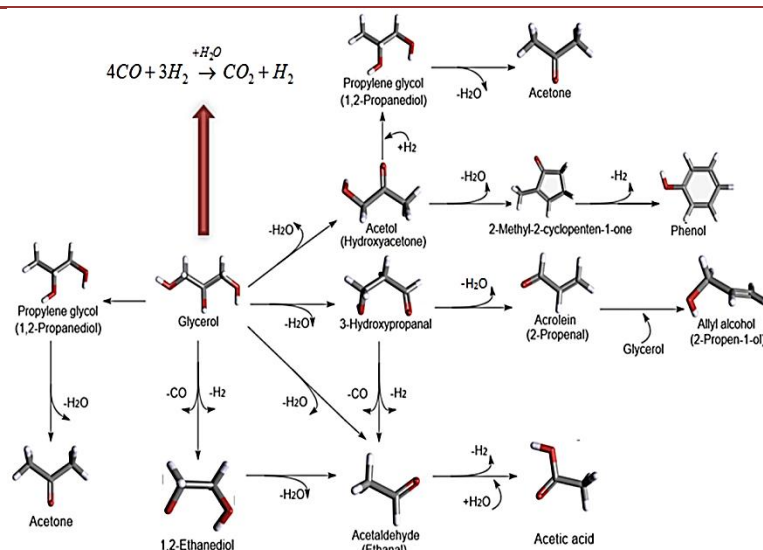


## 9



**Αντικείμενο Μελέτης:** Αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργαστηριακής άσκησης είναι η εμβάθυνση του φοιτητή στην αντίδραση της ατομο- αναμόρφωσης της γλυκερόλης.

**Βασικές Έννοιες:** Αναμόρφωση με ατόμ, Γλυκερόλη, Παραγωγή αερίου σύνθεσης

**Επισημάνση:** Ακολουθούνται αυστηρά οι οδηγίες χρήσης του εξοπλισμού, καθώς και οι τυποποιημένες διαδικασίες ασφαλείας του εργαστηρίου.



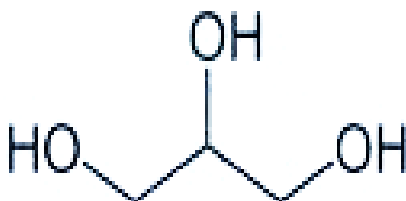
## 9.1 ΘΕΩΤΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ, ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 9.1.1 Γλυκερόλη: Ιδιότητες και Εφαρμογές

Η γλυκερόλη ανακαλύφθηκε από το Σουηδό χημικό Carl Wilhelm Scheele το 1779 κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας φυτικών ελαίων με αλκαλικά υλικά. Βιομηχανικά η γλυκερόλη παρασκευάζεται κάνοντας χρήση λιπών και ελαίων, ως ακατέργαστο υποπροϊόν σε τέσσερις διαφορετικές διαδικασίες:

- α) Στη σαπωνοποίηση,
- β) Στην παραγωγή λιπαρών οξέων, όπου με υδρόλυση παράγονται τα λιπαρά οξέα και η γλυκερόλη,
- γ) Στη μετεστεροποίηση, όπου με μεθανόλη παράγονται λιπαροί μεθυλεστρέρες (βιοντίζελ) και η γλυκερόλη,
- δ) Στη μικροβιακή ζύσωση.

Η γλυκερόλη είναι **μία αλκοόλη με τρεις υδροξυλομάδες** και σε κανονικές συνθήκες είναι ένα άχρωμο, άοσμο υγρό με γλυκιά γεύση και παράγεται από φυσικές και πετροχημικές πρώτες ύλες. Η ακατέργαστη γλυκερόλη είναι σε ποσοστό 70-80% καθαρή, έπειτα αφού συλλεχτεί και καθαριστεί φτάνει μέχρι και 99% και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον τομέα της φαρμακοβιομηχανίας, των τροφίμων και των καλλυντικών. Έχει τη δυνατότητα να παρέχει εστέρες, εκ των οποίων τα σημαντικότερα είναι τα λιπίδια που σχηματίζονται με τα λιπαρά οξέα. Αναμιγνύεται εύκολα με το νερό και την αιθυλική αλκοόλη και διαλύεται στην ακετόνη, ενώ δεν διαλύεται στους υδρογονάνθρακες. Είναι μία τρισθενής αλκοόλη, η οποία υπό την επίδραση ήπιων οξειδωτικών μετατρέπεται σε γλυκερόζη ενώ υπό την επίδραση ισχυρών οξειδωτικών μετατρέπεται σε γλυκερινικό οξύ [1].



