

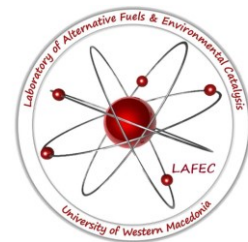
**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ II

**Νικόλαος Χαρισίου,
Επικ. Καθηγητής
ncharisiou@uowm.gr**



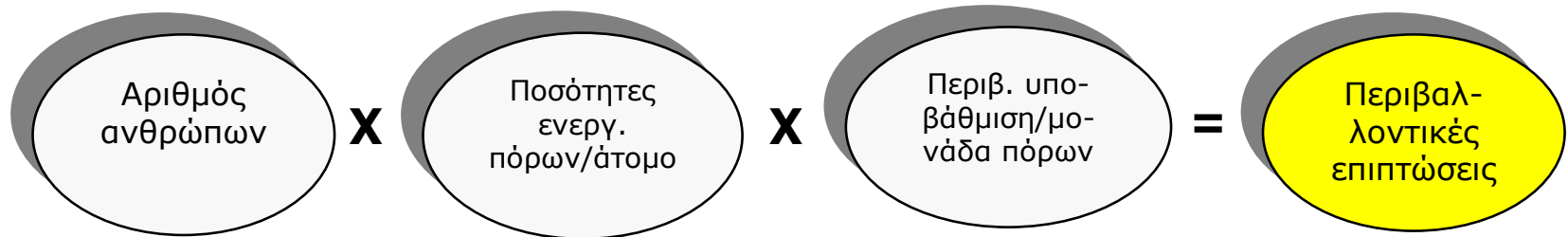
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ



Εισαγωγή (1/4)

Ενεργειακή κρίση: Το πιο σημαντικό πρόβλημα του 21^{ου} αιώνα

- Το Ενεργειακό πρόβλημα διατυπώθηκε στις αρχές του 50, αλλά συνειδητοποιήθηκε με τραγικό τρόπο με τις ενεργειακές κρίσεις της δεκαετίας του 1970.
- Η συντριπτική πλειονότητα των ανθρώπων ζουν σε συνθήκες διαβίωσης από μη ικανοποιητικές έως άθλιες, ενώ το κατά κεφαλήν εισόδημα συσχετίζεται προσεγγιστικά με την κατανάλωση ενέργειας.
- Σχεδόν > **85%** των αναγκών της ανθρωπότητας σε ενέργεια προέρχεται από την καύση ορυκτών καυσίμων.
- Η **αύξηση του πληθυσμού της γης** και η προσπάθεια των αναπτυσσόμενων χωρών για αύξηση του βιοτικού τους επιπέδου θα οδηγήσει αναπόφευκτα σε **μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας** και **μεγαλύτερη περιβαλλοντική υποβάθμιση**.



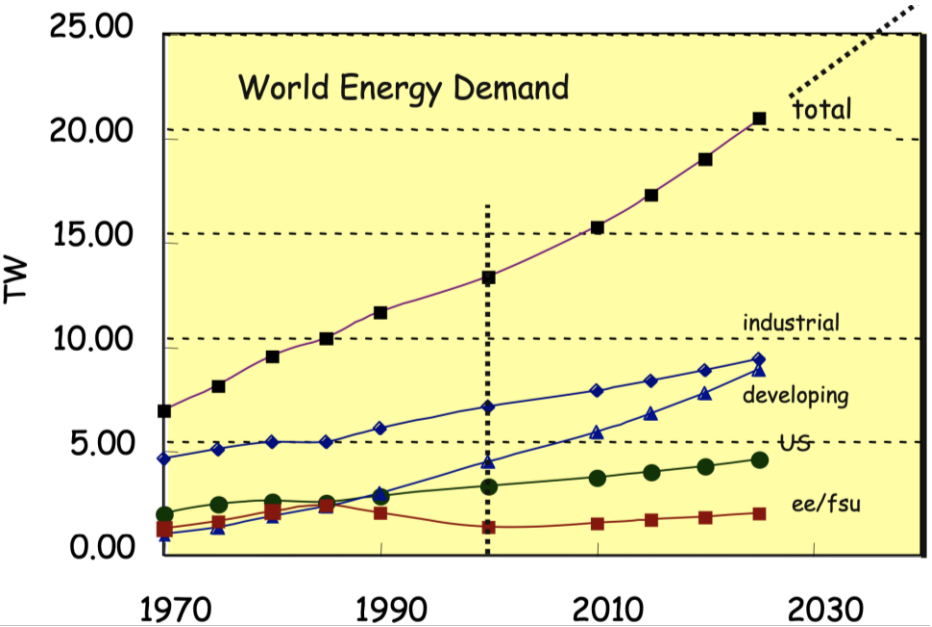
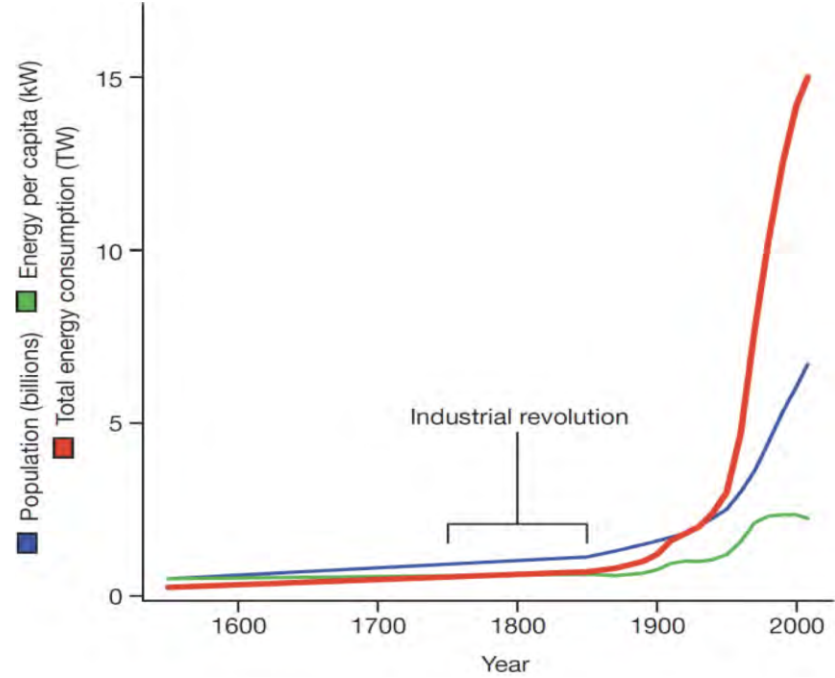
Απλοποιημένο μοντέλο για το πως τρεις παράγοντες (πληθυσμός, ευμάρεια και τεχνολογία) επιδρούν στην περιβαλλοντική υποβάθμιση.



Εισαγωγή (2/4)

Ενεργειακή κρίση: Το πιο σημαντικό πρόβλημα του 21^{ου} αιώνα

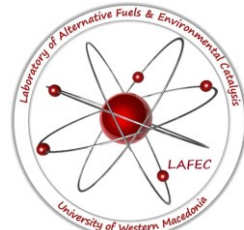
Σημαντική αύξηση του πληθυσμού της Γης, συνοδευόμενη από μια δραματική αύξηση στην κατανάλωση ενέργειας



2000:	13 TW
2050:	25-30 TW
2100:	40-50 TW



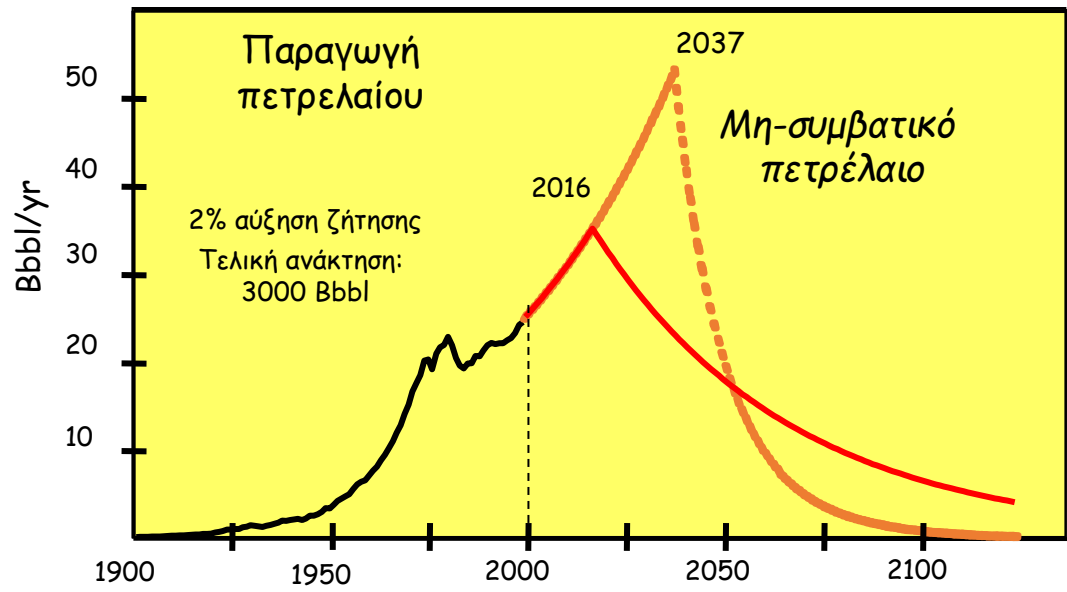
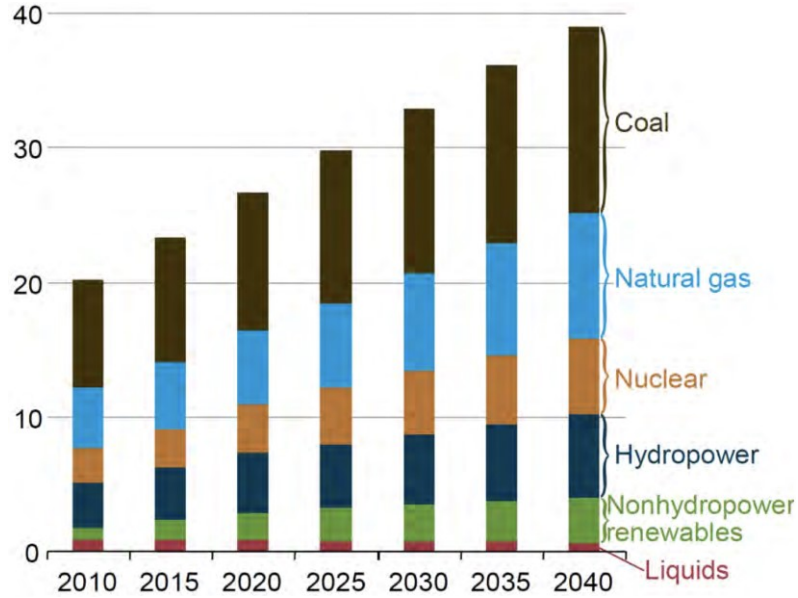
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ



Εισαγωγή (3/4)

