

# **WODÓR Z BIOMASY. PROCES REFORMINGU BIOETANOLU**

## **1. Wprowadzenie**

Forma, w jakiej obecnie odbieramy świat zależy w znacznej mierze od wpływu człowieka na otaczające go środowisko naturalne. Jako ludzie tworzyliśmy cywilizację, a do ich rozwoju potrzebne były co raz to bardziej wydajne źródła energii. To energia była czynnikiem generującym postęp i pozwalającą uzyskać światło, ciepło i ruch. Wzrost zysku energetycznego z używanych paliw w stosunku do ich poprzedników z wcześniejszych epok pozwalał na szybszy rozwój cywilizacji i zapewniała wzrost komfortu życia człowieka. Rewolucja przemysłowa w XVII wieku była skutkiem zrozumienia przez ludzkość zalet, jakie niesie ze sobą wykorzystanie węgla kamiennego jako paliwa. Kolejnym krokiem w ewolucji współczesnej cywilizacji było zastosowanie ropy naftowej jako paliwa, które niesie ze sobą jeszcze więcej energii w jednostce masy niż węgiel. Obecnie to właśnie ta czarna, lepka ciecz, która swoją wielką światową karierę zaczęła w Azerbejdżanie, w dużej mierze kształtuje nasz świat, a jednocześnie staje się źródłem konfliktów. Współczesna cywilizacja uzależniona jest od produktów przerobu ropy naftowej, głównie benzyny i oleju napędowego.

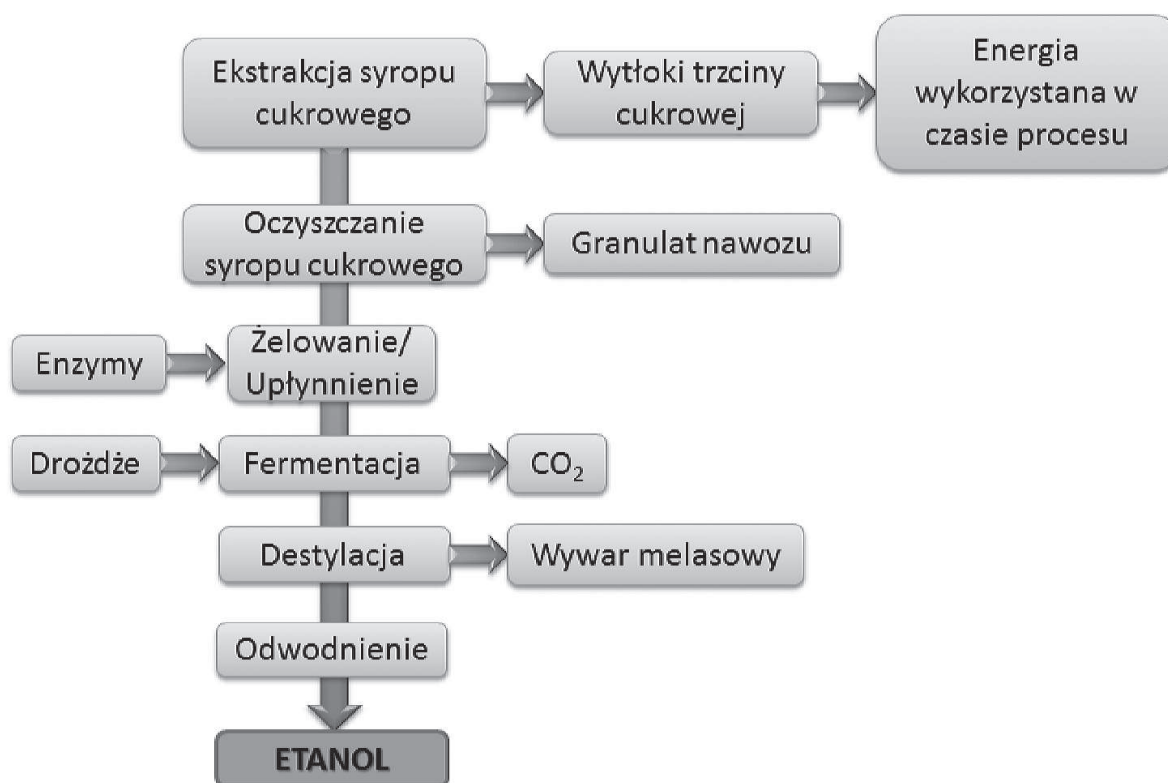
Zapotrzebowanie ludzkości na energię ciągle wzrasta. Szacunkowe dane pokazują, iż zaludnienie ziemi wzrośnie w niedługim okresie czasu do 10 miliardów (przy obecnym stanie wynoszącym około 7 miliardów). W takiej sytuacji zapewnienie wszystkim dostępu do energii może okazać się znaczącym wyzwaniem. Dodatkowo zasoby paliw kopalnych (gaz ziemny, węgiel i ropa) są ograniczone i w końcu ulegną wyczerpaniu. Z tego punktu widzenia konieczne staje się opracowywanie alternatywnych, przyjaznych dla środowiska jej źródeł. Obecnie mianem paliwa przyszłości najczęściej określany jest wodór. Aktualnie jest on produkowany w głównej mierze z gazu ziemnego, ciekłych węglowodorów i węgla, a konsumowany głównie przez przemysł związków azotowych, rafinerie oraz w syntezie organicznej. Aby mógł być on rozpatrywany jako paliwo czyste, musi nastąpić przełom w dziedzinie jego produkcji z paliw odnawialnych lub z wykorzystaniem odnawialnych źró-

deł energii. Tutaj wiele możliwości daje wykorzystanie biomasy, a w dalszej perspektywie fotoliza lub elektroliza wody. Dodatkowo uzyskiwanie energii elektrycznej z wodoru za pośrednictwem ogniw paliwowych pozwala na zastosowania zarówno stacjonarne jak i mobilne. Ponadto ogniwa paliwowe produkują energię z większą wydajnością niż przeciętny silnik spalinowy i wytwarzają przy tym znacznie mniej zanieczyszczeń. Dzięki wykorzystaniu energii cieplnej powstającej w czasie pracy ogniwa możliwe jest osiągnięcie 75% jego całkowitej wydajności [1].

Niniejszy przegląd obejmuje jedną ze ścieżek wykorzystania biomasy, jaką jest jej fermentacja, a następnie reforming uzyskanego bioetanolu do wodoru, który zasilając ogniwa paliwowe pozwala uzyskać czystą energię.

## 2. Produkcja bioetanolu

Etanol (inaczej alkohol etylowy) z chemicznego punktu widzenia jest bezbarwną, palną cieczą o charakterystycznej woni i piekącym smaku. Jego wzór zapisujemy jako  $C_2H_5OH$  lub  $C_2H_6O$ . Temperatura wrzenia etanolu wynosi  $78,4^{\circ}C$  a jego wartość opałowa jest równa  $19,6 MJ/L$ .



Rys. 1. Schemat ideowy obrazujący sposób produkcji etanolu z trzciny cukrowej [3].

Światowa produkcja etanolu wynosi ok. 24,5 - 26 mln ton. Głównym producentem etanolu jest Ameryka Północna (USA) i Południowa (Brazylia) – dające razem 65% światowej produkcji etanolu. Na Azję przypada 18%, na Europę 15 % światowej produkcji. Etanol może być produkowany właściwie z każdego surowca zawierającego skrobię (kukurydza, pszenica, jęczmień, ziemniaki, słodkie ziemniaki, sorgo) lub inne cukry (trzcina cukrowa, buraki cukrowe). Teoretycznie produkcja etanolu mogłaby odbywać się również z wykorzystaniem traw, drzew czy odpadów rolniczych pozostających na polach po zebraniu plonów,

ale na razie nie istnieje proces, który pozwoliłby na ich przetwarzanie, nadający się do zastosowań komercyjnych. Na chwilę obecną ogólnosiwiatowym źródłem dla produkcji bioetanolu są głównie zbiory trzciny cukrowej oraz kukurydzy. Głównym producentem etanolu z trzciny cukrowej jest Brazylia, natomiast z kukurydzy Stany Zjednoczone (USA). W związku z tym, że współcześnie etanol jest uznawany za jedno z paliw alternatywnych i odnawialnych rządy wielu państw świata wprowadzają specjalne programy mające na celu upowszechnienie jego użytku w transporcie. Przykładem może być Brazylia, gdzie od lat 70. XX wieku wprowadzane są do paliw dodatki zawierające biopaliwa. Stacje benzynowe w tym kraju mają w ofercie mieszanki benzyny i etanolu zawierające od 10 do 100 % objętości etanolu (paliwa o symbolach od E10 do E100). Chociaż motorem tych zmian była redukcja importu ropy naftowej związana z kryzysem, to obecnie uzasadnieniem takiej gospodarki paliwowej stają się również względy ekologiczne, między innymi niższa emisja gazu cieplarnianego, jakim jest CO<sub>2</sub>. Wynika to z obliczeń, które pokazują, iż w całym cyklu (uwzględniającym emisję CO<sub>2</sub> do atmosfery podczas wzrostu trzciny cukrowej oraz w procesie produkcji bioetanolu i jego spalania) powstający dwutlenek węgla nie przyczynia się do zwiększania skutków efektu cieplarnianego [2].

Trzcina cukrowa, której właściwa polska nazwa brzmi cukrowiec lekarski (*Saccharum officinarum*),. Jest to tania w uprawie trawa rosnąca w strefie tropikalnej. W Brazylii rośnie w okresie od kwietnia do listopada. Po zbiorach nie nadaje się ona do przechowywania i w ciągu kilku dni po zebraniu musi być przetworzona (Rys. 1).