Σχήμα 9.1. Δομή της γλυκερόλης [2].

Ως προς το ενεργειακό της περιεχόμενο, η ενεργειακή πυκνότητά της είναι αρκετά μικρότερη σε σχέση με την αντίστοιχη των συμβατικών καυσίμων. Πιο συγκεκριμένα 1 kg γλυκερόλη περιέχει 19 MJ χημικής ενέργειας, συγκριτικά με τη βενζίνη που περιέχει 44.4 MJ. Επιπρόσθετα, η γλυκερόλη είναι ένα πολύ ιξώδες υγρό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με κινηματικό ιξώδες της τάξεως των 450 centistokes. Τα παραπάνω καθιστούν την καύση της πολύ δυσκολότερη σε σχέση με την καύση

των συμβατικών καυσίμων. Σε κανονική θερμοκρασία, έχει σημείο τήξης 17.8 °C και σημείο ζέσεως στους 290 °C, όπου και παρατηρείται ταυτόχρονη αποσύνθεση.

Η γλυκερόλη χρησιμοποιείται για την παραγωγή νιτρογλυκερίνης η οποία είναι απαραίτητο συστατικό των προωθητικών μέσων, της πυρίτιδας και των εκρηκτικών υλικών. Η περαιτέρω χημική τροποποίηση της σχετίζεται με την εκλεκτική εστεροποίηση με λιπαρά οξέα για την παραγωγή εστέρων γλυκερόλης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως γαλακτωματοποιητές ή μη ιόντα επιφανειοδραστικά – απορρυπαντικά. **Ακόμα, η γλυκερόλη είναι ένα δραστικό μόριο το οποίο συμμετέχει σε πολλές αντιδράσεις, είτε καταλυτικές, είτε ενζυμικές και θερμοχημικές, όπου λαμβάνουν χώρα κάτω από συνθήκες που διαφοροποιούνται όσον αφορά την πίεση και την θερμοκρασία [3].**

Είναι μία από τις περισσότερο χρησιμοποιούμενες χημικές ουσίες σε ποικίλες εφαρμογές εξαιτίας των φυσικών και των χημικών της ιδιοτήτων. Στον Πίνακα 9.1 παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες της γλυκερόλης.

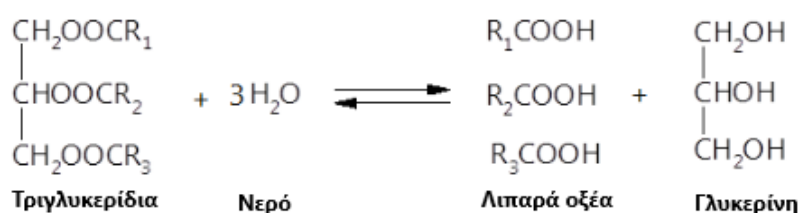
**Πίνακας 9.1.** Φυσικοχημικές ιδιότητες γλυκερόλης [2].

Γενικά Χαρακτηριστικά		Χημικές Ιδιότητες		Φυσικές Ιδιότητες
Χημική Ονομασία	1,2,3 – προπανοτριόλη	Σημείο Τήξης	17.8 °C	Άχρωμη
Μοριακός Τύπος	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Σημείο βρασμού	290 °C	Άοσμη
Μοριακή Μάζα	92.10 g mol <sup>-1</sup>	Σημείο Ανάφλεξης	177 °C	Διαυγής
		Ειδικό Βάρος	1.26 (20 °C)	Υγροσκοπική
		Πυκνότητα	1.261 g mol <sup>-1</sup>	Ημίρρευστη

