



Universitatea Babeș-Bolyai, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

Rezumatul tezei de doctorat

**Catalizatori eterogeni multicompenți pentru prepararea hidrogenului din
resurse regenerabile**

**Conducător doctorat,
Prof. Dr. Liana Maria Muresan**

**Doctorand,
Monica Alexandrina Diana
Rusu (căs. Dan)**

**Cluj-Napoca
2016**

Susținerea publică:

Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Sala 97 ora 12

Comisia de doctorat:

Președinte:

Prof. emerit dr. Ionel Cătălin Popescu

Universitatea Babeș-Bolyai,
Facultatea de Chimie și Inginerie
Chimică, Cluj-Napoca

Conducător științific:

Prof. Dr. Liana Maria Mureșan

Universitatea Babeș-Bolyai, Facultatea de
Chimie și Inginerie Chimică, Cluj-Napoca

Referenți:

Conf. Dr. Rodica Zăvoianu

Prof. Dr. Nicolae Vacsilczin

Conf. Dr. Ing. Alexandra Ana Csavdari

Universitatea București, București

Universitatea Politehnică, Timișoara

Universitatea Babeș-Bolyai, Facultatea
de Chimie și Inginerie Chimică
Cluj-Napoca

CUPRINS

INTRODUCERE	4
CONTRIBUȚII ORIGINALE	6
OBIECTIVELE TEZEI	6
CAPITOLUL II	7
2.4.1. Spectrometrie de masă cuplată inductiv (ICP-MS).....	8
2.4.2. Determinarea ariei suprafeței, a volumului porilor și a razei porilor cu tehnica volumetrică	8
2.4.3. Difracția de raze X (XRD).....	10
2.4.4. Reducerea la temperatură programată (TPR).....	11
2.4.5. Desorbția la temperatură programată (TPD).....	12
CAPITOLUL III	15
EVALUAREA PERFORMANȚELOR CATALIZATORILOR ÎN PROCESUL DE REFORMARE CU ABUR A ETANOLULUI.....	15
3. Evaluarea catalizatorilor în procesul de reformare cu abur a etanolului	15
3.1.1. Variația activității parametrilor catalitici cu debitul de gaz purtător	15
3.1.2. Variația activității parametrilor catalitici prin promovarea catalizatorului de bază cu cantități variabile de metal adițional	17
3.1.3. Variația activității parametrilor catalitici cu adăugarea de metal suplimentar la catalizatorul de bază	18
3.1.4. Variația activității parametrilor catalitici cu modificarea suportului	19
Capitolul IV	22
EVALUAREA PERFORMANȚELOR CATALIZATORILOR ÎN PROCESUL DE REFORMARE CU ABUR A BIO-ETANOLULUI	22
4.3. Evaluarea catalizatorilor în procesul de reformare cu abur a bio-etanolului ..	24
4.3.1. Variația parametrilor catalitici cu debitul de gaz purtător	24
4.3.2. Variația parametrilor catalitici cu debitul de alimentare și cu modificarea suportului.....	26
4.3.3. Variația parametrilor catalitici cu adăugarea de metal suplimentar la catalizatorul de bază	30
CONCLUZII	34
ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ	36

INTRODUCERE

După criza de energie din anii 70 s-a pus accentul pe dezvoltarea unor surse alternative de energie. Consumul de energie necesar întregii lumi crește exponențial; astfel în viitor există posibilitatea ca rezervele de combustibili fosili să scadă. Un aspect important care trebuie luat în considerare este faptul că, arderea acestor combustibililor fosili are un impact negativ asupra mediului datorită emisiilor de dioxid de carbon (CO₂).

În opinia multor cercetători, hidrogenul este considerat un vector de energie din ce în ce mai atractiv. Este curat, arderea lui generează o cantitate mare de energie cu un impact minor asupra mediului.

În contextul actual de a găsi surse de energie produse prin tehnologii cu impact redus asupra mediului, biomasa reprezintă o materie primă de interes sporit. Etanolul obținut din biomasă, este o materie primă atractivă din punct de vedere al conținutului de hidrogen, al non toxicității, al transportului, al stocării și al manipulării.

În cadrul acestei teze cercetarea s-a axat pe diferite direcții (1) prepararea și caracterizarea unor catalizatori cu proprietăți deosebite capabili să catalizeze eficient procesul de reformare cu abur astfel încât producția de hidrogen să fie cât mai ridicată, (2) evaluarea acestor noi catalizatori preparați în procesul de reformare cu abur a etanolului, (3) evaluarea acestor noi catalizatori preparați în procesul de reformare cu abur a bio-etanolului.

Catalizatorii investigați sunt catalizatori pe bază de Ni pe suporturi diferiți precum oxidul de alumina și oxidul de zirconiu. Diferite tehnici de caracterizare s-au aplicat atât pe catalizatorii utilizați cât și pe cei proaspăt preparați pentru a putea corela activitatea lor catalitică cu diferitele proprietăți chimice și fizice înregistrate. În plus am încercat să evidențiem acei catalizatori care prezintă cele mai bune performanțe în ceea ce privește maximizarea parametrilor catalitici investigați (conversie etanol, conversie acid acetic, selectivitate hidrogen, stabilitatea catalizatorului).

Evaluarea catalizatorilor se desfășoară în condiții de reacție optime astfel încât valoarea înregistrată a parametrilor catalitici să fie cât mai mare posibil.

Lucrarea este structurată pe cinci capitole.

Primul capitol prezintă o trecere în revistă a literaturii științifice cu privire la materiile prime regenerabile, a tehnologiilor de producere a hidrogenului. Este introdusă o descriere a catalizatorilor menționați în literatură utilizați în procesul de reformare catalitică cu abur.

În **capitolul II** sunt descrise în detaliu metodele folosite la prepararea catalizatorilor mono și bimetalici utilizați în acest studiu. De asemenea sunt prezentate în detaliu metodele fizico-chimice utilizate pentru o caracterizare cât mai completă a catalizatorilor preparați. Caracterizarea catalizatorilor s-a realizat pentru a corela caracteristicile fiecărui catalizator cu performanțele sale.

În **capitolul III și IV** sunt prezentate performanțele catalizatorilor preparați fiind evaluați în procesul de reformare catalitică cu abur a etanolului în capitolul III, respectiv a bio-etanolului în capitolul IV.

Evaluarea catalizatorilor s-a făcut prin prisma modificărilor diferiților parametri de proces: temperatura de reacție, variația debitului de gaz și a celui de lichid introduse în reacție. Stabilitatea catalizatorilor a fost testată prin teste de duranță în timp. Parametrii catalitici care au fost urmăriți sunt: conversia etanolului, selectivitatea/producția în hidrogen și stabilitatea catalizatorului.

Teza se încheie cu un capitol în care sunt prezentate concluzii ale rezultatelor obținute în capitolele anterioare. Majoritatea rezultatelor prezentate în această teză au fost publicate în jurnale de specialitate și la conferințe naționale și internaționale.

Menționez că în cadrul rezumatului numerotarea capitolelor, subcapitolelor, figurilor și tabelor este cea din teza de doctorat.

Cuvinte cheie: catalizatori metalici, materii prime regenerabile (etanol, bio-etanol), reformare catalitică cu abur, alumina

CONTRIBUȚII ORIGINALE

OBIECTIVELE TEZEI

Obiectivul general al acestei teze îl constituie producerea de hidrogen prin procesul de reformare cu abur a etanolului/ bio-etanolului, această reacție fiind asistată catalitic.

Pentru a putea realiza acest obiectiv general au fost stabilite o serie de etape intermediare:

- S-au preparat 11 catalizatori diferiți prin diverse metode: impregnare, co-impregnare, impregnare succesivă, precipitare
- Caracterizarea catalizatorilor neutilizați prin diferite tehnici și metode a catalizatorilor preparați pentru a putea corela proprietățile fizico-chimice ale acestora cu activitatea lor catalitică. Tehnicile de caracterizare utilizate au fost: metode de adsorbție fizică și chimică de gaze pe suprafață, metoda de spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS), difracția de raze X (XRD), reducerea la temperatură programată (TPR), desorbția la temperatură programată (TPD), oxidarea la temperatură programată (TPO), analiza termogravimetrică (TGA).
- Testarea catalizatorilor preparați s-a realizat într-un reactor cu pat fix pentru a putea identifica catalizatorul care prezintă cele mai bune performanțe dintre toți cei 11 catalizatori preparați.
- Evaluarea catalizatorilor în procesul de reformare catalitică cu abur a etanolului/ bio-etanolului prin prisma modificărilor diferiților parametrii de proces: temperatura de reacție, variația debitului de gaz și a celui de lichid introduse în reacție
- Evaluarea catalizatorilor în procesul de reformare catalitică cu abur a etanolului/ bio-etanolului prin studiul influenței modificării catalizatorului de bază (Ni/Al): prin adăugarea unui metal suplimentar (Cu, Ag and Au), prin modificarea suportului prin adăugarea unui alt oxid (La_2O_3 and CeO_2) cât și variația procentului de metal depus pe catalizator (1%-3% Cu).

CAPITOLUL II.

PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA CATALIZATORILOR

2. Prepararea catalizatorilor

S-a pornit de la un catalizator de bază de Ni/Al₂O₃ desemnat Ni/Al care a fost modificat prin adăugarea unui metal la catalizatorul de bază sau prin modificarea suportului catalizatorului de bază prin adăugarea de oxizi se obțin noi catalizatori. În Tabelul 2.1 sunt prezentați catalizatorii preparați și compoziția acestora (suportul, metalul și oxidul adăugat).

Tabelul 2.1 Compoziția catalizatorilor preparați

Catalizator obținut	Acronim catalizator	Suport	Metal adăugat		Oxid adăugat	Metoda de preparare
Ni/Al ₂ O ₃	Ni/Al	Al ₂ O ₃	Ni	-	-	Impregnare
Ni-Cu/Al ₂ O ₃	Ni-Cu(1)/Al Ni-Cu(2)/Al Ni-Cu(3)/Al		Ni	Cu(1%, 2%, 3%)	-	Co-impregnare
Ni-Au/Al ₂ O ₃	Ni-Au/Al		Ni	Au	-	Co-impregnare
Ni-Ag/Al ₂ O ₃	Ni-Ag/Al		Ni	Ag	-	Co-impregnare
Ni/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	Ni/La-Al		Ni	-	La ₂ O ₃	Impregnare succesivă
Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	Ni/Ce-Al		Ni	-	CeO ₂	Impregnare succesivă
Ni/ZrO ₂	Ni/Zr	ZrO ₂	Ni	-	-	Precipitare, impregnare
Ni/La ₂ O ₃ -ZrO ₂	Ni/La-Zr		Ni	-	La ₂ O ₃	Precipitare, Impregnare succesivă
Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	Ni/Ce-Zr		Ni	-	CeO ₂	Precipitare, Impregnare succesivă

2.4. Caracterizarea catalizatorilor

2.4.1. Spectrometrie de masă cuplată inductiv (ICP-MS)

Prin această metodă s-a determinat conținutul de metal depus pe suport. Metoda de analiză constă în aducerea metalului de pe suprafață în soluție prin tratarea a 0.1 g de catalizator cu 5 ml de HNO₃ pentru catalizatorii care conțin Ni, Ag, și Cu. În cazul Ni-Au/Al sunt folosiți 5 ml de apă regală pentru dizolvarea de pe suport atât a Ni cât și Au. Aparatul cu care s-au făcut măsurătorile este un ELAN DCR-e (Perkin Elmer Inc., USA). Rezultatele probelor analizate sunt prezentate în Tabelul 2.2

Tabelul 2.2 Valorile obținute prin analiza catalizatorilor folosind ICP- MS: C_{Ni}- reprezintă concentrația Ni iar C_{Au} , C_{Ag}, C_{Cu} - concentrația Au, a Ag și a Cu

Catalizator	C _{Ni}	C _{Ag}	C _{Au}	C _{Cu}
Ni/Al	6.8	-	-	-
Ni/Zr	8	-	-	-
Ni/La-Al	6.7	-	-	-
Ni/La-Zr	7.8	-	-	-
Ni/Ce-Al	7	-	-	-
Ni/Ce-Zr	7.1	-	-	-
Ni-Ag/Al	6	0.9	-	-
Ni/Au-Al	6.8	-	1	-
Ni-Cu(1)/Al	6.1	-	-	0.8
Ni-Cu(2)/Al	7.1	-	-	1.7
Ni-Cu(3)/Al	6.2	-	-	2.8

2.4.2. Determinarea ariei suprafeței, a volumului porilor și a razei porilor cu tehnica volumetrică

Determinarea ariei suprafeței catalizatorilor este foarte importantă deoarece în cataliza heterogenă procesele care au loc pe catalizator sunt procese de suprafață. Măsurătorile s-au realizat cu un aparat Sorptomatic 1990 (Thermo-Scientific, USA) folosind absorbția de N₂ la temperatura azotului lichid. Izotermele de adsorbție și distribuția porilor sunt prezentate în Figura 2.1

În cazul catalizatorilor pe bază de Ni dispuși pe oxid de aluminiu adăugarea metalului suplimentar sau a oxidului nu are ca efect modificarea majoră a ariei suprafeței totale, a volumului porilor și a dimensiunilor porilor.