Na proces ten składa się rozdrabnianie trzciny w wodzie w celu ekstrakcji syropu cukrowego, a następnie oddzielenia frakcji włóknistej. Frakcja ta, czyli wytloki trzciny cukrowej jest spalana w celu uzyskania energii potrzebnej w czasie procesu. W nowoczesnych młynach bilans energetyczny jest dodatni, dzięki czemu uzyskuje się więcej energii, niż inwestuje. Otrzymany syrop cukrowy jest oczyszczany i kierowany do fermentacji, która przebiega w obecności drożdży (*Saccharomyces cerevisiae*). Dzięki nim proces fermentacji przebiega z wydajnością bliską 95% teoretycznego maksimum. Z jednej powstałej cząsteczki glukozy produkowane są dwie cząsteczki etanolu oraz dwie cząsteczki dwutlenku węgla, daje to 0,51 g etanolu (3g l<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) i 0,49 g dwutlenku węgla z 1 g glukozy [3]. Proces fermentacji kończy się, gdy stężenie alkoholu etylowego wzrośnie do około 12 – 18% objętościowych. Produktami ubocznymi powstającymi w tym procesie są gliceryna i wyższe alkohole oraz kwas octowy, bursztynowy i mleczny. Obliczenia wskazują, że w wyprodukowanym w ten sposób etanolu zostaje zachowane 97,5% energii glukozy. Otrzymany etanol można następnie poddać destylacji aż do momentu uzyskania roztworu azeotropowego (96 % obj.) i osuszeniu w celu całkowitej eliminacji wody. Rys. 1 pokazuje uproszczony schemat blokowy całego procesu. Odpowiednia obróbka wywaru melasowego powstającego podczas destylacji pozwala uzyskać nawóz dla kolejnych plonów [3, 4].

Ponieważ obecnie bioetanol sam w sobie stanowi paliwo, poddaje się go ocenie opłacalności produkcji wykorzystując wskaźnik zwany bilansem energetycznym lub wskaźnikiem ekonomicznym paliwa, (tutaj etanolu).

**Tabela 1.** Wskaźnik ekonomiczny dla różnych biopaliw.

Typ paliwa	Wskaźnik ekonomiczny [5]	Wskaźnik ekonomiczny [6] <sup>a</sup>
	Rok 2007	Rok 2010
Bioetanol (kukurydza)	1,3	1,3
Bioetanol (trzcina cukrowa)	8,0 <sup>b</sup>	5,0
Bioetanol (celuloza)	2 – 36 <sup>c</sup>	- <sup>e</sup>
Biodiesel	2,5 <sup>d</sup>	1,3

- a – dane uzyskane dla USA
- b – dane uzyskane dla Brazylii
- c – wartość zależy bardzo silnie od zastosowanej metody produkcji
- d – dane uzyskane dla Niemiec
- e – brak danych

Tabela 1 przedstawia wartości wskaźnika ekonomicznego dla bioetanolu uzyskanego z różnych zbiorów i biodiesla [5, 6].

Wskaźnik ten (EROI) (*energy return on investment*) to stosunek ilości energii uzyskanej w wyniku spalania jednostki biopaliwa do ilości energii jaką trzeba włożyć w proces uzyskania tej samej jednostki biopaliwa (wzrost, zbiór i przetworzenie).

$$EROI = \frac{\text{energia otrzymana}}{\text{energia zainwestowana}} \quad (1)$$

Istnieją wytyczne, które wskazują, jakie wartości należy uwzględniać przy obliczaniu EROI jednak nadal nie jest to w pełni sformalizowany wskaźnik, i ciągle jeszcze wzbudza pewne kontrowersje. Mimo to, jest to narzędzie najczęściej i najchętniej stosowane przy określaniu korzyści energetycznych uzyskiwanych w trakcie produkcji biopaliw.

Wartości zaprezentowane w tabeli 1 pokazują, że stosunek ilość energii generowanej i konsumowanej w procesie produkcji etanolu z trzciny cukrowej w Brazylii jest bardzo wysoki. Bilans energii dla produkcji etanolu z kukurydzy nie jest już tak korzystny i wynosi około 1,3 [5, 6]. Z drugiej strony, w trakcie przeróbki kukurydzy uzyskać można wiele innych cennych produktów [4]. Produkcja etanolu z kukurydzy opiera się na rozkładzie skrobi kukurydzianej do glukozy i maltozy, a następnie poddaniu tych cukrów fermentacji do etanolu. Skrobia składa się z dwóch polimerów glukozy: liniowego polimeru z wiązaniami  $\alpha$ -1,4-glikozydydowymi (amyloza) i z łańcuchów rozgałęzionych (amylopektyna), który zawiera wiązania  $\alpha$ -1,4 i  $\alpha$ -1,6-glikozydydowe. Struktura skrobi jest niszczone przy pomocy odpowiednich enzymów oraz temperatury. W pierwszym etapie skrobia jest rozpuszczana w wodzie. Pomimo hydrofobowych właściwości skrobi ogrzewanie osłabia wiązania wodorowe, a skrobia zwiększa swoją objętość. Etap ten nosi nazwę żelowania [7]. Tak przygotowana skrobia przeprowadzana jest w czasie procesu przemysłowego w glukozę dzięki dwóm enzymom. Najpierw  $\alpha$ -amylaza skraca łańcuchy skrobi w czasie hydrolizy do dekstryn w procesie nazywanym upłynnieniem. Potem dekstryny są degradowane do glukozy i maltozy (dimer glukozy) w obecności glukozaminy (scukrzanie). Uzyskany roztwór poddawany jest fermentacji, która przebiega identycznie jak w przypadku trzciny cukrowej.

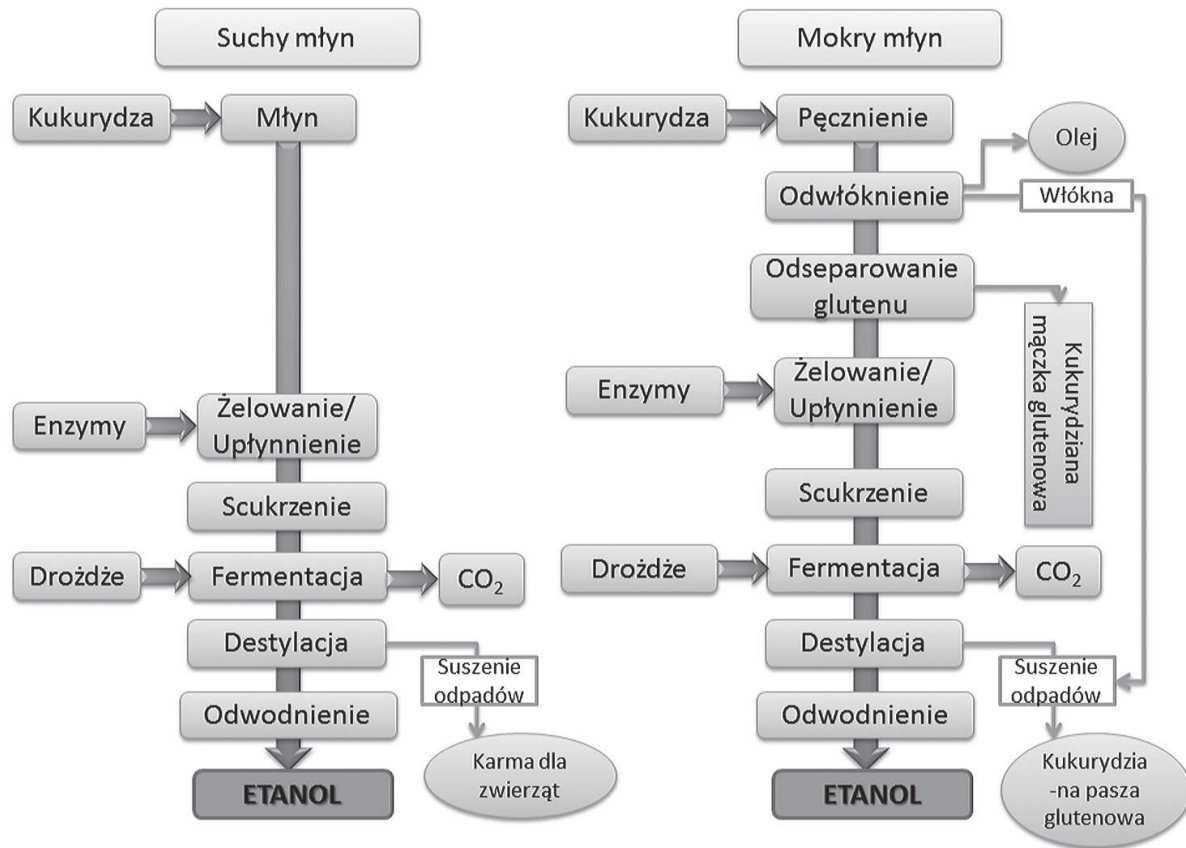
Technologicznie wyróżniamy dwie metody uzyskania etanolu z kukurydzy, mielenie na sucho lub mokro (Rys. 2). Pomimo tego, że biologicznie są to procesy identyczne, dają one różne produkty uboczne, które można wykorzystać. Suche mielenie pozwala uzyskać wyższy wskaźnik ekonomiczny dla uzyskanego bioetanolu, jednak jedynym produktem poza etanolem jest pasza dla zwierząt. Gdy zastosowane zostaje mielenie na mokro, wówczas obok etanolu i paszy uzyskuje się również olej kukurydziany, gluten, syrop i inne produkty [4].

W czasie produkcji etanolu z kukurydzy metodą suchą uzyskuje się w przybliżeniu 10,4 l etanolu oraz 7,7 kg suchych odpadów podestylacyjnych z każdych 25 kg użytej w procesie kukurydzy. W metodzie mokrej otrzymuje około 10,3 l czystego etanolu a także 0,8 kg oleju kukurydzianego, 1,2 kg kukurydzianej mączki glutenowej oraz 6,1 kg paszy z glutenu kukurydzianego [4].

Największy przełom w produkcji etanolu nastąpi w momencie opracowania przez technologów i inżynierów metody produkcji tegoż alkoholu z celulozy zawartej w biomasie.