Το σημαντικότερο είναι ότι συνήθως δεν απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες για την επεξεργασία της και έτσι εξοικονομείται ενέργεια. Σαν αλκοόλη που είναι, έστω και τρισθενής, η γλυκερόλη αναμένεται να έχει τις χαρακτηριστικές ιδιότητες της ομάδας των αλκοολών. **Μπορεί να μετατραπεί σε εστέρες, αλδεΐδες, κετόνες ή αιθέρες.** Σαν τοπικός οξυγονούχος υδατάνθρακας που είναι, μπορεί επίσης να συμμετάσχει σε μια σειρά από αντιδράσεις, όπως υδρόλυση, υδρογονόλυση των δεσμών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα και ατόμων άνθρακα και οξυγόνου, αφυδάτωση, αναμόρφωση και εκλεκτική οξειδωση, εστεροποίηση, πυρόλυση – αεριοποίηση και καρβοξυλίωση. Το γεγονός ότι η γλυκερόλη είναι μια τρισθενής αλκοόλη δίνει τη δυνατότητα παραγωγής μιας πληθώρας χημικών ενώσεων, ανάλογα με τη διαδικασία και τις συνθήκες που θα επιλεγθούν για τη μετατροπή της, αλλά και το βαθμό αντικατάστασης των υδροξυομάδων στο μόριο της. Καθώς είναι εφικτός ο συνδυασμός των διαδικασιών που αναφέρθηκαν, εύκολα αντιλαμβάνεται κανείς την τεράστια ποικιλία των προϊόντων της γλυκερόλης [1].

### 9.1.2 Η Γλυκερόλη ως Παραπροϊόν της Βιομηχανίας Βιοντίζελ

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει παρατηρηθεί σε παγκόσμιο επίπεδο ραγδαία αύξηση των διαθέσιμων ποσοτήτων ακατέργαστης γλυκερόλης, διότι **αποτελεί το κύριο παραπροϊόν της μετεστεροποίησης φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών, της παραγωγής δηλαδή βιοντίζελ**. Τα λιπαρά οξέα και οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων αποτελούν ίσως τα σημαντικότερα προϊόντα της βιομηχανίας ελαιοχημικών. Τα λιπαρά οξέα χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή σαπουνιών, για το σχηματισμό μέσης ανθρακικής αλυσίδας πολυεστέρων και άλλων ενώσεων. Τα φυτικά έλαια και ζωικά λίπη μπορούν να υδρολυθούν ή να διασπαστούν στα περιεχόμενα λιπαρά οξέα και γλυκερίνη. Παρακάτω απεικονίζεται η αντίδραση της υδρόλυσης των τριγλυκεριδίων των φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών.



Σχήμα 9.2. Υδρόλυση τριγλυκεριδίων.

Η υδρολυτική διάσπαση των φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών σε ελεύθερα οξέα είναι ουσιαστικά μία ομογενής αντίδραση που πραγματοποιείται σε τρία στάδια. Αρχικά τα τριγλυκερίδια υδρολύονται (αντιδρούν με νερό) προς σχηματισμό διγλυκεριδίων και ελεύθερων λιπαρών οξέων. Στη συνέχεια, τα διγλυκερίδια υδρολύονται προς μονογλυκερίδια και λιπαρά οξέα και τέλος τα μονογλυκερίδια προς γλυκερίνη και λιπαρά οξέα. Η αντίδραση του κάθε σταδίου είναι ισχυρά αμφίδρομη, επομένως μία τυπική διάσπαση έχει σαν αποτέλεσμα ένα μίγμα λιπαρών οξέων, γλυκερίνης, μονογλυκεριδίων, διγλυκεριδίων και τριγλυκεριδίων [4].

Κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου, δηλαδή στη διάσπαση των τριγλυκεριδίων, η αντίδραση προχωρά αργά, το οποίο οφείλεται στη χαμηλή διαλυτότητα του νερού στην ελαιώδη φάση. Στο δεύτερο στάδιο, δηλαδή στη διάσπαση των διγλυκεριδίων, η αντίδραση προχωρά αρκετά γρήγορα, το οποίο οφείλεται στη μεγαλύτερη διαλυτότητα του νερού στα λιπαρά οξέα που έχουν σχηματιστεί. Το τελικό στάδιο χαρακτηρίζεται από μία αργή αντίδραση μιας και το αντιδρών σύστημα καταλήγει σε κατάσταση χημικής ισορροπίας. Στη θέση της ισορροπίας οι ρυθμοί υδρόλυσης και επανα-εστεροποίησης είναι ίσοι.

