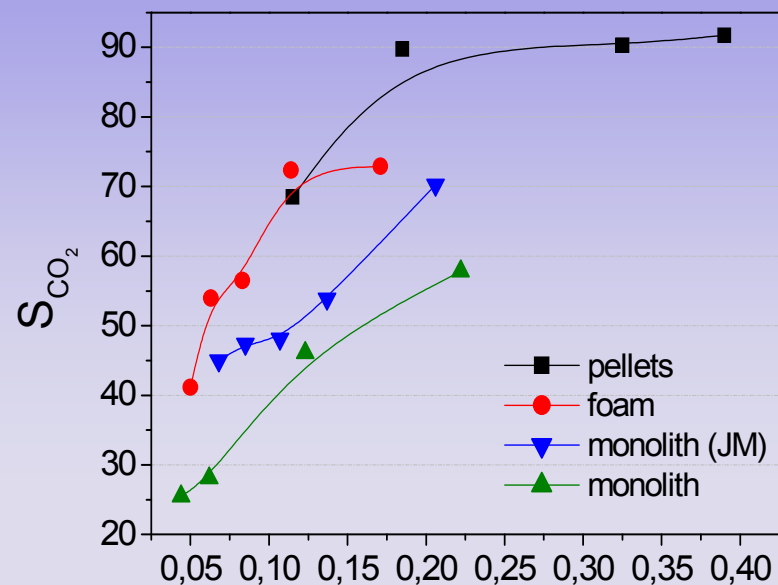
Συμπεριφορά των διάφορων δομημένων υποστρωμάτων

5% Ru/MgO/Al₂O₃ - Εκλεκτικότητα προς παραγωγή H₂



$T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}, S/C = 7.2, P = 1\text{ atm}$

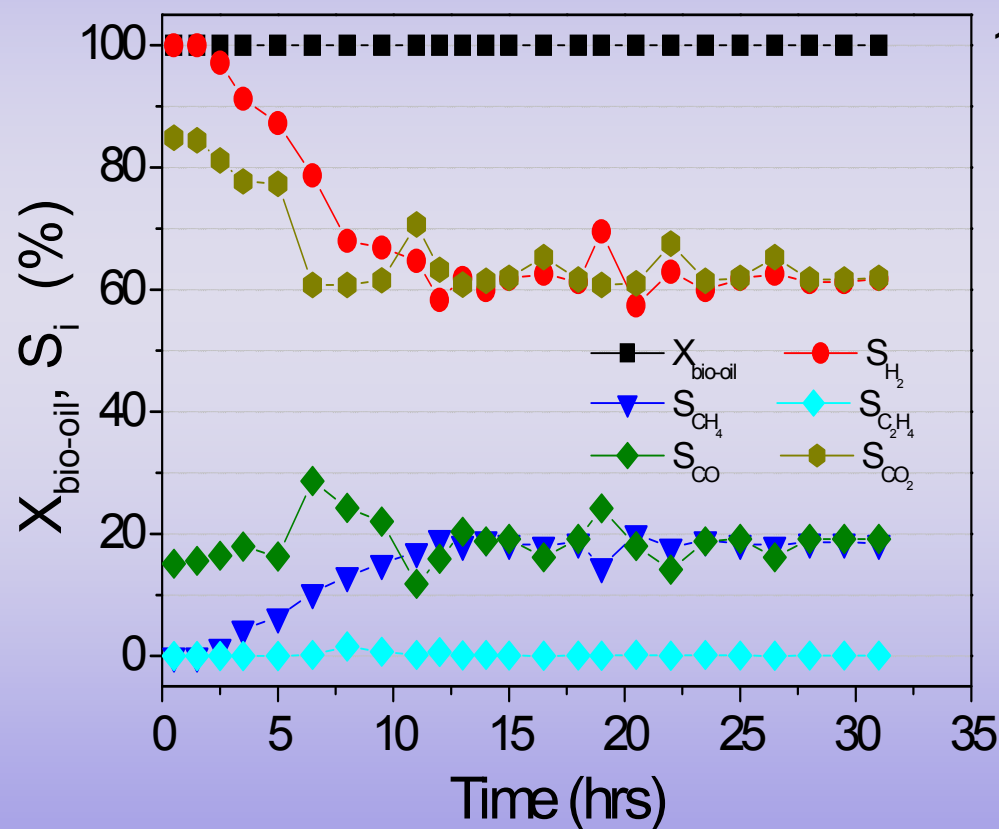
Συμπεριφορά των διάφορων δομημένων υποστρωμάτων