Από τα ορυκτά καύσιμα στις εναλλακτικές μορφές ενέργειας

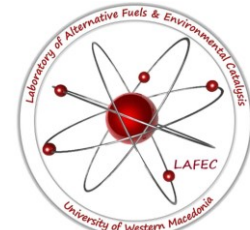
Η κορύφωση του πετρελαίου στην ουσία προμηνύει την εξάντληση του ενεργειακού αποθέματος στην αγορά



Σήμερα οι Α.Π.Ε. λαμβάνονται υπόψη στους επίσημους σχεδιασμούς των ανεπτυγμένων κρατών και συμβάλλουν με συνεχώς αυξανόμενο ποσοστό στην παραγωγή ενέργειας

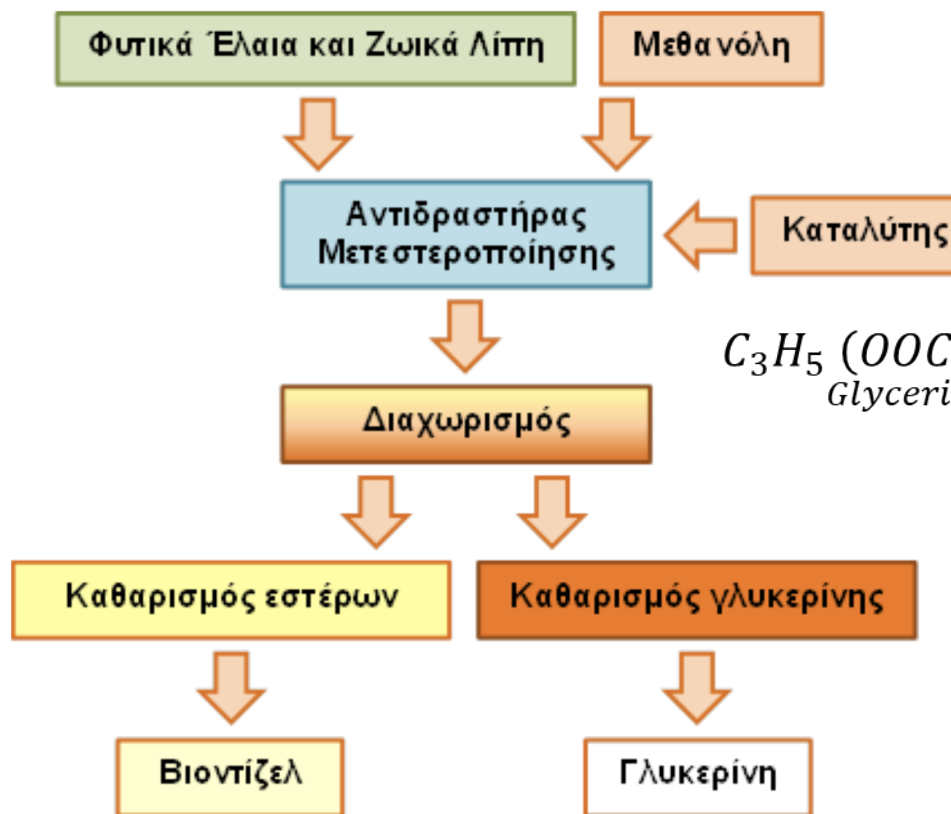


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

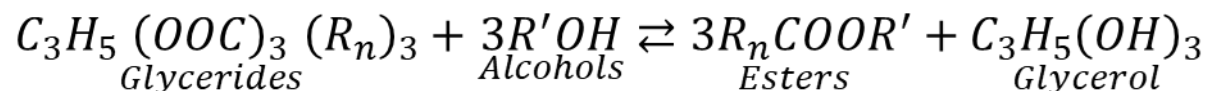


Εισαγωγή (4/4)

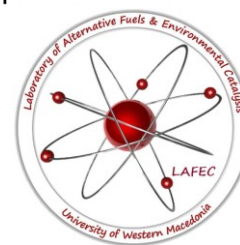
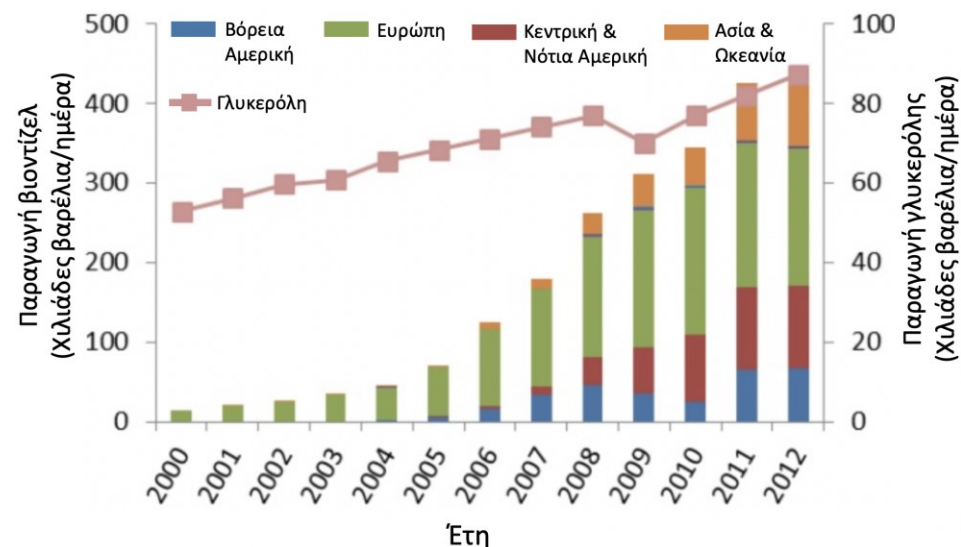
Εναλλακτικές μορφές ενέργειας: Παραγωγή βιοκαυσίμων



- Η γλυκερόλη είναι το κύριο παραπροϊόν της αντίδρασης μετεστεροποίησης (10 κ.β.%) για την παραγωγή βιοντίζελ.



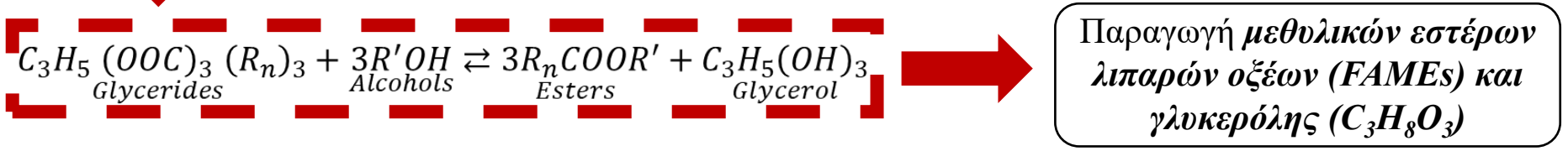
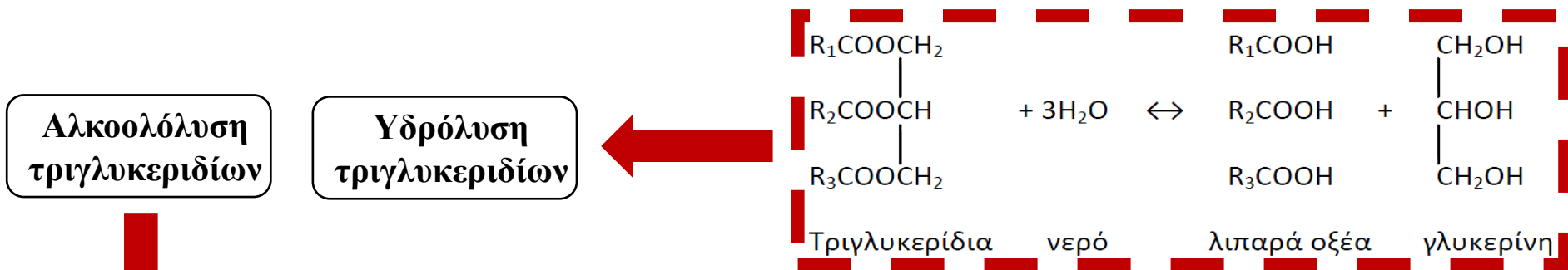
- Σημαντική αύξηση της παραγωγής βιοντίζελ αλλά και της γλυκερόλης ως παραπροϊόν της αντίδρασης.



Η γλυκερόλη ως παραπροϊόν της βιομηχανίας βιοντίζελ (1/2)

Μετεστεροποίηση φυτικών ελαίων & ζωικών λιπών

- Η γλυκερόλη αποτελεί το κύριο παραπροϊόν της μετεστεροποίησης φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών, της παραγωγής δηλαδή βιοντίζελ.
- Τα τριγλυκερίδια που περιέχονται στα φυτικά έλαια μετατρέπονται σε λιπαρά οξέα ή σε εστέρες λιπαρών οξέων μέσω υδρόλυσης ή αλκοολόλυσης, αντίστοιχα.

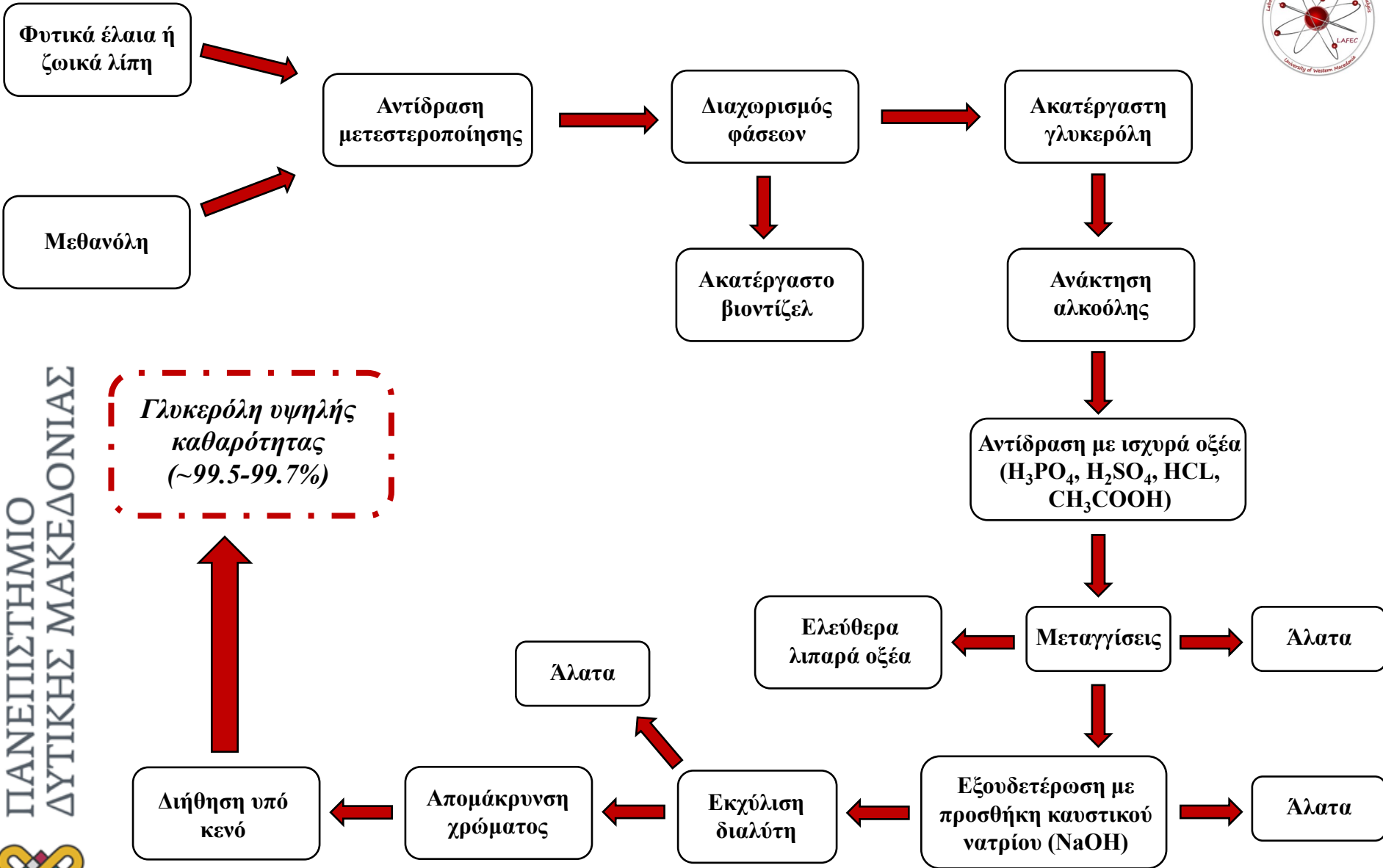
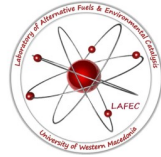