Jest to racjonalne gdyż wbrew pozorom to nie skrobia i węglowodory są głównymi składnikami biomasy. Składa się ona nawet w połowie z celulozy, hemicelulozy lub ligniny. Zużytkowanie pozostających po zbiorach odpadków pozwoli na zwiększenie ilości etanolu, jaki jest możliwy do pozyskania z hektara upraw.



Rys. 2. Schemat ideowy obrazujący sposób produkcji etanolu z kukurydzy [4].

Podstawową różnicą pomiędzy zagospodarowaniem skrobi bądź cukrów, a celulozy, są odmienne właściwości tej ostatniej. Celuloza nadaje roślinom sztywność, a chemicznie od skrobi różni się długością łańcuchów (3000 do 14000 cząsteczek glukozy) oraz występowaniem pomiędzy poszczególnymi cząsteczkami glukozy w łańcuchu polimerowym wiązań  $\beta$ -1,4-glikozydowych. Aby uzyskać etanol z celulozy konieczne jest użycie odmiennych enzymów, niż w przypadku skrobi, zwanych celulazami. Proces ten jest trudniejszy i wymaga rozwiązania wielu problemów oraz uzyskaniu lepszej wydajności procesu w kierunku pożądanego produktu, jakim jest etanol. Dodatkowo przetwarzanie celulozy (hydroliza kwasowa, enzymatyczna, ekstrakcja) jest procesem bardzo kosztownym. Dość obszerne i wyczerpujące opracowanie można znaleźć w książce *Catalysis for Renewables* [8]. Podstawowym celem jest stworzenie technologii możliwie mało różniącej się od tych istniejących obecnie, tak by mogła być wdrażana bez olbrzymich nakładów finansowych. Bariery, które powstrzymują producentów od otrzymywania etanolu z celulozy są tak natury ekonomicznej jak i technicznej, ale nie są nie do pokonania, więc prawdopodobnie jest tylko kwestią czasu, kiedy tanie metody scukrzania produktów celulozowych staną się dostępne.

W polskich warunkach do produkcji bioetanolu służyć mogłyby kukurydza, ale też buraki cukrowe, żyto, ziemniaki, jak też odpady spożywcze (głównie melasa i serwatka).

Melasa jest produktem ubocznym powstającym w cukrowniach, w czasie produkcji cukru z buraków cukrowych. Na 1 tonę produkowanego cukru przypada około 0,3 tony melasy. Wydajność, z jaką można otrzymywać etanol z melasy wynosi w przybliżeniu 0,3 m<sup>3</sup>/tonę. W odróżnieniu do surowców skrobiowych, wywar melasowy nie nadaje się do produkcji pasz. Przy odpowiednio dużej skali produkcji, możliwe jest jednak wykorzystanie wywaru do otrzymywania nawozów potasowych. Buraki cukrowe, które są głównym surowcem do produkcji cukru w Polsce, pozwoliłyby na wydajną produkcję etanolu zarówno z melasy jak i bezpośrednio z uzyskanego z nich cukru. Serwatka natomiast jest produktem ubocznym powstającym w procesie przetwórstwa mleka. Zawiera około 4% - 5% laktozy. Maksymalna wydajność etanolu z serwatki wynosi 20 kg/m<sup>3</sup>.

Surowce skrobiowe takie jak ziemniaki, żyto, pszenżyto i kukurydza zawierające od 20 (ziemniaki) do 60% (zboża) skrobi również znajdują się w sferze produktów, które w polskich warunkach mogą posłużyć produkcji bioetanolu. Przy uwzględnieniu zawartości skrobi, jak i cen poszczególnych z nich, najbardziej korzystnym wydaje się być żyto i pszenżyto. Etanol z nich uzyskany jak najbardziej nadaje się dla proponowanych rozwiązań, a równocześnie nie jest odpowiedni do celów spożywczych. Istotna jest także możliwość pełniejszego wykorzystania istniejących zdolności przerobowych małych gorzelni, co mogło by korzystnie wpłynąć na rozwój tej gałęzi rynku.

### 3. Produkcja wodoru z bioetanolu. Proces reformingu

Wodór jest paliwem, które dzięki ogniom paliwowym pozwala uzyskiwać energię elektryczną z wysoką wydajnością. Pomimo, iż sytuacją idealną byłoby produkowanie go z wody z wykorzystaniem odnawialnego źródła energii (energia słoneczna, wiatru czy wody) jest to jednak mało prawdopodobne w perspektywie kilku przyszłych dziesięcioleci. Jedną z alternatyw to wykorzystanie biomasy jako surowca odnawialnego i produkcja z niej bioetanolu, a dalej jego reforming do wodoru. Jest to rozwiązanie wysoce przyjazne dla środowiska, gdyż pozwala w wysokim stopniu ograniczyć emisję do atmosfery dwutlenku węgla. Wynika to z możliwości zamknięcia jego obiegu w całym procesie, począwszy do wzrostu plonów, do ich zbioru i przetworzenia, aż pod uzyskanie wodoru.

Korzyści, jakie niesie ze sobą zastosowanie etanolu jako produktu pośredniego w przetwarzaniu biomasy to między innymi: (i) odnawialność zasobów biomasy, (ii) szeroka dostępność, (iii) nietoksyczność alkoholu oraz (iv) łatwość magazynowania i (v) bezpieczeństwo użytkowania. W czasie reformingu parowego etanolu (ang. *steam reforming of ethanol*, SRE) można uzyskać maksymalnie 6 moli wodoru z 1 mola etanolu:



Jednak ostateczna wydajność reakcji zależy będzie od intensywności i położenia stanu równowagi zachodzącej równolegle reakcji konwersji tlenku węgla za pomocą pary wodnej (ang. *water gas shift reaction*, WGS):



a także od ograniczenia nioselektywnych przemian etanolu do metanu, etylenu, aldehydu octowego i innych produktów ubocznych. O reakcjach tych i ich wpływie na cały proces będzie mowa w dalszej części opracowania.

Równowagowa termodynamiczna wydajności wodoru, przy uwzględnieniu udziału reakcji ubocznych jest szacowana na około 5,5 mola  $H_2$  z 1 mola  $C_2H_5OH$  [9]. Z równania reakcji wynika wyraźnie, że do przeprowadzenia procesu konieczne jest dostarczenie do reaktora co najmniej 3 cząsteczek wody na 1 cząsteczkę etanolu. Umożliwia to pominięcie procesu destylacji i osuszania alkoholu po fermentacji, co obniża koszty

Wszystkie reakcje, jakie zachodzą podczas reformingu parowego etanolu są bardzo złożone. Wiele z nich współistnieje w równowadze w czasie prowadzenia reakcji. Ponadto zarówno faza aktywna katalizatora, jaki i nośnik, na którym się ona znajduje, mogą oddziaływać z etanolem, i w konsekwencji przebieg reakcja zależy nie tylko od warunków procesu ale także od natury katalizatora.

### 3.1. Analiza procesu reformingu

SRE jest energetycznie bardziej korzystny, niż reforming węglowodorów, a ten jak wspomniano we wstępie, jest obecnie stosowany w procesie generowania wodoru. Wydobyć z węglowodorów jednego mola wodoru jest dwukrotnie bardziej energochłonne niż w przypadku etanolu (77,8 kJ w porównaniu z 32,3 kJ/mol  $H_2$  przy 600 K). Jednak z drugiej strony ilość wodoru przypadająca na jeden atom węgla w cząsteczce przemawia na korzyść metanu (3 w porównaniu z 4). Wydajność energetyczna paliwa zależy również od sposobu jego zagospodarowania. Dla przykładu w przypadku spalania etanolu w klasycznym silniku spalinowym wykorzystamy jedynie około 25% całej jego energii. Natomiast przerobienie etanolu na wodór i przekształceniu jego energii chemicznej na energię elektryczną w ogniwie odbywa się z wydajnością około 50% [10] lub nawet 75% [1]

Reforming parowy etanolu jest reakcją silnie endotermiczną. Jak pokazuje tabela 2 wysokie wartości stałej równowagi reakcji ( $K_p$ ) mogą być uzyskane dla temperatur powyżej 600 K [4].

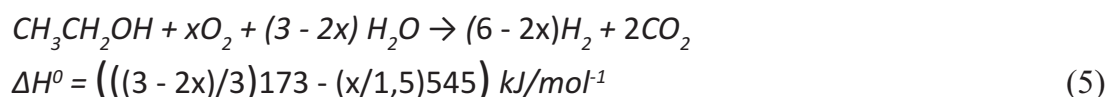
**Tabela 2.** Stałe termodynamiczne dla reformingu parowego etanolu [4].

T (K)	$\Delta H$ (kJ/mol $C_2H_5OH$ przereagowanego)	$\Delta H$ (kJ/mol $H_2$ wygenerowanego)	$K_p$
298,15	173,4	28,9	$5,5 \cdot 10^{-13}$
600	194,0	32,3	$5,5 \cdot 10^4$
1000	208,8	34,8	$5,32 \cdot 10^{11}$

Korzystniejszy bilans energetyczny procesu można uzyskać, gdy do substratów reakcji wprowadzi się pewną ilość tlenu (reforming parowo tlenowy, ang. *oxidative steam reforming of ethanol*, OSRE). Dzieje się tak, ponieważ częściowe utlenienie etanolu jest reakcją egzotermiczną.



Globalnie można to zapisać w postaci równania:



Ilość wprowadzanego tlenu, jak też stosunek wody do etanolu można korygować, uzyskując pożądaną reakcję. W przypadku OSRE, reakcje endotermiczne mogą kontrolować temperaturę poprzez pochłanianie nadmiaru energii powstającej podczas procesów egzotermicznych. Takie rozwiązanie byłoby najbardziej korzystne dla zastosowań mobilnych pozwalając na kontrolowanie całości procesu przy jednoczesnym uniknięciu konieczności chłodzenia reaktora.

