

## **REZUMAT**

### ***Obținerea hidrogenului din surse regenerabile***

Găsirea unei alternative la combustibilii petrolieri care să satisfacă simultan consumul cât și cerința de limitare a poluării mediului ambiant reprezintă o preocupare majoră.

Majoritatea nevoilor energetice ale lumii sunt asigurate din combustibili proveniți din surse energetice non regenerabile, lucru ce este asociat de cele mai multe ori cu degajarea unei cantități considerabile de gaze cu efect de seră în special de dioxid de carbon. Astfel folosirea biocombustibililor și în special a hidrogenului produs din surse regenerabile ca de exemplu bioetanol, asigură reducerea emisiilor poluante protejând astfel mediul înconjurător.

Scopul acestei teze a fost acela de a crea un catalizator performant pentru producerea hidrogenului prin reformarea etanolului la concentrații mici corespunzătoare procedurilor de fermentație din biomasă. Catalizatorii preparați prin metoda impregnării au fost caracterizați prin diferite tehnici de analiză ca difracția de raze X, spectroscopia fotoelectronică de raze X, izoterme de adsorbție/desorbție și analiza termogravimetrică.

Izoterme de adsorbție/desorbție au confirmat tipul tipul IV al izotermelor corespunzătoare suporturilor utilizați de tipul silicelor mesoporoase cu structura hexagonală bine definită cu un histerezis de tipul H2 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) respectiv H1 (SBA-15). În timp ce catalizatorul de Pt/CeO<sub>2</sub> prezintă o izotermă de tipul II cu o buclă de histerezis B. Măsurătorile de difracție de raze X sunt în bună concordanță cu rezultatele obținute la izoterme, demonstrând structura hexagonală a suporturilor folosiți.

Performanța catalitică a procesului de reformare a fost investigată la presiune atmosferică în intervalul de temperatură cuprins între 300-500<sup>0</sup>C, într-un reactor cu strat fix de catalizator cuplat online de un cromatograf de gaz. Catalizatorii au fost activați înainte de fiecare serie de experimente, în flux de hidrogen la temperatura de 550<sup>0</sup>C timp de 6 ore.

Faza gazoasă separată în vasul separator a fost analizată cromatografic prin prelevare directă din fluxul evacuat din instalație cu ajutorul unui gaz-cromatograf de proces de tip VARIAN 450 GC. Datele obținute în urma analizei cromatografice au fost prelucrate cu programul MSWorkstation care a permis identificarea compuşilor.

Eficiența catalizatorilor preparați a fost apreciată comparativ în raport cu conversia bioetanolului și randamentul de hidrogen obținute în reacția de reformare.

Odată cu creșterea temperaturii de reacție, crește și conversia etanolului, indiferent de tipul componentei active folosite, prezentând valori mai ridicate pentru catalizatorul cu faza

activă de paladiu. Reformarea bioetanolului are loc printr-un mecanism de reacții complicat care include mai multe reacții intermediare prin care etanolul se dehidrogenează sau se dehidratează cu formare de acetaldehidă și respectiv etilenă, care la rândul lor se transformă prin reformare și decarbonilare în  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  și  $CO_2$  și alte produse secundare. Catalizatorii promovează și reacția Shift care transformă  $CO$  în  $H_2$  și  $CO_2$ .

Activitatea mai mare a Pd comparativ cu Pt în reacția de reformare se manifestă mai intens în domeniul temperaturilor mari 450-500°C unde creșterea conversiei etanolului este de 8,6-9% față de cca 1,5% la temperatura de 300°C. Creșterea conversiei se justifică prin faptul că transformarea etanolului are loc preponderent prin dehidrogenare la acetaldehidă, iar Pd este mai activ decât Pt în această reacție.

Suportul de  $CeO_2$  asigură obținerea celui mai bun randament în hidrogen comparativ cu ceilalți suportți. Randamentele mici de etan obținute pe catalizatorul Pt/ $CeO_2$  arată că reacțiile de reformare au loc în special prin dehidrogenare la acetaldehidă și mai puțin prin dehidratare cu formare de etilenă care ulterior se stabilizează la etan cu consum de hidrogen.

Suportul de  $Al_2O_3$  care are aciditate mai mare comparativ cu ceilalți suportți utilizați va intensifica dehidratarea etanolului la etilenă, dar ca urmarea a saturării acesteia prin hidrogenare va conduce la randamentele cele mai mici în hidrogen.

Dintre toți catalizatorii studiați, Pd/SBA-15 s-a dovedit cel mai eficient pentru reacția de reformare a bioetanolului. De asemenea, Pd/SBA-15 permite obținerea unor randamente mari de hidrogen (cca 10.58%) la temperaturi scăzute de 300°C ceea ce reprezintă un avantaj din punct de vedere energetic, deoarece literatura de specialitate indică faptul că aceleași randamente de hidrogen se obțin la temperaturi mult mai mari de 700-800°C.