↙

Η απλούστερη αλκοόλη που
χρησιμοποιείται ευρέως είναι η
μεθανόλη

Η γλυκερόλη ως παραπροϊόν της βιομηχανίας βιοντίζελ (2/2)

Καθαρισμός παραγόμενης γλυκερόλης (glycerol purification)



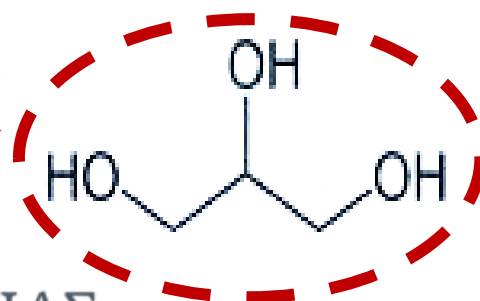
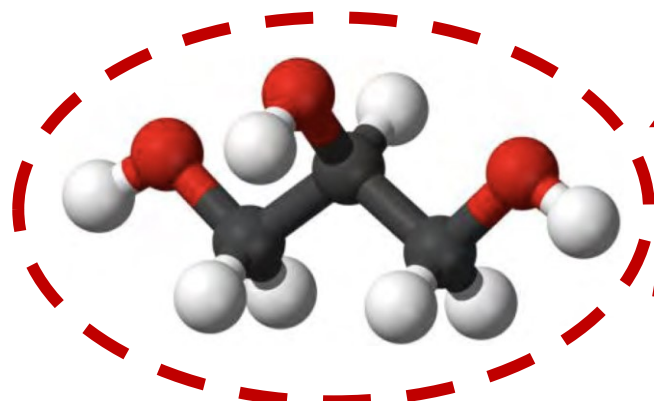
Γλυκερόλη (1/2)

Ιδιότητες & εφαρμογές

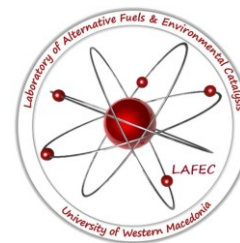
Η γλυκερόλη ή *1,2,3-προπανοτριόλη* ανακαλύφθηκε από το Σουηδό χημικό Carl Wilhelm Scheele το 1779 κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας φυτικών ελαίων με αλκαλικά υλικά (PbO). Βιομηχανικά η γλυκερόλη παρασκευάζεται κάνοντας χρήση λιπών και ελαίων, ως ακατέργαστο υποπροϊόν σε τέσσερις διαφορετικές διαδικασίες:

- Στη σαπωνοποίηση,
- Στην παραγωγή λιπαρών οξέων, όπου με υδρόλυση παράγονται τα λιπαρά οξέα και η γλυκερόλη,
- Στη μετεστεροποίηση, όπου με μεθανόλη παράγονται λιπαροί μεθυλεστέρες (βιοντίζελ) και η γλυκερόλη,
- Στη μικροβιακή ζύμωση.

Η γλυκερόλη είναι μια *αλκοόλη με τρεις υδροξυλομάδες* και σε κανονικές συνθήκες είναι ένα άχρωμο, άοσμο ιξώδες υγρό με γλυκιά γεύση που παράγεται από φυσικές και πετροχημικές πρώτες ύλες.



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

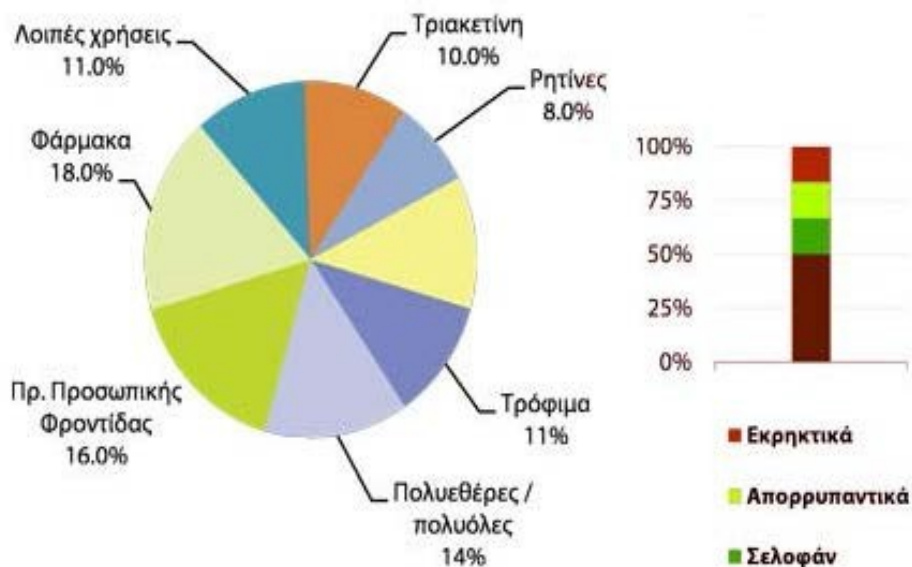


Γλυκερόλη (2/2)

Ιδιότητες & εφαρμογές

Η γλυκερόλη χρησιμοποιείται σε πάνω από 2,000 διαφορετικές διεργασίες:

- στην παρασκευή καλλυντικών, φαρμάκων, φαγητών και ποτών, καπνού, χαρτιού, μελανιών και χρωμάτων εκτύπωσης
- στην παραγωγή φθαλικών και μαλεϊκών αλκυδικών ρητινών, σαπώνων και εκρηκτικών υλών (νιτρογλυκερίνη)
- σαν υδραυλικός παράγοντας, γαλακτωματοποιητής, μέσο διαβροχής
- στο θέατρο σαν υποκατάστατο των φυσικών δακρύων.



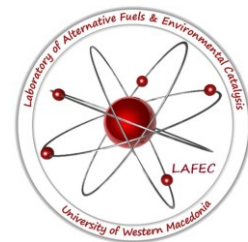
Χημικός τύπος	$C_3H_5(OH)_3$
Μοριακό βάρος	92.09 g mol ⁻¹
Πυκνότητα	1.261 g cm ⁻³
Ιξώδες	1.5 Pa s
Σημείο τήξης	18.2 °C
Σημείο ζέσεως	290 °C
Ενεργειακό περιεχόμενο	4.32 Kcal g ⁻¹
Σημείο ανάφλεξης	160 °C
Επιφανειακή τάση	64 N m ⁻¹



Καταλυτικές διεργασίες αξιοποίησης της γλυκερόλης (1/8)

Εισαγωγή

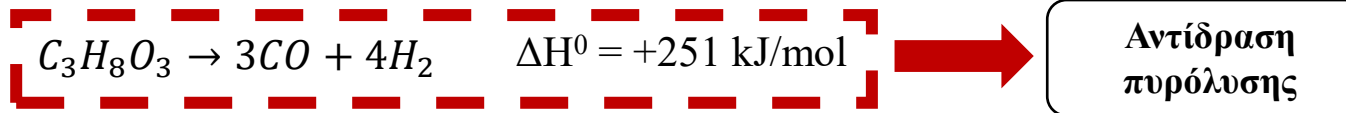
- Η χημεία της αντίδρασης και η μελέτη της θερμοδυναμικής αποτελούν τα βασικά βήματα που οδηγούν τους ερευνητές και τους μηχανικούς στην *ανάπτυξη καινοτόμων καταλυτικών υλικών προς βελτίωση των παρακάτω χημικών διεργασιών*:
 - Πυρόλυση (pyrolysis)
 - Αναμόρφωση μερικής οξείδωσης (partial oxidation reforming)
 - Αυτόθερμη αναμόρφωση (auto-thermal reforming)
 - Αναμόρφωση με ατμό ενισχυμένη με ρόφηση CO₂
 - Αναμόρφωση με ατμό και αντίδραση μετατόπισης του ύδατος
 - Αναμόρφωση γλυκερόλης με χρήση αντιδραστήρα πλάσματος
 - Αναμόρφωση σε υδατική φάση
 - *Αναμόρφωση με ατμό (steam reforming), που είναι η πιο κοινή μέθοδος μετατροπής της γλυκερόλης σε αέριο σύνθεσης*



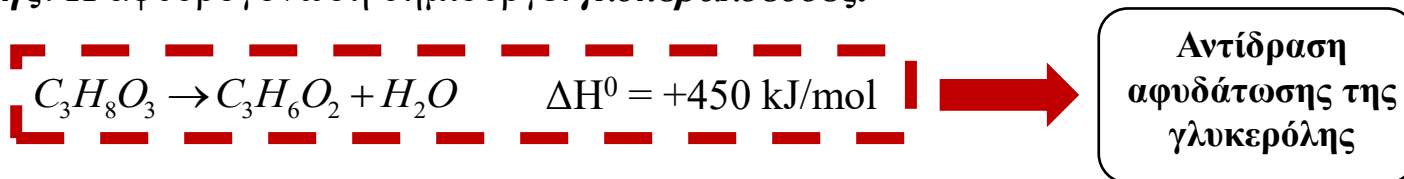
Καταλυτικές διεργασίες αξιοποίησης της γλυκερόλης (2/8)

Αντίδραση πυρόλυσης

- Η **πυρόλυση** είναι μια θερμική διεργασία που λαμβάνει χώρα σε περιβάλλον απουσία οξυγόνου. Η χημεία της πυρόλυσης της γλυκερόλης περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:



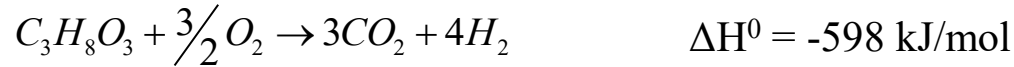
- Η πυρόλυση της γλυκερόλης είναι ιδιαίτερα ενδόθερμη και απαιτεί σημαντική συμβολή θερμότητας.
- Η **αφυδάτωση** και **αφυδρογόνωση** της γλυκερόλης αποτελούν τα δύο βασικά στάδια σε ένα περιβάλλον πυρόλυσης. Η αφυδάτωση παράγει **ύδροξυ-ακετόνη**, η οποία είναι ο πρόδρομος της **ακρολεΐνης**. Η αφυδρογόνωση δημιουργεί **γλυκεραλδεύδες**.