W literaturze naukowej temat termodynamicznej analizy SRE i OSRE jest dość dobrze omówiony. Analizy zostały dokonane, zarówno w funkcji temperatury jak i stosunku molarowego wody i etanolu w substratach [11, 12]. Ogólnie wzrost temperatury prowadzenia procesu sprawia, że faworyzowana jest reakcja tworzenia się tlenku węgla w związku z jego konwersją parą wodną, która jest lekko egzotermiczna (3):

W zależności od charakteru katalizatora może zachodzić również w pewnym stopniu reakcja metanizacji:



W związku z egzotermicznym charakterem tej reakcji, produkcji metanu nie sprzyja prowadzenie reformingu etanolu w wyższych temperaturach. Jednak powyżej 823 K termodynamicznie możliwe stają się dwie reakcje metanu: jedna z parą wodną (reforming parowy) (7), a druga z dwutlenkiem węgla (suchy reforming) (8), jak poniżej:



Korzystnie na wydajności produkcji wodoru i dwutlenku węgla korzystnie wpływa zwiększenie ilości wody wprowadzanej do reakcji. Jednak należy uważać, ponieważ zabieg taki będzie wymagał dostarczenia do układu większych ilości energii w celu jej odparowania.

Kiedy do procesu wprowadzany jest tlen, mogą zachodzić również inne, niż wspomniane wyżej reakcje utleniania (4, 5) mogą mieć miejsce:







W czasie reakcji etanolu z wodą (SRE) oprócz wodoru i dwutlenku węgla powstają również inne półprodukty, jak tlenek węgla czy metan:



Ponadto podczas SRE zachodzą reakcje poboczne, takie jak: odwodornienie etanolu do aldehydu octowego (16), odwodnienie do etylenu (17) i rozkład etanolu do  $CO_2$  i  $CH_4$  (18) lub  $CO$ ,  $CH_4$  i  $H_2$  (19).



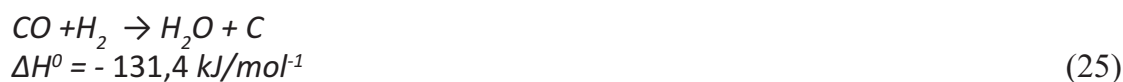
W niektórych warunkach reakcji i przy przebieganiu jej w obecności niektórych katalizatorów może dojść do reakcji:



Następstwem powyższych reakcji są interakcje pomiędzy ich produktami a wodą.



Jeden z większych problemów sprawiających, że praktyczne zastosowanie reformingu etanolu jest trudne, wynika z formowania się depozytów węglowych na powierzchni katalizatorów, przez co ulegają one dezaktywacji. Przyczyniają się do tego poniższe reakcje:

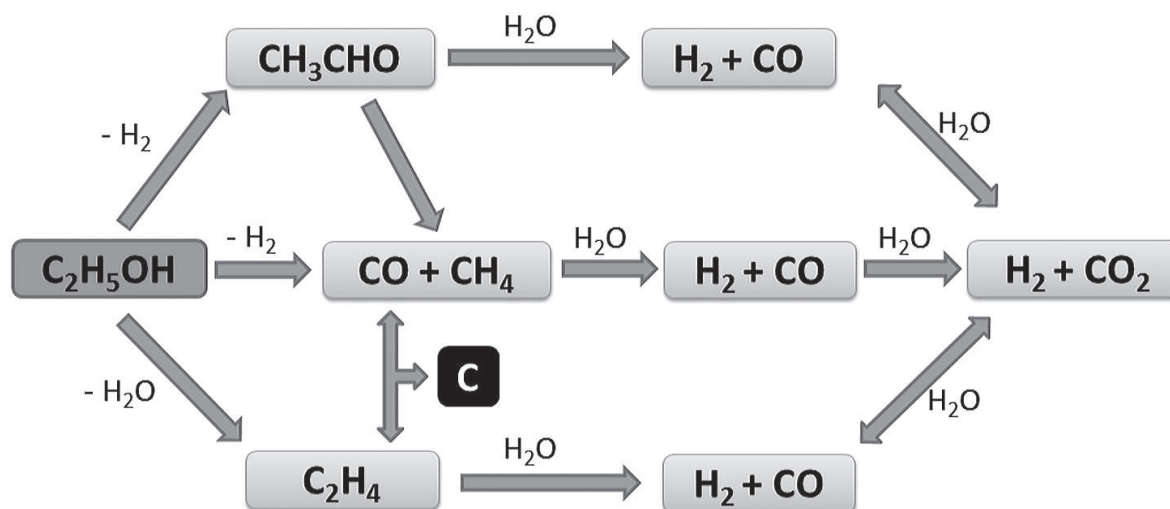




Dwie pierwsze reakcje, dysproporcji Boudouarda (24) i odwróconej gazyfikacji węgla (25) zachodzą głównie w niższych temperaturach. W temperaturach wyższych niż 700 K za powstawanie depozytów węglowych odpowiada głównie trzecia reakcja (26), rozpadu metanu. Osadzanie się węgla na powierzchni katalizatora maleje, kiedy rośnie stosunek wody do etanolu lub tlenu do etanolu wprowadzanych do reakcji. Dzieje się tak z powodu gazyfikacji węgla za pomocą pary wodnej (odwrócona reakcja (25)) lub tlenu (28).



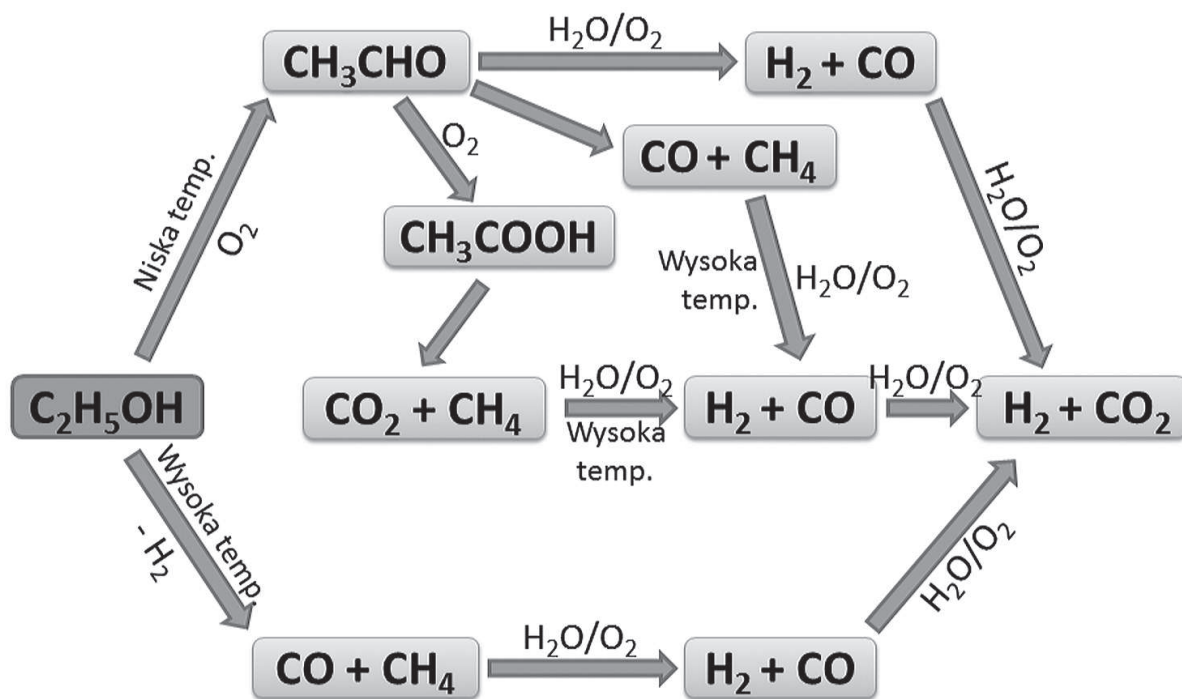
Uproszczony schemat reakcji, jakie mają miejsce w trakcie reformingu parowego i parowo-tlenowego etanolu przedstawiają poniższe schematy (Rys. 3, 4).



Rys. 3. Podstawowe ścieżki reakcji zachodzące podczas reformingu parowego etanolu [13].

Opracowania Garcia i Laborde [14] oraz Vasudeva [9] pokazują, że zastosowanie wyższej temperatury w czasie SRE prowadzi do zwiększenia selektywności reakcji w kierunku wodoru oraz tlenku węgla przy spadku tworzenia się w tym samym czasie metanu. Do podobnych, choć nieco odmiennych wniosków doszli również Fishtik z zespołem [15]. Stwierdzili oni, iż w temperaturach 700 – 800 K i przy znacznym nadmiarze stechiometrycznym wody dominują te najbardziej pożądane w reformingu etanolu reakcje, a produkcja  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}$  jest minimalna. Garcia i Laborde [14] zasugerowali również, że najwydajniej prowadzić można proces SRE w warunkach odpowiadających  $T > 650 \text{ K}$ , przy atmosferycznym ciśnieniu i stosunku molowym wody do etanolu sięgającym 10. Pozwala to na maksymalizację wydajności reakcji w kierunku  $\text{H}_2$ , minimalizacji tworzenia się  $\text{CO}$  i  $\text{CH}_4$  oraz powstawania depozytów węglowych.