Catalizatorii cu suport de ZrO_2 prezintă o suprafață totală mică, au o porozitate mai scăzută comparativ cu catalizatorii pe suport de alumină adică volumul porilor este mai mic iar raza porilor este mai mare.

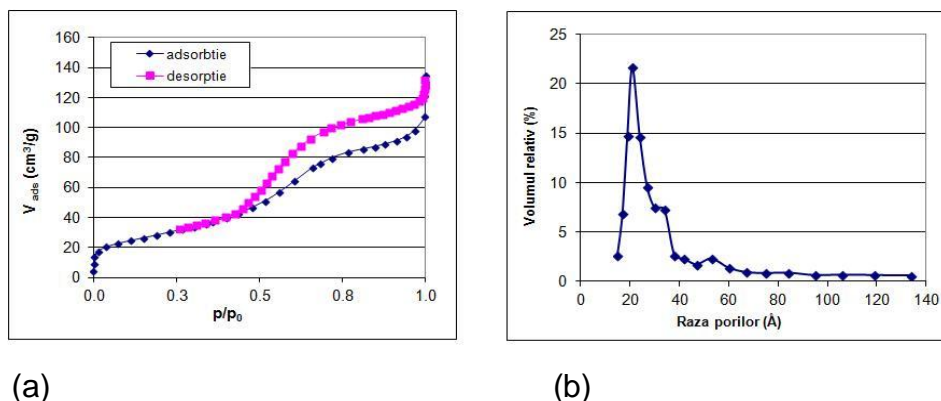


Figura 2.1 Izoterma de adsorbție-desorbție (a) și distribuția volumului porilor (b) pentru catalizatorul de Ni/Al

Tabelul 2.3. Caracteristicile catalizatorilor pe bază de Ni: S_{tot} -ariei suprafeței totale, S_{Ni} -aria suprafeței metalice, V_p – volumul porilor, R_m - raza porilor, D_{Ni-XRD} - dimensiunea cristalitelor

Catalizator	S_{tot} (m ² /g)	S_{Ni} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	R_m (Å)	D_{Ni-XRD} (nm)
Ni/Al	102	2.4	0.18	25	10
Ni-Au/Al	109	2.2	0.18	25	8.7
Ni-Ag/Al	105	1.2	0.17	26	7.2
Ni/La-Al	100	6.3	0.15	25	6.7
Ni/Ce-Al	99	4.5	0.14	25	7.6
Ni-Cu(1)/Al	104	1.3	0.18	23	5.9
Ni-Cu(2)/Al	105	1.12	0.17	24	8.1
Ni-Cu(3)/Al	109	1	0.18	24	12.5
Ni/Zr	52.5	1	0.06	60	57.4
Ni/La-Zr	50.7	5.5	0.08	125	29
Ni/Ce-Zr	59	4.6	0.1	135	35.4

2.4.3. Difrakția de raze X (XRD)

Razele X au lungimi de undă de ordinul Å , fiind capabile să pătrundă în solide, această tehnică putând fi folosită la determinarea structurii interne a materialelor, a dimensiunea cristalitelor, a gradul de orientare, defectele structurale, micro tensiuni ale celulei elementare.

Analiza de difracție de raze X pentru catalizatorii preparați s-a realizat utilizând un aparat Brucker D8 cu o sursă de iradiere $\text{CuK}\alpha_1$. Spectrele au fost înregistrate pentru un domeniu 2θ cuprins între 20° și 80° .

Pentru toți catalizatorii indiferent de suport, în spectrul înregistrat se pot observa maximele de difracție ale Ni situate la 44.5° , la 51.8° și la 76.5° în (Figura 2.4 (a, b)). Pentru catalizatorul de Ni/Ce-Al (Figura 2.3) pe lângă liniile datorate nichelului se pot observa alte, 4 picuri în spectre atribuite oxidului de ceriu: CeO_2 la 28.6° , 33° , 47.3° și la 56.7° . Liniile corespunzătoare La_2O_3 nu se observă, indicând fie o dispersie foarte ridicată a oxidului de lantan pe suprafața catalizatorului, fie prezența oxidului într-o formă amorfă.

Catalizatorii cu suport de ZrO_2 (Figura 2.4b) prezintă aceleași linii de difracție aferente nichelului. Pentru catalizatorii modificați cu CeO_2 respectiv La_2O_3 pe suport de ZrO_2 , liniile corespunzătoare oxizilor adiționali nu pot fi identificate deoarece aceștia sunt foarte bine dispersați pe suprafața catalizatorului.

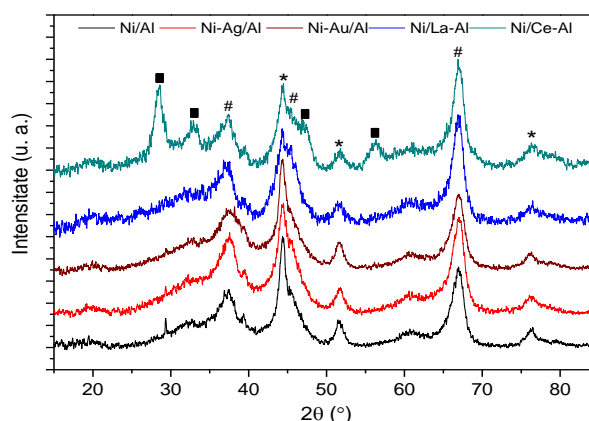


Figura 2.3 Spectrele XRD pentru catalizatorii pe bază de alumină unde: # - Al_2O_3 , *- Ni, ■ - CeO_2

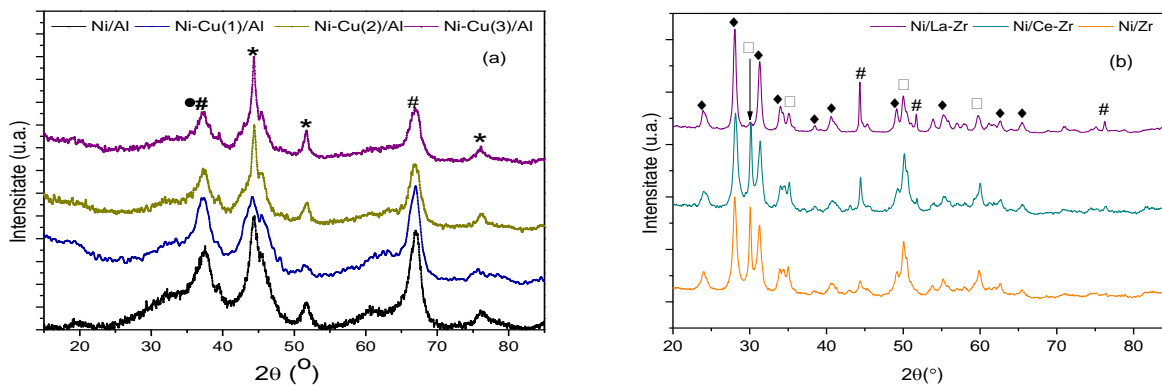


Figura 2.4 a, b. Spectrele XRD pentru catalizatorii preparați unde: # - Al_2O_3 , * - Ni, •- CuAl_2O_4 , ■ - CeO_2 , ◆ - monoclinic ZrO_2 , □- tetragonal ZrO_2 .

2.4.4. Reducerea la temperatură programată (TPR)

Această tehnică este utilă în investigarea naturii și tăriei interacțiunii dintre oxizii metalului activ și suport în cazul precursorilor catalizatorilor. Folosind ca și echipament TPRO 1100 (Thermo Scinetific, USA) (Figura 2.5) a fost posibilă înregistrarea profilului de reducere aferent fiecărui precursor catalitic.

Prin adăuția metalelor nobile (Ag, Au,Cu) la catalizatorul Ni/Al se observă o scădere a picului maxim de reducere. Profilul de TPR înregistrat pentru catalizatorul Ni/Ce-Al diferă foarte puțin față de cel al catalizatorului de bază Ni/Al. Se constată însă că adăuția La_2O_3 la Al_2O_3 are ca efect scăderea temperaturii maxime de reducere concomitent cu o modificare a intensității picurilor (Figura 2.6).

Adăuția CeO_2 și La_2O_3 la suportul de ZrO_2 are ca efect ridicarea temperaturii de reducere a NiO (Figura 2.7). O asemenea modificare în temperatura de reducere se poate explica prin faptul că interacțiunea dintre NiO cu suportul de La-Zr și Ce-Zr este total diferită de interacțiunea NiO cu ZrO_2 , putând fi descrisă ca o interacțiune puternică.

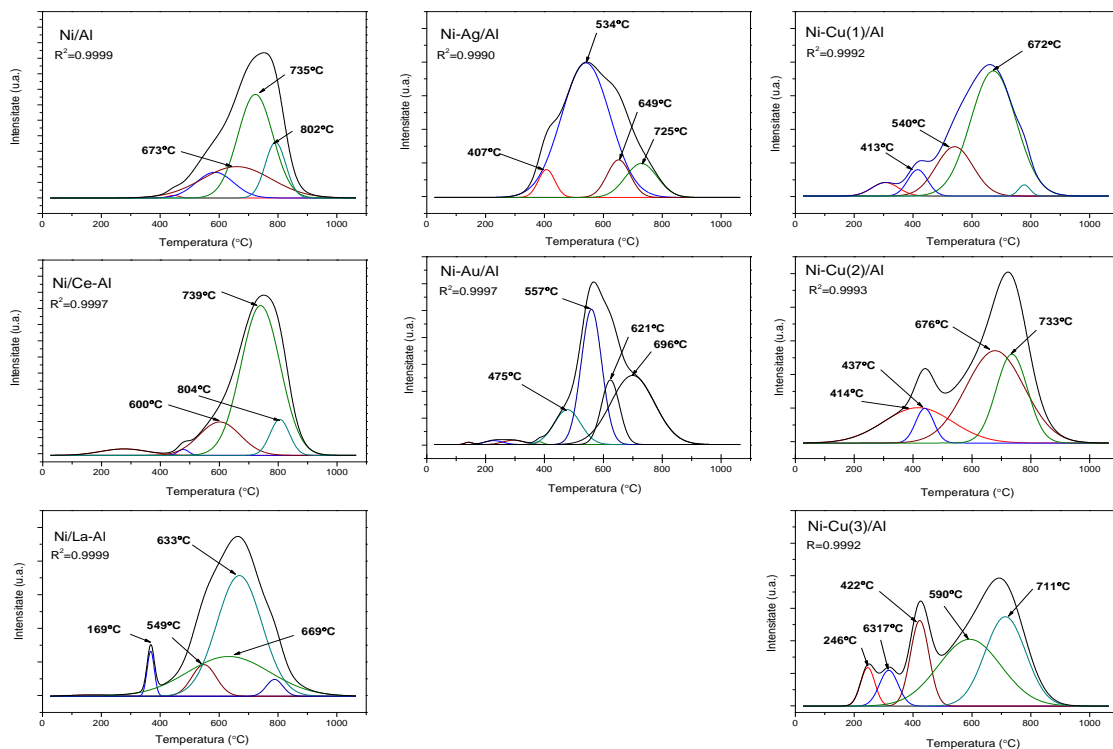


Figura 2.6 Profilele de reducere și deconvoluțiile lor pentru catalizatorii cu suport de aluminiă

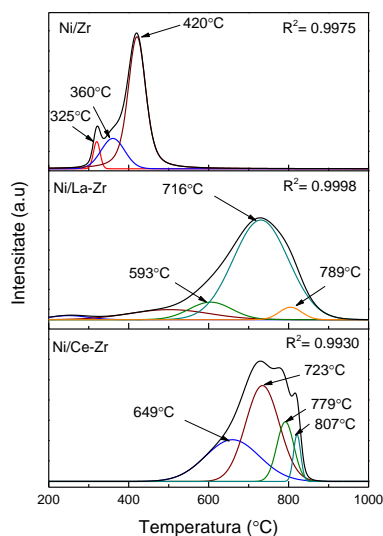


Figura 2.7. Profilele de reducere și deconvoluțiilor lor pentru catalizatorii cu suport de oxid de zirconiu

2.4.5. Desorbția la temperatură programată (TPD)

Această tehnică ne oferă posibilitatea investigării în cazul catalizatorilor eterogeni a tipului tăriei și distribuției centrilor catalitic activi de pe suprafața catalizatorului.

