

mgr Marcin Cichy

Badania katalizatorów reformingu parowego glicerolu

*Streszczenie pracy doktorskiej
napisanej w Zakładzie Technologii Chemicznej
Wydziału Chemii UMCS w Lublinie
pod kierunkiem prof. dr hab. Tadeusza Borowieckiego*

Zapotrzebowanie świata na energię wzrasta szybciej niż liczba ludności. Jednym ze sposobów rozwiązania problemu zaspokajania tych potrzeb, wobec wielu zastrzeżeń (środowiskowych, klimatycznych, antropogenicznych przyczyn efektu cieplarnianego) kierowanych pod adresem obecnej sytuacji (~85% energii z paliw kopalnych) jest coraz szersze wykorzystanie tzw. odnawialnych źródeł energii (OZE). Z racji dostępności biomasy praktycznie w każdym miejscu na świecie, jest ona bardzo ważnym obecnie, ale również przyszłościowym surowcem energetycznym.

Obok powszechnie stosowanego spalania biomasy w II połowie XX wieku rozpoczęto w coraz większej skali wykorzystywanie niektórych jej rodzajów (np. oleje roślinne, zboża) do wytwarzania ciekłych produktów paliwowych, tzw. biopaliw (biodiesel, bioetanol). Pomimo zastrzeżeń i wątpliwości związanych z wytwarzaniem tych produktów paliwowych (nazywanych biopaliwami pierwszej generacji) z rolniczych roślin konsumpcyjnych, wielkość ich produkcji ze względu na mniejszą emisję CO₂, ale także decyzje o charakterze polityczno-ekonomicznych (np. program UE „3 razy 20 na 2020”) stale wzrasta. Przewiduje się także wzrost produkcji biopaliw w najbliższych latach, choć jej przyrost ma być związany z wykorzystaniem innych niż dziś materiałów wyjściowych (ligninoceluloza, algi).

Wytwarzanie zamiennika (lub dodatku) oleju napędowego do silników wysokoprężnych Diesla, związane jest z powstawaniem odpadu technologicznego, jakim jest tzw. frakcja glicerynowa, nie nadająca się do bezpośredniego wykorzystania. Jej ilość to około 1/10 masy produktu celowego. Biorąc pod uwagę wielkość światowej produkcji biodiesla, która wg *Renewables 2015 Global Status Report* w 2014 roku wyniosła ponad 25 mld litrów, można stwierdzić, że wytworzono tym samym ok. 2,5 mld litrów odpadu. Powstaje tym samym problem przechowywania, utylizacji czy zagospodarowania wzrastającej z roku na rok ilości odpadowej gliceryny.

Jedną z atrakcyjnych dróg wykorzystania tego odpadu jest przetworzenie go na produkt wytwarzany w bardzo dużej skali, o szerokim i rosnącym zastosowaniu, czyli na gaz syntezowy. Zagadnienia te zostały przedstawione szczegółowo w części literaturowej pracy doktorskiej.

W Zakładzie Technologii Chemicznej Wydziału Chemii UMCS od wielu lat zajmowano się najważniejszym procesem otrzymywania gazu syntezowego (reforming parowy węglowodorów) oraz badaniami katalizatorów w nim stosowanych. Dysponując wiedzą o reakcji, właściwościach katalizatorów o różnym składzie oraz o skutkach wprowadzania do nich promotorów i dodatków, postanowiono wykorzystać te doświadczenia w badaniach

ważnej dla perspektyw wykorzystania glicerolu reakcji reformingu parowego, pozwalającej na uzyskanie wartościowego i pożądanego produktu.

Podstawowym, założonym celem badań było poszukiwanie aktywnego i możliwie taniego (o prostej formule i sposobie otrzymywania) katalizatora reakcji reformingu parowego glicerolu. Jako podstawowy metal aktywny, ze względu na podobieństwo z reformingiem parowym metanu oraz posiadane doświadczenia, postanowiono wykorzystać nikiel (znacznie tańszy niż inne proponowane metale). Drogą do tego celu było przygotowanie serii katalizatorów, wśród których znalazły się układy pozwalające zweryfikować informacje literaturowe oraz obiekty, do tej pory niebadane w reakcji reformingu parowego glicerolu. Z tego powodu badania niektórych serii katalizatorów ukierunkowane były na uzyskanie podstawowych, rozstrzygających informacji o celowości dalszego zajmowania się nimi, przez co miały charakter tzw. badań „przesiewowych”.

W pozostałych przypadkach modyfikując w różny sposób składy katalizatorów zamierzano określić czynniki wpływające na właściwości fizykochemiczne i aktywnościowe poszczególnych podstawowych obiektów, dla uzyskania informacji pozwalających na zaproponowanie optymalnych formuł katalizatorów.

Dodatkowymi celami badań były próby odnalezienia korelacji pomiędzy aktywnością i selektywnością katalizatorów a zmianami ich właściwości fizykochemicznych powodowanych wprowadzoną modyfikacją składu czy sposobu otrzymywania.

Poszukując odpowiednich dla postawionego celu pracy kompozycji katalizatorów przygotowano i przebadano kilkadziesiąt układów, które zostały uporządkowane w 11 seriach. Były wśród nich katalizatory podobne do opisywanych w literaturze nie tylko jeśli chodzi o formalny skład (np. Ni/ γ -Al₂O₃, Ni/CeO₂), ale także przygotowywane takim samym sposobem (np. Ni czy Rh na modyfikowanym tlenku glinu – dodatek wprowadzany do nośnika).

Zaproponowano i przebadano (bardziej szczegółowo) układy, które nie były dotąd badane w reformingu parowym glicerolu (katalizatory Ni-Re/ α -Al₂O₃, Ni/HAp otrzymane oryginalną metodą preparatywną w zespole prof. M. Zawadzkiego z INTiBS PAN we Wrocławiu, czy Ni na współstrącanych nośnikach CeO₂-ZrO₂ o różnej proporcji składników).

Określono charakterystykę fizykochemiczną zastosowanych nośników i otrzymanych katalizatorów (wyznaczono skład chemiczny, wielkości powierzchni ogólnej, rozkłady porów, wielkości powierzchni aktywnej i dyspersji fazy aktywnej oraz skład fazowy) a także zbadano ich redukowalność. Dla wybranych katalizatorów wykonano badania XPS oraz zdjęcia mikroskopowe.

Uzyskane wyniki upoważniają do zaproponowania możliwych kierunków wykorzystania wybranych katalizatorów, co oczywiście wymagałoby przeprowadzenia dalszych badań. Ze względu na skład otrzymanego gazu syntezowego mogłyby zostać wykorzystane następujące układy katalityczne: Ni(20)/ γ -Al₂O₃, Rh/ γ -Al₂O₃+Ce+Zr (H₂ >> CO_x), Ni+1Re/Al₂O₃ (H₂ biskie CO_x) oraz Ni(7,5)/HAp (H₂ < CO_x).