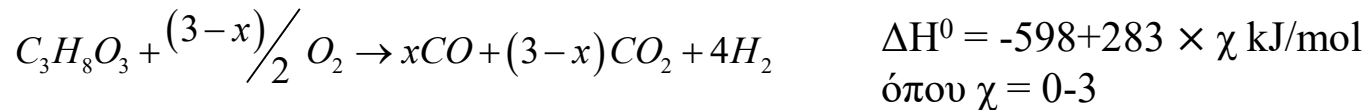
Καταλυτικές διεργασίες αξιοποίησης της γλυκερόλης (3/8)

Αναμόρφωση μερικής οξείδωσης & αυτόθερμη αναμόρφωση

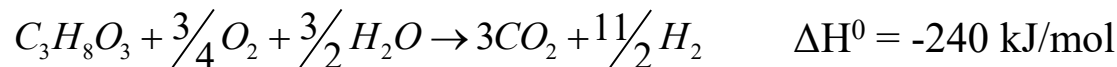
- Η **μερική οξείδωση** μετατρέπει τη γλυκερόλη με στοιχειομετρία οξυγόνου. Η συνολική αντίδραση της μερικής οξείδωσης της γλυκερόλης προς παραγωγή υδρογόνου μπορεί να εκφραστεί ως:



- Παρόμοια με την αναμόρφωση με ατμό, η **μερική οξείδωση** επιτρέπει την εκλεκτική παραγωγή σε αέριο σύνθεσης, **μεταβάλλοντας το οξυγόνο στην τροφοδοσία**. Η συνολική αντίδραση προς παραγωγή αερίου σύνθεσης μπορεί να γραφτεί ως εξής:

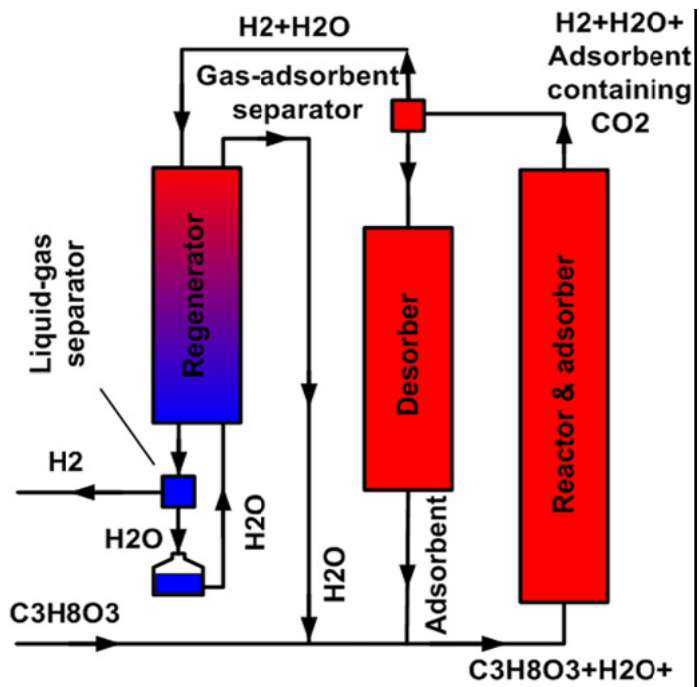


- Για τη βελτίωση των αποδόσεων σε υδρογόνο, η γλυκερόλη μπορεί να τροφοδοτηθεί παράλληλα με νερό υπό συνθήκες μερικής οξείδωσης. Αυτός ο τύπος συστήματος καλείται **αυτόθερμη αναμόρφωση (auto-thermal reforming)**. Η χημική έκφραση της αυτόθερμης αναμόρφωσης παρουσιάζεται παρακάτω:



Αναμόρφωση με ατμό ενισχυμένη με ρόφηση CO_2

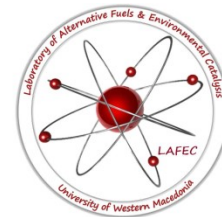
- Μία από τις δυσκολίες που συνδέονται με την αξιοποίηση του αερίου σύνθεσης που παράγεται στη διεργασία αναμόρφωσης με ατμό για την παραγωγή ενέργειας είναι οι **υψηλές συγκεντρώσεις σε CO_2 και CO** .
- Ειδικά για τα συστήματα κυψελών καυσίμου, η μεγάλη **περιεκτικότητα σε CO_2 του αερίου καυσίμου επηρεάζει σημαντικά την απόδοση του συστήματος**, ενώ το CO έχει μια πολύ ισχυρή επίδραση στην **δηλητηρίαση του καταλύτη PEMFC**.



- Η απομάκρυνση του CO_2 ενισχύει τη μετατροπή της γλυκερόλης και του ατμού, όπως και την καθαρότητα σε υδρογόνο. **Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως η ενισχυμένη διαδικασία αναμόρφωσης με ρόφηση και έχει μελετηθεί ευρέως στη διεργασία αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό.**

Προσροφητικά υλικά

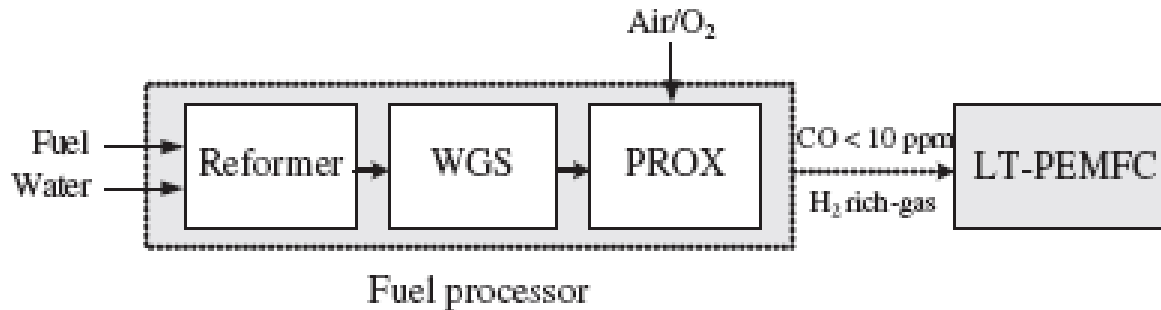
- Το **Οξείδιο του ασβεστίου (CaO)** είναι ένα υλικό που έχει ευρέως διερευνηθεί στο πλαίσιο της δέσμευσης του CO_2 . **Τα CaO και $CaCO_3$** είναι διαθέσιμα από πολλές πηγές, τόσο φυσικές όσο και συνθετικές.



Καταλυτικές διεργασίες αξιοποίησης της γλυκερόλης (5/8)

Αναμόρφωση με ατμό & αντίδραση μετατόπισης του ύδατος

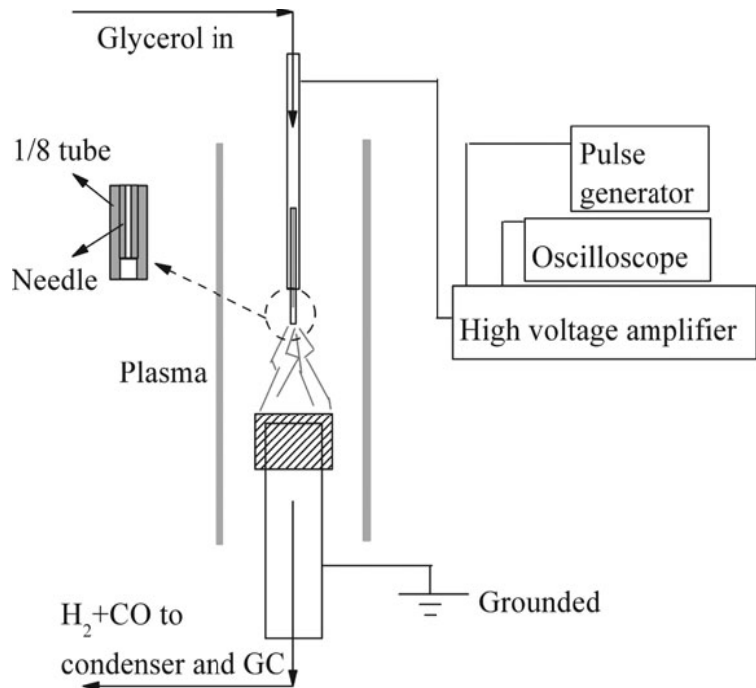
- Η προσέγγισή τους στην παραγωγή υδρογόνου δίνει έμφαση στην ευελιξία του **συνδυασμού της αναμόρφωσης γλυκερόλης με την αντίδραση WGS** σε ένα σύστημα αντιδραστήρα ώστε να παραχθούν CO/H₂ μείγματα με μεταβλητές συνθέσεις.
- Αυτή η ευελιξία επιτρέπει την εφαρμογή ανανεώσιμων τροφοδοσιών σε εφαρμογές που απαιτούν σχετικά καθαρό H₂, καθώς και σε εφαρμογές που απαιτούν διάφορες ποιότητες **αερίου σύνθεσης (H₂/CO = 2)**, όπως **σύνθεση Fischer-Tropsch και την σύνθεση μεθανόλης**.
- Η επιθυμητή H₂/CO αναλογία μπορεί να επιτευχθεί με την **αλλαγή της συγκέντρωσης της τροφοδοσίας ή μειώνοντας την ποσότητα καταλύτη WGS**, οδηγώντας σε ατελή μετατροπή του CO που παράγεται στο στάδιο αναμόρφωσης.
- Για την ενσωμάτωση της αεριοποίησης γλυκερόλης και της αντίδρασης μετατόπισης του ύδατος σε ενιαίο σύστημα αντιδραστήρα, η διαδικασία αεριοποίησης πρέπει να λειτουργεί σε συνθήκες που είναι θερμοδυναμικά ευνοϊκές για την WGS (π.χ., χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία).



Καταλυτικές διεργασίες αξιοποίησης της γλυκερόλης (6/8)

Αναμόρφωση γλυκερόλης με χρήση αντιδραστήρα πλάσματος

- Η συμπυκνωμένη γλυκερόλη όπως και η καθαρή γλυκερόλη μπορεί αποτελεσματικά να μετατραπεί σε αέριο σύνθεσης με εκλεκτικότητα μεγαλύτερη από 80% χρησιμοποιώντας ένα **πλάσμα παλμού σε χαμηλή θερμοκρασία και ατμοσφαιρική πίεση, χωρίς εξωτερική θέρμανση**.
- Βρέθηκε ότι η συγκέντρωση H_2/CO ήταν **υψηλότερη από 94%** και η αναλογία του H_2/CO ήταν **περίπου 1.33** για υψηλότερες συγκεντρώσεις γλυκερόλης, δείχνοντας ότι η διάσπαση της γλυκερόλης ήταν η κύρια αντίδραση πλάσματος.