În profilele de TPD înregistrate pentru toți catalizatorii se pot observa două zone distincte de temperaturi de desorbție: o zonă cu valori $< 500^{\circ}\text{C}$, la care ne vom referi ca și tipul I, fiind în general atribuită hidrogenului desorbit de pe nanoparticulele metalice și este corelată cu numărul de centri activi de nichel și o zonă care include picuri cu valori $> 500^{\circ}\text{C}$, pe care le alocăm tipului II, acestea provin de la hidrogenul localizat în straturile de sub suprafața nichelului și/sau cel migrat pe suport.

În cazul catalizatorilor pe suport de aluminiu cu adaos de metal nobil (Ag, Au și Cu) (Figura 2.9) se observă că majoritare sunt picuri de tipul II. Nu se înregistrează aparent nici o modificare în proporția acestor picuri odată cu creșterea cantității de cupru depusă pe suprafața catalizatorului. (Figura 2.10).

Pentru catalizatorii pe bază de alumină cu adaos de oxid se face o distincție clară între regiunile de desorbție de tipul I și cele de tipul II (Figura 2.11). Adiția de CeO_2 la Al_2O_3 nu are ca efect o modificare majoră a distribuției picurilor în cadrul diferitelor zone de adsorbție. În schimb prin adiția La_2O_3 la Ni/Al, cantitatea de hidrogen provenită de pe Ni metalic crește.

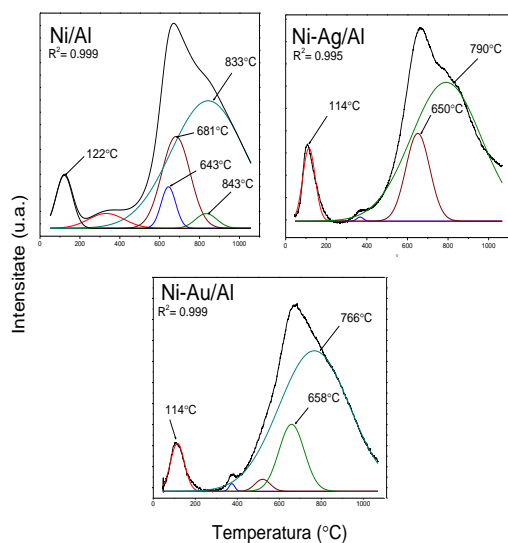


Figura 2.9. Profile TPD înregistrate și deconvoluția acestora pentru catalizatorii cu Ag și Au pe suport de alumină

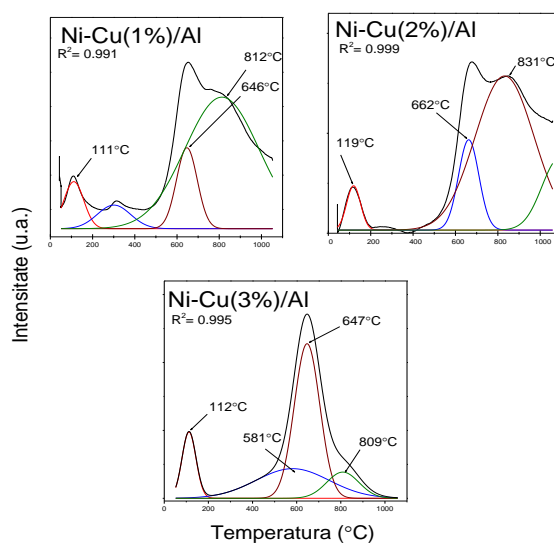


Figura 2.10. Profile TPD înregistrate și deconvoluția acestora pentru catalizatorii cu Cu pe suport de alumină

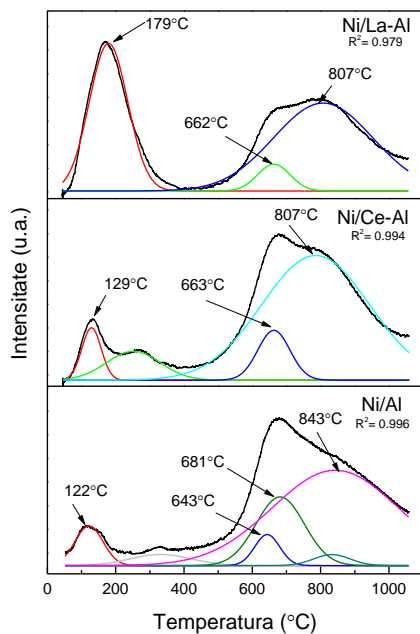


Figura 2.11. Profilele de TPD înregistrare și deconvoluțiile pentru catalizatorii preparați cu adaos de oxizi pe Al_2O_3

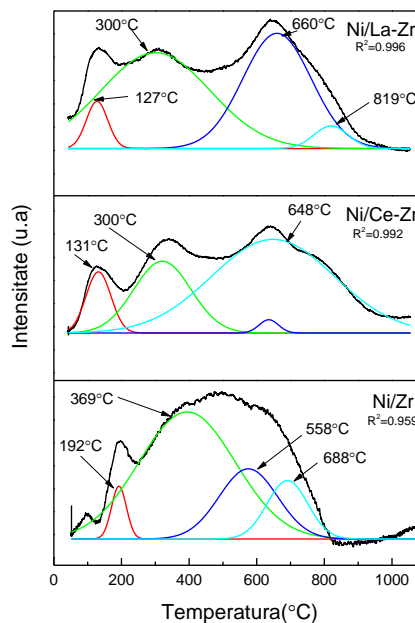


Figura 2.12. Profilele de TPD înregistrare și deconvoluțiile pentru catalizatorii preparați pe suport ZrO_2

Toți catalizatorii pe suport de ZrO_2 prezintă picuri în cele două zone tip Ia și tip Ib, fiind asociate cu centri catalitici activi de tărie diferită de pe suprafața Ni. De asemenea se constată și existența a două picuri generate de hidrogenul desorbit din straturile de sub suprafață și/sau de pe suport care aparțin tipului II, pentru toți catalizatorii pe bază de zirconiu.

CAPITOLUL III

EVALUAREA PERFORMANTELOR CATALIZATORILOR ÎN PROCESUL DE REFORMARE CU ABUR A ETANOLULUI

Experimentele prin care s-a evaluat activitatea catalizatorilor preparați s-au desfășurat la presiune atmosferică într-o instalație realizată în cadrul laboratorului nostru. Astfel instalația de testare este compusă din trei părți: partea de alimentare controlată a gazelor și a materiei prime lichide, partea de reacție compusă din reactor tubular de inox (d.i. 9 mm) controlat termic și partea de analiză.

3. Evaluarea catalizatorilor în procesul de reformare cu abur a etanolului

Catalizatorii pe bază de nichel, indiferent de suportul lor, alumină sau zirconiu, au fost testați în reacția de reformare cu abur a etanolului în diferite condiții de reacție: în intervalul de temperatură (150°C-350°C), modificând debitul de gaz purtător (Ar) (10-300 ml/min), fluctuând debitul de lichid (0.1- 0.6 ml/min), variind conținutul de metal depus pe catalizator (1%-3%) pentru catalizatorul de Ni-Cu/Al.

Experimentele s-au realizat prin modificarea a câte unui parametru ceilalți rămânând constanți, înregistrându-se influența acestuia în conversia etanolului și randamentul în hidrogen. De asemenea se urmărește efectul pe care îl induce parametrul variat atât în raportul produșilor de reacție cât și în privința dezactivării catalizatorului testat.

3.1.1. Variația activității parametrilor catalitici cu debitul de gaz purtător

Pentru a studia efectul variației debitului de gaz asupra parametrilor catalitici s-au impus următoarele condiții experimentale : catalizatorul testat este Ni/Al, temperatura impusă 350°C, iar debitul de lichid impus este 0.1 ml/min. Debitul de gaz purtător (Ar) variază în intervalul 10-300 ml/min.

Conversia etanolului atinge valoarea maximă de 100% la debitul de Ar minim setat, acest fapt datorându-se timpului de contact mai mare între reactanți și catalizatori (Figura 3.1). Crescând debitul de Ar se observă o scădere a conversiei, valoarea înregistrată pentru debitul maxim testat este $\approx 97\%$.

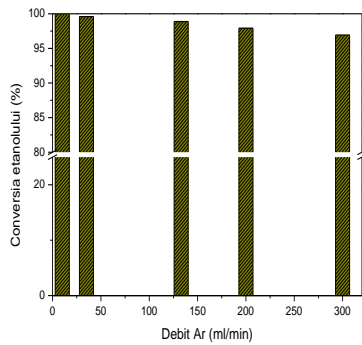


Figura 3.1. Variația conversiei etanolului vs. debit Ar

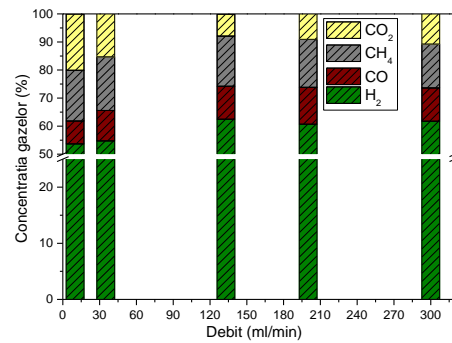


Figura 3.2. Distribuția produșilor în amestecul de gaze

Amestecul de gaze are ca și component majoritar hidrogenul, dar și alți compuși (CO, CH₄, CO₂), proporția lor fiind în mare parte dependentă de condițiile experimentale impuse (Figura 3.2). În ceea ce privește randamentul în hidrogen, care reprezintă eficiența catalizatorului de a genera hidrogen în reacția de reformare (Figura 3.3), se poate observa creșterea randamentului de hidrogen odată cu creșterea debitului de Ar.

Stabilitatea catalizatorilor a fost urmărită în timp, măsurând conversia etanolului după 24h de funcționare a procesului. Pentru debite de Ar mai mari de 133 ml/min se observă o scăderea conversiei etanolului cu 30% (Figura 3.4).

În reacțiile de reformare cu abur, dezactivarea catalizatorilor se datorează în mare parte depunerilor de carbon pe suprafața acestora. Pentru a investiga tipul și natura depozitelor de cărbune s-au folosit metodele de analiză TGA și TEM. Analiza TEM releva existența unor depozite de tip filamentos, iar pierderea în masă obținută din analiza TGA-DTG este 12%.

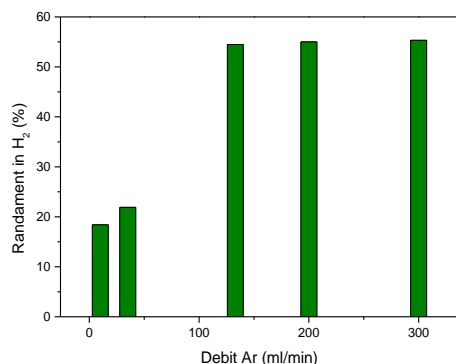


Figura 3.3. Variația randamentului de hidrogen cu debitul de Ar

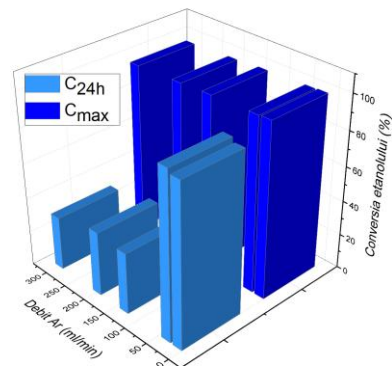


Figura 3.4. Dezactivarea catalizatorului de Ni/Al: unde C_{max} conversia maximă a etanolului, C_{24h} conversia etanolului după 24 h

3.1.2. Variația activității parametrilor catalitici prin promovarea catalizatorului de bază cu cantități variabile de metal adițional

S-au preparat trei catalizatori de Ni-Cu cu conținut diferit de Cu (1%, 2%, 3%) pe suport de Al_2O_3 prin metoda co-impregnării. S-a evaluat activitatea catalitică a catalizatorului în intervalul de temperatură 150-350°C. Debitul de gaz purtător este constant 133 ml/min iar valoarea debitului de lichid este 0.6 ml/min.

Conversia etanolului cât și randamentul în hidrogen sunt dependente de temperatură și influențate pozitiv de creșterea cantității de cupru depus pe catalizator (Figura 3.8 și Figura 3.10).