Głównym wyzwaniem dotyczącym wdrażania produkcji wodoru z bioetanolu jest opracowanie prostego procesu, który łączyłby w sobie takie elementy jak faworyzowanie reakcji korzystnych energetycznie i produkcję gazu bogatego w wodór o czystości pozwalającej



Rys. 4. Możliwe ścieżki reakcji zachodzące podczas reformingu parowego tlenowego etanolu [13].

na zasilenie nim ogniw paliwowych. W zależności od zastosowanego typu ogniw paliwowych skład gazu zasilającego dane ogniwo musi być dostosowany do jego parametrów. Ogniwo paliwowe ze stopionym węglanem (ang. Molten Carbonate Fuel Cell MCFC) i ogniwo paliwowe z zestalonym elektrolitem tlenkowym (ang. Solid Oxide Fuel Cell SOFC) pracują w wysokich temperaturach (923 K) i pewne ilości zanieczyszczeń (CO i CH<sub>4</sub>) mogą być zutyliczowane na anodzie. Odmiennie ma się sytuacja dla ogniw, których anody pracują w niskich temperaturach. Ogniwo paliwowe z membraną do wymiany protonów (ang. Proton Exchange Membrane Fuel Cell PEMFC) i ogniwo paliwowe z kwasem fosforowym (ang. Phosphoric Acid Fuel Cell PAFC) nie są w stanie pracować właściwie, gdy stężenie CO w gazie dopływającym przekracza 50 ppm dla PEMFC i 0,05% dla PAFC. Powyżej tych stężeń anoda w ogniwie ulega zatruciu i staje się ono bezużyteczne. Aby rozwiązać ten problem, możliwe jest zastosowanie dobrze znanych rozwiązań technologicznych, gdzie gaz bogaty w wodór wychodzący z reformera byłby poddawany oczyszczaniu w wyniku procesu WGS (2), katalitycznego selektywnego utleniania (10), metanizacji (5) i/lub użycie membrany selektywnie przepuszczającej H<sub>2</sub> [16].

### 3.2 Energetycznie zintegrowany proces reformingu etanolu

Co raz częściej w literaturze naukowej spotkać można opracowania egzaminujące układy, w których gaz bogaty w wodór służy do zasilania różnego rodzaju ogniw paliwowych. Niektóre z tych propozycji uwzględniają etanol wyprodukowany z biomasy [17]. Rys. 5 pokazuje ideowy schemat rozwiązania, w którym bioetanol pochodzić może z kilku odnawialnych źródeł: rośliny, odpady rolnicze i organiczna frakcja odpadów komunalnych [18]. Spalanie produkowanego w czasie procesu biogazu także zostało uwzględnione jako źródło ciepła. Oceniono, że układ taki jest w stanie wygenerować dwa razy więcej energii niż aparatura uzyskująca energię bezpośrednio ze spalania biomasy [18].

Inna możliwość opiera się na rozwiązaniu, gdzie aby odparować wodę oraz ogrzać reaktor wykorzystano ciepło wydzielające się na anodzie (dla ogniw MCFC i SOFC). W przy-

padku ogniwa ze stopionym węglanem (MCFC) katalizator nie może pracować w bezpośrednim kontakcie z anodą gdyż może to mieć niekorzystny wpływ na proces reformingu. Komora z katalizatorem może jednak bezpośrednio przylegać do anody. W przypadku obu typów ogniw katalizator reformingu może znajdować się w wydzielonej komorze wewnątrz anody, ale należy wtedy unikać powstawania depozytów węglowych gdyż mogłyby one uszkodzić anodę [17].

Szerokiego opracowania tematu zintegrowanego reformingu parowego jak również parowo tlenowego dokonali Frusteri i Freni [19]. Jest ono skierowane na reforming prowadzony w wysokich temperaturach (923 K) w jakich pracuje ogniwo paliwowe ze stopionym węglanem i pozwala na utylizację ciepła generowanego na anodzie. Artykuł ten obejmuje również dość rozległy przegląd katalizatorów, które mogą być w takim rozwiązaniu zastosowane. Uwzględniony został między innymi problem charakteru nośnika (centra kwasowe lub zasadowe), stwierdzono, że zastosowanie Ni/MgO pozwoliło na ograniczenie procesu powstawania depozytów węglowych, a dodatek Li lub K ograniczył spiekanie się fazy aktywnej (Ni) [19].

Dla zastosowań stacjonarnych proponowane jest rozwiązanie wykorzystujące ciepło generowane w trakcie spalania biogazu (metan) powstającego w czasie całego procesu.



Takie sprzężenie pomiędzy spalaniem metanu a reformingiem parowym etanolu wykorzystujące ściankę autotermiczną, która pozwala na eliminację strat ciepła, zostało przedstawione przez Wanata i jego zespół [20].

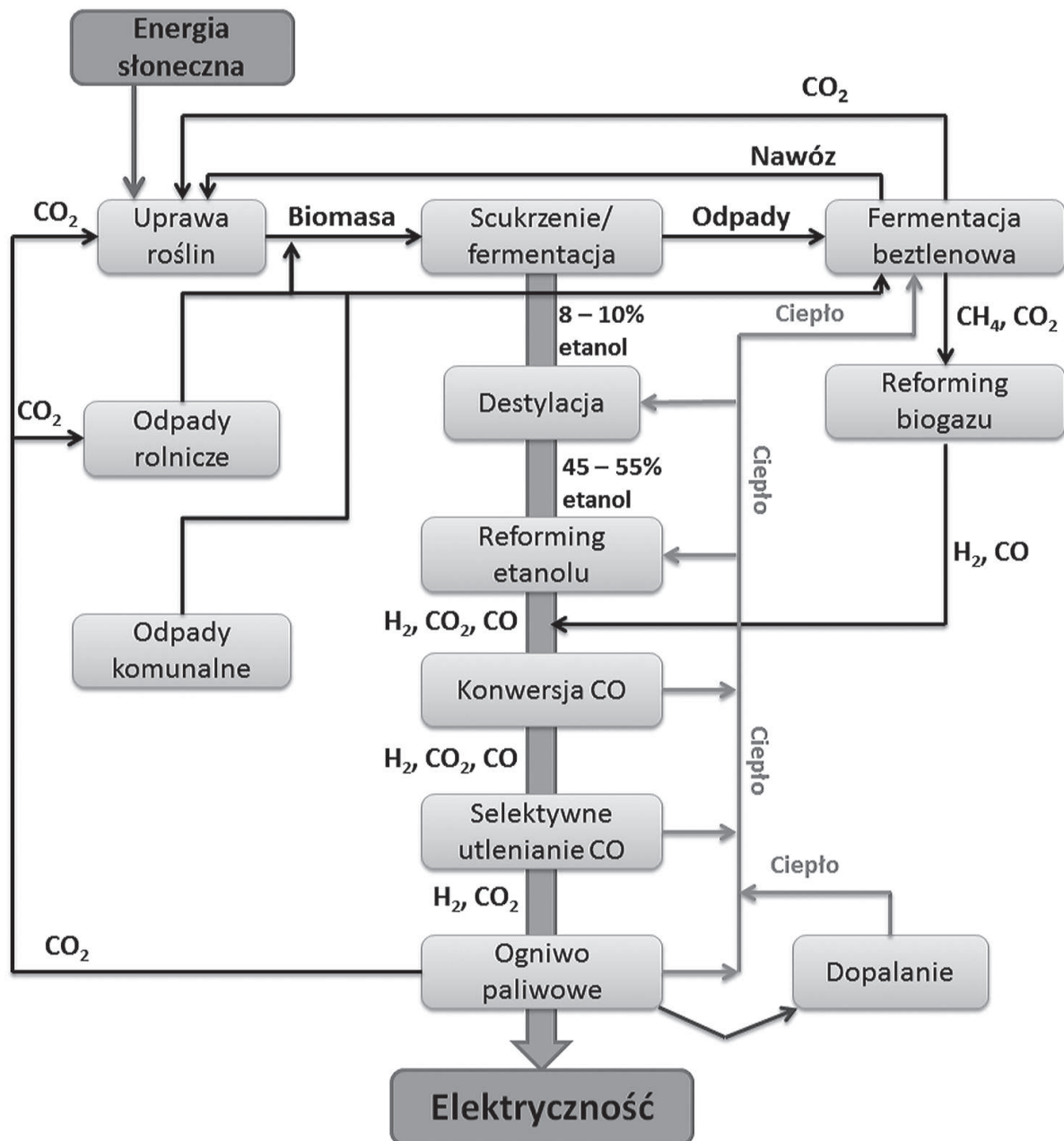
Wcześniej wspomniany został reforming parowo tlenowy etanolu. Procesy egzotermiczne (4, 5, 13) mające miejsce w jego trakcie niosą ze sobą obniżenie wydajności procesu w kierunku wodoru w stosunku do reformingu parowego. Są to jednak straty akceptowalne gdy rozważa się zastosowanie takich rozwiązań w transporcie, ponieważ połączenie procesów egzo- i endotermicznych może rozwiązać problem z odprowadzeniem ciepła powstającego w procesie utleniania dzięki temu wyeliminować potrzebę stosowania chłodzenia.

Etanol dzięki przemyślanym systemom umożliwiającym efektywne wykorzystanie energii podczas reformingu staje się obiecującą alternatywą dla metanu jak źródła wodoru dla ogniw paliwowych. Układy wykorzystujące SOFC i etanol jako źródło wodoru mogą pracować z wydajnością sięgającą nawet 94%, co jest satysfakcjonującym wynikiem, kiedy porówna się go z 96% uzyskiwanymi dla metanu, 91% dla metanolu i 83% dla benzyny [16].

### 3.3 Proces katalityczny

Spśród wielu katalizatorów proponowanych dla reformingu etanolu na przestrzeni ostatnich dwóch dekad, kilka metali jest uważanych za najbardziej odpowiednie do zastosowania jako faza aktywna. Mówimy tutaj o metalach przejściowych: nikiel i kobalt oraz o metalach szlachetnych: platyna, pallad, ruten, rod, iryd. Wszystkie te metale mają zdolność do rozrywania wiązania C-C znajdującego się w etanolu, co jest niezbędne w przypadku katalizatorów dla SRE i OSRE [17].