Αρχή λειτουργίας

- Στο πλάσμα μη-ισορροπίας, τα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας παράγονται και ενεργοποιούν τα αντιδρώντα, καθορίζοντας την έναρξη αντιδράσεων ελευθέρων ριζών, ενώ το μεγαλύτερο μέρος της θερμοκρασίας στην αέρια φάση παραμένει χαμηλό.

Πλεονεκτήματα

- Τα πλεονεκτήματα της **χαμηλής θερμοκρασίας, γρήγορης εκκίνησης, και της μη απενεργοποίησης του καταλύτη** (λόγω του σχηματισμού κωκ) αυτού του τύπου πλάσματος οδηγούν σε αύξηση του ενδιαφέροντος για τη χρησιμοποίηση σε μετατροπές καύσιμων.

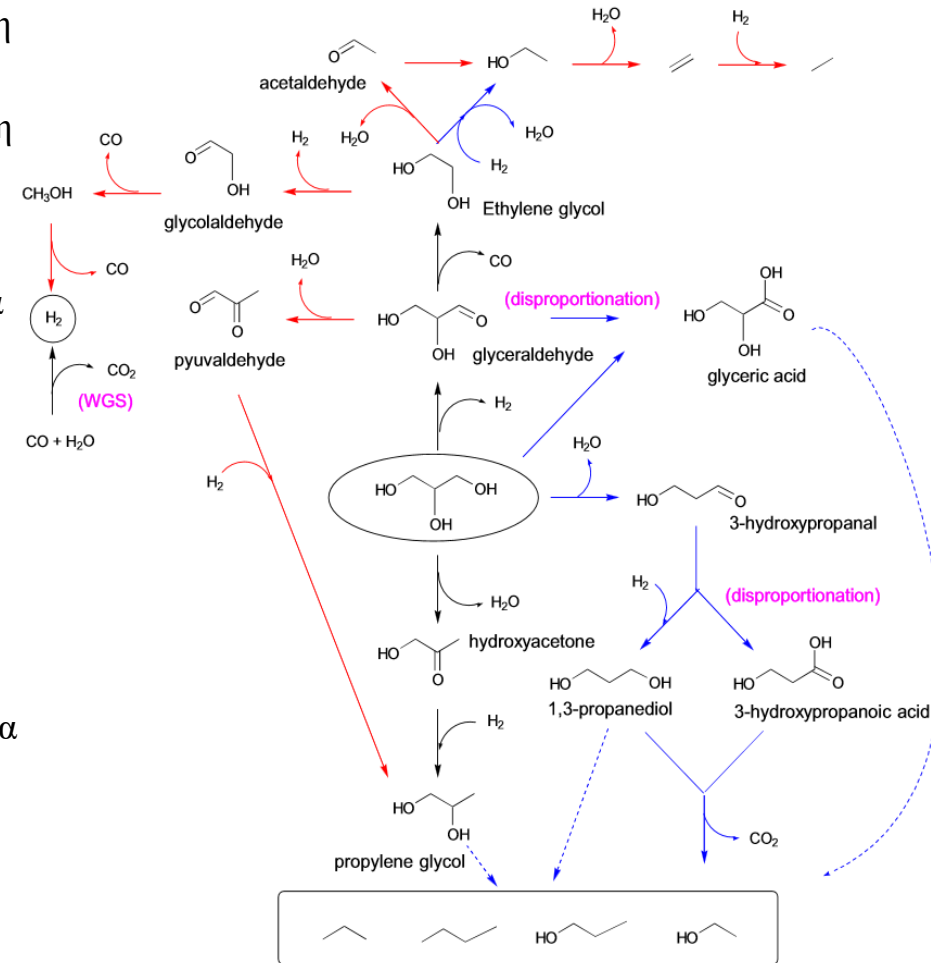


Καταλυτικές διεργασίες αξιοποίησης της γλυκερόλης

(7/8)

Αναμόρφωση σε υδατική φάση

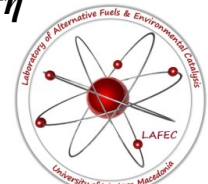
- Με στόχο την παραγωγή υδρογόνου υψηλής καθαρότητας, η **αναμόρφωση της γλυκερόλης σε υδατική φάση**, θα πρέπει να ενισχύει τη διάσπαση των C-C, C-H και O-H δεσμών στη δομή της γλυκερόλης.
- Η διάσπαση αυτών των δεσμών σχηματίζει διάφορα ενδιάμεσα (π.χ., χημικά προσροφημένο CO) στην επιφάνεια του καταλύτη. Αυτά τα ενδιάμεσα μπορούν περαιτέρω να μετασχηματιστούν σε H₂ και CO₂ μέσω της αντίδρασης WGS.
- Ένας αποτελεσματικός καταλύτης στην αναμόρφωση γλυκερόλης σε υδατική φάση θα πρέπει να είναι:
 - ενεργός στην διάσπαση του δεσμού C-C,
 - ικανός να ενισχύει την αντίδραση WGS από την οποία η δηλητηρίαση της επιφάνειας του καταλύτη από το CO να μπορεί να αποφευχθεί, και
 - ανενεργός στη σχάση των δεσμών C-O, για να παρεμποδίζει τη σύνθεση των ανεπιθύμητων αλκοολών και αλκανίων από την υδρογόνωση χημικά προσροφημένων οξειδίων του άνθρακα.



Πιθανές αντιδράσεις κατά την αναμόρφωση σε υδατική φάση



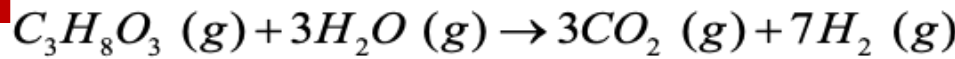
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ



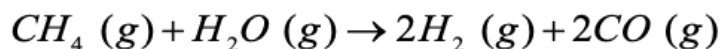
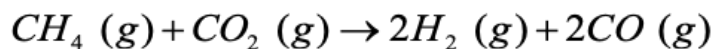
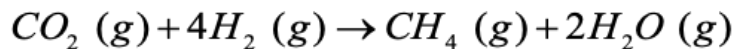
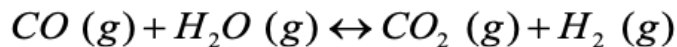
Καταλυτικές διεργασίες αξιοποίησης της γλυκερόλης (8/8)

Αναμόρφωση της γλυκερόλης με ατμό

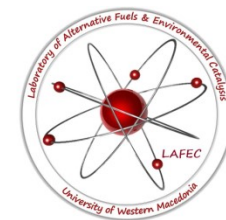
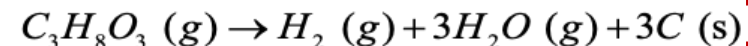
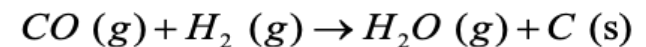
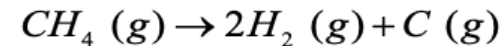
- Η αναμόρφωση με ατμό είναι η πιο κοινή μέθοδος μετατροπής της γλυκερόλης σε υδρογόνο και σε αέριο σύνθεσης. Αυτή η διεργασία αποτελεί συνδυασμό της *πυρόλυσης της γλυκερόλης με την αντίδραση μετατόπισης του ύδατος (WGS)*.
- Ως εκ τούτου, η συνολική αντίδραση αναμόρφωσης της γλυκερόλης μπορεί να περιγραφεί ως εξής:



Αναμόρφωση της
γλυκερόλης με
ατμό

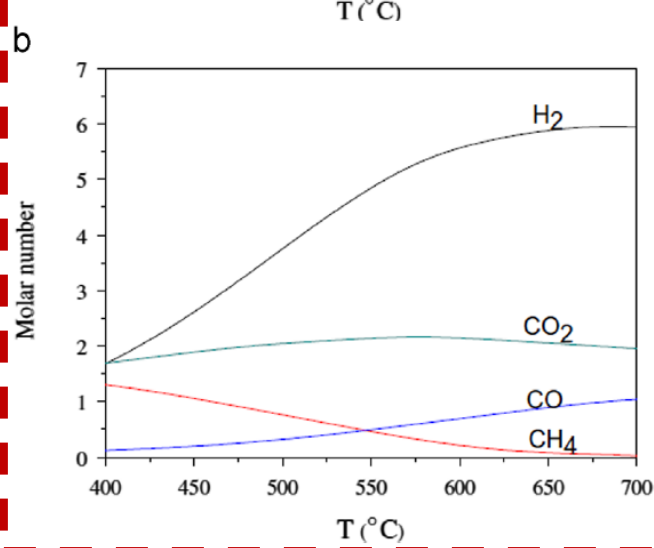
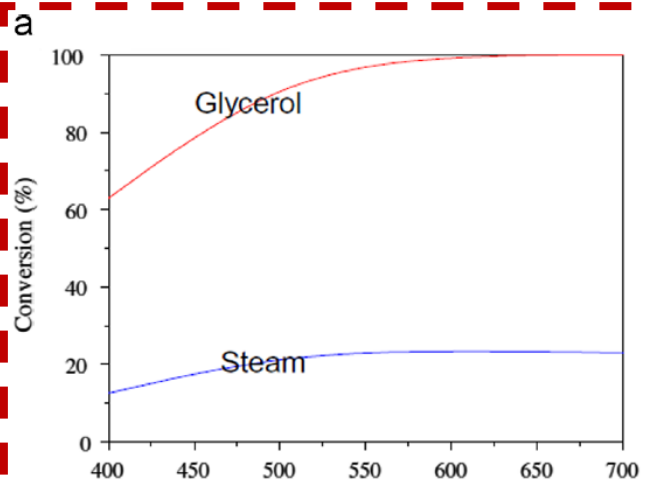


Παράπλευρες
αντιδράσεις



Αναμόρφωση της γλυκερόλης με ατμό (1/4)

Θερμοδυναμική ανάλυση – Επίδραση της θερμοκρασίας



Θερμοδυναμική ισορροπία της GSR: (a) μετατροπή γλυκερόλης και ατμού και (b) γραμμομόρια των προϊόντων στην αέρια φάση. Λόγος $H_2O/C_3H_8O_3 = 9$ και ατμοσφαιρική πίεση.

Μία από τις πιο σημαντικές παραμέτρους που επηρεάζει οποιοδήποτε σύστημα αντίδρασης είναι η **θερμοκρασία**. Αρχικά η **διάσπαση της γλυκερόλης είναι ιδιαίτερα ενδόθερμη αντίδραση**, όπως επίσης και η **συνολική αντίδραση της GSR**, και απαιτεί περισσότερη θερμότητα από ότι αυτή που παράγεται κατά την αντίδραση της WGS. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να ενισχύει την παραγωγή υδρογόνου.