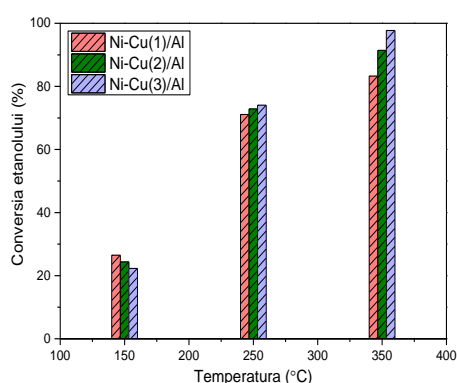


Figura 3.8. Variația conversiei etanolului cu temperatura

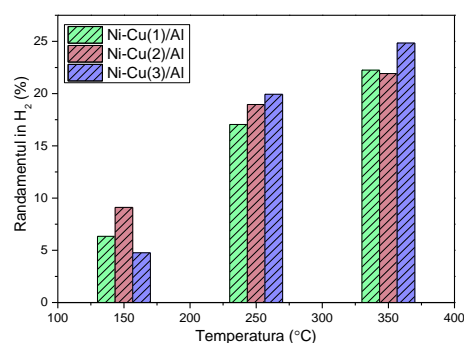


Figura 3.10. Randamentul în hidrogen a catalizatorii studiate

Catalizatorii uzați au fost supuși unor analize TEM (Figura 3.12) pentru a se determina tipul depozitelor de cărbune: la 150°C este evidențiat un cărbune amorf, iar la 350°C un cărbune cristalin de tip filament care cresc pe catalizator depășește de centrii activi, neblocați activitatea acestora.

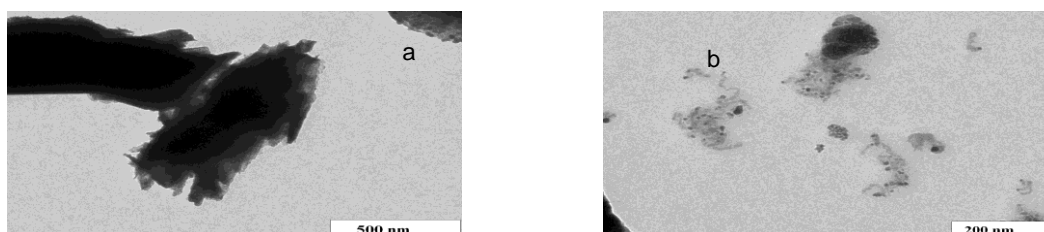


Figura 3.12. Imagini TEM ale catalizatorului Ni-Cu(1)/Al : a -150°C; b -350°C

Din testele efectuate în condițiile experimentale impuse se identifică catalizatorul Ni-Cu(3)/Al cu cele mai bune performanțe, conversia etanolului

maximă la 350°C; valoare cea mai mare a randamentului în hidrogen și dezactivarea cea mai scăzută sub 20%.

3.1.3. Variația activității parametrilor catalitici cu adăugarea de metal suplimentar la catalizatorul de bază

S-au efectuat o serie de experimente pentru a pune în evidență influența adăugării metalului suplimentar (Cu, Ag și Au) la catalizatorul de bază (Ni/Al) asupra modificării activității catalitice a acestuia. Condițiile experimentale au fost: catalizatorii investigați Ni/Al, Ni-Cu/Al, Ni-Ag/Al, Ni-Au/Al (metalul suplimentar este în concentrație țintă de 1%), intervalul de temperatură studiat este 150°C-350°C. Debitul de gaz purtător este constant 133 ml/min, iar debitul de lichid impus pe durata experimentelor a fost variabil cu valori cuprinse între 0.1-0.6 ml/min.

În ceea ce privește conversia etanolului (Figura 3.14) la debite mai mari (0.3, 0.6 ml/min) se observă o scădere a acesteia comparativ cu valorile obținute pentru debitul de 0.1 ml/min. Adăugarea metalului suplimentar la catalizatorul de bază Ni/Al pare a avea o influență pozitivă în creșterea valorilor înregistrate pentru conversia etanolului. Totuși trebuie menționat faptul că, conversia maximă a etanolului se obține în condițiile (0.1 ml/min, 350°C) pentru toți catalizatorii preparați.

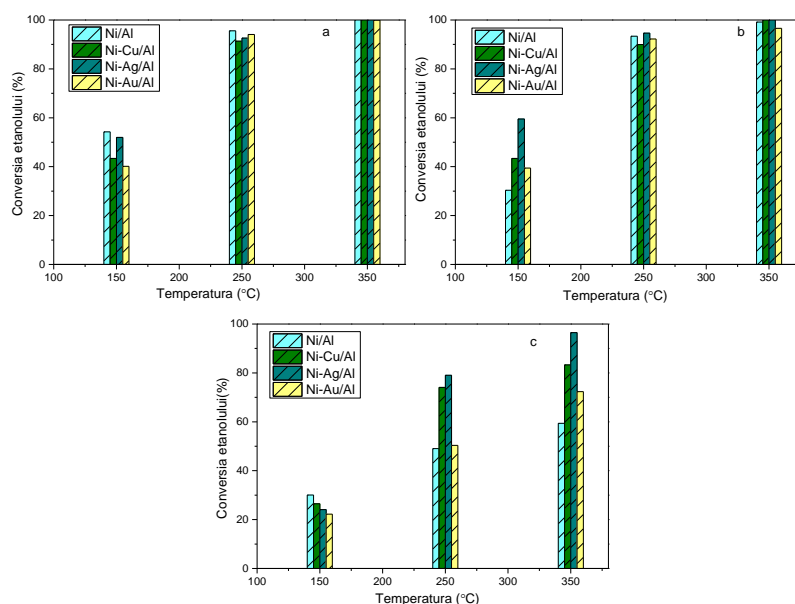


Figura 3.14. Conversia etanolului în funcție de temperatură și debitul de alimentare unde: a- 0.1 ml/min; b-0.3 ml/min; c- 0.6ml/min

Randamentul în hidrogen calculat pentru toți catalizatorii și toate condițiile experimentale impuse relevă faptul că Ni/Al este catalizatorul pentru care valoarea înregistrată aferentă acestui parametru este cea mai mare.

Se constată că există o diminuare a dezactivării catalizatorilor promotați cu metalul suplimentar la 250°C în cazul catalizatorilor de Ni-Ag/Al și Ni-Cu/Al. La 350°C, 0.1ml/min se înregistrează valoarea cea mai redusă a dezactivării pentru catalizatorii: Ni/Al, Ni-Cu/Al, Ni-Au/Al.

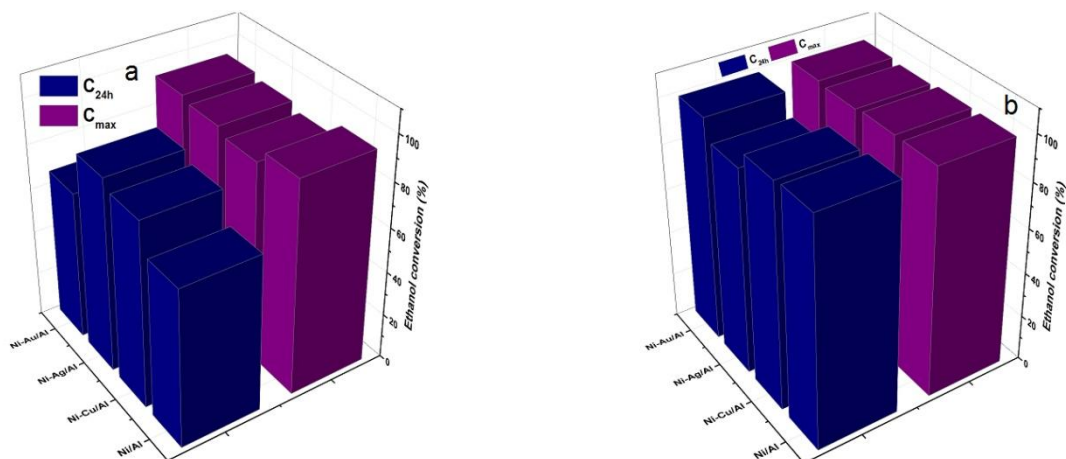


Figure 3.18. Stabilitatea catalizatorilor de nichel pe suport de alumina la debitul de 0.1 ml/min a-250°C; b-350°C; C_{max} - conversia maximă a etanolului, C_{24h} -conversia etanolului după 24h

3.1.4. Variația activității parametrilor catalitici cu modificarea suportului

Pentru catalizatorii de metal/suport activ activitatea catalitică este influențată atât de metalul catalitic activ cât și de suportul pe care acesta este dispersat. S-a decis modificarea suportului de alumina cu un oxid mai bazic La_2O_3 , reducându-se astfel aciditatea suportului, iar prin adăugarea oxidului de ceriu se încearcă îmbunătățirea capacității suportului de a disocia apa, ori fie influența suportului asupra gradului de reducere a nanoparticulelor de Ni.

Catalizatorii testați au fost Ni depus pe alumina (Ni/Al, Ni/Ce-Al, Ni/La-Al), și pe oxid de zirconiu (Ni/Zr, Ni/Ce-Zr, Ni/La-Zr), în intervalul de temperatură 150°C-350°C, folosindu-se un gradient de temperatură de 50°C. Debitul de gaz purtător este constant, 35 ml/min, iar debitul de lichid impus este 0.1 ml/min.

Din (Figura 3.21) se observă la temperatură joasă 150°C o conversie scăzută a etanolului sub 40%, iar la temperatura maximă studiată de 350°C toți

catalizatorii studiați sunt foarte activi convertind în totalitate etanolul cu excepția Ni/Zr. Prin adăugarea celor doi oxizi la suport indiferent de natura acestuia, se constată o creștere a conversiei etanolului. Astfel, la 250°C, conversia etanolului este aproape 100%. Valoarea cea mai mare înregistrată pentru randamentul în hidrogen este obținută de Ni/La-Zr (Figura 3.24)

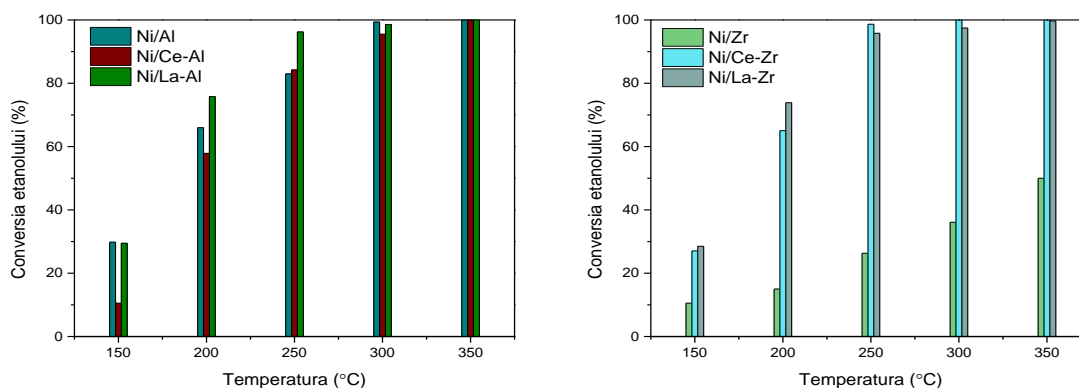


Figura 3.21. Variația conversiei etanolului în funcție de temperatură unde: a- catalizatori de nichel pe suport de alumină; b- catalizatori de nichel pe suport de zirconiu

Stabilitatea catalizatorului a fost evaluată măsurând conversia etanolului după 24h. La 350°C s-a înregistrat o stabilitate bună în cazul majorității catalizatorilor, neînregistrându-se modificări în valoarea conversiei pe durata perioadei de testare. Excepție sunt Ni/Zr și Ni/Ce-Zr unde dezactivarea este de $\approx 30\%$ respectiv de 10% din conversia maximă obținută.

Cărbunele depus identificat prin analiza TEM este un cărbune sub formă de filament, depozit care nu înglobează nanoparticulele de Ni. În cazul Ni/Zr se identifică un depozit de cărbune amorf, care cauzează dezactivarea accentuată a catalizatorului.