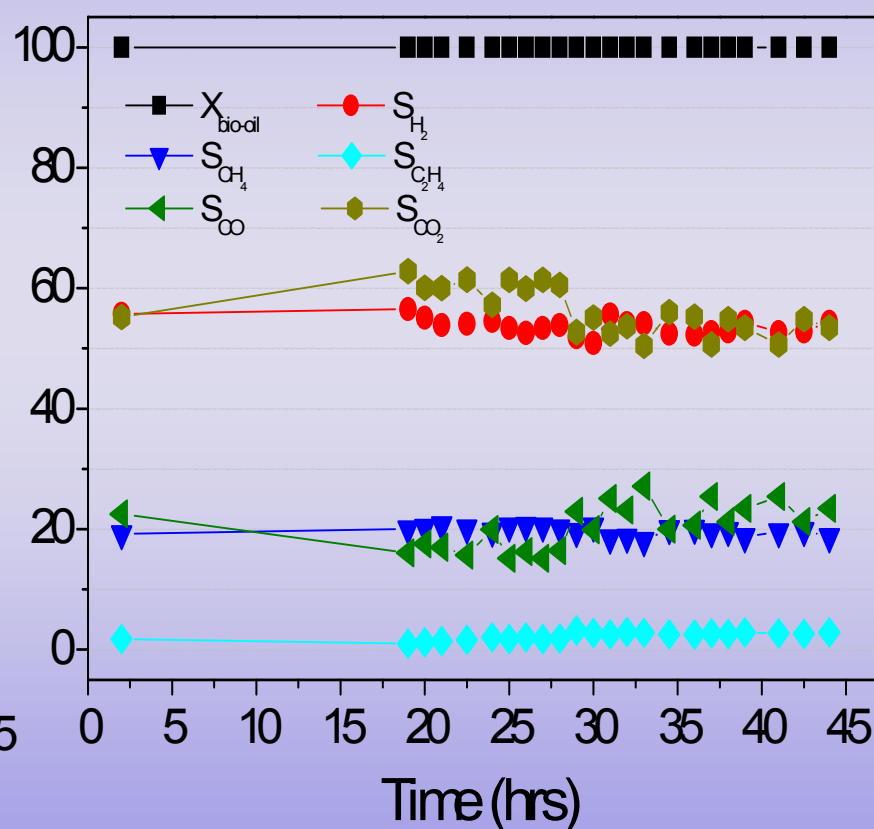
Πειράματα μακροχρόνιας σταθερότητας

5% Ru/MgO/Al₂O₃

Pellets



Foam

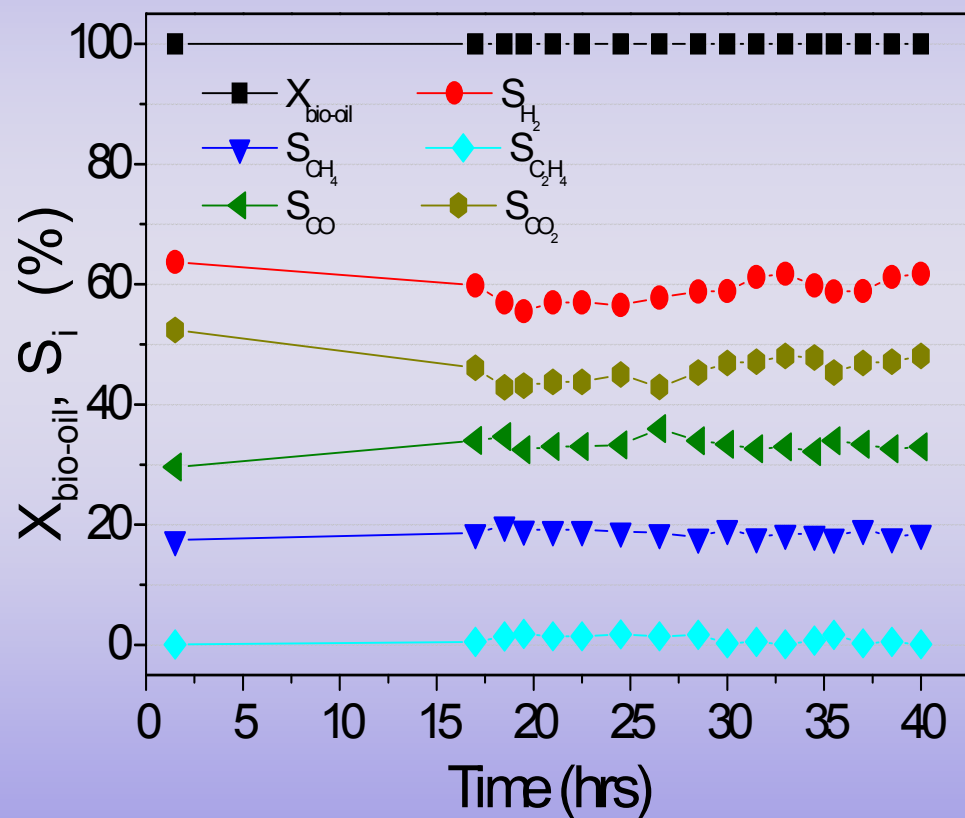


$T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $GHSV = 4200\text{-}4350\text{h}^{-1}$, $S/C = 7.2$, $P = 1\text{atm}$

