

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

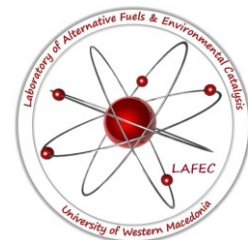
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ II

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

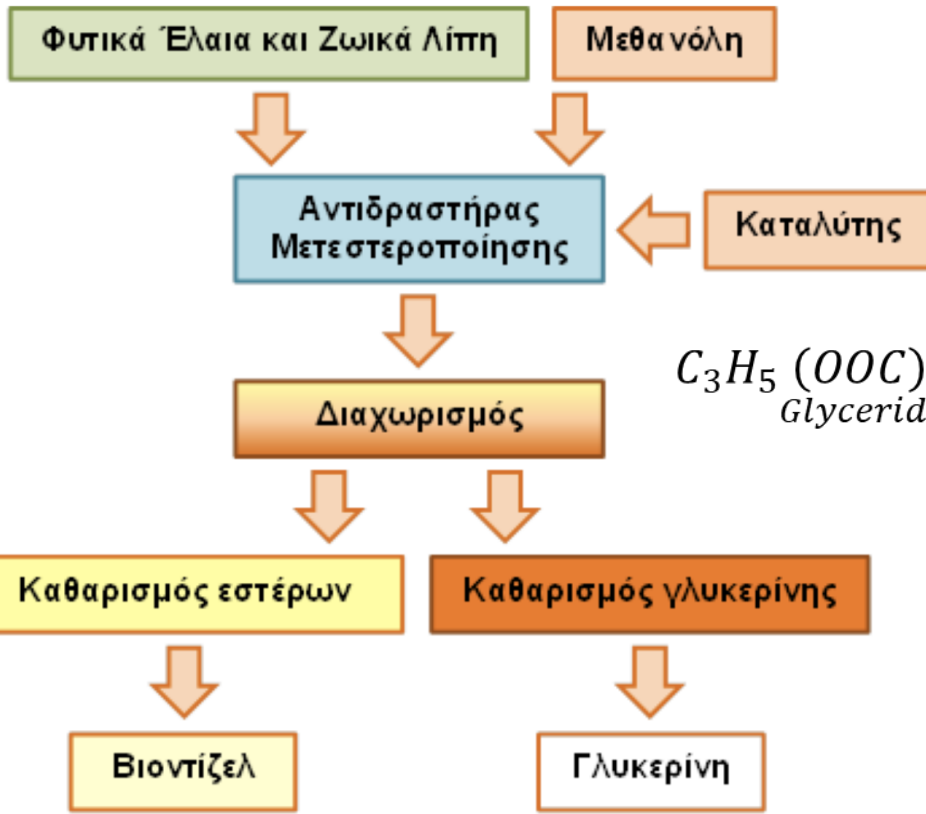
**Σιακαβέλας Γιώργος,
Μεταδιδάκτορας
giorgosiakavelas@gmail.com**



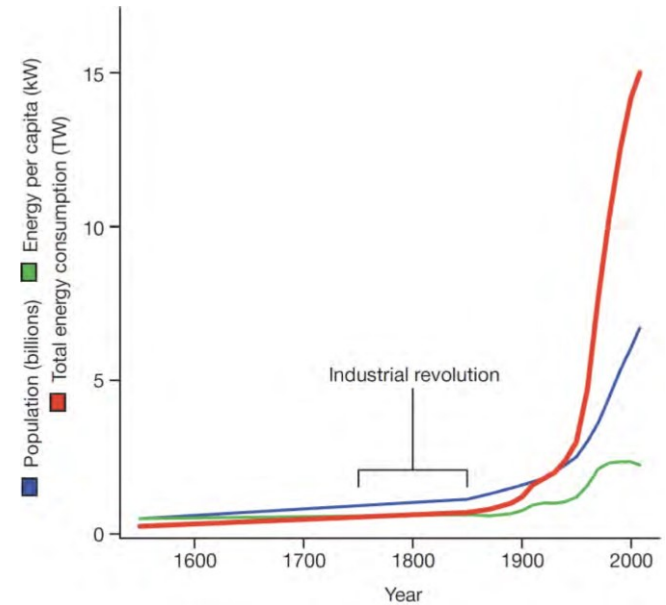
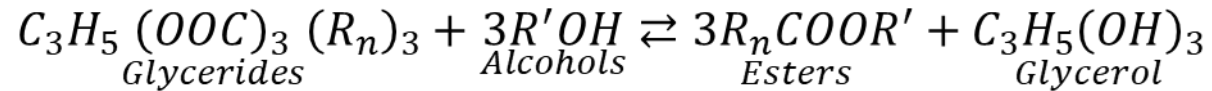
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ



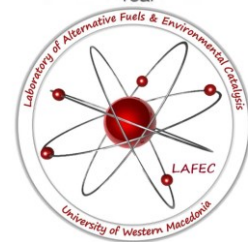
Εισαγωγή (1/2)



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



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

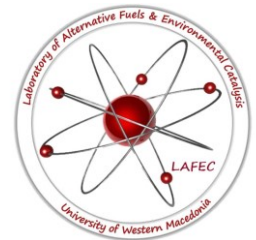
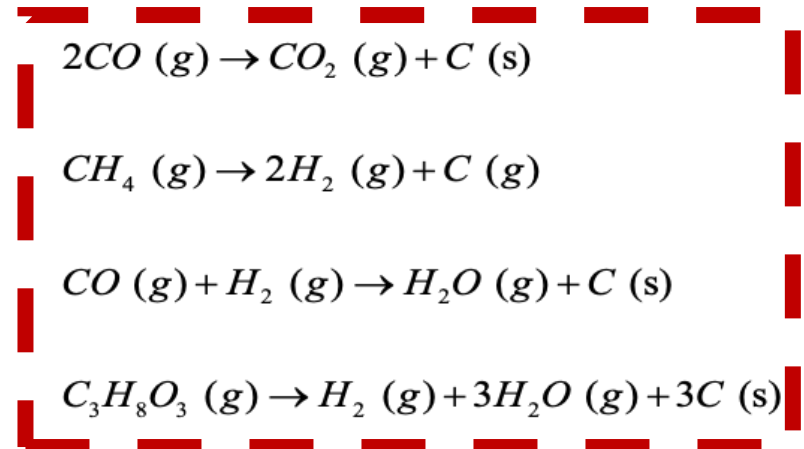
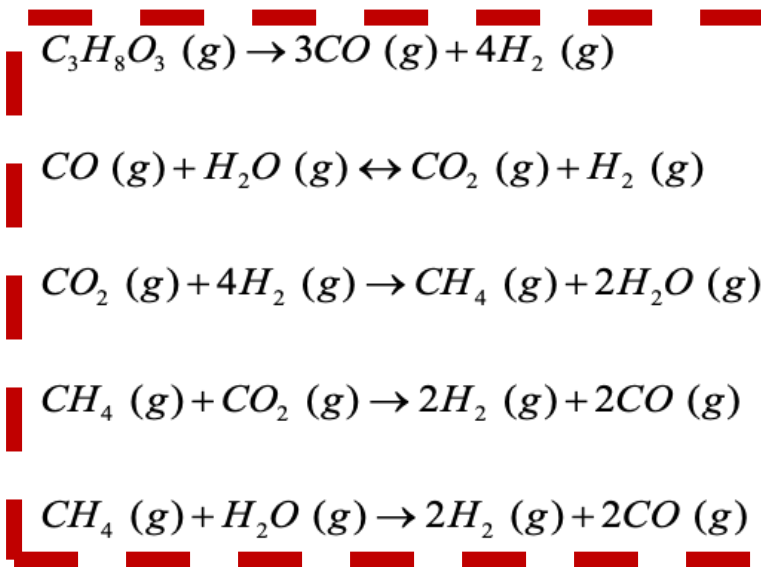


Εισαγωγή (2/2)

Αναμόρφωση της γλυκερόλης με ατμό

Η παραγωγή υδρογόνου από γλυκερόλη μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορες μεθόδους, όπως:

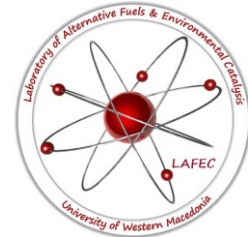
- αναμόρφωση σε υδατική φάση,
- αναμόρφωση μερικής οξείδωσης,
- αναμόρφωση υπερκρίσιμου νερού,
- Αναμόρφωση με ατμό παρουσία οξυγόνου,



Καταλυτική Μονάδα Παραγωγής Υδρογόνου



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ



Καταλυτική μονάδα παραγωγής υδρογόνου (1/4)

Γενικά



Φιάλες αερίων



Control panel

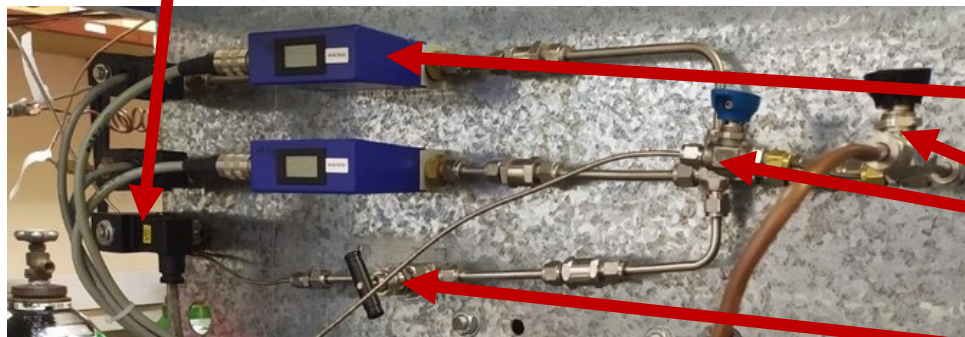


Εξατμιστήρες υγρής τροφοδοσίας



Προθερμαντήρας (βρίσκεται πριν τον αντιδραστήρα)

Ηλεκτρονικές βαλβίδες on/off



Ροόμετρα μάζας

βαλβίδες on/off

Βαλβίδα βελόνας

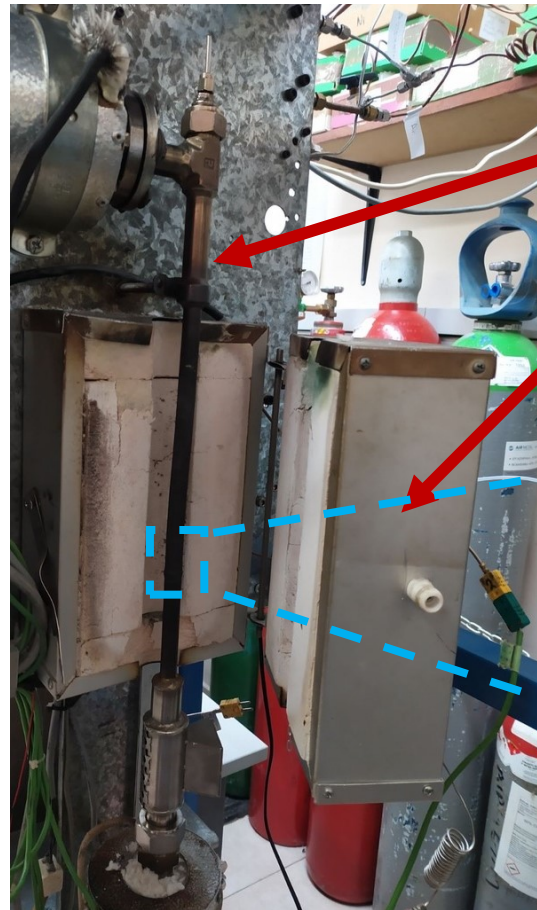


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ



Καταλυτική μονάδα παραγωγής υδρογόνου (2/4)