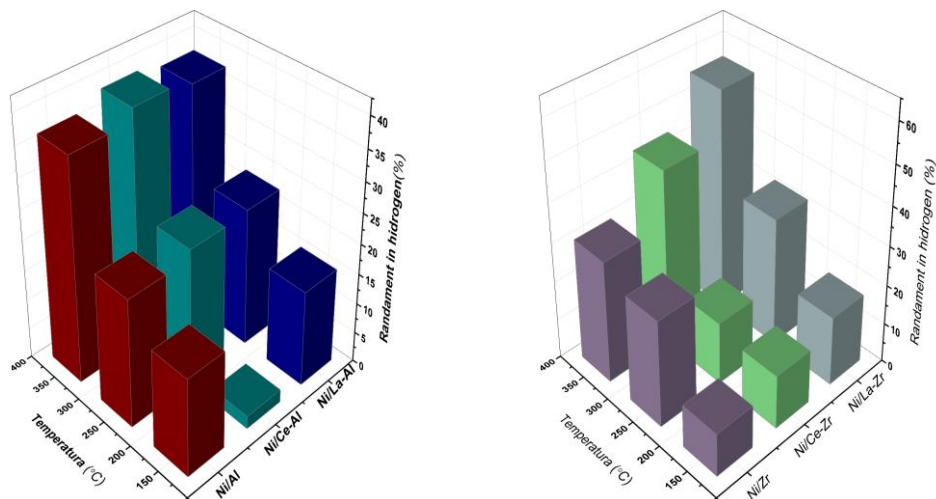


Figura 3.24. Randamentul în hidrogen obținut pentru : a- catalizatorii pe bază de Ni depus pe suport de aluminiu, b- catalizatorii pe bază de Ni depus pe suport de zirconiu

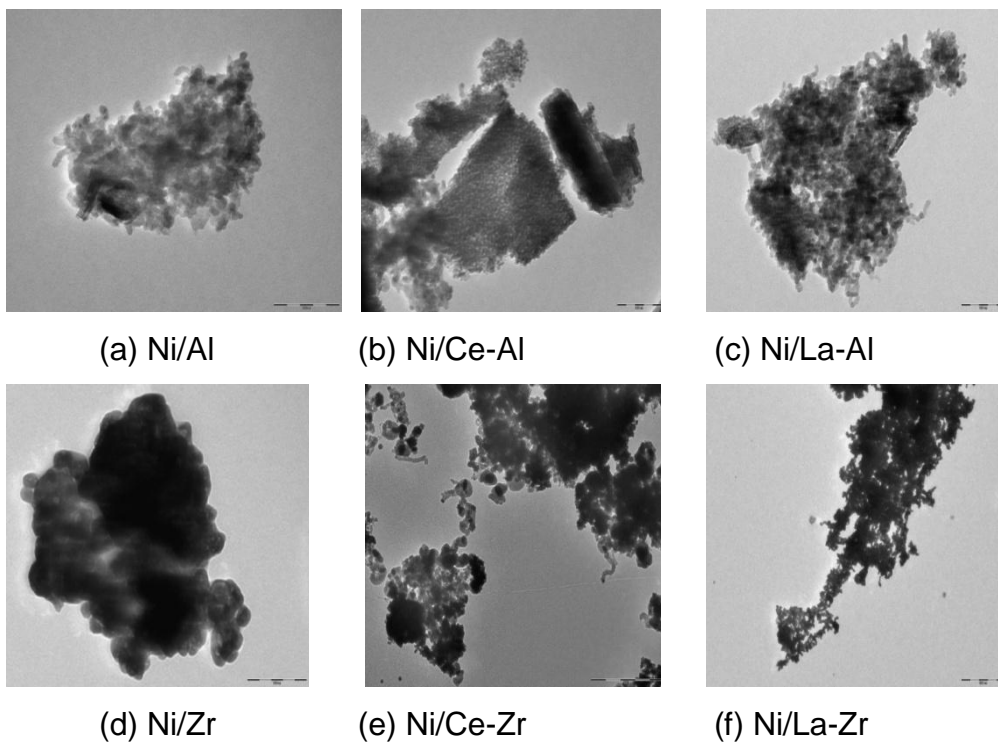


Figura 3.28. Imagini TEM înregistrate pe catalizatori uzați: unitatea de măsură este 100nm pentru (a)-(d) și 500nm pentru (e),(f)

Capitolul IV

EVALUAREA PERFORMANTELOR CATALIZATORILOR ÎN PROCESUL DE REFORMARE CU ABUR A BIO-ETANOLULUI

Experimentele de evaluare a activității catalizatorilor preparați s-au desfășurat la presiune atmosferică într-o instalație convențională. Astfel instalația de testare este compusă din trei părți: partea de alimentare controlată a gazelor și a materiei prime lichide, partea de reacție (evaporatorul, pre-mixer unde are loc amestecul gazelor încălzite cu lichid evaporat și reactor tubular de inox) și partea de analiză.

Materia primă pentru obținerea bio-etanolului sunt resturile lemnoase de brad autohton (Albiens Alba). Schema de obținere a bio-etanolului este prezentată în (Figura 4.1).

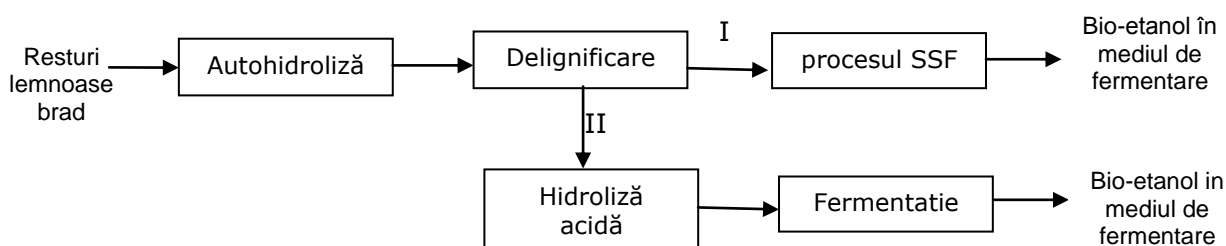


Figura 4.1. Reprezentarea schematică a procesului de obținere a bio-etanolului

Indiferent de metoda de fermentare produsul rezultat constă într-un lichid negru care are în compoziție: o fracție lichidă și o componentă solidă (nutrienți, soluție de inoculum și resturi de materie primă nereacționată). Pentru a putea folosi acest bio-etanol brut în procesul de reformare este necesară o etapă de purificare. Astfel are loc o filtrare, urmată de o încălzire a lichidului iar mai apoi o condensare a componentelor lichizi. În urma acestor proceduri se obține „bio-etanolul crud” care este analizat de un GC-FID. Compușii care au fost identificați sunt: alcooli, acizi, esteri, eteri, aldehide (Tabelul 4.2).

Tabelul 4.2. Compoziția mediului de fermentare obținut prin hidroliză și fermentație simultană și prin hidroliză acidă

Nr. crt.	Compuși	Metoda hidroliză și fermentația	Metoda hidroliză acidă
1	dimetil eter	0,008 g/L	0,007 g/L
2	metanol	0,298 g/L	0,279 g/L
3	etanol	43.690 g/L	37.53 g/L
4	n-propanol	0,404 g/L	0,367 g/L
5	2-metil-1-propanol	0,164 g/L	0,149 g/L
6	n-butanol	0,159 g/L	0,187 g/L
7	3-metil-1-butanol	0,195 g/L	0,177 g/L
8	2-metil-1-butanol	0,126 g/L	0,096 g/L
9	pentanol	0,193 g/L	0,176 g/L
10	acid acetic	10,240 g/L	16,360 g/L
11	2-metil-1-propanol	0,034 g/L	0,021 g/L
12	2,5-dimetilfuran	0,021 g/L	0,018 g/L
13	acetat 3-metilbutil	0,011 g/L	0,010 g/L
14	ciclohexanol	0,124 g/L	0,116 g/L
15	propanal	15,65 mg/L	12,64 mg/L
16	propanoat de metil	0,742 mg/L	0,521 mg/L
17	etil hexanoat	321,56 mg/L	240,817 mg/L
18	etil octanoat	1,752 mg/L	1,151 mg/L
19	propanal	15,632 mg/L	13,185 mg/L
20	propanoic acid	625,32 mg/L	423,62 mg/L
21	2-metil-propanal	86,32 mg/L	73,79 mg/L
22	acid isobutiric	10,65 mg/L	8,32 mg/L
23	acid butanoic	4,52 mg/L	2,16 mg/L
24	2-metil-1-butanal	526,3 mg/L	493,9 mg/L
25	pentanal	118,65 mg/L	111,22 mg/L
26	acid pentanoic	4,56 mg/L	2,88 mg/L
27	acid octanoic	0,89 mg/L	0.89 mg/L
28	acid decanoic	3,562 mg/L	2.949 mg/L

4.3. Evaluarea catalizatorilor în procesul de reformare cu abur a bio-etanolului

Catalizatorii pe bază de nichel au fost testați în reacția de reformare cu abur a bio-etanolului în diferite condiții de reacție: în intervalul de temperatură (150°C-350°C), modificând debitul de gaz purtător (Ar) (10-200 ml/min), fluctuând debitul de lichid (0.1-1 ml/min).

Experimentele s-au realizat prin modificarea unui parametru ceilalți rămând constanți, înregistrându-se influența acestuia în: conversia etanolului, conversia acidului acetic și producția de hidrogen. De asemenea se urmărește efectul pe care îl induce parametrul în modificarea raportului produșilor de reacție cât și în privința dezactivării catalizatorului testat.

4.3.1. Variația parametrilor catalitici cu debitul de gaz purtător

A fost supus testării catalizatorul Ni/Al, preparat prin impregnare în procesul de reformare catalitică cu abur a bio-etanolului, în diferite condiții experimentale. Temperatura la care s-au desfășurat experimentele este 350°C, iar debitul de lichid impus este 0.1 ml/min. Debitul de gaz purtător (Ar) variază în intervalul 10-200 ml/min.

Condițiile la care s-a obținut valoarea maximă pentru etanol sunt experimentele desfășurate cu debite de Ar >70 ml/min iar pentru acid acetic s-a obținut valoarea maximă indiferent de debitul de Ar impus (Figura 4.2).

Producția de hidrogen este dependentă de compoziția inițială a bio-etanolului și se observă un maxim în experimentele desfășurate cu debit de Ar = 133 ml/min (Figura 4.4).

În ceea ce privește stabilitatea de-a lungul perioadei de testare (6h), pentru experimentele în care s-a impus debitul de Ar \geq 133 ml/min se înregistrează o dezactivare foarte scăzută (Figura 4.5).

Din imaginile TEM (Figura 4.8) înregistrate pentru catalizatorul uzat se observă depozitele de cărbune sub formă de filamente. Datorită stabilității ridicate a catalizatorilor a absenței cărbunelui cristalin la analiza XRD și faptul că din analiza reiese un tip de cărbune filamentos se poate spune că dezactivarea înregistrată se poate datora în mare parte oxidării centrilor catalitici activi.

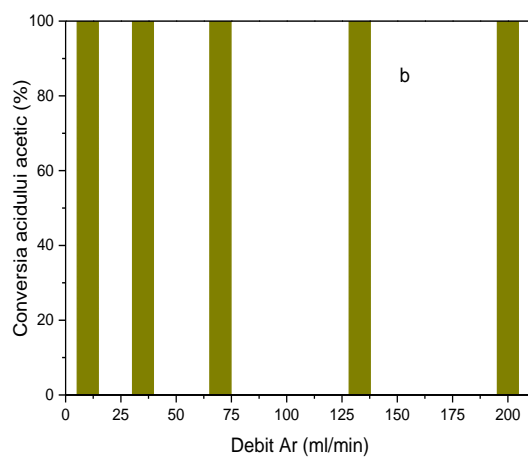
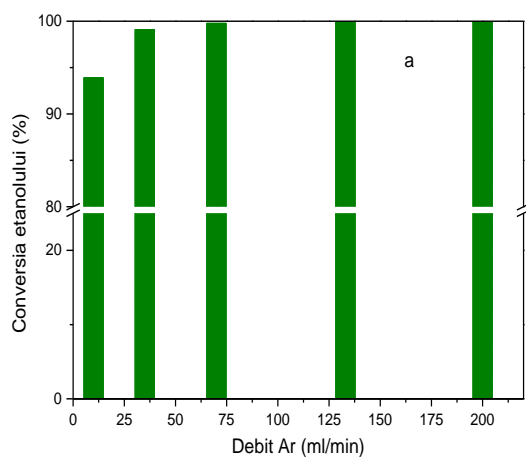


Figura 4.2. Variația conversiei etanolului (a) respectiv a acidului acetic (b) cu debitul de Ar în procesul de reformare catalitică cu abur a bio-etanolului

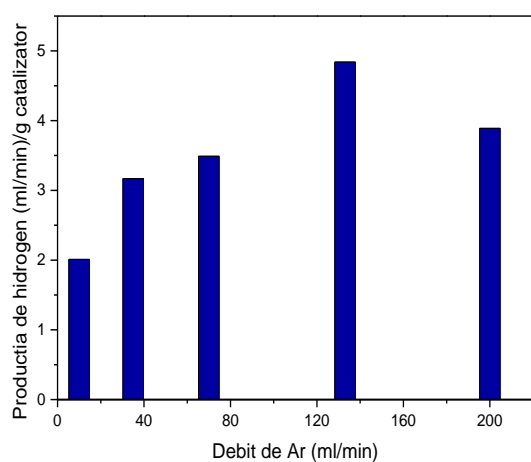


Figura 4.4. Producția de hidrogen obținută din reformare bio-etanolului funcție de debit de Ar impus