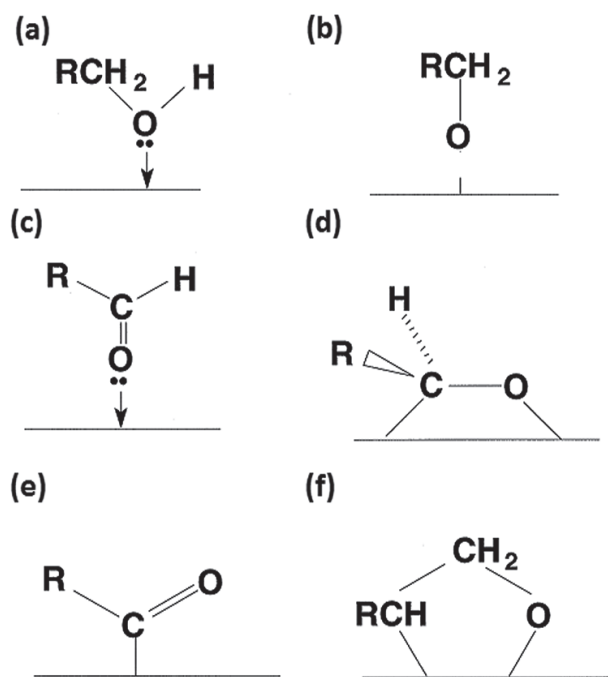
Obecnie wiedza w zakresie oddziaływań etanolu z powierzchnią metali przejściowych jest dość szeroka. Poznane zostały mechanizmy przemian, jakim ulegają grupy powierzchniowe biorące udział w reformingu etanolu [21]. Kiedy etanol oddziałuje z powierzchnią powstają grupy etoksyłanowe (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-). W obecności metali z grupy platynowców (Ni, Pt, Pd) ugru-



Rys. 5. Zamknięty obieg dwutlenku węgla oraz energii w procesie produkcji wodoru z biomasy [18].

powanie to może prowadzić do powstania półproduktów aldehydu octowego, oddziaływujących z powierzchnią przez węgiel i tlen  $\eta^2(\text{C}, \text{O})$  lub tylko przez tlen  $\eta^1(\text{O})$  (Rys. 6). Druga z wspomnianych konfiguracji jest promowana na powierzchniach tlenkowych i ułatwia raczej desorpcję aldehydu z powierzchni niż jego rozkład. Ugrupowanie  $\eta^2(\text{C}, \text{O})$  prowadzi do formowania półproduktów z grupą acylową ( $\text{RCO}-$ ), poprzez oderwanie grupy  $\text{CO}$  i lotnych węglowodorów, w przypadku etanolu powstają  $\text{CO}$  i  $\text{CH}_4$ . Skład powierzchni oraz jej struktura krystalograficzna określają jak rozkładać będzie się grupa acylowa, czy rozerwaniu ulegnie wiązanie  $\text{C}-\text{C}$  czy  $\text{C}-\text{H}$ . Jeśli po odwodornieniu grupy acylowej powstaje keten ( $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ) następnym etapem będzie szybkie rozerwanie wiązania  $\text{C}-\text{C}$ . Jeśli jednak katalizator zawiera na przykład rod powstają ugrupowania ( $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ) (oksyetylenowe) (Rys. 6) i desorpcja aldehydu octowego z powierzchni nie jest faworyzowana [21]. Dla katalizatorów nieredukowanych na ich powierzchni zaobserwować można głównie aldehyd.





**Rys. 6.** Tlenowe półprodukty obserwowane na powierzchni metali przejściowych, zaadsorbowany (a) alkohol, (b) alkoholan, zaadsorbowana (c) grupa  $\eta^1$ -aldehadowa, (d) grupa  $\eta^2$ -aldehadowa, (e) grupa  $\eta^1(\text{C})$ -acylowa, (f) grupa oksyetylenowa [21].

Poza fazą aktywną także nośnik, jeśli jest obecny, może oddziaływać z etanolem i przez to wpływać na selektywność procesu. Może on promować rozpad wody i migrację grup OH. Kwasowe centra na powierzchni nośnika powodują odwodnienie etanolu (17). Powstający etylen może ulegać polimeryzacji (27), który staje się prekursorem depozytów węglowych. Dzieje się tak w przypadku użycia jako nośnika  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , który jest szeroko stosowany w katalizie. Aby zmniejszyć ten niekorzystny wpływ centrów kwasowych do katalizatorów reformingu wprowadza się pewne ilości modyfikatorów o właściwościach zasadowych. Neutralizacja kwasowości powierzchni wpływa korzystnie na pracę katalizatora i powoduje obniżenie się tworzenia polimerów etylenu.

Z drugiej strony stosowanie jako nośników tlenków o właściwościach zasadowych prowadzi do formowania się w obecności takich katalizatorów aldehydu octowego, który w drodze kondensacji aldolowej może formować inne związki zawierające tlen. Tak właśnie może dochodzić do formowania się na powierzchni ZnO acetonu (20).

W czasie SRE i OSRE obecność tlenu powierzchniowego jak i mobilność grup OH odgrywa bardzo ważną rolę. W związku z tym tlenek ceru ( $\text{CeO}_2$ ) jest często używanym nośnikiem. Jego pozytywny wpływ na działanie katalizatora wynika z (i) jego działania jako magazynu dla tlenu podczas reakcji utleniania, (ii) silnej dyspersji fazy aktywnej katalizatora na jego powierzchni, dzięki czemu nie dochodzi do spiekania metali, (iii) sprzyja konwersji tlenu węgla, (iv) ułatwia gazyfikację węgla [22].

Proces reformingu etanolu prowadzony jest przeważnie w zakresie temperatur od 573 do 1073 K. Jest to dość szeroki zakres, a temperatura, poza innymi czynnikami, ma znaczący wpływ na selektywność reakcji. Praktycznie zawsze otrzymuje się oprócz  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2$  także inne produkty. W niższych temperaturach, kiedy nie jest osiągnięta 100% konwersja etanolu częstym produktem ubocznym jest aldehyd octowy. Dzieje się tak, ponieważ nie zależnie od tego, czy zachodzi częściowe utlenienie etanolu (9), czy jego odwodnienie (16), to produktem tych reakcji jest aldehyd.

Ogólnie dla SRE zaproponowano jako pierwszy etap procesu odwodnienie etanolu do aldehydu (16) a następnie rozkład aldehydu do CO i  $\text{CH}_4$  (21). W wyższych temperaturach dochodzi do reformingu metanu (7) a następnie do reakcji konwersji tlenu węgla (3) (Rys. 3). Tak rozwiązany proces pozwalałby na pożądaną dystrybucję produktów.

Najważniejszą zmienną jaką można wprowadzić do procesu OSRE jest stosunek w jakim do reaktora wprowadzane są  $H_2O$ ,  $O_2$  i  $C_2H_5OH$ . Wartość ta ma wpływ nie tylko na to, w jakim stopniu obniży się wydajność wodorowa reakcji ale także na właściwości katalizatora. Musi być tak dobrana, aby wspomagać, ale nie prowadzić do całkowitego utlenienia fazy aktywnej, gdyżś traci ona wtedy swoje właściwości.

W dalszej części osobno zostanie przeanalizowany proces reformingu etanolu na katalizatorach zawierających nikiel, kobalt i metale szlachetne.

### 3.3.1 Metale szlachetne

Jako fazy aktywne katalizatorów procesu SRE i OSRE rozważane były metale szlachetne: Rh, Ru, Pt, Pd i Ir. Najczęściej jednak wykorzystywane są platyna, pallad, ruten i rod (Tabela 3). Wszystkie znane są ze swojej wysokiej aktywności katalitycznej a ich właściwości testowano w szerokim zakresie temperatur i przy różnych stosunkach molowych podawanych reagentów ( $H_2O$ ,  $O_2$  i  $C_2H_5OH$ ).

Proces reformingu parowego i parowo tlenowego, z wykorzystaniem różnych nośników ( $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ ), prowadzono w zakresie temperatur 873-1123 K. Aktywność metali przedstawiała się następująco  $Rh \geq Ru > Pd > Pt$  ( $Al_2O_3$ ). Podczas reakcji zachodzącej na katalizatorach opartych na tlenku glinu w niższych temperaturach dochodziło do powstawania etylenu (17), w wyższych natomiast z etanolu powstawały głównie wodór, tlenki węgla, a w mniejszym stopniu także metan [23-25]. Zastosowanie niewielkiego dodatku tlenu (0,4 % obj.) powodowało inhibicję procesu powstawania depozytów węglowych na katalizatorze  $Rh/Al_2O_3$  (w wysokiej temperaturze oraz przy stechiometrycznym nadmiarze wody). Skutkiem ubocznym było zachodzenie procesu spiekania się katalizatora, prawdopodobnie za sprawą lokalnych skoków temperatury, co prowadziło do obniżenia jego aktywności katalitycznej [26].

Reforming parowy etanolu może być również efektywnie prowadzony dzięki zastosowaniu komercyjnego katalizatora  $Pd/\gamma-Al_2O_3$  [25]. Katalizator ten nie wykazywał tendencji do produkowania etylenu jako półproduktu. W temperaturach tak niskich jak 473 – 623 K w jego obecności dochodziło do odwodornienia etanolu do aldehydu octowego (16) i dalej do jego rozpadu do metanu i tlenku węgla (21). Metan następnie mógł w wyższych temperaturach ulegać reformingowi (7).

Dla katalizatorów z metalami szlachetnymi osadzonymi na nośnikach cerowo/cyrkonowych, w wyższych temperaturach, nie dochodziło do zjawiska, gdzie etylen hamowałby proces SRE. Diagne i jego zespół [22] wykazali, że na katalizatorach  $Rh/CeO_2-ZrO_2$ ,  $Rh/CeO_2$  i  $Rh/ZrO_2$  można osiągnąć produkcję wodoru przewyższającą 5 moli  $H_2$  z 1 mola  $C_2H_5OH$ , dla temperatur 623 – 723 K i przy zastosowaniu stechiometrycznego nadmiaru wody.