Μαθηματική έκφραση ισορροπίας ενός συστήματος σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία

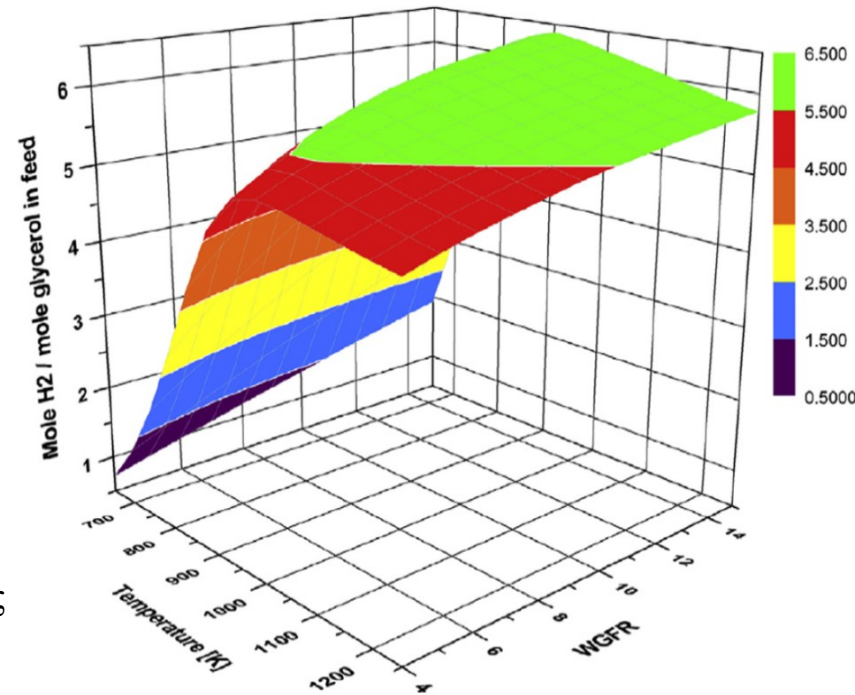
$$dG = \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i = 0$$

όπου G είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs, μ_i και n_i είναι το χημικό δυναμικό και ο αριθμός των γραμμομορίων του συστατικού i στο σύστημα, αντίστοιχα

Αναμόρφωση της γλυκερόλης με ατμό (2/4)

Θερμοδυναμική ανάλυση – Επίδραση του λόγου $H_2O/C_3H_8O_3$

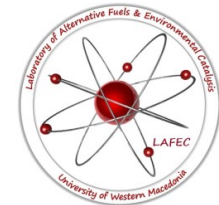
- Η γραμμομοριακή αναλογία $H_2O/C_3H_8O_3$ έχει επίσης βρεθεί να επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την παραγωγή του H_2 (κυρίως την απόδοση σε H_2 και την εκλεκτικότητα) στην ισορροπία.
- Λαμβάνοντας υπόψη την αρχή του Le Chatelier, είναι αναμενόμενο ότι για υψηλότερη αναλογία $H_2O/C_3H_8O_3$ η ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατανάλωση της περίσσειας του νερού, δημιουργώντας έτσι περισσότερο υδρογόνο.
- Η απόδοση σε H_2 αυξάνεται καθώς αυξάνεται η αναλογία $H_2O/C_3H_8O_3$ από 4 έως 15, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία.
- Για γραμμομοριακή αναλογία $H_2O/C_3H_8O_3$ πάνω από 9 η απόδοση σε H_2 αυξάνεται με βραδύτερο ρυθμό, ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Η ποσότητα του νερού που χρησιμοποιείται δεν πρέπει να είναι αρκετά υψηλή λόγω του υπερβολικού κόστους εξάτμισης που θα φέρει σε βιομηχανική κλίμακα.
- Επιπρόσθετα, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η ικανότητα ενεργοποίησης του H_2O , ανάλογα με τον καταλύτη που χρησιμοποιείται, καθώς και οι υπόλοιπες συνθήκες λειτουργίας (θερμοκρασία και πίεση).



Γραμμομόρια H_2 που παράγονται ανά γραμμομόριο γλυκερόλης κατά τη διάρκεια της GSR ως συνάρτηση της αναλογίας $H_2O/C_3H_8O_3$ και της θερμοκρασίας σε 1 atm.



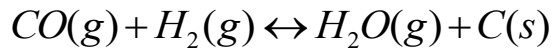
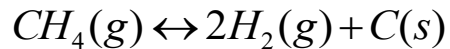
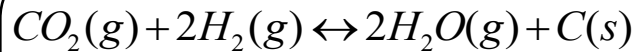
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ



Αναμόρφωση της γλυκερόλης με ατμό (3/4)

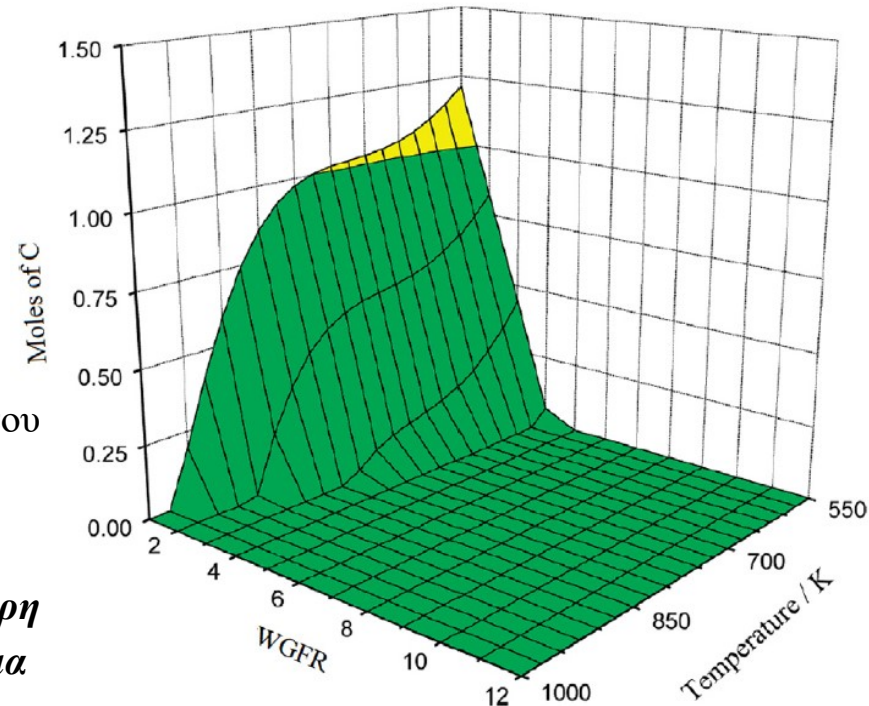
Θερμοδυναμική ανάλυση – Επίδραση της θερμοκρασίας και του $H_2O/C_3H_8O_3$ στον σχηματισμό άνθρακα

- Η επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας όσο και της αναλογίας $H_2O/C_3H_8O_3$ στο σχηματισμό άνθρακα έχει επίσης ερευνηθεί.
- Ο σχηματισμός του άνθρακα μπορεί να επιτευχθεί μέσω των ακόλουθων αντιδράσεων:



- Προκειμένου να αποφευχθεί ο σχηματισμός του άνθρακα, που δηλητηριάζει τους καταλύτες, πρέπει να χρησιμοποιούνται υψηλές αναλογίες $H_2O/C_3H_8O_3$ και θερμοκρασίες.
- Στην πραγματικότητα, για αναλογία $H_2O/C_3H_8O_3$ μεγαλύτερη από 5, ο σχηματισμός άνθρακα παρεμποδίζεται πλήρως για όλο το θερμοκρασιακό εύρος (550-1000 K).

Γραμμομόρια άνθρακα που σχηματίζονται ως συνάρτηση της αναλογίας $H_2O/C_3H_8O_3$ και της θερμοκρασίας σε 50 atm

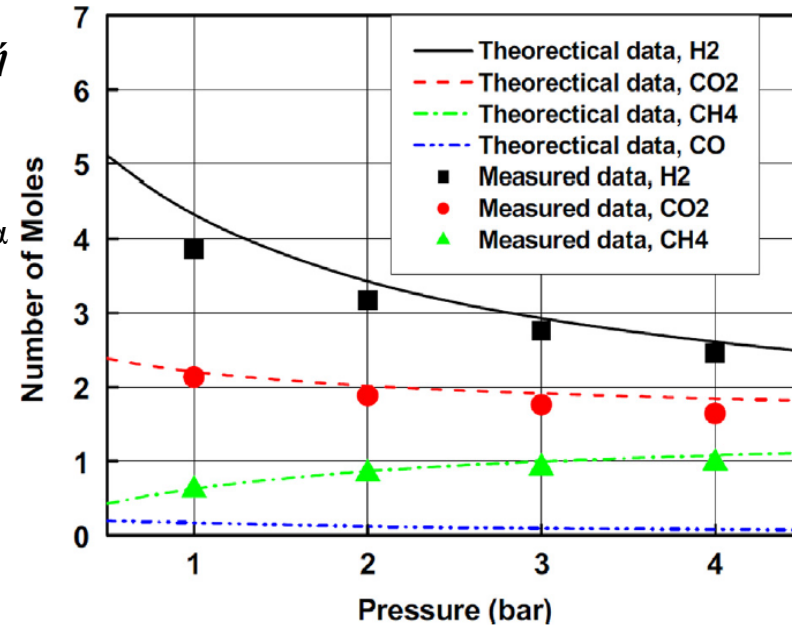


Αναμόρφωση της γλυκερόλης με ατμό (4/4)

Θερμοδυναμική ανάλυση – Επίδραση του λόγου $H_2O/C_3H_8O_3$

- Η πίεση αποτελεί **σημαντική παράμετρο επειδή έχει σπουδαία επίδραση στην απόδοση**. Η επίδραση αυτή είναι ακόμη πιο αισθητή για διεργασίες κατά τις οποίες υπάρχει μεταβολή του συνολικού αριθμού των γραμμομορίων, όπως η GSR, καθώς επηρεάζει τη θερμοδυναμική ισορροπία (αρχή του Le Chatelier).
- Στην περίπτωση της GSR, **υψηλές πιέσεις οδηγούν σε χαμηλότερη παραγωγή υδρογόνου** καθώς έχει επαληθευτεί ότι ενισχύεται ο σχηματισμός του μεθανίου στην ισορροπία.
- Η χρήση **χαμηλότερων πιέσεων είναι περισσότερο αποτελεσματική** όχι μόνο επειδή είναι οικονομικά πιο ελκυστική, αλλά και γιατί οδηγεί, σύμφωνα με την ισορροπία, σε αύξηση της παραγωγής H_2 .
- Πιέσεις χαμηλότερες από την ατμοσφαιρική πίεση θα μπορούσαν να εφαρμοστούν, ωστόσο, οι πιέσεις αυτές είναι **περισσότερο δύσκολο να επιτευχθούν από πλευράς κόστους στη βιομηχανία**.
- **Συμπερασματικά οι υψηλές θερμοκρασίες, η υψηλή αναλογία $H_2O/C_3H_8O_3$ και οι χαμηλές πιέσεις εννοούν την παραγωγή υδρογόνου στην ισορροπία. Οι θερμοκρασίες μεταξύ 580 και 702 °C, η αναλογία $H_2O/C_3H_8O_3$ μεταξύ 9 και 12 και η ατμοσφαιρική πίεση έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία ως βέλτιστες συνθήκες.**