Αντιδραστήρας σταθεροποιημένης κλίνης

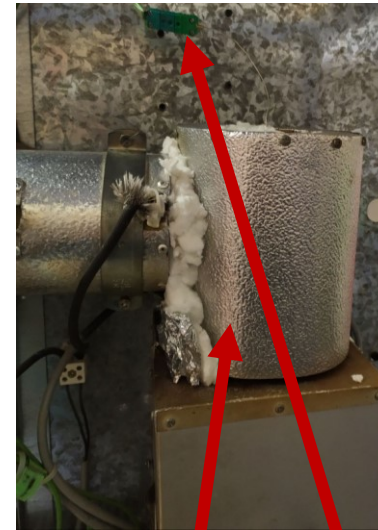


Αντιδραστήρας
σταθεροποιημένης κλίνης

Ηλεκτρικός φούρνος
υψηλών θερμοκρασιών
($T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)
αντιδραστήρα



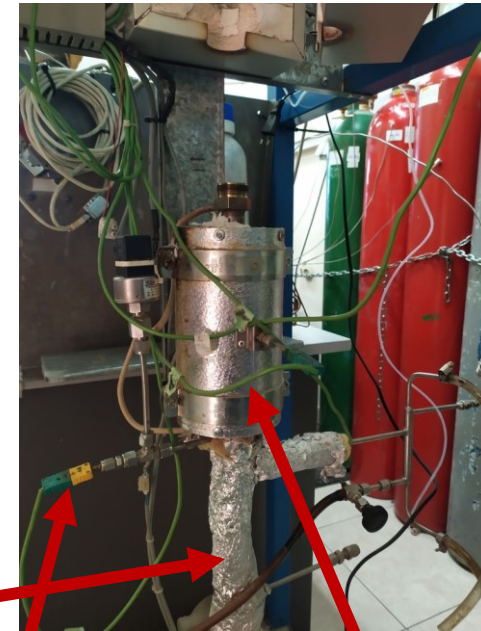
Καταλυτική
κλίνη



Θερμομόνωση



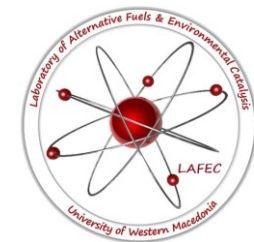
Θερμοστοιχεία



Ηλεκτρικός φούρνος
υψηλών θερμοκρασιών
($T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) μετά τον
αντιδραστήρα

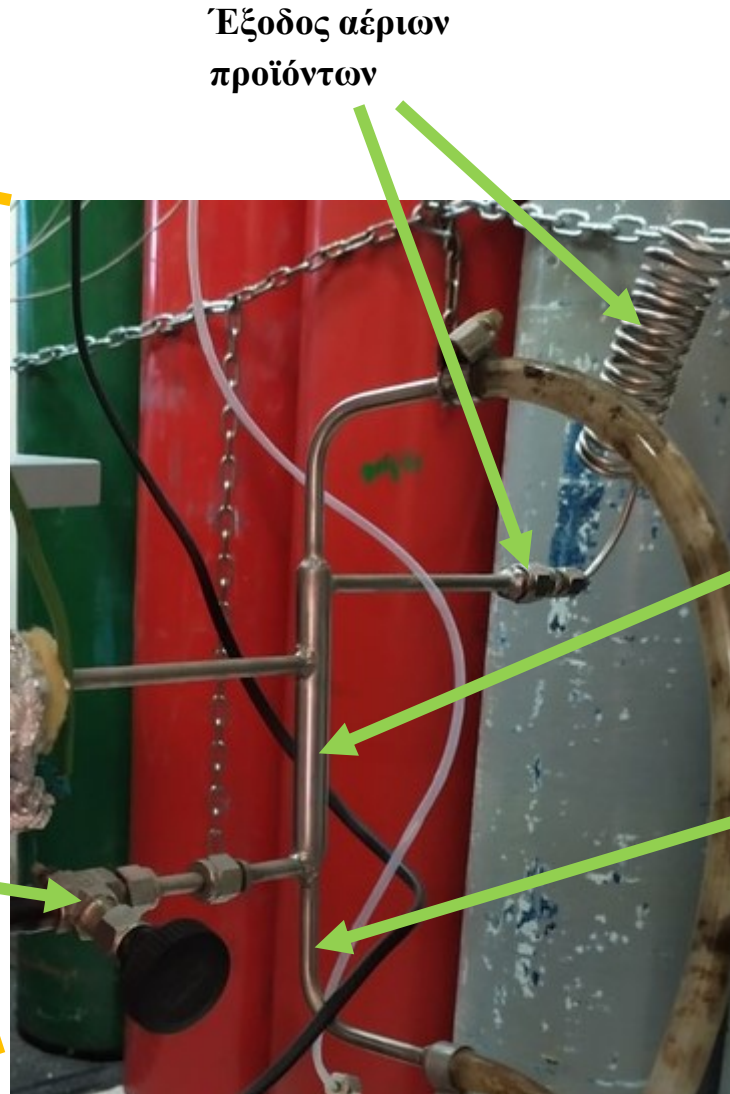


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ



Καταλυτική μονάδα παραγωγής υδρογόνου (3/4)

Συμπυκνωτήρας



Έξοδος αέριων προϊόντων

Συμπυκνωτήρας (~6 mL)

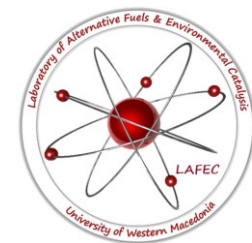
Ανακυκλοφορία νερού για ψύξη συμπυκνωτήρα

Βαλβίδα βελόνας

Έξοδος υγρών προϊόντων

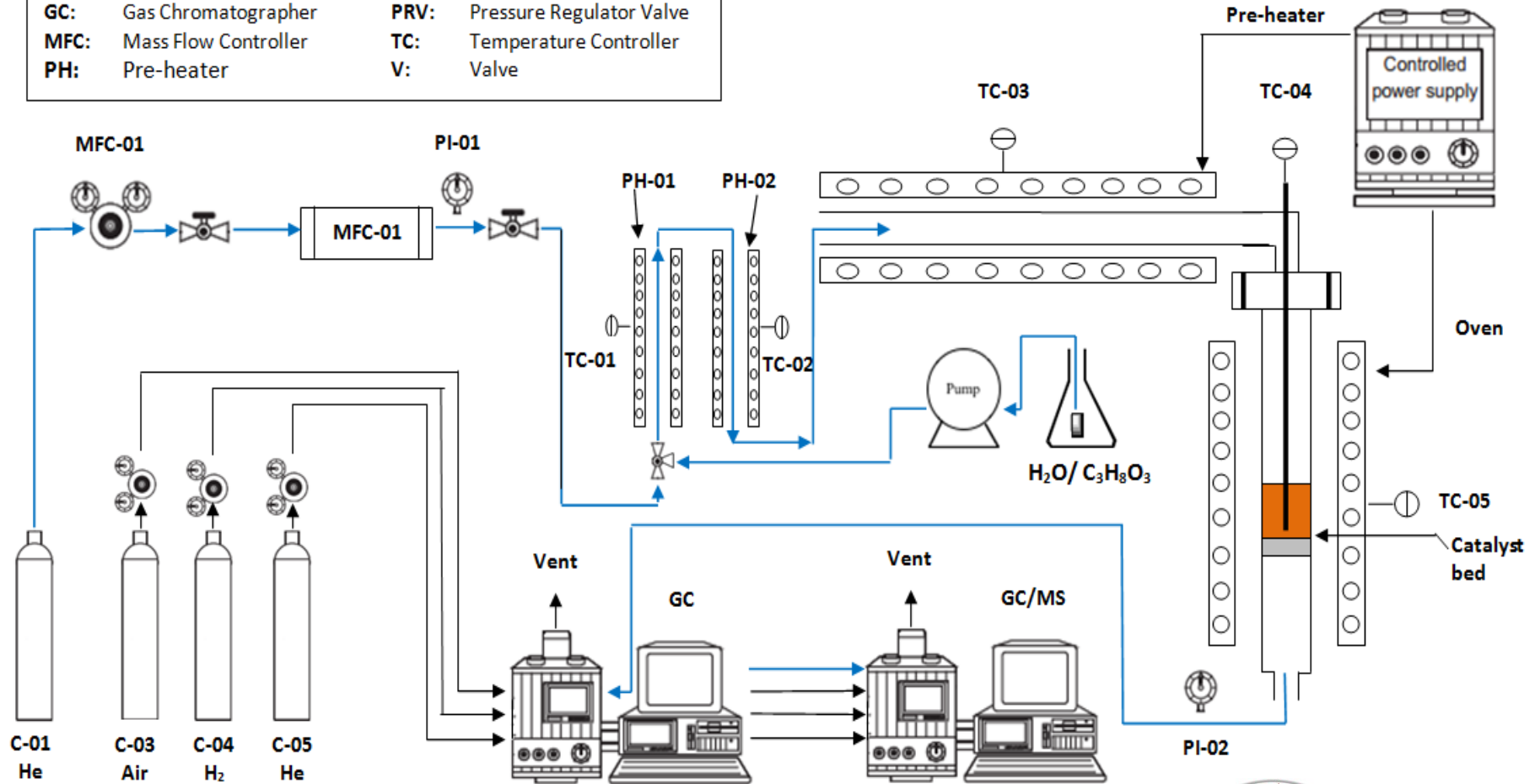


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

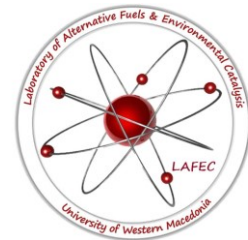


Σχηματικό διάγραμμα ροής καταλυτικής μονάδας παραγωγής υδρογόνου (4/4)

C: Cylinder	PI: Pressure Indicator
GC: Gas Chromatographer	PRV: Pressure Regulator Valve
MFC: Mass Flow Controller	TC: Temperature Controller
PH: Pre-heater	V: Valve

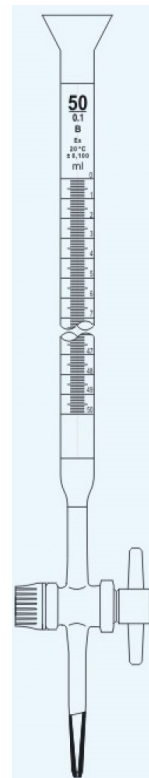
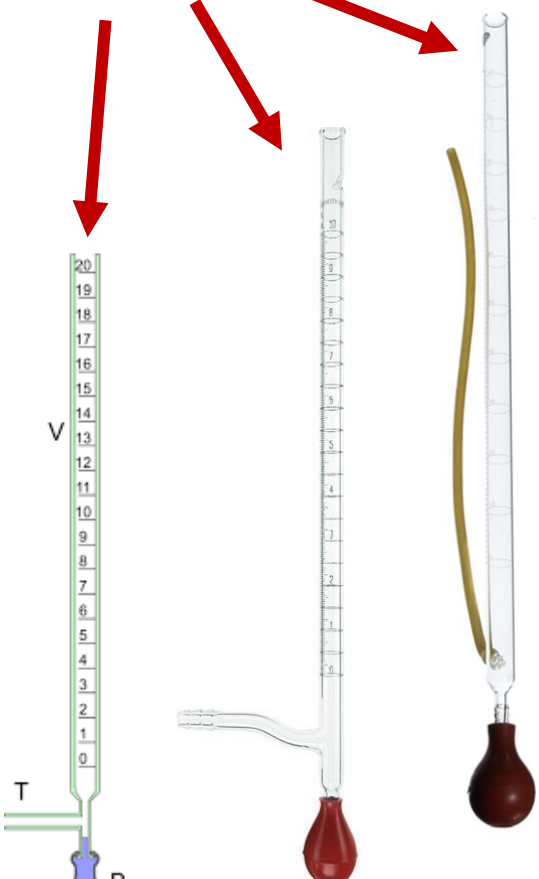