Această lucrare a fost finanțată prin Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013, proiect numărul POSDRU/88/1.5/S/56661.

### ***Cuvinte cheie***

etanol, reformare, catalizatori, platină, paladiu, SBA-15, hidrogen, conversie, randament, activitate catalitică.

## **ABSTRACT**

### ***The obtaining of hydrogen from renewable sources***

A major concern is to find an alternative to petroleum fuels, to reconcile simultaneously the consumption and also the requirements to limit environmental pollution. Most of the energy needs of the world are provided from non renewable energy sources, which are often associated with the release of significant quantities of greenhouse gases especially, carbon dioxide. Thus, the use of biofuels and, in particular, of the hydrogen produced from renewable resources, such as ethanol, helps to reduce emissions and, thus, protect the environment.

The purpose of this thesis was to create a catalyst for producing hydrogen by reforming ethanol at low concentrations corresponding to the biomass fermentation processes. The catalysts were prepared by using the impregnation method. The catalysts were characterized by various analytical techniques, like X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, Nitrogen adsorption/desorption isotherms, Thermogravimetric analysis.

The adsorption/desorption isotherms confirmed the corresponding type of material used, namely two, type IV characteristic to the mesoporous silica with a well defined hexagonal structure, a type H2 hysteresis ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) or hysteresis H1 (SBA-15). While, the Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst presents the type II isotherm with a hysteresis type B loop. X-ray diffraction measurements are in good agreement with the results obtained from isotherms, showing the hexagonal structure of the supports. On the other hand, the X-ray photoelectron spectroscopy revealed the presence of metals in the structure of the catalysts.

The catalytic performance of the reforming process has been investigated at atmospheric pressure in the temperature range of 300-500<sup>0</sup>C, using a fixed bed catalytic reactor coupled online to a gas chromatograph. Catalysts were activated before each series of experiments, in hydrogen flow at a temperature of 550<sup>0</sup>C for 6 hours.

The gas-phase separated into the separator was analysed through direct sampling from the flow discharged from the installation using a gas chromatograph, VARIAN type process 450 GC equipped with a valve system that allows parallel analysis on a TCD type detector, of hydrogen and other organic compounds present. The data from the chromatographic analysis were processed with the MSWorkstation program in order to identify the components.

The performance of the reforming process was estimated by two parameters: the conversion of ethanol and the yield of the desired product (in this case: hydrogen).

With the increase of reaction temperature, ethanol conversion increases as well, regardless of the active component used, showing higher values for the palladium catalyst active phase.

Bioethanol reforming takes place through a complicated reaction mechanism which includes several intermediate reactions, such as the dehydration and dehydrogenation of ethanol to form acetaldehyde and ethylene respectively, which in turn are converted by reforming and decarbonylated to H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO and CO<sub>2</sub> and other secondary products. The catalysts promote the Shift reaction that converts CO to H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>.

Higher activity of Pd as compared to Pt in the reforming reaction occurs more intensely at high temperatures, of 450-500°C, where the conversion of ethanol increases from 8.6-9% as compared to 1.5% at a temperature of 300°C. The increase of conversion is justified by the fact that the transformation of ethanol occurs predominantly through the dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde and that Pd is more active than Pt in this reaction.

The CeO<sub>2</sub> support ensures the best hydrogen yield compared to other supports. The ethane yields obtained show that on the Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst the reforming reactions occur mainly by dehydrogenation to acetaldehyde and less by dehydration with formation of ethylene from ethane which will lead to hydrogen consumption.

The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support has higher acidity than other supports used to enhance dehydration of ethanol to ethylene, but due to its saturation by hydrogenation will lead to the lowest yields of hydrogen.

Of all the catalysts studied, Pd/SBA-15 proved the most efficient catalyst for the bioethanol reforming reaction. Pd/SBA-15 also allows obtaining high yields of hydrogen (about 10.58%) at low temperatures of 300°C which is an advantage in terms of energy, because literature indicates that the same hydrogen yields are obtained at much higher temperatures of 700-800°C.

The authors gratefully acknowledge the financial support of this work to the Sectorial Operational Programme of Human Resources Development (Project number POSDRU/88/1.5/S/56661).

***Keywords***

ethanol, steam reforming, catalyst, platinum, palladium, SBA-15, hydrogen, conversion, yield, catalytic activity.