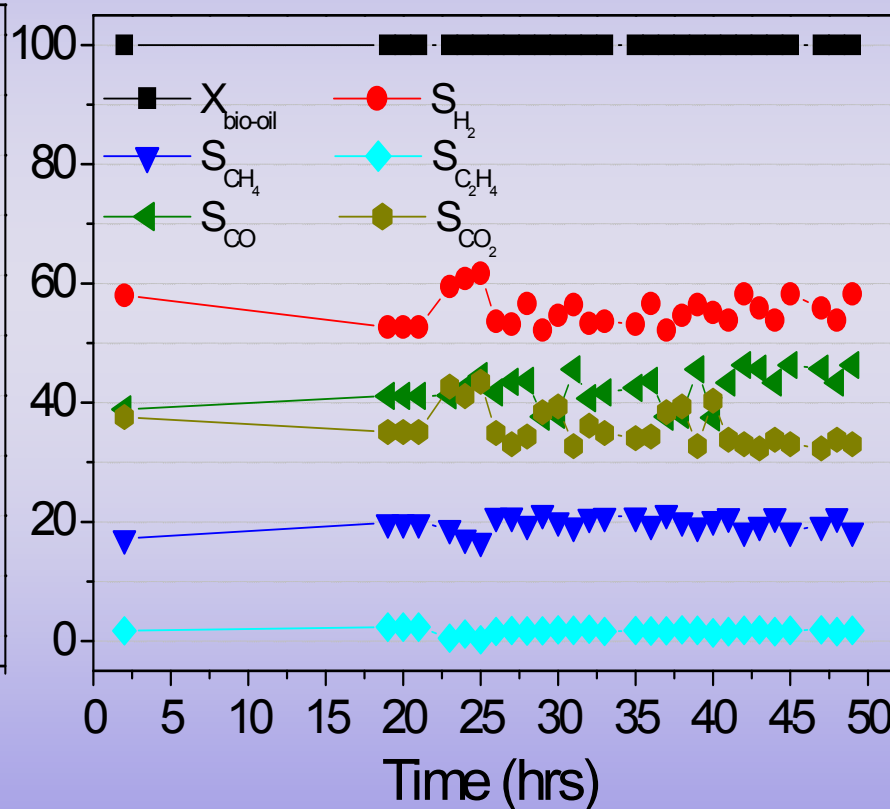
Πειράματα μακροχρόνιας σταθερότητας

5% Ru/MgO/Al₂O₃

Monolith (JM)



Monolith



$T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $GHSV = 4200\text{-}4350\text{h}^{-1}$, $S/C = 7.2$, $P = 1\text{atm}$

Συμπεράσματα

- Η παραγωγή H_2 από Βιο-έλαιο είναι εφικτή.
- Καταλυτικά συστήματα βασισμένα στο Ru παρουσιάζονται πολύ ενεργά, σταθερά και με υψηλή εκλεκτικότητα προς υδρογόνο.
- Η ενεργότητα του καταλύτη και η εκλεκτικότητα ως προς το H_2 ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Το δίκτυο των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε συνθήκες αναμόρφωσης του οξικού οξέος εξαρτάται από τη θερμοκρασία και σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες ενέχει κατά κύριο λόγο τις αντιδράσεις κετονοποίησης και διάσπασης του οξικού οξέος ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες αντιδράσεις αναμόρφωσής του.

Συμπεράσματα

- Η εναπόθεση άνθρακα ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης, ενώ η προσθήκη του MgO μειώνει τον ρυθμό εναπόθεσης άνθρακα.
- Ο καταλύτης Ru στηριζόμενος σε φορέα $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ παρουσιάζει καλή ενεργότητα, υψηλή εκλεκτικότητα ως προς H_2 και σταθερότητα με το χρόνο αντίδρασης υπό συνθήκες αναμόρφωσης του υδατικού κλάσματος του βιο-ελαίου.
- Η ενεργότητα του καταλύτη $\text{Ru}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ φαίνεται να συνδέεται με την προσθήκη MgO στον καταλύτη οδηγώντας σε αύξηση του φαινομένου spillover των O^- και OH^- , καθώς και σε μείωση της επιφανειακής οξύτητας του καταλύτη.
- Ο αντιδραστήρας που λειτουργεί με πελλέτες παρουσιάζεται πιο ενεργός σε σχέση με τον αντιδραστήρα που λειτουργεί με μονόλιθο ή σπόγγο.

Ευχαριστώ για την προσοχή σας!