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ



Μέτρηση Αέριων και Υγρών Αντιδρώντων με τη Χρήση Φυσαλιδόμετρου και Προχοΐδας

Έξοδος υγής
τροφοδοσίας



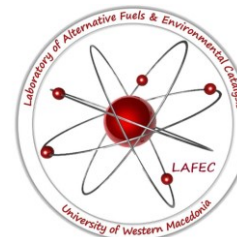
Προχοΐδα



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

Συστήματα παροχής κινητής φάσης (υγρής τροφοδοσίας) (1/4)

- Η ιδανική αντλία πρέπει να είναι ικανή να παραδίδει ένα ευρύ φάσμα σταθερών και ακριβών ποσοστών ροής στη είσοδο του συστήματος (π.χ. καταλυτικού αντιδραστήρα)
- Οι απαιτήσεις ενός συστήματος άντλησης είναι αυστηρές και περιλαμβάνουν:
 - ✓ ανάπτυξη πιέσεων μέχρι **2500 psi**
 - ✓ **απαλλαγή από παλμούς ροής**
 - ✓ ταχύτητες ροής που κυμαίνονται από **0.1 έως 10 mL/min**
 - ✓ έλεγχο ροής και επαναληψιμότητα ροής **0.5% ή καλύτερη**
 - ✓ **τμήματα ανθεκτικά στην διάβρωση** (φλάντζες από ανοξείδωτο χάλυβα ή Teflon).
- Οι υψηλές πιέσεις από τις αντλίες δεν δημιουργούν κίνδυνο έκρηξης και η ρήξη ενός τμήματος του συστήματος μπορεί να προκαλέσει μόνο τη διαρροή της κινητής φάσης (υγρής τροφοδοσίας)
- Μερικά συστήματα προσφέρουν ουσιαστική αντίσταση στη ροή (π.χ. αντιδραστήρας σταθερής κλίνης σε πιέσεις ίσες με 100-150 bar) κι επομένως απαιτείται ικανότητα υψηλής πίεσης
- Υπάρχουν διάφοροι τύποι αντλιών, που ο καθένας έχει τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα του, όμως οι πλέον συνηθέστεροι είναι οι εξής: οι **παλινδρομικές αντλίες και οι αντλίες σύριγγας ή εκτόπισης**



Συστήματα παροχής υγρής τροφοδοσίας (2/4)

Αντλίες τύπου σύριγγας ή εκτόπισης

- Οι αντλίες εκτόπισης έχουν έναν όγκο μεταξύ 250 έως 500 mL
- Οι αντλίες εκτόπισης συνήθως αποτελούνται από μεγάλους θαλάμους τύπου συριγγών εφοδιασμένες με ένα έμβολο
- Οι αντλίες εκτόπισης παράγουν ροή σχεδόν ανεξάρτητη από το ιξώδες και την οπισθοπίεση
- Η ροή είναι απαλλαγμένη από τις παλμικές διακυμάνσεις

Μειονεκτήματα

- Περιορισμένη χωρητικότητα υγρής τροφοδοσίας (250 mL)
- Σημαντική δυσκολία κατά την αλλαγή της υγρής τροφοδοσίας

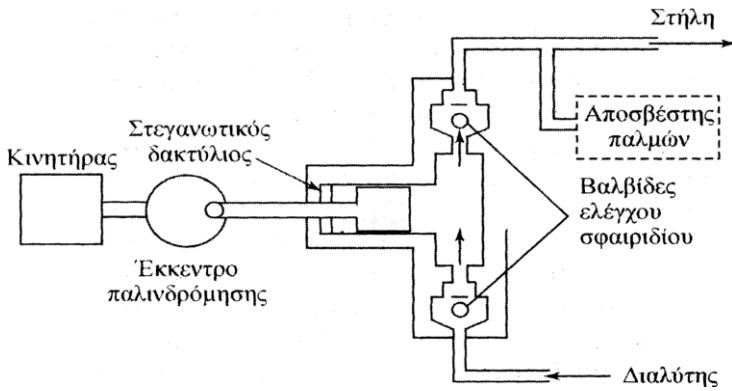


- Λειτουργία της αντλίας σε συστήματα χωρίς ουσιαστική αντίσταση στη ροή (κυρίως χρησιμοποιείται σε συστήματα με πιέσεις ίσες με αυτή της ατμοσφαιρικής πίεσης)



Συστήματα παροχής υγρής τροφοδοσίας (3/4)

Αντλίες τύπου παλινδρόμησης



- Δύο σφαιρικές βαλβίδες ανοίγουν και κλείνουν εκ περιτροπής κι ελέγχουν τη ροή της υγρής τροφοδοσίας μέσα και έξω από ένα κύλινδρο
- Η υγρή τροφοδοσία βρίσκεται σε άμεση επαφή με το έμβολο, το οποίο κινείται παλινδρομικά

Πλεονεκτήματα

- Οι υψηλές πιέσεις, με αποτέλεσμα οι συγκεκριμένες αντλίες να χρησιμοποιούνται σε συστήματα υψηλών πιέσεων (π.χ. Autoclave engineers)
- Η εύκολη προσαρμογή σε διάφορα καταλυτικά συστήματα
- Οι σταθερές ταχύτητες ροής, οι οποίες είναι ανεξάρτητες από την οπισθοπίεση (backpressure) του συστήματος και το ιξώδες της υγρής τροφοδοσίας



Μειονεκτήματα

- Παράγουν παλμούς ροής που αποσβένονται με τη χρήση pulse dampener



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ



Συστήματα παροχής υγρής τροφοδοσίας (4/4)

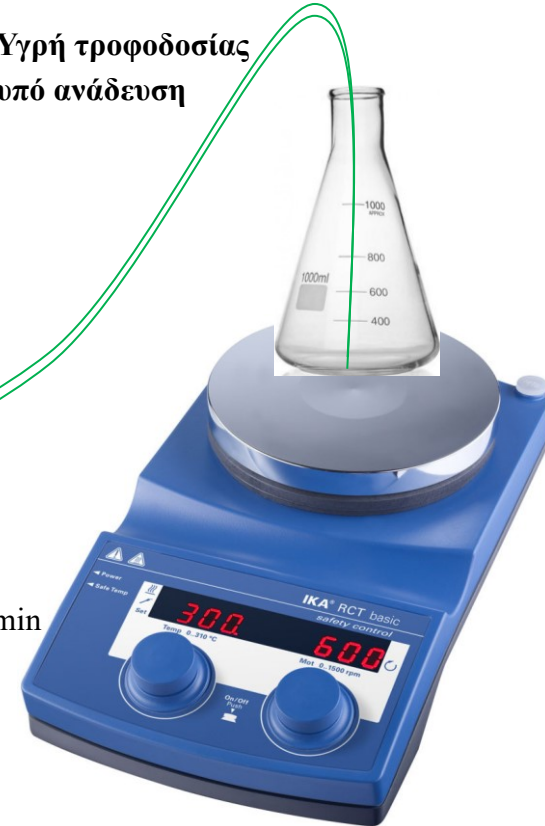
Αντλία υψηλής απόδοσης Series I HPLC



Έξοδος υγρής τροφοδοσίας

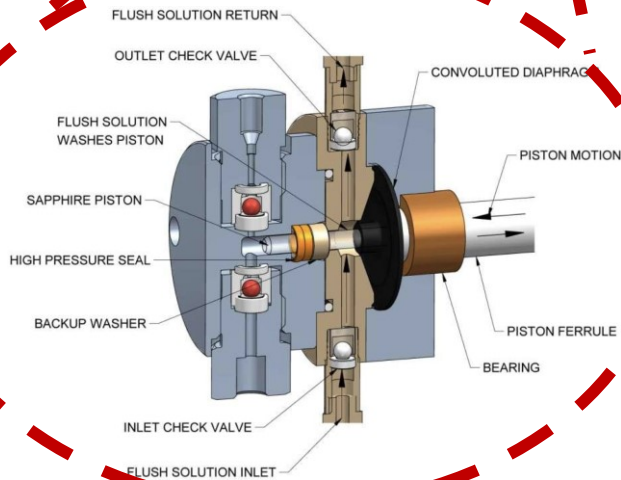
Είσοδος υγρής τροφοδοσίας

Υγρή τροφοδοσίας υπό ανάδευση

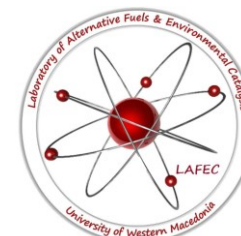


Προδιαγραφές αντλίας Series I

- Ροές υγρής τροφοδοσίας = 0.01 – 10 mL/min
- Πίεση = 0 – 2500 psi (0 – 172 bar)
- Ακρίβεια ροής = $\pm 3\%$ για ροές από 0.20 mL/min και πάνω
- Επαναληψιμότητα ροής = 0.5% RSD



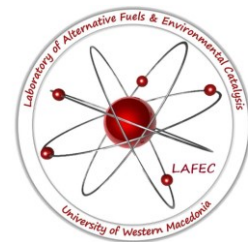
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ



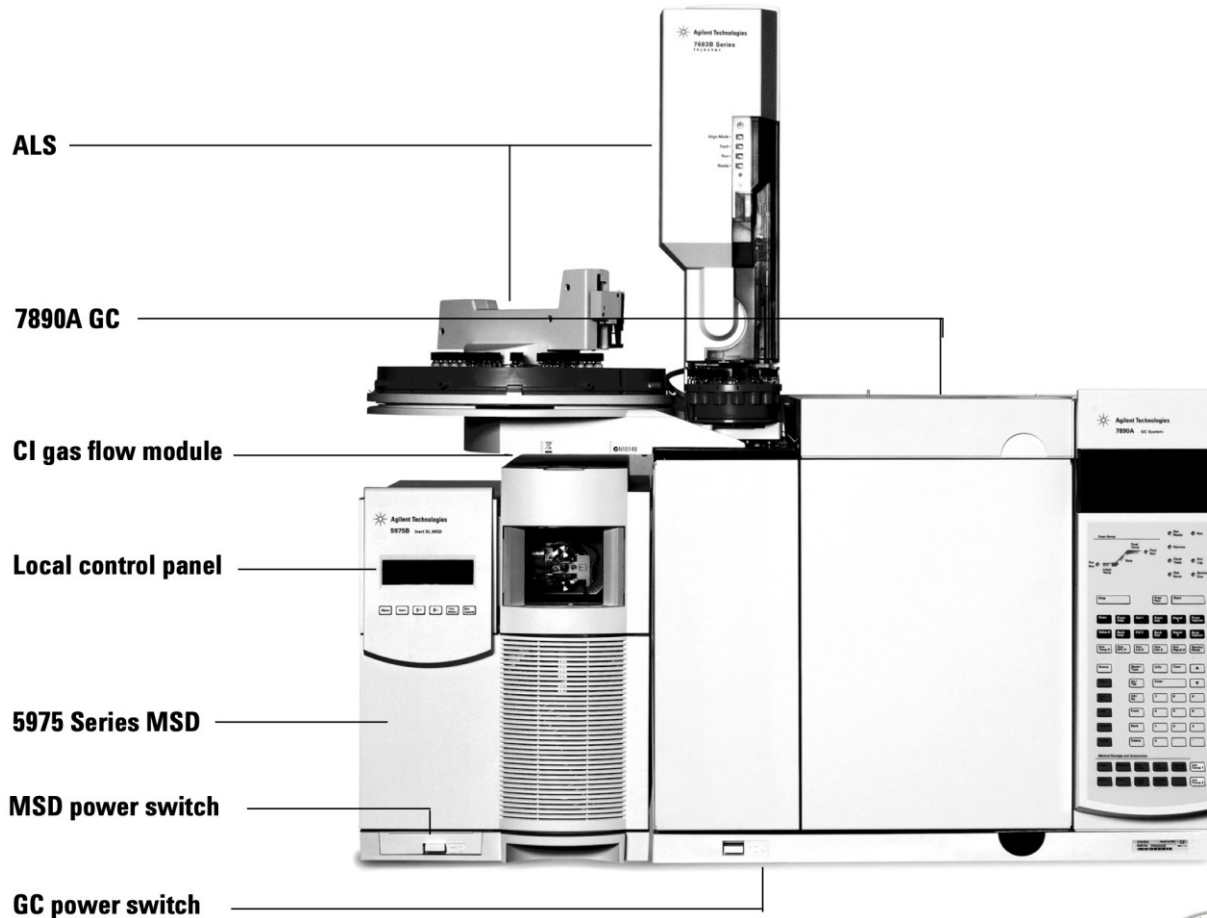
Ανάλυση Αέριων Προϊόντων με Χρήση Αέριου Χρωματογράφου