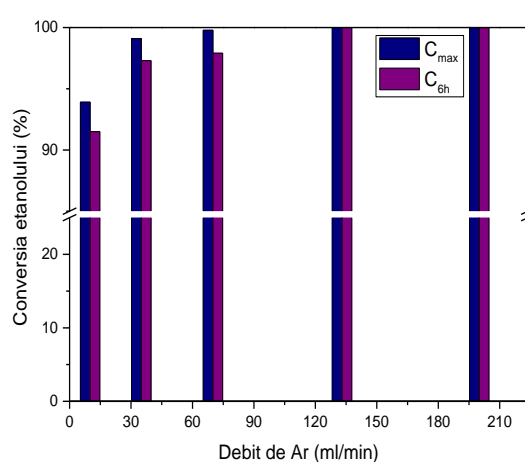


Figura 4.5. Stabilitatea catalizatorului de Ni/Al în funcție de debitul Ar :
 C_{max} - conversia maximă a etanolului,
 C_{6h} - conversia etanolului după 6h

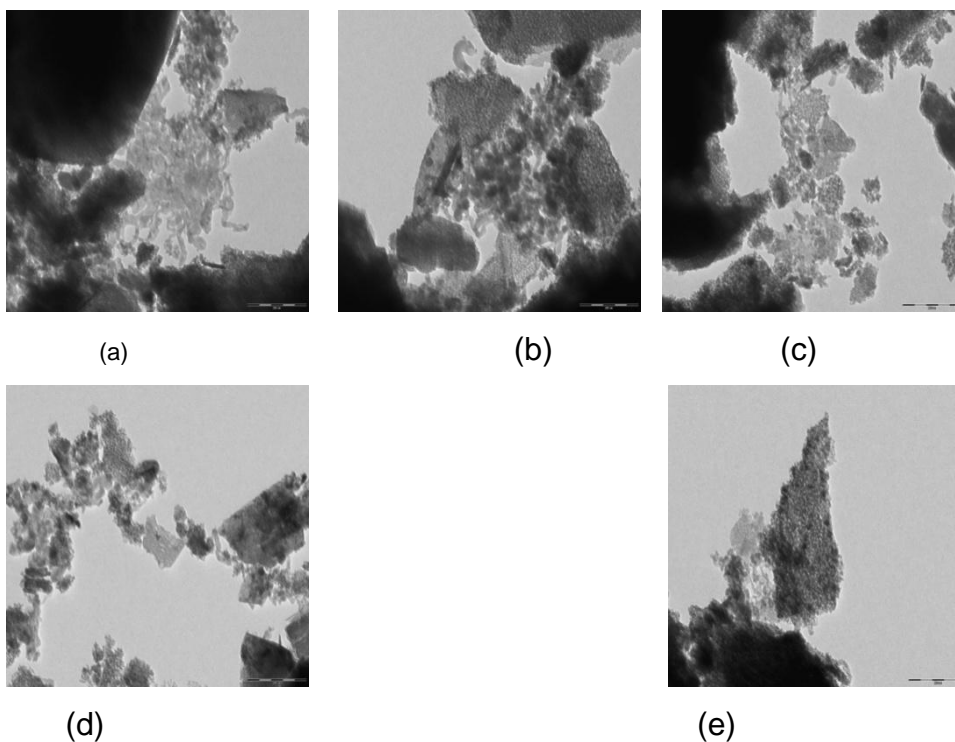


Figura 4.8. Imagini TEM ale catalizatorilor uzați în diferite condiții experimentale : a-10ml/min Ar; b-35 ml/min; c-70 ml/min; d-133 ml/min; e-200 ml/min, scara de măsură este 200nm

4.3.2. Variația parametrilor catalitici cu debitul de alimentare și cu modificarea suportului

Pentru a putea evidenția care este efectul pe care îl induce modificarea debitului de alimentare cu reactanți în modificarea parametrilor catalitici pentru procesul de reformare cu abur a bio-etanolului, s-au desfășurat o serie de experimente în următoarele condiții: catalizatorul supus studiului Ni/Al, temperatura 350°C, debitul de gaz (Ar) 133 ml/min. Debitul de alimentare al reacției este cuprins între 0.1-1 ml/min. În aceste experimente s-a monitorizat doar concentrația etanolului din bio-etanol.

S-au determinat condițiile experimentale optime la care conversia etanolului este maximă, iar dezactivarea minimă și anume: temperatura 350°C și debit de lichid 0.8 ml/min pentru catalizatorul de Ni/Al.

În continuare se desfășoară o serie de teste care să evidențieze efectul modificării suportului asupra parametrilor catalitici prin adăugarea oxizilor de La_2O_3 și CeO_2 prin impregnare succesivă la Ni/Al în reacția de reformare cu abur a bio-etanolului. Condițiile experimentale impuse sunt: debitul de gaz (Ar) constant 133 ml/min, iar debitul de alimentare cu bio-etanolului este de 0.8 ml/min. Parametrii care variază în acest set de experimente sunt temperatura (150-350°C) și catalizatorul Ni/Al, Ni/La-Al și Ni/Ce-Al. S-a urmărit atât conversia etanolului cât și conversia acidului acetic pe toată durata experimentelor

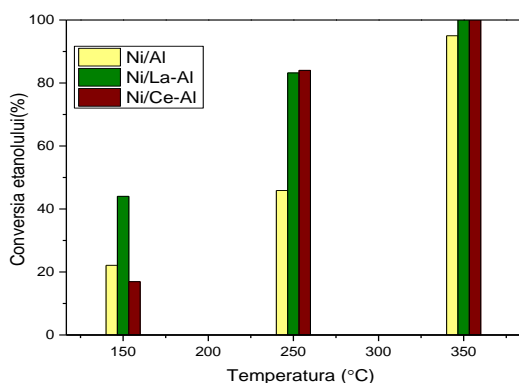


Figura 4.10. Conversia etanolului în funcție de temperatură

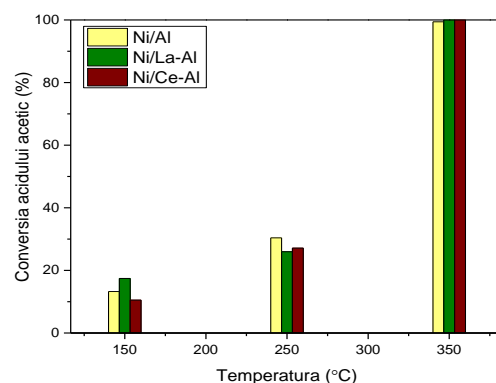


Figura 4.11. Conversia acidului acetic în funcție de temperatură

Producția de hidrogen, exprimată ca și volum de hidrogen/minut/g de catalizator provine din reformarea tuturor compușilor din bio-etanol: etanol, acid acetic, compuși oxigenați (Tabelul 4.1). La 150°C și 250°C producția de hidrogen este scăzută (Figura 4.14), iar 350°C este mult mai ridicată datorită contribuției provenite din conversia totală atât a etanolului cât și a acidului acetic. Între cei doi catalizatorii dopați cel cu La_2O_3 pare a da cele mai bune rezultate pentru producția de hidrogen.

Dezactivarea catalizatorilor s-a cuantificat prin monitorizarea scăderii conversiei etanolului în timp. La 350°C catalizatorii sunt stabili în timp, iar la temperatura de 150°C se înregistrează o dezactivare mai accentuată pentru toți catalizatorii testați (Figura 4.16).

Cauza principală a dezactivării în reacțiile de reformare o constituie formarea și depunerea de cărbune pe centrii catalitici activi datorită reacțiilor secundare ce au loc în procesul catalitic. S-a încercat investigarea acestor

depozite prin tehnicile : TPO și XRD. Rezultatele analizei TPO au evidențiat faptul că, cantitatea și structura depozitelor de cărbune la temperatura minimă și maximă de testare sunt foarte diferite (Figura 4.17).

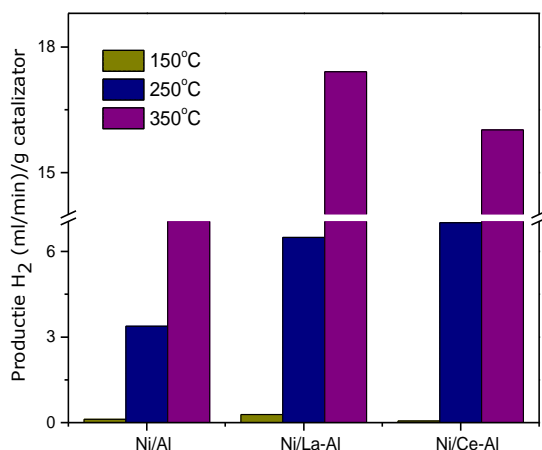


Figura 4.14. Producția de hidrogen prin reformarea cu abur a bio-etanolului

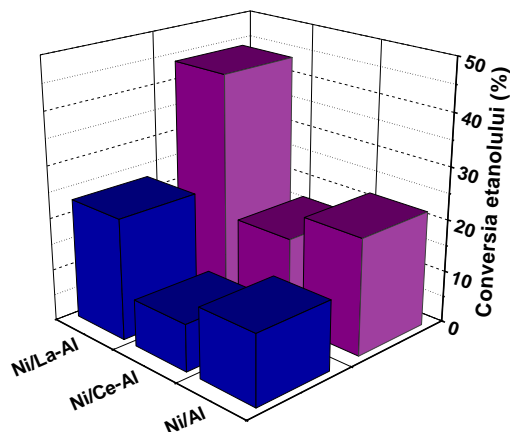


Figura 4.16. Variația conversiei etanolului datorită dezactivării la 150°C unde: mov-conversia maximă a etanolului; albastru- conversia etanolului după 4h de reacție

Profilele XRD ale catalizatorilor uzați sunt prezentate în (Figura 4.18), unde se observă prezența NiO la 43°C. Analizând spectrele nu se poate pune în evidență prezența peak-ului grafitic la 26.5° pentru nici unul dintre catalizatorii testați, cărbunele depus probabil are un grad de cristalizare scăzut

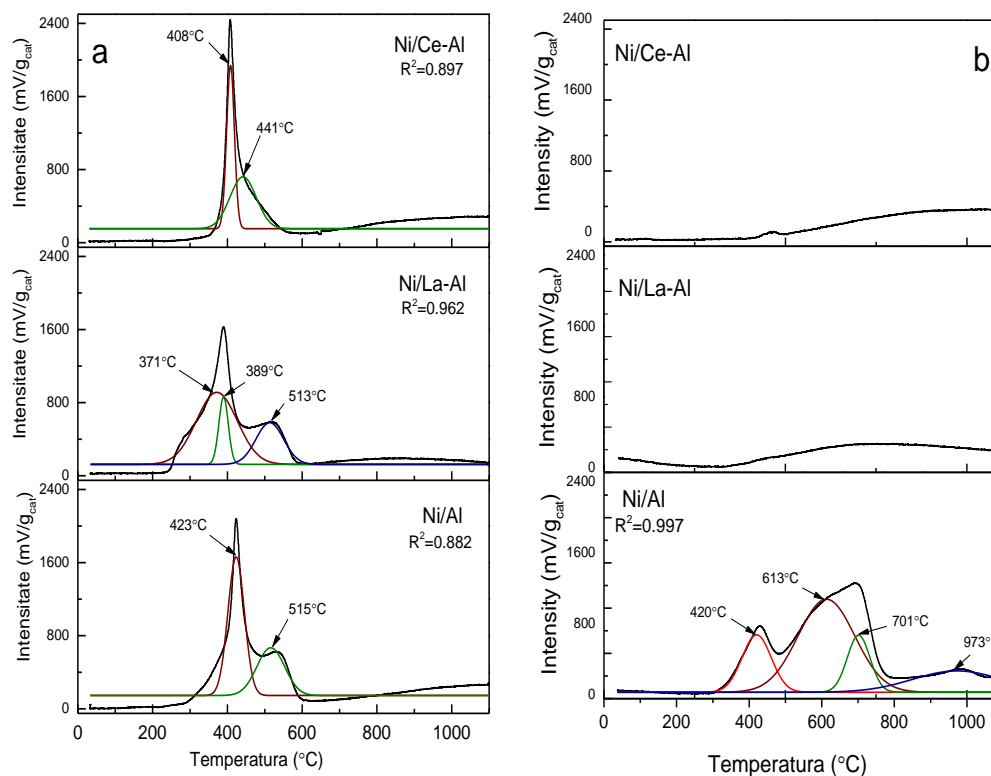


Figura 4.17. Profile TPO înregistrate ale catalizatorilor testați la temperatura unde: a-150°C, b-350°C