Επίδραση της συνολικής πίεσης στον αριθμό των γραμμομορίων των CO , CO_2 , CH_4 και H_2 στην ισορροπία. $T=450$ °C, $H_2O/C_3H_8O_3=9$, λόγος αντιδρώντων στην είσοδο προς αδρανές αέριο=1:4

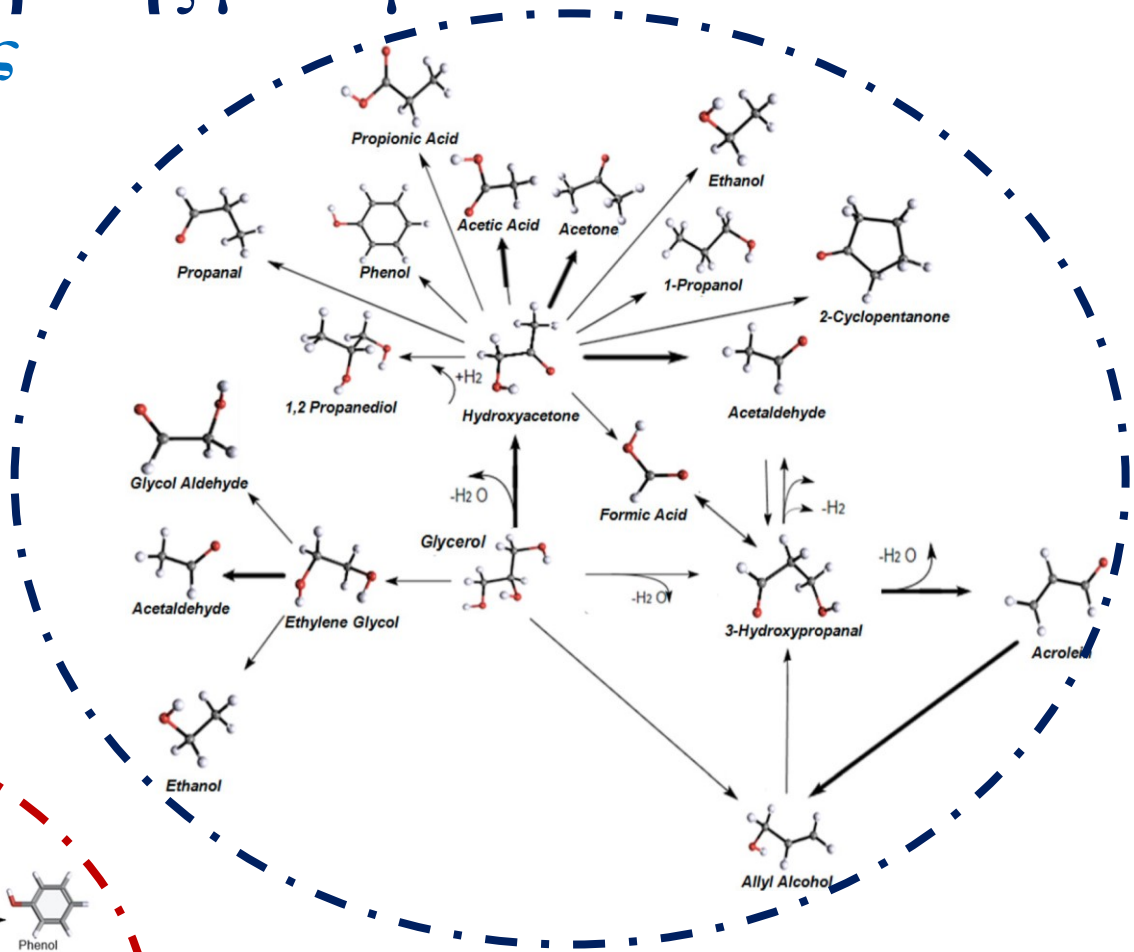
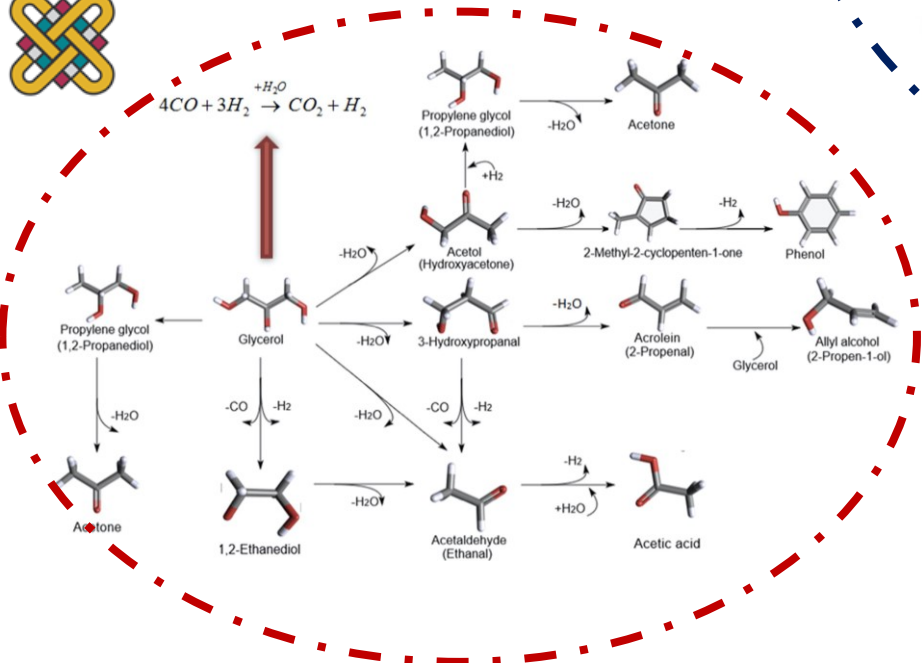
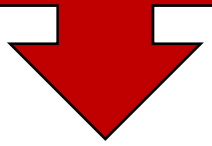


Αναμόρφωση της γλυκερόλης με ατμό

Μηχανισμός της αντίδρασης



Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού αντίδρασης της αναμόρφωσης της γλυκερόλης με ατμό σε καταλύτες Ni, Co και Cu/γ-Al₂O₃



Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού αντίδρασης της αναμόρφωσης της γλυκερόλης με ατμό σε καταλύτες Ir, Pt και Pd/Ce₂O₃-γ-Al₂O₃



Αναμόρφωση της γλυκερόλης με ατμό (1/4)

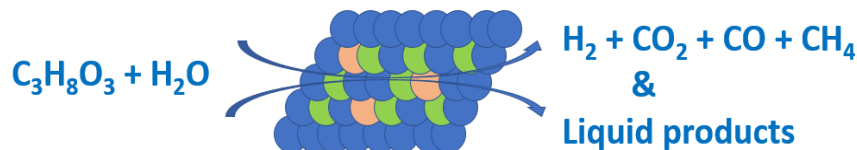
Καταλυτικά συστήματα

Καταλυτικά συστήματα

Για την αντίδραση της αναμόρφωσης με ατμό έχουν μελετηθεί κυρίως καταλύτες βασισμένοι σε κάποιο *μέταλλο μετάπτωσης ή κάποιο ευγενές μέταλλο* σε διάφορα υποστρώματα:

- *Μέταλλα μετάπτωσης:* Ni, Co and Cu
- *Ευγενή μέταλλα:* Ir, Pd, Pt, Rh and Ru
- *Διμεταλλικά καταλυτικά συστήματα:* συνήθως χρησιμοποιείται ένας συνδυασμός Ni με ευγενή μέταλλο (Ni-Pt, Ni-Ru)

Τα τελευταία χρόνια οι καταλύτες *Ni* έχουν μελετηθεί εκτεταμένα στην αντίδραση *GSR*. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα των καταλυτών Ni είναι ότι μπορούν να *χρησιμοποιηθούν στη βιομηχανία καθώς παρουσιάζουν χαμηλό κόστος και υψηλή δραστικότητα* σε σύγκριση με καταλύτες με ενεργό φάση ευγενή μέταλλα.



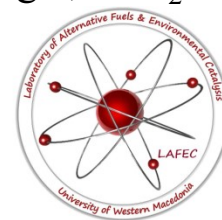
Φορείς & ενισχυτές

● Support ● Promoter ● Active phase

- ZrO_2 , TiO_2 , MgO , CeO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 (και προσθήκη ενισχυτών όπως CaO , MgO , CeO_2 σε Al_2O_3)

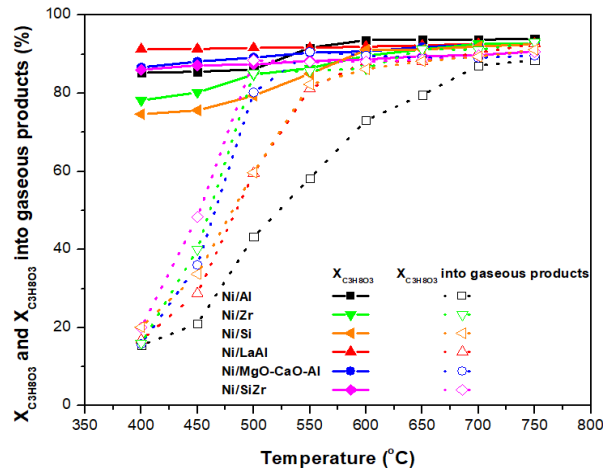


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

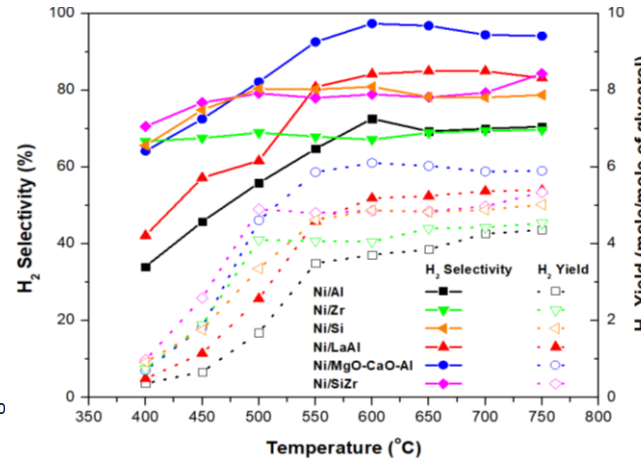


Αναμόρφωση της γλυκερόλης με ατμό (2/4)

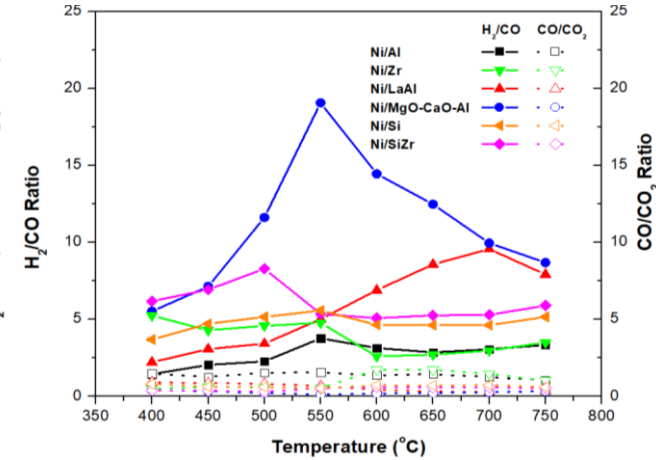
Αποτελέσματα καταλυτικών δοκιμών



Μετατροπή γλυκερόλης και μετατροπή γλυκερόλης σε αέρια προϊόντα



Απόδοση και εκλεκτικότητα ως προς H₂



Μοριακός λόγος H₂/CO and CO/CO₂

- Οι καταλύτες Ni παρουσιάζουν **υψηλή δραστηριότητα** όσον αφορά τη μετατροπή της γλυκερόλης σε αέρια προϊόντα, λόγω της ικανότητάς τους να προάγουν τη σχάση του δεσμού C-C.
- Οι **τροποποιημένοι καταλύτες είναι σημαντικά πιο δραστικοί** από τους μη τροποποιημένους καταλύτες, γεγονός που υποδηλώνει ότι μειώνοντας την όξινη φύση της Al₂O₃, ευνοείται ιδιαίτερα η μετατροπή των οξυγονωμένων υδρογονανθράκων (OHCs) σε CH₄, CO, CO₂ και H₂.
- Η προσθήκη SiO₂ στον φορέα της ZrO₂ επηρεάζει την κατανομή των αερίων προϊόντων αυξάνοντας την παραγωγή H₂.