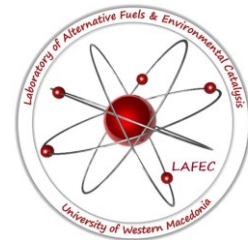
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ



Ανάλυση Υγρών Προϊόντων με Χρήση Αέριου Χρωματογράφου/Φασματογράφου Μάζας



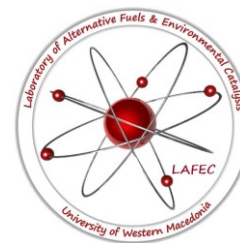
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ



Φασματομετρία μαζών (Mass spectrometry) (1/9)

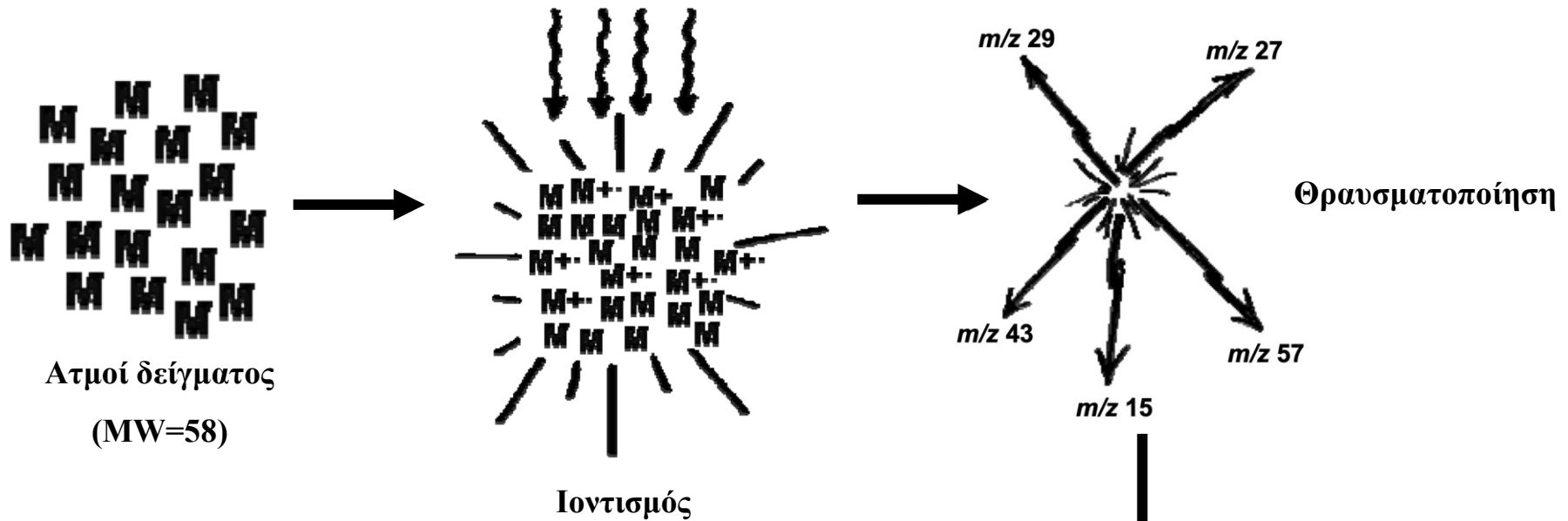
Εισαγωγή

- Η φασματομετρία μαζών (Mass Spectrometry, MS) είναι μια από τις **σημαντικότερες μεθόδους προσδιορισμού της δομής και του μοριακού βάρους των οργανικών ενώσεων**.
- Τα νεότερα μηχανήματα φασματομετρίας μαζών αποτελούνται από:
 - νέα συστήματα κενού,
 - ποικίλες τεχνικές ιονισμού,
 - μεγάλη διαχωριστική χρωματογραφική ικανότητα,
 - αναλυτές απλής και διπλής εστίασης,
 - υψηλής ποιότητας διαχωρισμό μοριακών θραυσμάτων και,
 - ποικιλία ανιχνευτών (διαφορικός, υπεριώδους – ορατού, φθορισμού, ηλεκτροχημικός, κ.λπ.).
- Είναι γνωστό ότι η καταγραφή του φάσματος γίνεται με **εξαιρετική ακρίβεια, ενώ με τεράστιες βάσεις δεδομένων μπορεί κανείς να έχει τη σύγκριση της αναζητούμενης δομής των οργανικών ενώσεων που αναλύει**.



Φασματομετρία μαζών (Mass spectrometry) (2/9)

Αρχή λειτουργίας

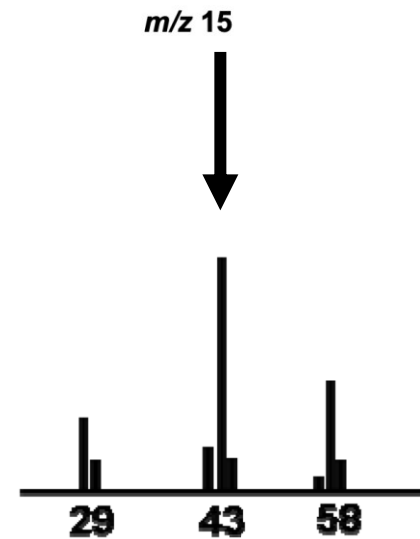


Ατμοί δείγματος
(MW=58)

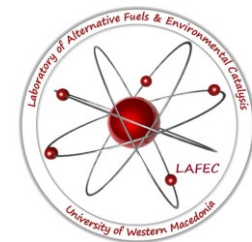
Ιοντισμός

Θραυσματοποίηση

- Ανάλυση μαζών όλων των ιόντων (διαχωρισμός ανάλογα με το m/z)
- Καταγραφή της σχετικής αφθονίας
- Παρουσίαση ραβδογράμματος



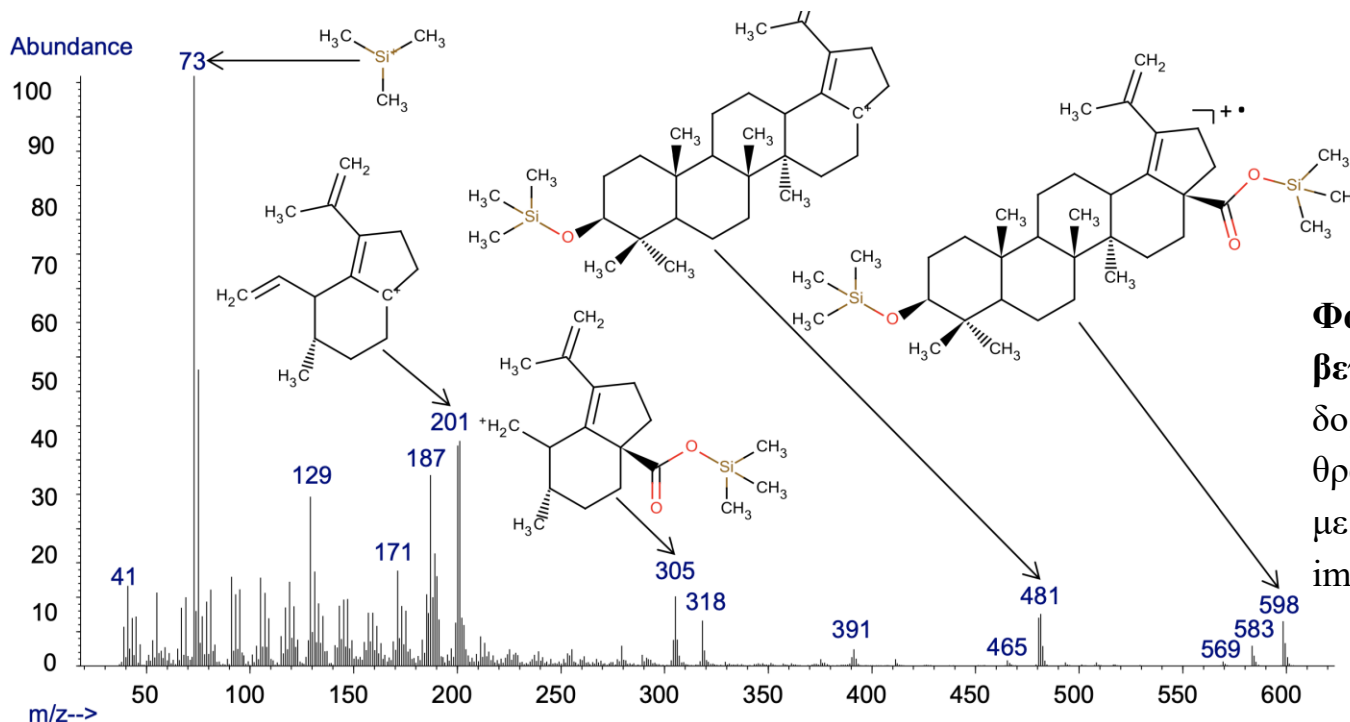
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ



Φασματομετρία μαζών (Mass spectrometry) (3/9)

Φάσμα μαζών

- Ένα φάσμα μάζας είναι μια γραφική παράσταση του σήματος ιόντων (της σχετικής αφθονίας των ανιχνευθέντων ιόντων - relative abundance) συναρτήσεως του λόγου μάζας προς φορτίο (m/z).



Φάσμα μάζας σιλυλιωμένου βετουλενικού οξέος και η μοριακή δομή των σημαντικότερων θραυσμάτων με χρήση πηγής ιονισμού με πρόσκρουση ηλεκτρονίων (electron impact source, EI).