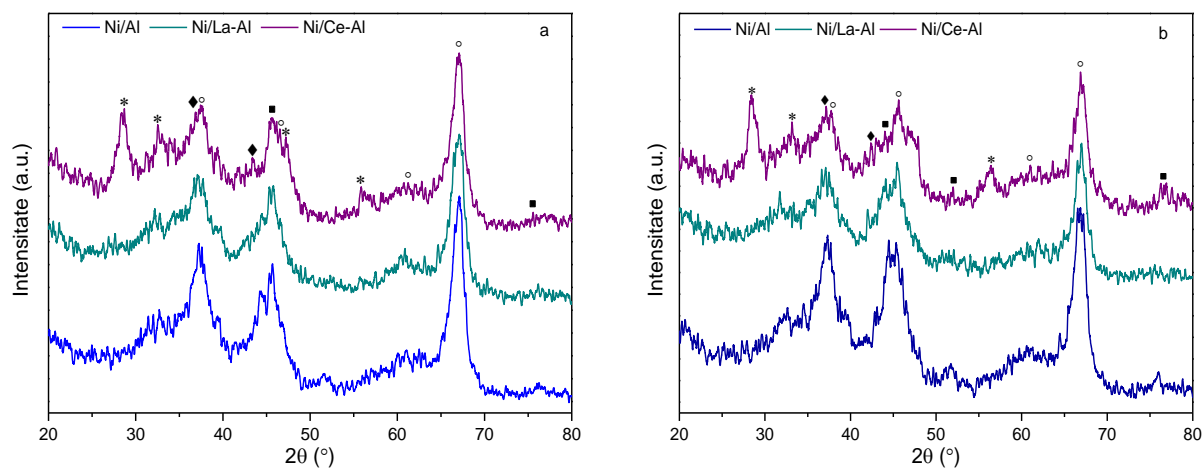


Figura 4.18. Spectrele XRD ale catalizatorilor uzați in procesul de reformare cu abur a bio-etanolului la : a - 150°C și b- 350°C, ■- Ni, ◆- NiO, ○- Al₂O₃ *- CeO

4.3.3. Variația parametrilor catalitici cu adăugarea de metal suplimentar la catalizatorul de bază

S-au efectuat o serie de experimente pentru a pune în evidență influența metalului suplimentar (Cu, Ag, Au) adăugat la catalizatorul de bază (Ni/Al) asupra parametrilor catalitici în reacția de reformare cu abur a bioetanolului. Condițiile experimentale: catalizatorii testați Ni/Al, Ni-Cu/Al, Ni-Ag/Al, Ni-Au/Al; intervalul de temperatură studiat este 150°- 350°C. Debitul de gaz purtător este constant 133 ml/min, iar debitul de lichid impus pe durata experimentelor a fost variabil cu valori cuprinse între 0.1-0.6 ml/min.

În (Figura 4.19) se observă evoluția conversiei etanolului atât în funcție de temperatură cât și în funcție de catalizator. Se constată că la temperaturi joase (150°C) conversia etanolului este scăzută < 50%. Se remarcă totuși că există o îmbunătățire a valorii înregistrate pentru conversia etanolului la 250°C, în cazul catalizatorilor promotați cu metalul adițional pentru debitele de 0.1 ml/min și 0.3 ml/min. În cazul experimentelor desfășurate cu debitul de 0.6 ml/min la 250°C nici unul dintre catalizatorii aditivi nu pare să inducă un efect pozitiv în valoare conversiei etanolului. La temperatura de 350°C se atinge maximum conversiei etanolului de 100% pentru toți catalizatorii cu excepția Ni-Ag/Al pentru care conversia este 98%.

În ceea ce privește producția de hidrogen (Figura 4.23) se constată faptul că temperatura joacă un rol important în cazul acestui parametru, astfel la temperaturi scăzute cantitatea de hidrogen care se produce este foarte scăzută. Crescând temperatura crește și producția de hidrogen, valoarea cea mai ridicată se obține la temperatura experimentală de 350°C. Prin varierea debitului se observă că producția de hidrogen crește odată cu creșterea debitului impus, valoarea maximă se obține pentru debitul de 0.6 ml/min pentru catalizatorul de Ni/Al.

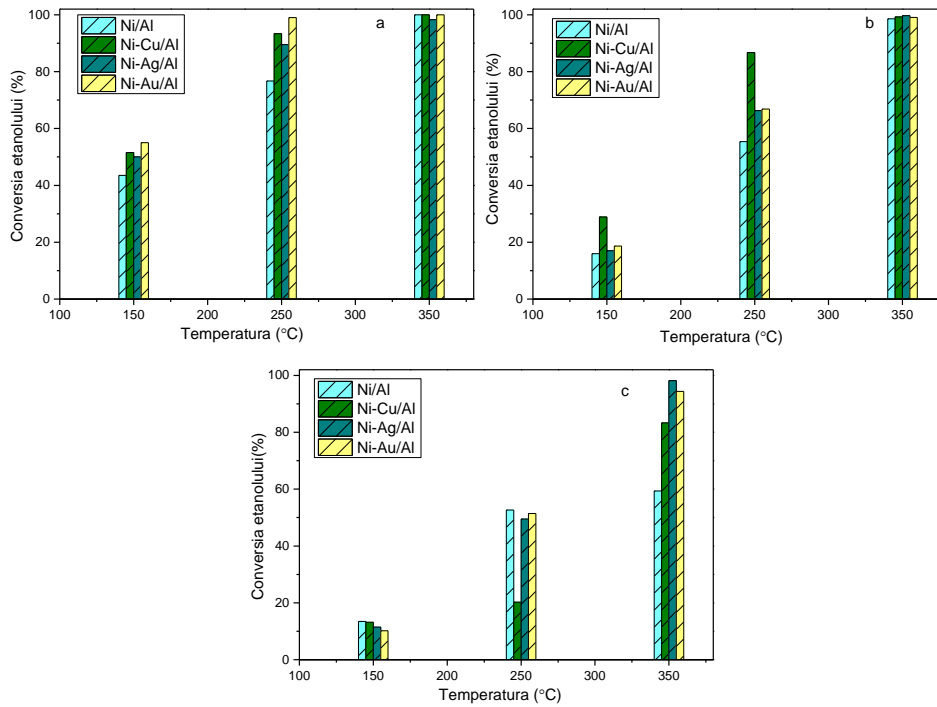


Figura 4.19. Conversia etanolului în funcție de temperatură și catalizator unde: a-0.1 ml/min, b-0.3 ml/min, c-0.6 ml/min

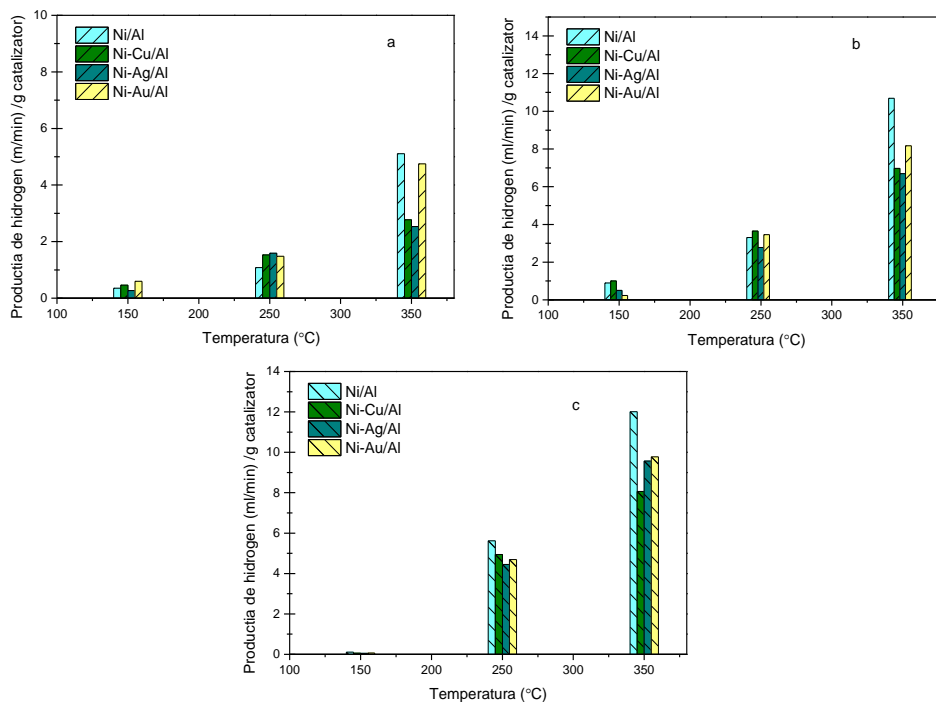


Figura 4.23. Producția de hidrogen pentru catalizatorii testați în procesul de reformare cu abur a bio-etanolului la diferite debite : a- 0.1 ml/min, b-0.3 ml/min, c- 0.6 ml/min

De-a lungul perioadei de testare se constată o scădere a conversiei etanolului la temperatura de 150°C cu ≈50% față de conversia maximă obținută pentru debitele (0.1 și 0.3 ml/min) pentru toți catalizatorii testați. La debitul de 0.6 ml/min (Figura 4.26) și aceeași temperatură dezactivarea este mult mai accentuată ajungându-se în cazul Ni/Al la o dezactivare aproape totală. Totuși trebuie menționat că în aceleași condiții (0.6 ml/min și 150°C) catalizatorii dopați cu metal adițional prezintă o dezactivare mai diminuată.

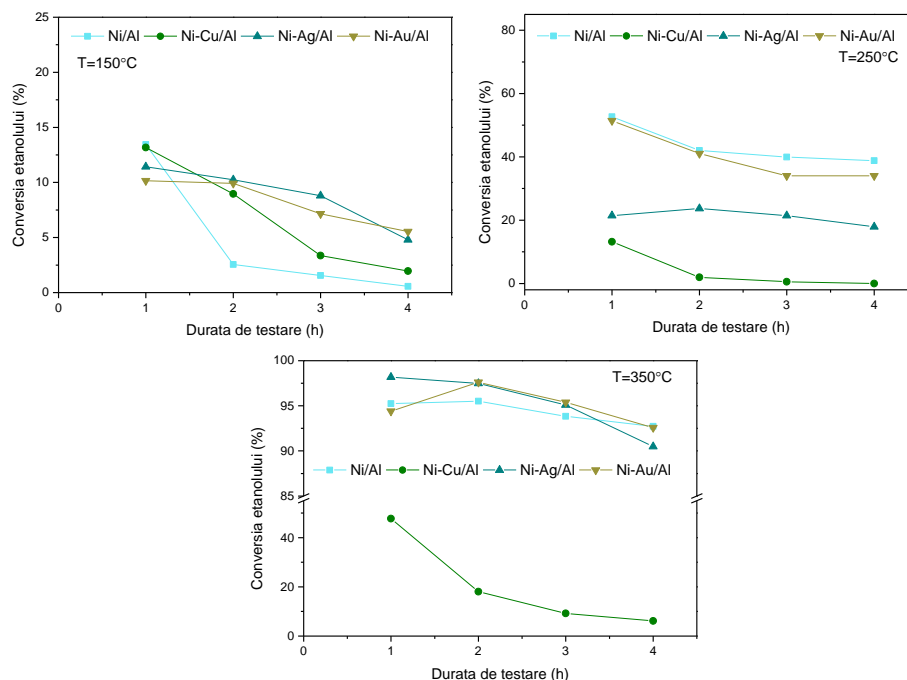


Figura 4.26. Variația conversiei etanolului în timp a catalizatorilor în procesul de reformare cu abur la debitul de 0.6 ml/min

Dezactivarea înregistrată pentru catalizatorii la 350°C este una relativ scăzută pentru toți catalizatorii indiferent de debitele la care au testați. Excepție fac Ni-Ag/Al la debitele de 0.1 ml/min și Ni-Cu/Al la 0.6 ml/min.

Din analiza XRD nu se identifică pentru nici unul dintre catalizatorii testați indiferent de condițiile experimentale (temperatură, debit impus) cărbunele cristalin la 26.5°. În curbele înregistrate se identifică liniile de difracție corespunzătoare oxidului de aluminiu, cele asociate cu Ni la toate temperaturile la debitele testate pentru toți catalizatorii studiați. La 250°C și debit 0.3 ml/min se observă în plus în spectrele înregistrate, lina de difracție corespunzătoare NiO la 43° (Figura 4.28). Catalizatorii pentru care se observă această linie de difracție sunt: Ni/Al, Ni-Ag/Al,

Ni-Au/Al. Prezența NiO este confirmată și de dezactivarea care se înregistrează pentru acești catalizatori.