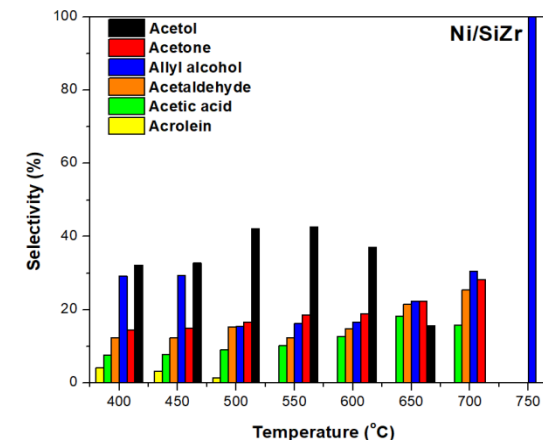
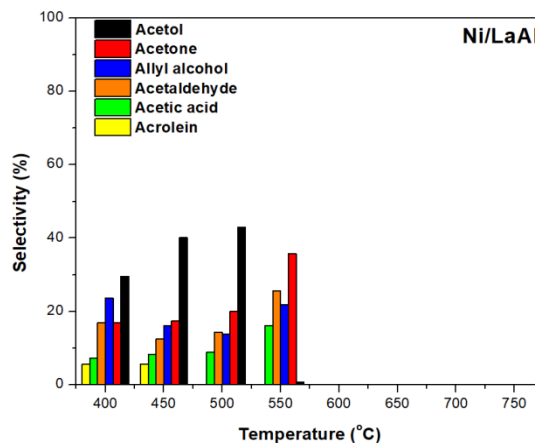
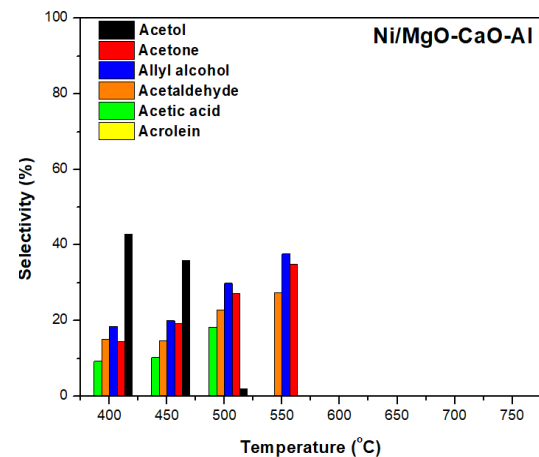
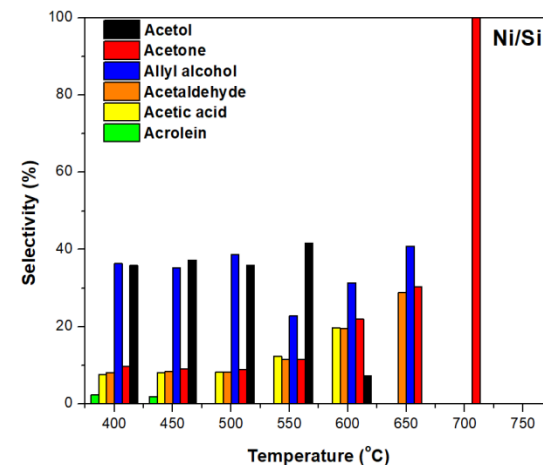
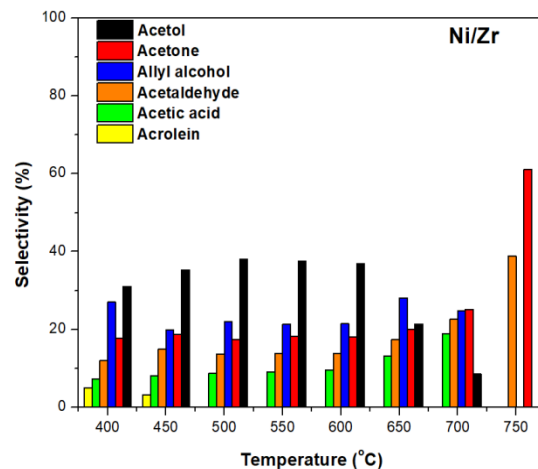
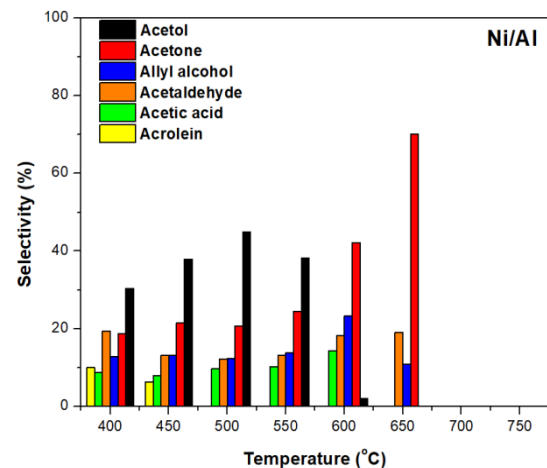
Τροποποιημένος καταλύτης Ni με CaO-MgO (Ni/MgO-CaO-Al)

- Η υψηλή αναλογία H₂/CO (αέριο σύνθεσης) παρέχει ένα αέριο μείγμα κατάλληλο για άμεση τροφοδοσία σε κυψέλες καυσίμου για την παραγωγή ενέργειας.



Αναμόρφωση της γλυκερόλης με ατμό (3/4)

Αποτελέσματα καταλυτικών δοκιμών

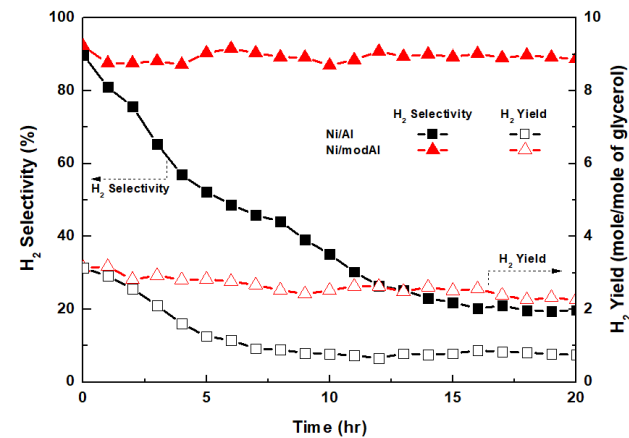
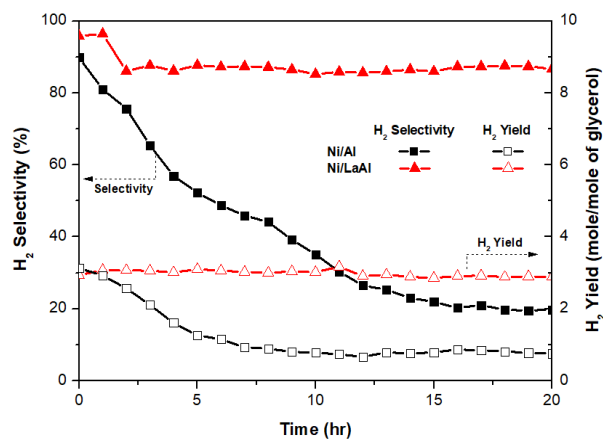
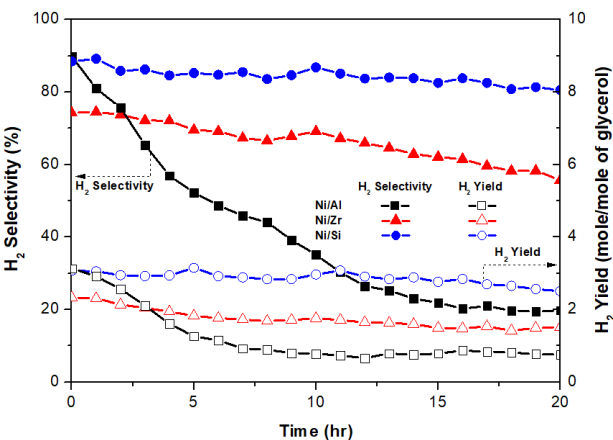


- Τα κύρια υγρά προϊόντα που ανιχνεύθηκαν μέσω GC/MS ήταν *ακεταλδεΐδη, ακρολεΐνη, ακετόνη, αλλυλική αλκοόλη, οξικό οξύ και ακετόλη*.
- Παραγωγή *μόνον αέριων προϊόντων σε θερμοκρασίες άνω των 600°C* στους τροποποιημένους καταλύτες της Al_2O_3 .



Αναμόρφωση της γλυκερόλης με ατμό (4/4)

Αποτελέσματα καταλυτικών δοκιμών



- Για τον καταλύτη Ni/Si , παρατηρείται ότι μετά από 20 ώρες παρουσιάζει την υψηλότερη απόδοση σε H_2 και αυτό οφείλεται στην ουδετερότητά του που οδηγεί στη παραγωγή λιγότερων υγρών προϊόντων και άνθρακα.
- Η σταθερότητα που εμφανίζει ο καταλύτης $Ni/LaAl$ οφείλεται στην παρουσία του La_2O_3 , το οποίο εμποδίζει το σχηματισμό οξυγονούχων ενώσεων, που θεωρούνται ως πρόδρομες ενώσεις για το σχηματισμό άνθρακα.
- Από τα αποτελέσματα σταθερότητας επιβεβαιώνεται ότι η απενεργοποίηση του καταλύτη $Ni/modAl$ μπορεί να αποφευχθεί με την προσθήκη τροποποιητών CaO και MgO .
- Η προσθήκη βασικών οξειδίων στην Al_2O_3 παρατείνει τη διάρκεια ζωής των καταλυτών.