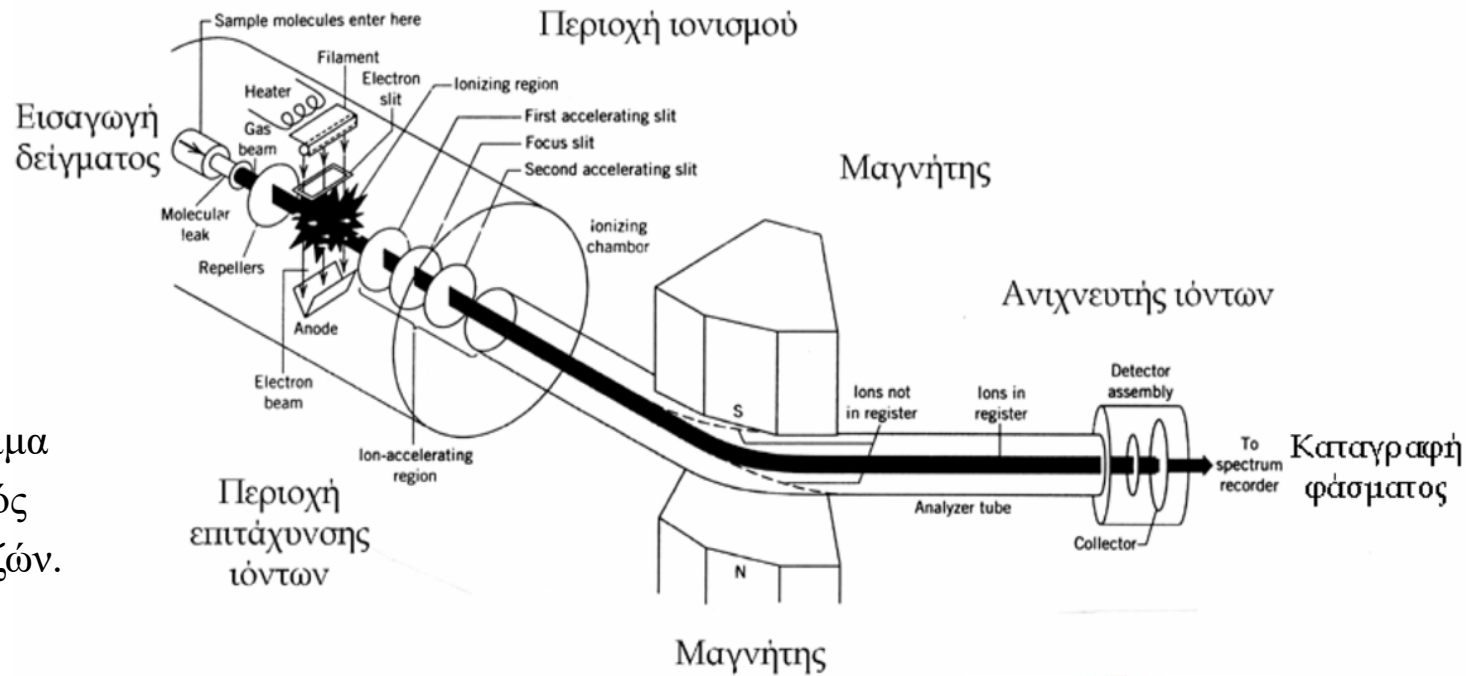
Φασματομετρία μαζών (Mass spectrometry) (4/9)

Οργανολογία φασματομέτρων μαζών

Τα φασματομέτρα μαζών αποτελούνται από τα εξής επιμέρους τμήματα:

- Το σύστημα εισαγωγής του δείγματος
- Την πηγή ιόντων
- Τον αναλυτή μαζών
- Τον ανιχνευτή

Σχηματικό διάγραμμα των τμημάτων ενός φασματομέτρου μαζών.

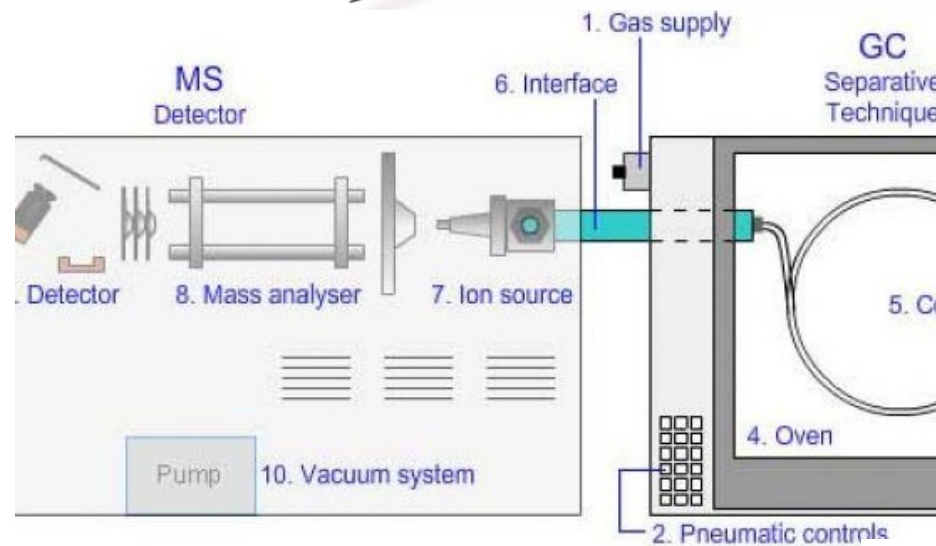


Φασματομετρία μαζών (Mass spectrometry) (5/9)

Σύστημα εισαγωγής του δείγματος

Το σύστημα εισαγωγής του δείγματος αποτελείται από τα επιμέρους τμήματα:

- Αυτόματο δειγματολήπτη υγρών (Agilent 7683B)
- Σύριγγα (0-10 μL)
- Εισαγωγή Split-Splitless (Agilent multimode inlet)
- Θερμαινόμενος σωλήνας (GC/MS interface)

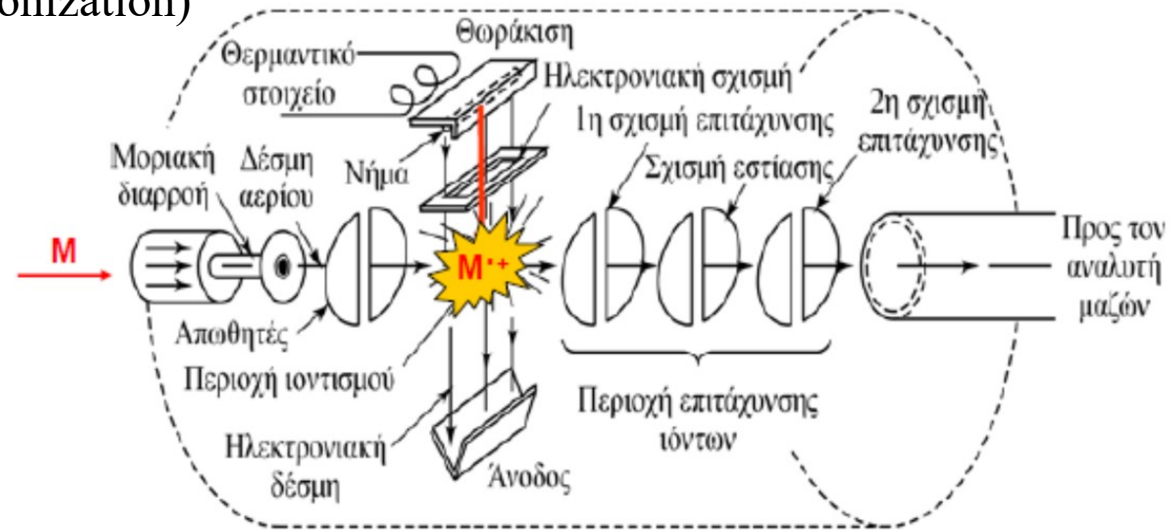
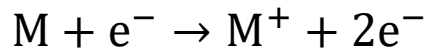


Φασματομετρία μαζών (Mass spectrometry) (6/9)

Πηγή ιόντων

Η παραγωγή ιόντων της υπό προσδιορισμό ουσίας πραγματοποιείται με μονομοριακές ή διμοριακές τεχνικές οι οποίες είναι:

- *Ιονισμός με πρόσκρουση ηλεκτρονίων (electron impact source, EI)*
- Χημικός ιονισμός (chemical ionization)



- Ένα μικρό ποσοστό (της τάξεως του 1%) μετατρέπεται σε ιόντα.
- Το ποιος αντιδράσεις θα πραγματοποιηθούν και σε ποιο ποσοστό, εξαρτάται τόσο από τη φύση της ενώσεως, όσο και από την ενέργεια ιονισμού.

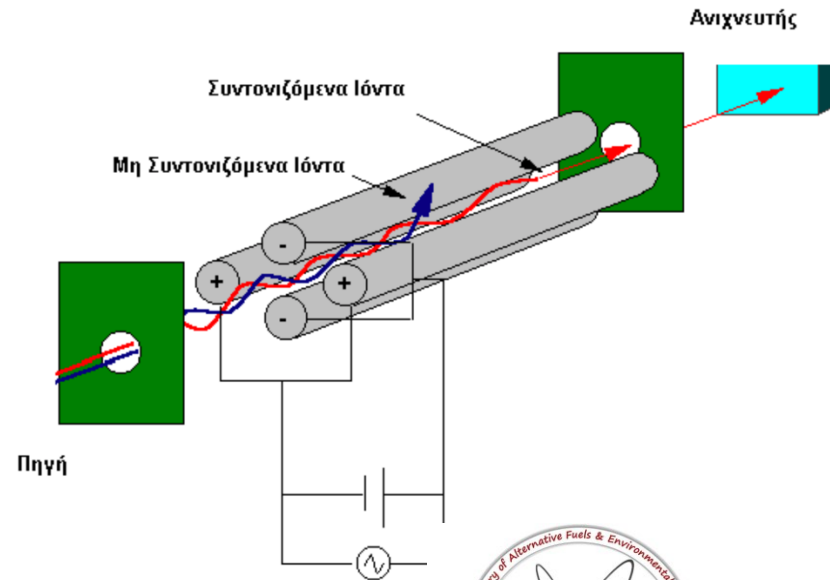
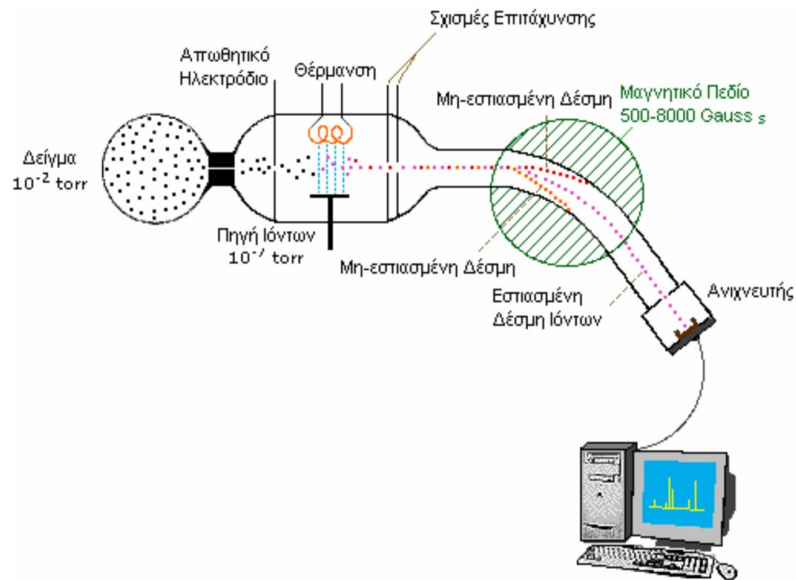


Φασματομετρία μαζών (Mass spectrometry) (7/9)

Αναλυτής μαζών

Από τον τύπο του αναλυτή μαζών εξαρτάται η διαχωριστική ικανότητα (resolution) του οργάνου, που είναι το σπουδαιότερο χαρακτηριστικό ποιότητας ενός φασματομέτρου μαζών. Αναλυτές μαζών που συναντώνται στην αγορά είναι οι εξής:

- Αναλυτές απλής εστίασεως με μαγνητική εκτροπή (Single-focusing analyzers with magnetic deflection)
- Αναλυτές διπλής εστίασεως (Double-focusing analyzers)
- **Τετραπολικοί αναλυτές μαζών (Quadrupole mass analyzers)**