Katalizatory z nośnikami  $CeO_2-ZrO_2$  znalazły zastosowanie również w procesie OSRE (Tabela 5). Katalizator  $Ir/CeO_2$  pozwolił na prowadzenie reakcji stabilnie i wydajnie na przestrzeni 60 godzin. Takie osiągnięcia zostały przypisane wysokiej dyspersji irydu na powierzchni tlenku ceru, co skutecznie zapobiegało jego spiekaniu w czasie prowadzenia reakcji, a także pozwoliło uniknąć tworzenia się depozytów węglowych [27].

Nieco inną propozycję przygotował Galvita z zespołem [28]. Zaproponowany został tu system reaktora zawierający dwie warstwy katalityczne, z których każda katalizuje odpowiedni krok procesu prowadzącego do uzyskania z etanolu mieszaniny  $CO_x$  i  $H_2$ . Najpierw etanol ulegał reformingowi do tlenków węgla, metanu i wodoru na katalizatorze  $Pd/C$  (608 K). Następnie na drugiej warstwie katalitycznej (z aktywną fazą niklową) metan ulegał reformingowi (923 – 1073 K).

**Tabela 3.** Aktywność i selektywność katalizatorów zawierających metale szlachetne w reformingu parowym etanolu.

Faza aktywna	Nośnik	Temperatura (K)	Woda: Etanol (stosunek molowy)	Konwersja etanolu (%)	Selektywność do wodoru (%)	Źródło
Rh (2% wag.)	CeO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> CeO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> (Ce/Zr = 1)	723	8:1	100	61 71 70	[22]
Rh (1% wag.) (2 % wag.) Ru (1% wag.) (2 % wag.) Pt (1% wag.) Pd (1% wag.)	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1073	3:1	100 100 42 100 60 55	~95 ~96 ~55 ~96 ~65 ~50	[24]
Pd (5% wag.)	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	773  873  973	3:1 9:1 15:1 3:1 9:1 15:1 3:1 9:1 15:1	100 100 100 100 100 100 100 100 100	~72 ~88 ~88 ~82 ~91 ~96 ~90 ~95 ~95	[25]
Rh (5% wag.)	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	923	8,4:1	100 43 (po 100 godz.)	b. d.	[26]

### 3.3.2 Nikiel

Ponieważ katalizatory z aktywną fazą niklową są szeroko stosowane w przemyśle, w reformingu węglowodorów, również proces SRE i OSRE są prowadzone w ich obecności (Tabela 4, 5). Nikiel posiada zdolność rozrywania wiązań C-C, jak również partycypuje w reformingu parowym tlenku węgla (3) oraz mokrym (7) i suchym (8) reformingu metanu.

Nikiel dla SRE i OSRE osadzany był na różnych nośnikach, między innymi na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> czy SiO<sub>2</sub>. Na szczególną uwagę zasługują katalizatory Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Ni/MgO [18, 29]. Katalizator Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> charakteryzował się w procesie SRE dobrą wydajnością, selektywnością i stabilnością. Reforming etanolu zachodził już w temperaturze 673 K [18]. Stabilność pracy tego katalizatora można przypisać brakowi formowania się depozytów węglowych na jego powierzchni, co zostało wytłumaczone zachodzeniem poniższych reakcji:



Najpierw powstaje zasadowy węglan lantanu (30), kiedy dwutlenek węgla oddziałuje z powierzchnią katalizatora, następnie węglan ten usuwa węgiel osadzający się na cząstkach niklu (31).

Aktywny i selektywny podczas SRE był również katalizator Ni/MgO modyfikowany litem, sodem i potasem [29]. Dodatek Li i K spowodowały stabilizację pracy katalizatora poprzez zapobieganiu spiekaniu się cząstek niklu w czasie reakcji. Pozytywny efekt zastosowania dodatków alkalicznych może wynikać ze zmiany właściwości elektronowych katalizatora. Przeniesienie elektronów między tlenkami metali alkalicznych a cząstkami niklu może wpływać na zahamowanie reakcji Boudouarda (24) i rozkładu węglowodorów prowadzących do odkładania się węgla [29].

Katalizatory niklowe były również testowane w warunkach OSRE, zarówno zawierające samą fazę niklową naniesioną na nośnik jak i z dodatkami. W przypadku katalizatora Ni/SiO<sub>2</sub> pozytywny wpływ na stabilność jego pracy miała modyfikacja miedzią [30]. Działo się tak za sprawą powstawania stopu niklo-miedziowego, który powstrzymywał powstawanie węgliku niklu, a dzięki temu utrudniał także wzrost nitkowych depozytów węglowych charakterystycznych dla Ni [30].

W przypadku zastosowania jako nośnika tlenku cyrkonu, znaczący wpływ na właściwości katalizatora Rh-Ni/CeO<sub>2</sub> okazała się mieć wielkość krystalitów CeO<sub>2</sub> [31]. Nanokrystality CeO<sub>2</sub> silnie oddziaływały z rutenem, natomiast pomiędzy rutenem a niklem dochodziło do bardzo silnego synergizmu. Prowadzi to do otrzymania silnie zdyspergowanej pary metali (Rh-Ni) o właściwościach redukcyjno-utleniających, która pozwala na wysoką aktywność katalizatora, zapewnia całkowitą konwersję etanolu oraz wysoką selektywność do wodoru przy dość niskiej temperaturze (773 K) prowadzenia OSRE [31].

### 3.3.3 Kobalt

Katalizatory z aktywną fazą kobaltową (Tabela 4) zostały zaproponowane dla SRE jako alternatywa dla katalizatorów niklowych, faworyzujących tworzenie metanu, a także dla drogiego katalizatorów zawierających metale szlachetne. Kobalt pozwala na prace reformera etanolu w stosunkowo niskich temperaturach i jednocześnie nie faworyzuje powstawania niepożądanych produktów [17].

Pewną uwagę w literaturze poświęcono testom samego kobaltu i tlenku kobaltu (bez nośnika) jako katalizatorów dla SRE. Pozwoliło to stwierdzić, że kobalt (Co<sup>0</sup>) jest fazą aktywną w reformingu etanolu [32]. W czasie badań nad nośnikowymi katalizatorami kobaltowymi dla SRE stwierdzono, że podobnie jak w przypadku niklu i metali szlachetnych, wpływ na ich właściwości ma zastosowany nośnik (zawierający kwasowe lub zasadowe centra na swojej powierzchni). Ponadto oddziaływanie pomiędzy kobaltem a nośnikiem determinuje stopień w jakim kobalt na powierzchni danego nośnika ulega redukcji i w konsekwencji decyduje to o aktywności i selektywności takiego katalizatora [17]. Na końcowe właściwości katalityczne ma także wpływ metoda otrzymywania katalizatora [33]. Haga wraz z zespołem [32] badając właściwości kobaltu pośród innych metali w procesie SRE stwierdzili, że w ich obecności selektywność procesu do wodoru układała się w kolejności: Co>Ni>Rh>Pt, Ru, Cu.

Badania nad katalizatorami Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co/SiO<sub>2</sub> i Co/MgO wykazały, że we wszystkich przypadkach dochodzi do powstawania na ich powierzchni depozytów węglowych, a w rezultacie do dezaktywacji katalizatorów [34]. W innym opracowaniu Batista i jego zespół [35] dowodzą, że zwiększenie ilości kobaltu w katalizatorze z 8 do 18% wag. prowadzi do wzrostu selektywności procesu do H<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub> oraz 99% konwersji etanolu podczas reakcji.

Jednak jednymi z najbardziej efektywnych katalizatorów dla SRE są katalizatory z nośnikiem ZnO [36 – 39]. Llorca i jego zespół zaproponowali efektywny reforming parowy etanolu pozwalający uzyskać już w 623 K gaz bogaty w wodór oraz pozbawiony tlenku węgla, trujący dla anod w ogniwach paliwowych [36]. Jednak katalizator ten ulegał za-

węglaniu i dezaktywacji. Zastosowanie dodatku sodu [37] wpłynęło korzystnie na prace katalizatora podczas SRE dzięki inhibicji zawęglania. Określono, że na powierzchni katalizatora Co/ZnO dochodzi do odwodornienia etanolu do aldehydu octowego (16). W czasie SRE na powierzchni znajdują się ugrupowania etoksyłanowe, acylowe i octanowe [38]. Jedną z największych wad tlenku cynku jako nośnika jest jego niska wytrzymałość termiczna. W związku z tym zaproponowane zostało rozwiązanie, gdzie niewielki dodatek tlenku glinu miał na celu poprawić odporność termiczną katalizatora [39, 40].

**Tabela 4.** Aktywność i selektywność katalizatorów zawierających nikiel i kobalt w reformingu parowym etanolu.

Faza aktywna	Nośnik	Temperatura (K)	Woda: Etanol (stosunek molowy)	Konwersja etanolu (%)	Selektywność do wodoru (%)	Źródło
Ni (17% wag.)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1023	3:1	100	~95	[18]
	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			90 (po 100 godz.) 100	~96	
Ni (21% wag.) + Na (1% wag.) + K (1% wag.) + Li (1% wag.)	MgO	923	8:4,1	82	~95	[29]
				45 (po 20 godz.) 100	~95	
				50 (po 20 godz.) 100	~95	
				60 (po 20 godz.) 100	~95	
				85 (po 20 godz.)	~95	
Co (9% wag.) Co (8% wag.) Co (18% wag.)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	673	3:1	> 90	~65	[34]
	SiO <sub>2</sub>			> 90	~75	
	MgO			> 90	~75 (po 6 godz.)	
Co (9% wag.) (19% wag.) Co (8% wag.) (18% wag.)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	673	3:1	74	~65	[35]
	SiO <sub>2</sub>			99	~67	
				89	~67	
				97	~69	
Co (10% wag.)	ZnO	673	13:1	100	73	[36]
Co (10% wag.) + Na (0,06% wag.) + Na (0,23% wag.) + Na (0,78% wag.) + Na (0,78% wag.)	ZnO	673	13:1			[37]
				100	72	
				100	73	
				100	74	
				100	73	

W reakcji reformingu parowo tlenowego etanolu wysoką aktywnością wykazały się katalizatory bimetaliczne (kobalt z metalami szlachetnymi, rodem i rutenem) (Tabela 5). Wysoka wydajność pracy układy z takimi katalizatorami została osiągnięta dzięki zastosowaniu okresowej regeneracji katalizatora poprzez wypalenie depozytów węglowych [41].