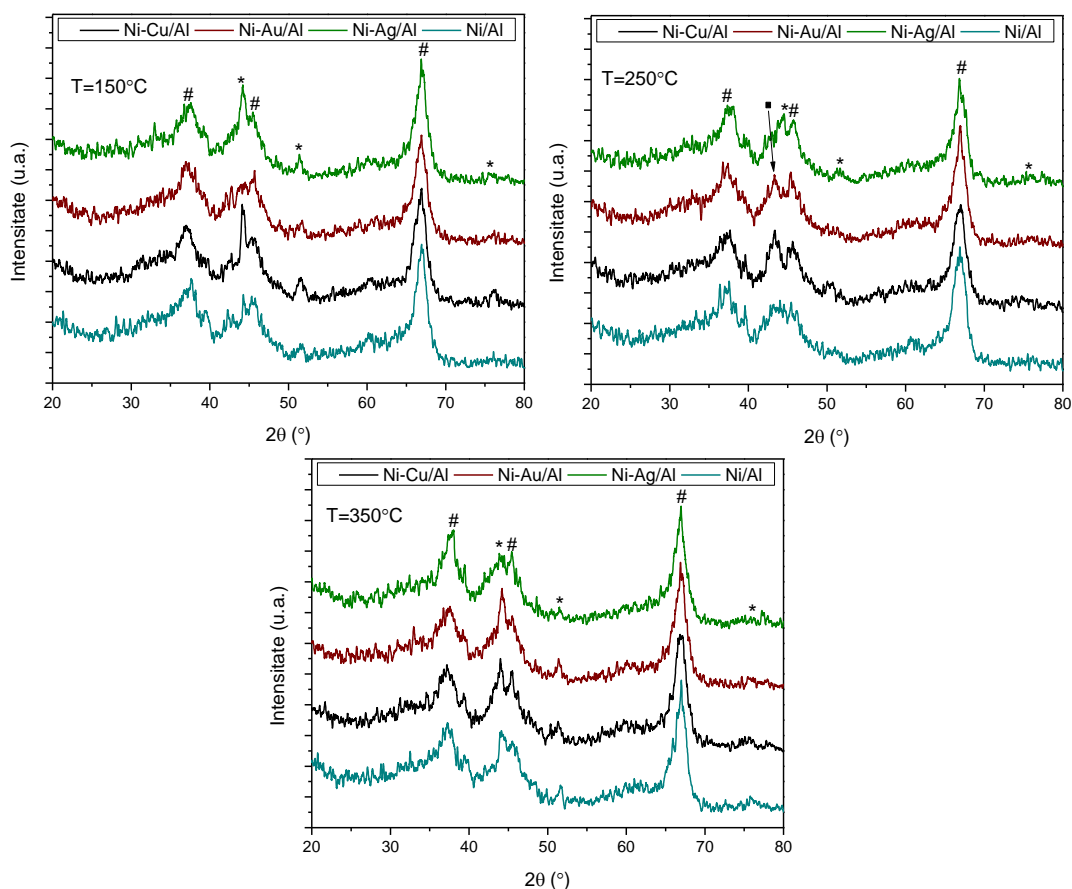


Figura 4.28. Spectre XRD înregistrate pentru catalizatorii uzați în procesul de reformare cu abur la debitul de 0.3 ml/min.; *- Ni, ■- NiO, # -Al₂O₃

Din datele experimentale rezultate pentru conversia etanolului și analizei XRD putem concluziona că dezactivarea înregistrată pentru diferiții catalizatori testați este dependentă de temperatură. Se poate afirma totuși că adiția metalului suplimentar la catalizatorul de Ni/Al pare a induce o îmbunătățire a stabilității catalizatorilor doar în anumite condiții experimentale.

CONCLUZII

Cercetările realizate în cadrul acestei teze au fost axate pe trei direcții: (1) prepararea unor catalizatori pe bază de Ni pe suport de aluminiu și a unor catalizatori pe bază de Ni pe suport de zirconiu, (2) evaluarea catalitică a acestor catalizatori în procesul de reformare cu abur a etanolului, (3) evaluarea catalitică a acestor catalizatori în procesul de reformare cu abur a bio-etanolului.

Rezultatele principale obținute în aceasta teză sunt următoarele:

- S-au preparat 11 catalizatori diferiți pe bază de nichel, folosindu-se patru metode diferite de preparare. Catalizatorii preparați sunt: Ni/Al, Ni-Ag/Al, Ni-Au/Al, Ni-Cu/Al (cu un conținut diferit de Cu între 1% - 3%), Ni/La-Al, Ni/Ce-Al, Ni/Zr, Ni/La-Zr, Ni/Ce-Zr
- În cazul catalizatorilor pe bază de Ni depus pe oxid de aluminiu adăugarea metalelor nobile (Ag, Au, Cu) sau a oxidului de ceriu și a celui de lantan nu are ca efect modificarea majoră a ariei suprafeței totale, a volumului și a dimensiunii porilor.
- Adiția oxizilor de ceriu și lantan la suportul de oxid de aluminiu cât și la cel de oxid de zirconiu are ca efect o modificare importantă a structurii catalizatorilor noi preparați.
- Din testele de evaluare a activității catalitice în reacția de reformare cu abur a etanolului au rezultat următoarele: conversia maximă a etanolului se obține la debitul 10 ml/min Ar, iar randamentul maxim în hidrogen la cel mai mare debit de gaz testat 300 ml/min Ar, iar din testele de stabilitate pe durata a 24 h a rezultat faptul că Ni/Al este cel mai stabil, atunci când valoarea debitului de gaz este setată la 35 ml/min, cărbunele identificat pe suprafața catalizatorului este un cărbune de tip filamentos.
- În cazul catalizatorilor de Ni-Cu/Al cu concentrație diferită de Cu atât conversia etanolului cât și randamentul în hidrogen sunt influențate pozitiv de creșterea cantității de cupru depus pe catalizator, catalizatorul Ni-Cu(3)/Al are cele mai bune performanțe: conversia etanolului maximă; valoarea cea mai mare a randamentului în hidrogen și dezactivarea cea mai scăzută.

- Adiția metalului suplimentar la catalizatorul de bază de Ni/Al are o influență pozitivă în reacția de reformare a etanolului ducând la creșterea valorilor înregistrate pentru conversia etanolului și la diminuare a dezactivării doar în anumite condiții experimentale.
- Adiția de La_2O_3 și CeO_2 duce la îmbunătățirea ușoară a conversiei etanolului pentru catalizatorii pe suportul de alumină și la îmbunătățirea semnificativă a acesteia pentru cei pe suport de oxid de zirconiu
- Catalizatorul de Ni/La-Al prezintă cele mai bune rezultate pentru condițiile experimentate testate pentru toți parametrii investigați.
- Din testele de evaluare a activității catalitice în reacția de reformare cu abur a bio-etanolului au rezultat următoarele: conversia maximă a etanolului la debite de Ar >70 ml/min, conversia acidului acetic fiind maximă indiferent de debitul de argon testat la 350°C, producția de hidrogen înregistrează un maxim la debitul de Ar=133 ml/min și stabilitatea ridicată de-a lungul perioadei de testare (6h) pentru debitele ale gazului purtător ≥ 133 ml/min.
- Conversiei etanolului la temperaturi joase este îmbunătățită de adiția oxizilor (La_2O_3 și CeO_2) la catalizatorul de bază Ni/Al în procesul de reformare a bio-etanolului. Conversia acidului acetic nu pare să fie îmbunătățită de adiția celor doi oxizi.
- Stabilitatea catalizatorilor este ridicată de-a lungul perioadei de testare (4h) pentru catalizatorii cu oxid adițional, aceștia nu suferă nici o dezactivare.
- Pentru catalizatorii cu adaos de metale adiționale (Ni-Cu/Al, Ni-Au/Al, Ni-Ag/Al) se remarcă la temperaturi mai scăzute valori ale conversiei etanolului mai ridicate decât pentru Ni/Al. La temperaturi ridicate se obțin valori similare pentru toți catalizatorii testați.
- Adiția metalului suplimentar la catalizatorul de Ni/Al induce o îmbunătățire a stabilității catalizatorilor în reformarea catalitică cu abur a bio-etanolului, doar în anumite condiții experimentale.

ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ

Articole ISI publicate

1. **Monica Dan**, Lacrimioara Senila, Marius Roman, Maria Mihet, Mihaela D. Lazar, From wood wastes to hydrogen – Preparation and catalytic steam reforming of crude bio-ethanol obtained from fir wood, **Renewable Energy**, 74, 27-36, **2015**.
2. **Monica Dan**, Maria Mihet, Zsolt Tasnadi-Asztalos, Arpad Imre-Lucaci, Gabriel Katana, Mihaela D. Lazar, Hydrogen production by ethanol steam reforming on nickel catalysts: Effect of support modification by CeO₂ and La₂O₃, **Fuel**, 147, 260-268, **2015**.
3. **Monica Dan**, Maria Mihet, Mihaela Diana Lazar, Liana Maria Muresan, Promoted alumina Ni catalyst for ethanol steam reforming, submitted

În volumele unor conferințe

1. **Monica Dan**, Maria Mihet, Valer Almasan, Gheorghe Borodi, Gabriel Katona, Liana Muresan, Mihaela D. Lazar, Modified Ni-Cu catalysts for ethanol steam reforming, **AIP Conf. Proc.**, 1565, 208, **2013**(indexată ISI)Mihaela D. Lazar, Monica Dan, Maria Mihet, George Borodi and Valer Almasan, Hydrogen production by ethanol steam reforming on Ni/oxide catalysts, **AIP Conf. Proc.**, 1425, 131, **2012** (indexată ISI)

Participări de conferințe științifice

1. **Monica Dan**, Maria Mihet, Valer Almasan, Mihaela D. Lazar, **Ethanol Steam Reforming on Metal Promoted Nickel Catalysts: Study of Catalysts Deactivation**, 11th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XI, 1-6 septembrie **2013**, Lyon, Franta
2. **Monica Dan**, Maria Mihet, Valer Almasan, Mihaela D. Lazar, **Hydrogen production by ethanol steam reforming on promoted nickel catalysts**, The 10th International Symposium of the Romanian Catalysis Society „ROMCAT 2013”, 29-31 mai **2013**, Cluj Napoca, Romania

3. Valer Almasan, **Monica Dan**, Maria Mihet, Mihaela D. Lazar, Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming on Modified Zirconia Supported Nickel Catalysts, Congresul International de Cataliza „ICC-2012”, Munchen, Germania, 1–6 iulie **2012**
4. Mihaela D. Lazar, **Monica Dan**, Maria Mihet, Valer Almasan, **Au and Ag modified alumina supported Ni catalysts for H₂ production by ethanol steam reforming**, Congresul International de Cataliza „ICC-2012”, Munchen, Germania, 1–6 iulie **2012**
5. **Monica Dan**, Mihaela D. Lazar, Valer Almasan, **Modified nickel catalysts for ethanol steam reforming**, Congresul European de Cataliza EUROPACAT – 10, Glasgow, Marea Britanie, 28 august – 2 septembrie **2011**

Mulțumiri

Pe această cale doresc să adresez mulțumiri doamnei prof. dr. Liana Maria Muresan, conducătoarea tezei mele de doctorat pentru sprijinul acordat pe toată durata cercetărilor și fără de care nu ar fi fost posibilă realizarea acestei teze de doctorat.

De asemenea, le adresez alese mulțumiri membrilor Comisiei de Evaluare a tezei de doctorat și anume: dnei conf. dr. Rodica Zăvoianu, dnei conf. dr. ing. Alexandra Ana Csavdari, d-lui prof. dr. Nicolae Vaszilcsin și nu în ultimul rând Președintelui comisiei: Dl. prof.emerit. dr. Ionel Catalin Popescu.

Membrilor Comisiei de Îndrumare din cadrul Facultății de Chimie și Inginerie Chimică le mulțumesc pentru sugestiile și sfaturile acordate pe durata cercetărilor și anume: dnei conf. dr. ing. Graziella Turdean, d-lui. prof. dr. Petru Ilea și conf. dr. ing. Alexandra Ana Csavdari.

Mulțumiri speciale conducerii Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii Izotopice, Cluj-Napoca, pentru sprijinul financiar acordat.

Calde mulțumiri le aduc colegelor mele dna. dr. Mihaela Diana Lazăr și dna. dr. Maria Miheț și nu în ultimul rând dl. dr. Valer Almășan pentru sprijinul, amabilitatea, îndrumarea și încurajările acordate.

Mulțumesc tuturor colegilor de la INCDTIM Cluj-Napoca pentru sprijinul acordat. De asemenea, sincere mulțumiri tuturor celor care direct, sau indirect m-au sprijinit în efectuarea și finalizarea acestei teze.

Nu în ultimul rând, adresez mulțumiri din tot sufletul familiei mele, pentru permanenta susținere, cărora le dedic această teză.