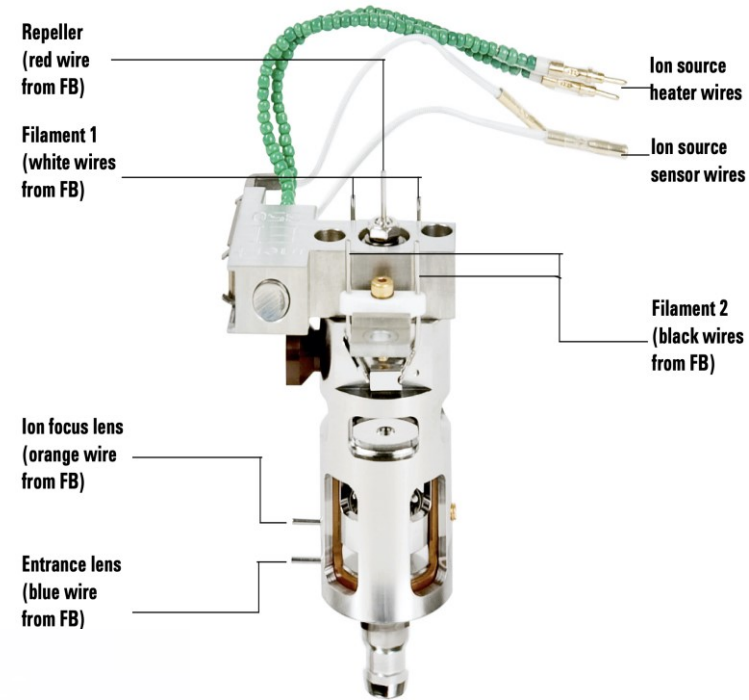
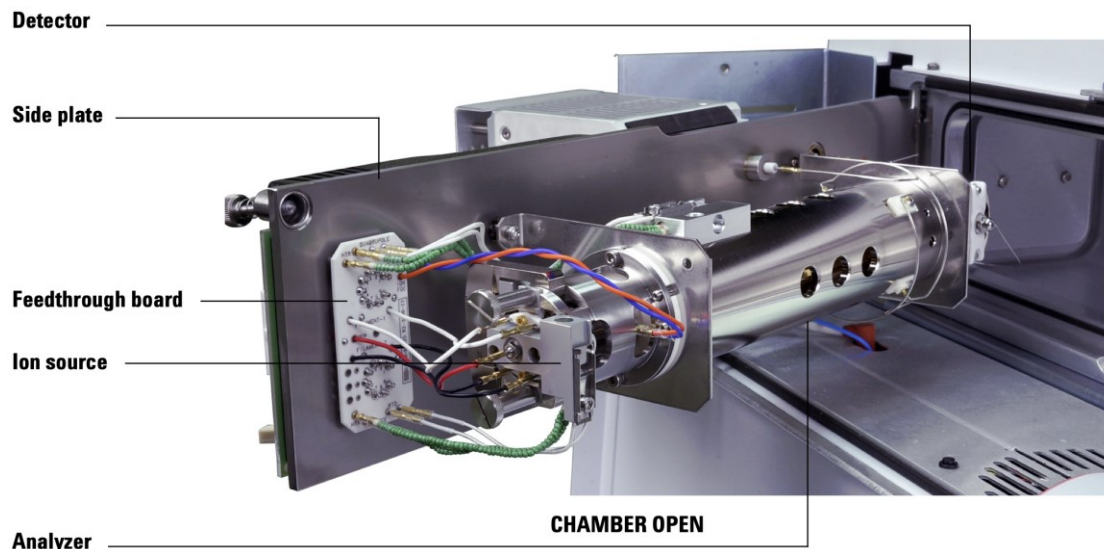


Φασματομετρία μαζών (Mass spectrometry) (8/9)

Ανιχνευτής ιόντων

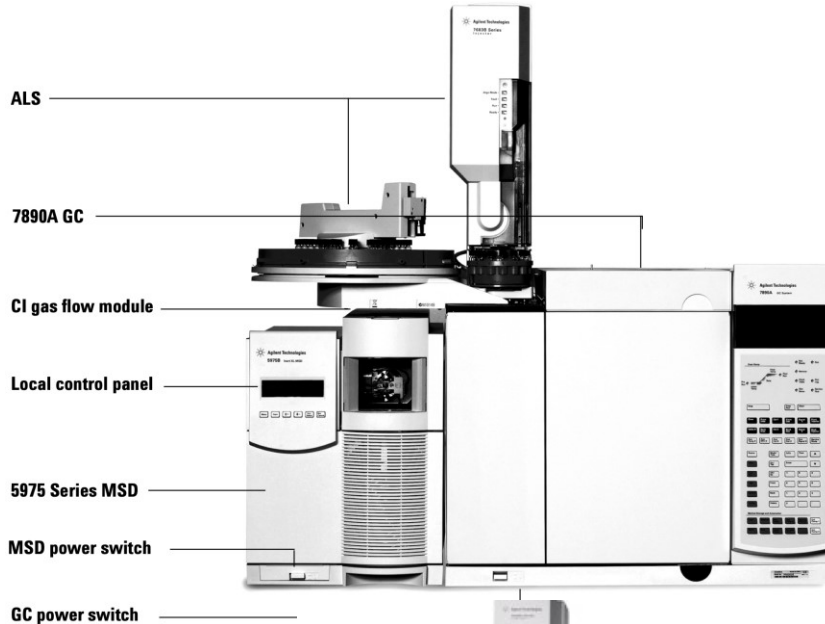
Τύποι ανιχνευτών που χρησιμοποιούνται στη φασματομετρία μαζών είναι:

- Φαρανταϊκό κύπελλο (faradaic cup)
- Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής (*Electron multiplier*)

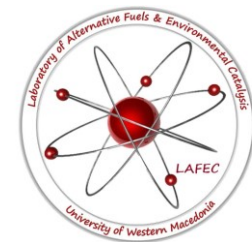


Φασματομετρία μαζών (Mass spectrometry) (9/9)

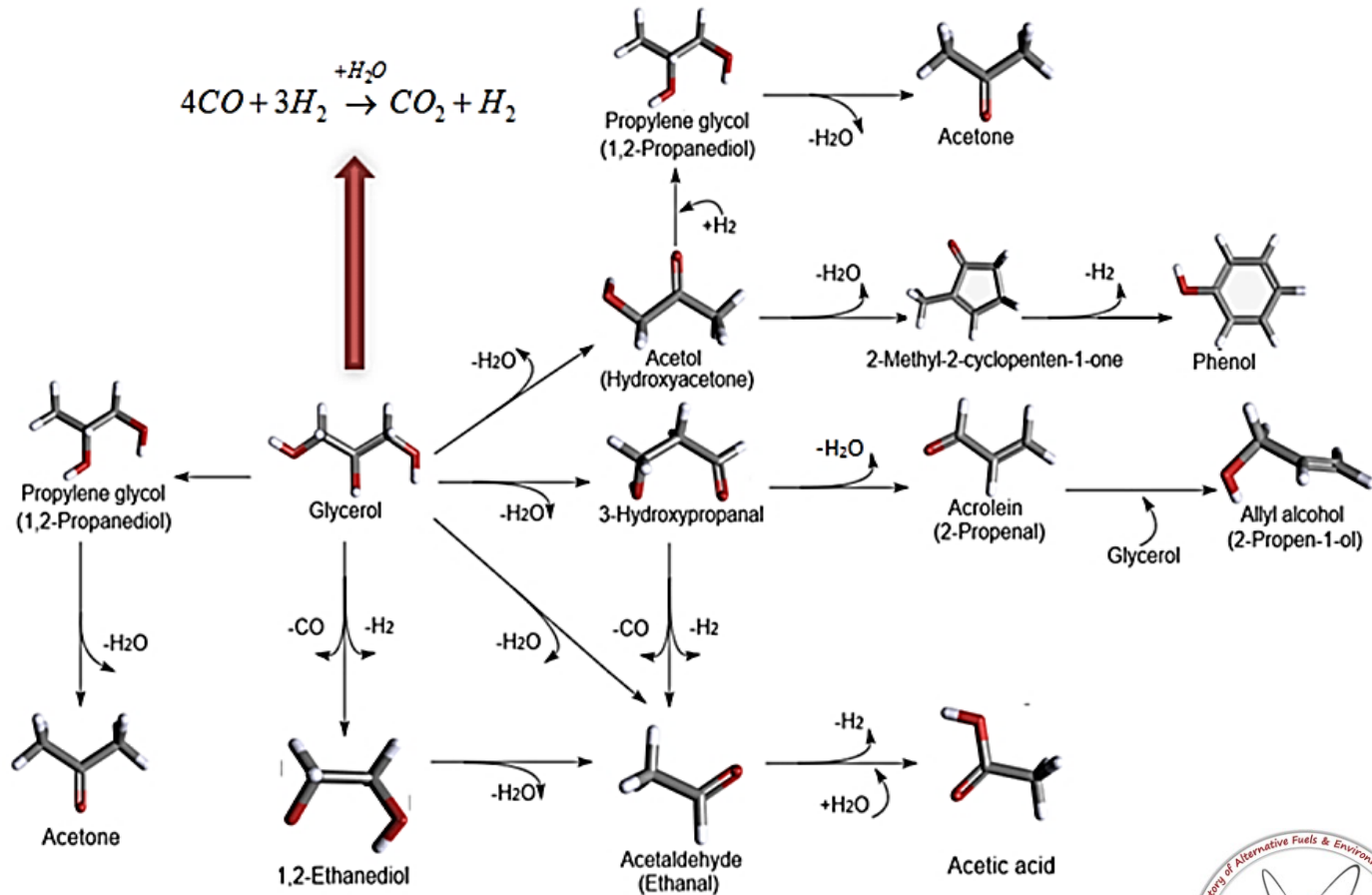
Σύζευξη συστημάτων αέριας χρωματογραφίας με φασματόμετρο μαζών



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ



Καταλυτική Αξιοποίηση της Γλυκερόλης προς Υδρογόνο και Αέριο Σύνθεσης



Πειραματικό μέρος (1/4)

Σύνθεση καταλύτη με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού

Φορέας

- Ο φορέας $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ παρασχέθηκε από την Akzo.
- Ο φορέας υπό μορφή πελλέτας αρχικά συνεθλίβη και κοσκινίστηκε στα **350-500 μm** , ενώ η πύρωση του πραγματοποιήθηκε στους **800 °C για 4 h**.

Καταλύτης

- Ο καταλύτης παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του *υγρού εμποτισμού* ($V_{\text{solution}}/W_{\text{support}} = 100 \text{ ml}/10 \text{ g}$).
- Χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ συγκέντρωσης $C = 0.17 \text{ M}$ (φόρτιση σε *Ni* = **8 wt. %**).
- Εξάτμιση υδαρών γεωπολτών χρησιμοποιώντας περιστροφικό εξατμιστήρα στους 70 °C για 6 h.
- Ξήρανση στους **120 °C για 12 h**.
- Πύρωση στους **800 °C για 4 h**.



Πειραματικό μέρος (2/4)

Πειραματική διαδικασία

Αντιδραστήρας σταθεροποιημένης κλίνης

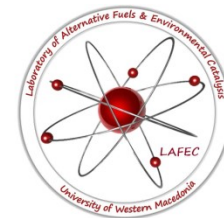
- **Θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας:** 0-1000 °C
- **Εύρος πίεσης:** Ατμοσφαιρική πίεση

Πρωτόκολλο Μετρήσεων

- Ζύγιση **0.20 g καταλύτη** στον εργαστηριακό ζυγό.
- Τοποθέτηση **quartz wool** στον αντιδραστήρα και στη συνέχεια την **ποσότητα του καταλύτη** με τη βοήθεια κωνικού χωνιού.
- **Τοποθέτηση** του αντιδραστήρα στη μονάδα.
- Έλεγχος της μονάδας για τυχόν **διαρροές** αυξάνοντας την πίεση στο σύστημα κατά **2 bar** πάνω από την πίεση λειτουργίας κατά την διάρκεια της αντίδρασης, δηλαδή την ατμοσφαιρική πίεση.
- **Αναγωγή** καταλύτη υπό ροή **H₂ (70 mL/min)** για **1 h** σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία **800 °C**.
- Παρασκευή μείγματος υγρής τροφοδοσίας, το οποίο αποτελείται από **20:80 wt.% C₃H₈O₃ και H₂O** (μοριακός λόγος **H₂O:C₃H₈O₃ = 20:1**).
- Τοποθέτηση μείγματος σε κωνική φιάλη των 100 mL και στη συνέχεια στο σύστημα τροφοδοσίας (**HPLC αντλία**), η οποία ρυθμίζεται έτσι ώστε να διοχετεύεται **0.12 mL min⁻¹** τροφοδοσία στον αντιδραστήρα (μέτρηση ροής με τη χρήση προχοϊδας).
- Μετά το πέρας της ενεργοποίησης του καταλύτη (1 h), **ρυθμίζεται στην επιθυμητή τιμή η θερμοκρασία (T=400 °C)**.