**Tabela 5.** Aktywność i selektywność katalizatorów w reformingu parowo tlenowym etanolu.

Faza aktywna	Nośnik	Temperatura (K)	Woda: Etanol (stosunek molowy)	Konwersja etanolu (%)	Selektywność do wodoru (%)	Źródło
Ir (2% wag.)	CeO <sub>2</sub>	823 923	1,8/1,0/0,6	100 100	55 65	[27]
Pt (5% wag.) Pd (5 % wag.) Ru (5% wag.) Rh (5% wag.)	CeO <sub>2</sub> (10 nm) CeO <sub>2</sub> (29 nm) CeO <sub>2</sub> (6,5 nm)	573  573 723	4/1/0,4	~41 ~40 ~58 ~100	~42 ~36 ~52 ~51	[30]
Rh (3% wag.) Ru (3% wag.) Co (8% wag.) Co (5% wag.) + Rh (3% wag.) Co (5% wag.) + Ru (2% wag.)	SiO <sub>2</sub>	673	6/1/0,5	39 52 ~80 ~66 ~90	Niska Niska ~45 ~45 ~45	[41]

#### 4. Perspektywy

Należy pamiętać, że wodór nie jest właściwym źródłem energii, nie występuje naturalnie w otaczającym środowisku. Wodór jest wtórną formą energii, która musi zostać wyprodukowana podobnie jak elektryczność. Innymi słowy jest on nośnikiem energii a dzięki temu, że w przyszłości może być produkowany w nieograniczonych ilościach, większość ekspertów uważa, że odegra on kluczową rolę w sektorze energetycznym przyszłości.

W chwili obecnej produkcja etanolu z odnawialnych źródeł nie stanowi problemu. Rozwijane i unowocześniane są znane już procesy, powstają także nowe [8, 42]. Wiele pracy wymaga natomiast opracowanie energetycznie zintegrowanego systemu pozwalającego na produkcję wodoru z bioetanolu. Należy rozważyć, który z procesów SRE czy OSRE będzie bardziej korzystny. Dalszych prac wymaga także stworzenie stabilnego, aktywnego, pracującego selektywnie i taniego katalizatora. Celem jest osiągnięcia maksymalnie wysokiej wydajności wodorowej i minimalizacji tworzenia się niepożądanych półproduktów oraz depozytów węglowych.

Poza ścieżką wykorzystującą reforming rozwijane są również alternatywne sposoby produkcji wodoru uwzględniające zastosowanie czystej energii oraz ograniczenie emisji dwutlenku węgla. Aby wodór mógł stać się rzeczywiście czystym paliwem, do jego produkcji muszą być użyte odnawialne źródła energii lub biomasa.

Wysiłek włożony w poszerzanie wiedzy na temat odnawialnych źródeł energii oraz rozwijanie i ulepszanie projektów mogących rozwiązać wspomniane powyżej problemy znajdzie swoje odbicie w produkcji czystej energii być może już w niezbyt odległej przyszłości.

#### Literatura:

- [1] *Toward a renewable power supply: the use of bio-fuels in stationary fuel cells*, Raport przygotowany przez XENERGY, USA, 30.06.2002.

- [2] J. Goldemberg, *Science*, **315** (2007) 808.
- [3] C.E. Vaz Rossell, P.E. Mantelatto, J.A.M. Agnelli, J. Nascimento, *Sugar-based Biorefinery*, in: *Biorefineries - Industrial Processes and Products* (B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm, Eds.), Chapt. 10, Wiley-VCH, 2006, p. 209.
- [4] N.N. Nichols, B.S. Dien, R.J. Bothast, M.A. Cotta, *The corn ethanol industry*, in: *Alcoholic Fuels* (S. Minteer, Ed.), Chapt. 4, Taylor & Francis, 2006, p. 59.
- [5] J.K. Bourne JR, R. Clark, *National Geographic Magazine*, (10.2007) 41.
- [6] D.J. Murphy, C.A.S. Hall, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **1185** (2010) 102.
- [7] D.R. Kelsall, T.P. Lyons, *Grain dry milling and cooking procedures*, in: *The Alcohol Textbook* (K.A. Jacques, T.P. Lyons, D.R. Kelsall, Eds.), Nottingham University Press, 2003, p. 9.
- [8] S. Pariente, N. Tanchoux, F. Fajula, G. Centi, S. Perathoner, *Bioethanol: Production and Pathways for Upgrading and Valorization*, in: *Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production* (G. Centi, R.A. van Santen, Eds.), Chapt. 9, Wiley-VCH, 2007, p. 183.
- [9] K. Vasudeva, N. Mitra, P. Umasankar, S. C. Dhingra, *Int. J. Hydrogen Energy*, **21** (1996) 13.
- [10] J. Rass-Hansen, C.H. Christensen, J. Sehested, S. Helveg, J.R. Rostrup-Nielsen, S. Dahl, *Green Chem.*, **9** (2007) 1016.
- [11] J. Comas, M. Laborde, N. Amadeo, *J. Power Sources*, **138** (2004) 61.
- [12] S. Liu, K. Zhang, L. Fang, Y. Li, *Energy Fuels*, **22** (2008) 1365.
- [13] V. Subramani, C. Song, *Catalysis*, **20** (2007) 65.
- [14] E.Y. Garcia, M.A. Laborde, *Int. J. Hydrogen Energy*, **16** (1991) 307.
- [15] I. Fishtik, A. Alexander, R. Datta, D. Geana, *Int. J. Hydrogen Energy*, **25** (2000) 31.
- [16] R.M. Navarro, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Chem. Rev.*, **107** (2007) 3952.
- [17] P.R. Piscina, N. Homs, *Ethanol reformation to hydrogen*, in: *Alcoholic Fuels*, (S. Minteer, Ed.), Chapt. 13, Taylor & Francis, 2006, p. 233.
- [18] A.N. Fatsikostas, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Catal. Today*, **75** (2002) 145.
- [19] F. Frusteri, S. Freni, *J. Power Sources*, **173** (2007) 200.
- [20] E.C. Wanat, K. Venkataraman, L.D. Schmidt, *Appl. Catal. A: Gen.*, **276** (2004) 155.
- [21] M. Mavrikakis, M.A. Barteau, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **131** (1998) 135.
- [22] C. Diagne, H. Idriss, A. Kiennemann, *Catal. Commun.*, **3** (2002) 565.
- [23] J.P. Breen, R. Burch, H.M. Coleman, *Appl. Catal. B: Environ.*, **39** (2002) 65.
- [24] D.K. Liguras, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. B: Environ.*, **43** (2003) 345.
- [25] M.A. Goula, S.K. Kontou, P.E. Tsiakaras, *Appl. Catal. B: Environ.*, **49** (2004) 135.
- [26] S. Cavallaro, V. Chiodo, S. Freni, N. Mondello, F. Frusteri, *Appl. Catal., A: Gen.*, **249** (2003) 119.
- [27] W. Cai, B. Zhang, Y. Li, Y. Xu, W. Shen, *Catal. Commun.*, **8** (2007) 1588.
- [28] V.V. Galvita, G.L. Semin, V.D. Belyaev, V.A. Semikolenov, P. Tsiakaras, V.A. Sobyenin, *Appl. Catal. A: Gen.*, **220** (2001) 123.
- [29] F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, L. Spadaro, O. Di Blasi, G. Bonura, S. Cavallaro, *Appl. Catal. A: Gen.*, **270** (2004) 1.
- [30] V. Fierro, O. Akdim, C. Mirodatos, *Green Chem.*, **5** (2003) 20.
- [31] J. Kugai, V. Subramani, C. Song, M. H. Engelhard, Y. H. Chin, *J. Catal.*, **238** (2006) 430.
- [32] F. Haga, T. Nakajima, K. Yamashita, S. Mishima, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **63** (1998) 253.
- [33] H. Wang, J.L. Ye, Y. Liu, Y.D. Li, Y.N. Qin, *Catal. Today*, **129** (2007) 305.
- [34] M.S. Batista, R.K.S. Santos, E.M. Assaf, J.M. Assaf, E.A. Ticianelli, *J. Power Sources*, **124** (2003) 99.
- [35] M.S. Batista, R.K.S. Santos, E.M. Assaf, J.M. Assaf, E.A. Ticianelli, *J. Power Sources*, **134** (2004) 27.
- [36] J. Llorca, P.R. Piscina, J.A. Dalmon, J. Sales, N. Homs, *Appl. Catal. B: Environ.*, **43** (2003) 355.
- [37] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, J.L.G. Fierro, P.R. Piscina, *J. Catal.*, **222** (2004) 470.
- [38] J. Llorca, N. Homs, P.R. Piscina, *J. Catal.*, **227** (2004) 556.
- [39] B. Banach, A. Machocki, P. Rybak, A. Denis, W. Grzegorzczak, W. Gac, *Catal. Today*, **176** (2011) 28.
- [40] M.N. Barroso, M.F. Gomez, L.A. Arrúa, M.C. Abello, *Chem. Eng. J.*, **158** (2010) 225.
- [41] E.B. Pereira, N. Homs, S. Marti, J.L.G. Fierro, P.R. Piscina, *J. Catal.*, **257** (2008) 206.
- [42] M. Balat, *Energy Convers Manage.*, **52** (2011) 858.