## **RÉSUMÉ**

### ***Obtenir de l'hydrogène à partir de sources renouvelables***

Trouver une alternative aux carburants pétroliers pour satisfaire dans le même temps, la demande et limiter la pollution de l'environnement est devenu une préoccupation majeure de la société moderne. La plupart des besoins énergétiques de la planète est fourni par les carburants obtenus à partir de sources d'énergie non renouvelables, ce qui est souvent associée à la libération de quantités importantes de gaz à effet de serre, du dioxyde de carbone en particulier. Ainsi, l'utilisation de biocarburants, en particulier de l'hydrogène produit à partir de ressources renouvelables comme l'éthanol permet de réduire ces émissions et de protéger ainsi l'environnement.

L'objectif de cette thèse était de créer un catalyseur pour produire de l'hydrogène par reformage catalytique de éthanol à faible concentration obtenu par procédés de fermentation de la biomasse. Catalyseurs utilisés ont été préparés par la méthode d'imprégnation. Les catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques analytiques telles que diffraction des rayons X, spectroscopie de rayons X, isotherme d'adsorption/désorption, analyse thermogravimétrique etc. Les isotherme d'adsorption/désorption ont confirmé le type IV correspondent aux supports de silice mésoporeuses qui avec une structure hexagonale bien défini, avec une hystérésis de type H2 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou hystérésis H1 (SBA-15). Le catalyseur Pt/CeO<sub>2</sub> présente une isotherme le type II avec une boucle d'hystérésis de type B. Les mesures de diffraction des rayons X sont en bon accord isothermes, obtenues montrent une structure hexagonale pour les supports utilisé. D'autre part l'analyse de spectroscopie de rayons X de photoélectrons a révélé la présence de métaux Pt et Pd dans la structure de catalyseurs.

La performance catalytique du reformage de l'éthanol a été étudié à la pression atmosphérique au température de 300-500<sup>0</sup>C, en utilisant un réacteur catalytique à lit fixe surveillé en ligne par un chromatographe en phase gazeuse. Les catalyseurs ont été activés avant chaque série d'expériences, en utilisant l'hydrogène au température de 550<sup>0</sup>C pour 6 heures.

La phase gazeuse, séparée dans le séparateur gaz-liquide, a été analysée par l'échantillonnage direct du flux dans un chromatographe en phase gazeuse, VARIAN 450 équipé avec un système de valves qui permet une analyse parallèle d'hydrogène et des autres composés organiques présents.

Les performances du processus de réformage catalytique d'éthanol ont été appréciés par deux paramètres: la conversion de l'éthanol et le rendement dans le produit principal (l'hydrogène).

Il faut souligner que, la conversion de l'éthanol augmente, tant que le température augmente aussi pour tous les composant actif utilisés, montrent quand même des valeurs plus élevées pour la phase active du catalyseur au palladium.

Le reformage catalytique du bioéthanol se produit par un mécanisme de réaction complexe qui comprend plusieurs réactions intermédiaires dans lesquelles l'éthanol est déshydrogéné ou déshydraté avec la formation d'acétaldéhyde et de l'éthylène respectivement, qui à son tour est transformé en H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO et CO<sub>2</sub> et d'autres produits. Le catalyseur favorise la réaction Shift qui transforme le CO à H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>.

Une activité meilleure pour Pd au rapport a Pt est visible fortement à des températures élevées 450-500<sup>0</sup>C, où la croissance de la conversion d'éthanol se trouve au niveau de 8.6-9% face à 1,5% pour une température de 300 <sup>0</sup>C. Cette augmentation se justifie par le fait que la transformation se produit principalement par déshydrogénéation de l'éthanol en acétaldéhyde et en ce cas Pd est plus actif que Pt.

Le support de CeO<sub>2</sub> garantit un rendement meilleur d'hydrogène par rapport à d'autres supports. En ce cas on obtient les faibles quantités d'éthane ce qui montrent que le reformage catalytique se produit principalement par lavoie de déshydrogénéation d'éthanol avec la formation d'acétaldéhyde et moins par déshydratation avec la formation d'éthylène que consomme hydrogène pour obtenir l'éthanol.

Le support d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> été plus acide que les autres supports utilisés et il intensifie la déshydratation de l'éthanol à l'éthylène et en raison de sa saturation par hydrogénéation on obtient les plus faibles rendements en hydrogène.

De tous les catalyseurs étudiés, Pd/SBA-15 a révélé la meilleure activité pour la réaction du reformage catalytique de bioéthanol. Aussi, le catalyseur Pd/SBA-15 permet d'obtenir des rendements élevés d'hydrogène (environ 10.58%) au température de 300<sup>0</sup>C qui est un avantage en termes d'énergie, parce que la littérature indique que les mêmes rendements d'hydrogène sont obtenus aux températures beaucoup plus élevées de 700-800<sup>0</sup>C.

### ***Mots-clés***

éthanol, reformage, catalyseurs, platine, palladium, SBA-15, hydrogène, conversion, rendement, activité catalytique.