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ



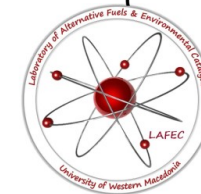
Πειραματικό μέρος (3/4)

Πειραματική διαδικασία

- Το θερμοκρασιακό εύρος της αντίδρασης είναι μεταξύ **400 – 750 °C** με βηματική αύξηση της θερμοκρασίας κατά **50 °C**.
- Προσθήκη αέριας τροφοδοσίας ($\text{He}=38 \text{ mL min}^{-1}$, η μέτρηση της αέριας τροφοδοσίας πραγματοποιείται με τη χρήση φουσαλιδόμετρου).
- Σύνδεση της υγρής τροφοδοσίας (HPLC αντλία) στην μονάδα (**0.12 mL min⁻¹**).
- Αναμονή για **1 h** ώστε να επέλθουν μόνιμες συνθήκες πριν τη λήψη της πρώτης μέτρησης.
- Ανάλυση αέριων και υγρών προϊόντων με χρήση αέριου χρωματογράφου (Agilent GC 7890A) και αέριου χρωματογράφου/φασματογράφου μάζας (Agilent GC/MS 7890A/5975C).
- Η δειγματοληψία των αέριων προϊόντων πραγματοποιείται **τρεις (3) φορές** σε κάθε θερμοκρασία για έλεγχο επαναληψιμότητας μεταξύ των μετρήσεων.
- Δειγματοληψία μικρής ποσότητας υγρού προϊόντος σε γυάλινο μπουκαλάκι από την έξοδο του αντιδραστήρα (συμπυκνωτήρας) σε κάθε θερμοκρασία (στο τέλος της 3^{ης} μέτρησης, **μετά από ~50 min**).
- Μετά το πέρας του πειράματος, πραγματοποιείται παύση της υγρής και αέριας τροφοδοσίας, ενώ στη συνέχεια πραγματοποιείται **καθαρισμός της μονάδας για 45 min υπό ροή Ar** ($\text{Ar}=50 \text{ mL/min}$).

Η προετοιμασία των προς ανάλυση υγρών προϊόντων πραγματοποιείται ως εξής:

- Προσθήκη **10 mL 2-προπανόλη (2-Propanol)** σε **0.2 g δείγματος** (από την έξοδο του αντιδραστήρα) και **0.05 mL 2-βουτανόλη (2-Butanol)** ως εσωτερικό πρότυπο (internal standard).
- Τοποθέτηση όλων των δειγμάτων στο **GC-MS (Agilent 7890A/5975C)** για την ανάλυσή τους.



Πειραματικό μέρος (4/4)

Υπολογισμοί καταλυτικής δραστηρότητας

$$\% \text{glycerol conversion}_{(\text{total conversion})} = \left(\frac{\text{Glycerol}_{in} - \text{Glycerol}_{out}}{\text{Glycerol}_{in}} \right) \times 100$$

$$\% \text{glycerol conversion}_{(\text{gaseous products})} = \left(\frac{\text{C atoms in the gas products}}{\text{total C atoms in the feedstock}} \right) \times 100$$

$$H_2 \text{ yield} = \frac{H_2 \text{ moles produced}}{\text{moles of glycerol in the feedstock}}$$

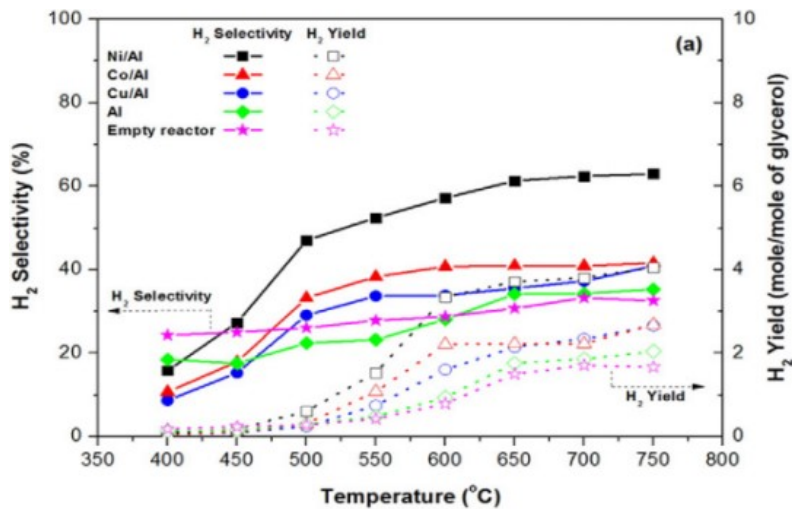
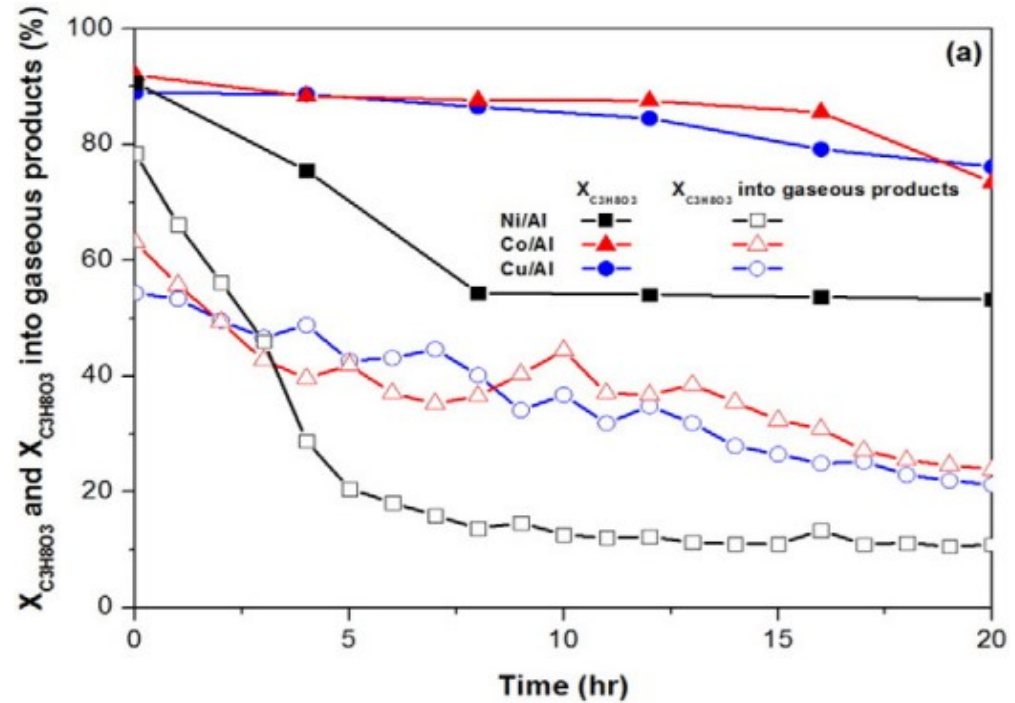
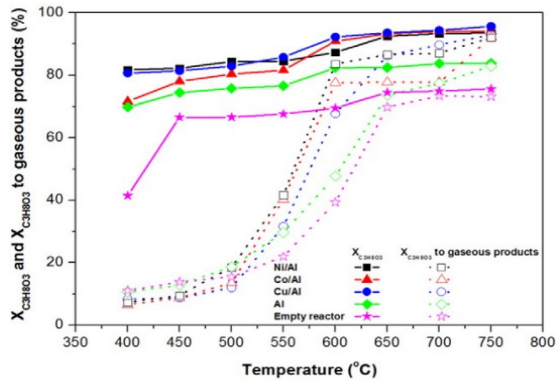
$$\% H_2 \text{ selectivity} = \left(\frac{H_2 \text{ moles produced}}{\text{C atoms produced in the gas phase}} \right) \times \left(\frac{1}{RR} \right) \times 100$$

$$\% \text{ selectivity of } i = \left(\frac{\text{C atoms in species } i}{\text{C atoms produced in the gas phase}} \right) \times 100$$

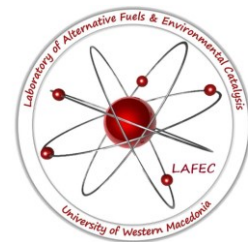
$$\% \text{ selectivity of } i' = \left(\frac{\text{C atoms in species } i'}{\text{C atoms produced in the liquid phase}} \right) \times 100$$



Αποτελέσματα & Συζήτηση



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ



Αποτελέσματα & συζήτηση (1/4)

Ανάλυση υγρής τροφοδοσίας στην είσοδο του αντιδραστήρα

A/A	Συστατικό	wt. %
1	Γλυκερόλη (C ₃ H ₈ O ₃)	20
2	Νερό (H ₂ O)	80
3	Total:	100

20:80 wt.% C₃H₈O₃ και
H₂O (μοριακός λόγος
H₂O:C₃H₈O₃ = 20:1)

Μέθοδος Ανάλυσης υγρών προϊόντων

Εισαγωγέας split/splitless = split ratio 100:1, split flow 25 mL/min, 280 °C

Όγκος δείγματος προς ανάλυση = 1 μL

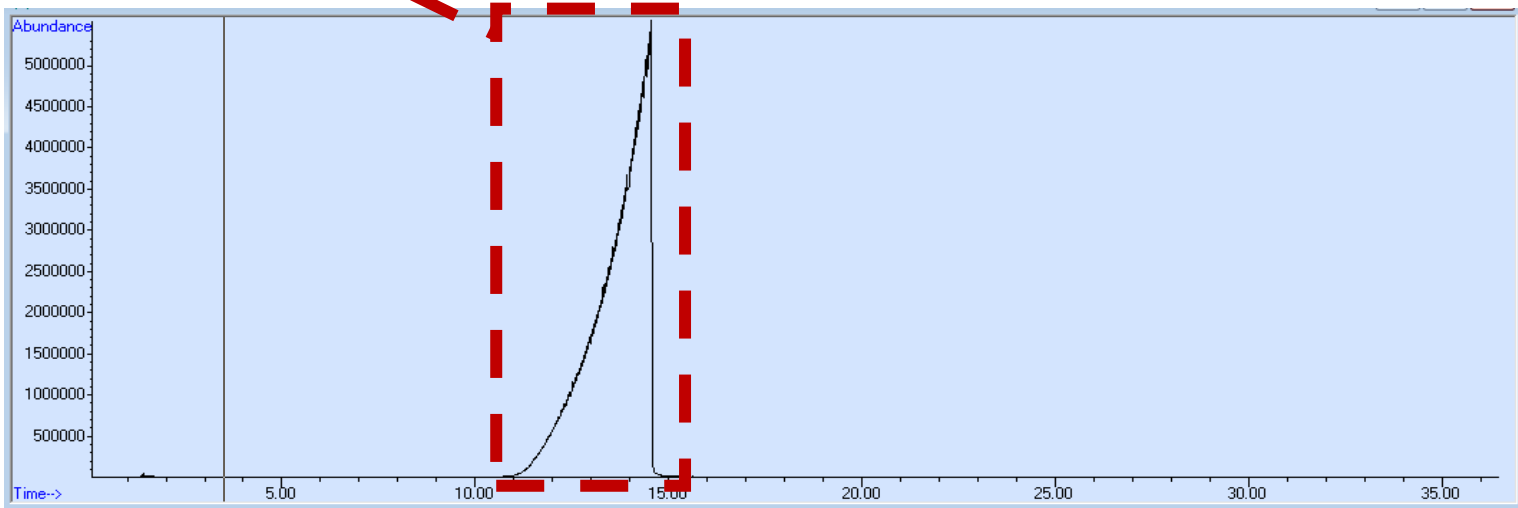
Χρωματογραφική στήλη = Agilent 30m x 250 μm x 0.25 μm HP-5MS (5% phenyl, 95% methylpolysiloxane) με ροή He 1 mL/min

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα φούρνου = παραμονή για 5 min στους 35 °C και στη συνέχεια αύξηση κατά 10 °C/min έως τους 250 °C

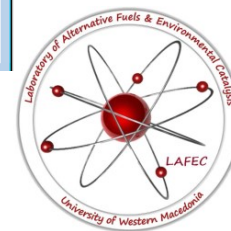
Παραμονή στη μέγιστη θερμοκρασία = 10 min

Θερμοκρασία πηγής και τετράπολου = 230 και 150 °C αντίστοιχα

Θερμοκρασία θερμαινόμενου σωλήνα (interface) = 250 °C



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ



Αποτελέσματα & συζήτηση (2/4)

Σύσταση υγρού προϊόντος στην έξοδο του αντιδραστήρα στους 400 °C

Μέθοδος Ανάλυσης υγρών προϊόντων

Εισαγωγέας split/splitless = split ratio 100:1, split flow 25 mL/min, 280 °C

Όγκος δείγματος προς ανάλυση = 1 μ L

Χρωματογραφική στήλη = Agilent 30m x 250 μ m x 0.25 μ m HP-5MS (5% phenyl, 95% methylpolysiloxane) με ροή He 1 mL/min

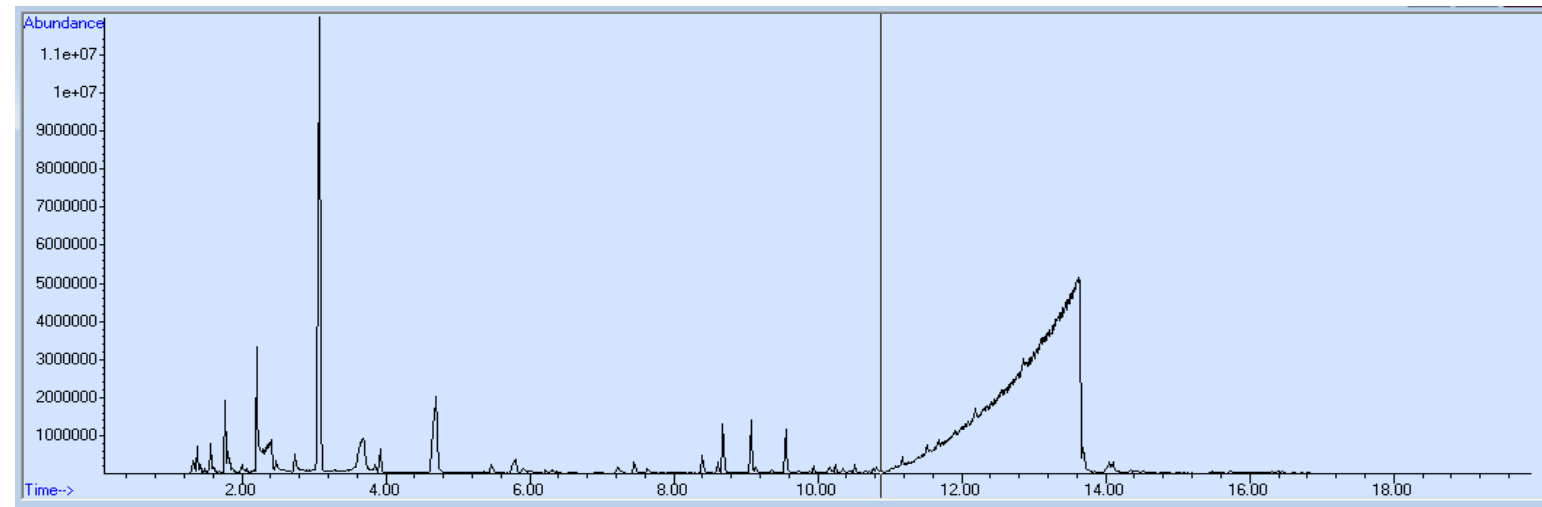
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα φούρνου = παραμονή για 5 min στους 35 °C και στη συνέχεια αύξηση κατά 10 °C/min έως τους 250 °C

Παραμονή στη μέγιστη θερμοκρασία = 10 min

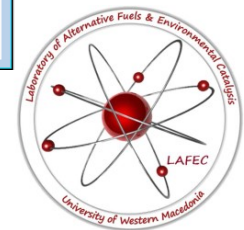
Θερμοκρασία πηγής και τετράπολου = 230 και 150 °C αντίστοιχα

Θερμοκρασία θερμαινόμενου σωλήνα (interface) = 250 °C

A/A	Συστατικό
1	Glycerol
2	Acetol
3	Acetone
4	Acrolein
5	Allyl Alcohol
6	Acetaldehyde
7	Acetic acid
8	Propylene glycol
9	2-Cyclopenten-1-one
10	Propanoic acid
11	1,2-Ethanediol



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ



Αποτελέσματα & συζήτηση (3/4)

Σύσταση υγρού προϊόντος στην έξοδο του αντιδραστήρα στους 750 °C

Μέθοδος Ανάλυσης υγρών προϊόντων

Εισαγωγέας split/splitless = split ratio 100:1, split flow 25 mL/min, 280 °C

Όγκος δείγματος προς ανάλυση = 1 μ L

Χρωματογραφική στήλη = Agilent 30m x 250 μ m x 0.25 μ m HP-5MS (5% phenyl, 95% methylpolysiloxane) με ροή He 1 mL/min

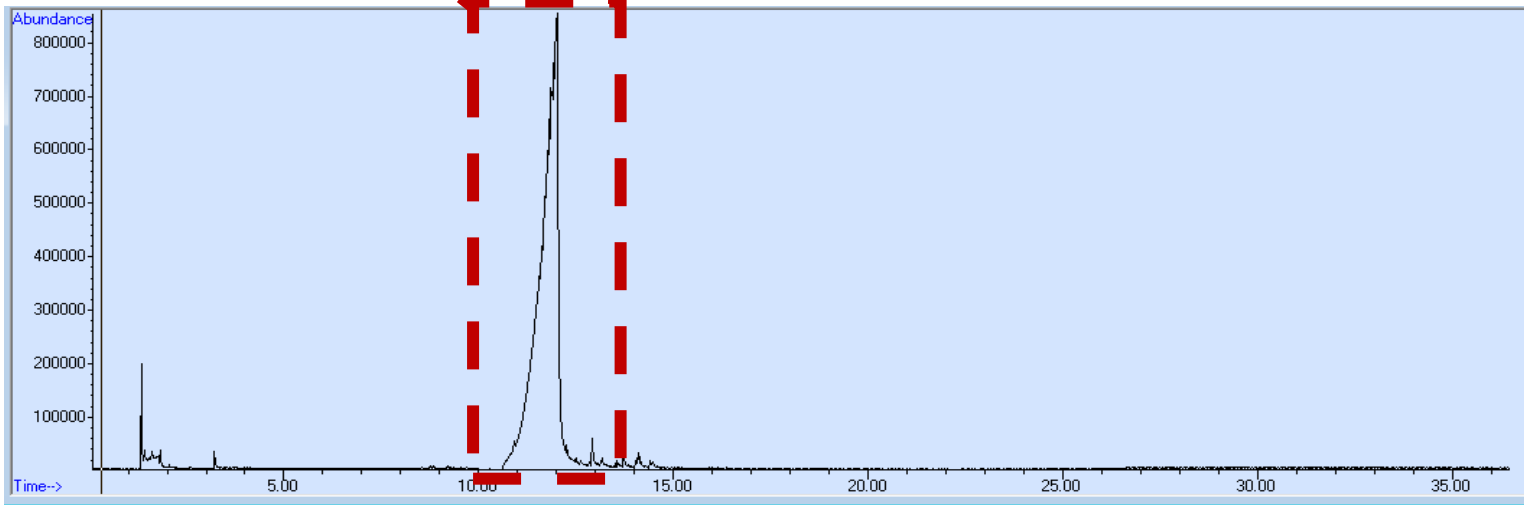
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα φούρνου = παραμονή για 5 min στους 35 °C και στη συνέχεια αύξηση κατά 10 °C/min έως τους 250 °C

Παραμονή στη μέγιστη θερμοκρασία = 10 min

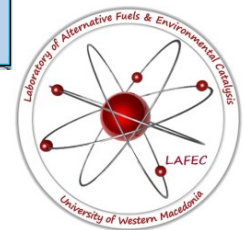
Θερμοκρασία πηγής και τετράπολου = 230 και 150 °C αντίστοιχα

Θερμοκρασία θερμαινόμενου σωλήνα (interface) = 250 °C

Μικρό ποσοστό γλυκερόλης (~4%) που δεν μετατράπηκε κατά τη διάρκεια της αντίδρασης στους 750 °C



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ



Αποτελέσματα & συζήτηση (4/4)

Σύσταση αέριων και υγρών προϊόντων στην έξοδο του αντιδραστήρα

Temp.	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO
750	11.84	38.37	0.70	6.92
700	11.96	38.19	0.79	6.31
650	11.94	37.39	0.72	5.93
600	11.42	35.59	0.57	5.43
550	11.15	31.56	0.56	3.84
500	9.18	24.73	0.62	2.79
450	4.27	11.06	0.45	1.66
400	2.06	4.68	0.28	0.99

Σύσταση αέριων προϊόντων στην
έξοδο του αντιδραστήρα δίνονται
ως % όγκου του αερίου

Σύσταση υγρών
προϊόντων στην έξοδο του
αντιδραστήρα (GC/MS)
δίνεται σε ppm ή µg/ml

Temp.	C ₃ H ₈ O ₃	Acetol	Acetone	Allyl Alcohol	Acetaldehyde	Acetic Acid
750	1.52	0.00	0.00	0.69	0.00	0.76
700	1.63	0.36	1.11	0.87	0.47	0.93
650	1.68	0.38	1.13	1.15	0.49	1.11
600	1.70	2.49	1.24	1.84	1.33	1.41
550	2.25	3.41	1.25	2.26	1.40	1.43
500	2.55	3.58	1.27	2.74	1.47	1.44
450	2.81	3.66	1.71	2.97	2.84	1.47
400	3.35	3.89	2.36	3.52	3.97	1.48



Άσκηση προς επίλυση

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν για τον καταλύτη Ni/γ-Al₂O₃ στην αντίδραση της αναμόρφωσης της γλυκερόλης με ατμό, να υπολογιστούν τα παρακάτω:

- 1) Συνολική μετατροπή της γλυκερόλης
- 2) Μετατροπή της γλυκερόλης ως προς αέρια προϊόντα,
- 3) Απόδοση και εκλεκτικότητα ως προς υδρογόνο (H₂),
- 4) Εκλεκτικότητες ως προς αέρια προϊόντα (CO₂, CH₄, CO),
- 5) Εκλεκτικότητες ως προς υγρά προϊόντα (*Acetol, Acetone, Allyl Alcohol, Acetaldehyde και Acetic Acid*).

Υπενθυμίσεις:

1. Οι συγκεντρώσεις των υγρών προϊόντων στο GC-MS λαμβάνονται σε μονάδες ppm ή μg/ml.
2. Για την ανάλυση στο GC-MS προηγουμένως είχε πραγματοποιηθεί διάλυση 0.2 g δείγματος στην έξοδο σε 10 ml 2-προπανόλη (προσεγγιστικά τελικός όγκος 10 ml).
3. Οι συγκεντρώσεις των αερίων προϊόντων στο GC λαμβάνονται ως σύσταση % κατ' όγκο, χωρίς να λαμβάνεται υπόψιν το He.
4. Θεωρήστε ως αέρια ροή κατά προσέγγιση (το μέρος που μπορεί να μετρηθεί στο GC) τον όγκο ανά λεπτό που καταλαμβάνει η υγρή ροή τροφοδοσίας μετά την αεριοποίηση.