Για την ολοκλήρωση της αντίδρασης της υδρόλυσης, το υποπροϊόν της αντίδρασης, δηλαδή η γλυκερίνη, θα πρέπει να απομακρύνεται συνεχώς από το σύστημα. Η αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης επιταχύνει την αντίδραση αφού έτσι αυξάνεται η διαλυτότητα του νερού στη φάση του ελαίου και η ενέργεια ενεργοποίησης γίνεται μεγαλύτερη. Μία αύξηση στη θερμοκρασία από 150 °C σε 220 °C αυξάνει τη διαλυτότητα του νερού κατά δύο – τρεις φορές. Η παρουσία μικρών ποσοτήτων ανόργανων οξέων, όπως θειικό οξύ ή ορισμένων οξειδίων μετάλλων,

όπως για παράδειγμα τα οξειδία του ψευδάργυρου ή του μαγνησίου, επιταχύνουν την αντίδραση της υδρολυτικής διάσπασης [4].

Η αντίδραση που αναφέρθηκε έχει αποκτήσει μεγάλη σημασία, λόγω του ρόλου που διαδραματίζει στην παραγωγή υψηλής ποιότητας βιοντίζελ. Αντί για νερό, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και αλκοόλες, οπότε προκύπτουν εστέρες λιπαρών οξέων. Η απλούστερη αλκοόλη που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι η μεθανόλη, οπότε προκύπτουν μεθυλικοί εστέρες λιπαρών οξέων.

Όπως γίνεται φανερό από την παραπάνω αντίδραση, σαν παραπροϊόν παράγεται και η γλυκερόλη, **σε αναλογία 1 mol για κάθε 3 mol εστέρων**, ή αλλιώς 10% κ.β. περίπου, αφού **για κάθε 1000 κιλά βιοντίζελ παράγονται 100 κιλά γλυκερόλης**. Η γλυκερόλη διαχωρίζεται από το μίγμα του βιοντίζελ με τη βαρύτητα, καθώς έχει υψηλότερο ιξώδες και είναι αδιάλυτη στους εστέρες που αποτελούν τον κύριο όγκο του υπόλοιπου μίγματος, ενώ το βιοντίζελ επιπλέει στην επιφάνεια. Ο διαχωρισμός των φάσεων ξεκινά μέσα σε 10 λεπτά και μπορεί να ολοκληρωθεί 2 ώρες αφότου έχει σταματήσει η ανάδευση. Ο πλήρης διαχωρισμός των φάσεων μπορεί να επέλθει και μετά από 18 ώρες. Στη συνέχεια, προστίθενται νερό σε ποσότητα 5% του όγκου του ελαίου και αναδεύεται για 5 λεπτά.

Η γλυκερόλη αφήνεται να διαχωριστεί ξανά. Όταν ολοκληρωθεί ο διαχωρισμός, η γλυκερόλη στραγγίζεται και απομένει το στρώμα του εστέρα, το οποίο με τη σειρά του καθαρίζεται από το περίσσειμα της μεθανόλης και τις ακαθαρσίες που περιέχει και αποτελεί πλέον το βιοντίζελ [2].

Όμως, η γλυκερόλη που διαχωρίζεται έχει καθαρότητα 50% μόνο και περιέχει σάπωνες, μεθανόλη, αλκοόλες, άλατα, βαρέα μέταλλα, νερό και μεγάλες ποσότητες καταλύτη. Σε αυτή τη μορφή πρακτικά δεν έχει καμία αξία και πρέπει να υποστεί επεξεργασία, καθώς περίσσεια της μεθανόλης την καθιστά επικίνδυνο μίγμα. Τα άλατα δημιουργούν μεγάλες ποσότητες στάχτης, ενώ το νερό μειώνει τη θερμαντική της αξία. Για τον καθαρισμό της, αρχικά οι σάπωνες αντιδρούν με οξέα για να διασπαστούν σε ελεύθερα οξέα και σε άλατα. Τα μεν λιπαρά οξέα είναι αδιάλυτα στη γλυκερίνη και επιπλέουν, οπότε απομακρύνονται από την επιφάνεια, ενώ η μεγαλύτερη ποσότητα των αλάτων παραμένει στο μίγμα. Στη συνέχεια, το μίγμα εξουδετερώνεται με προσθήκη καυστικού νατρίου (NaOH). Η περίσσεια της μεθανόλης απομακρύνεται με εξάτμιση ή με έκπλυση και τώρα η γλυκερόλη έχει 80 – 85% καθαρότητα. Περαιτέρω επεξεργασία, όπως είναι η απόσταξη σε κενό, δίνει γλυκερόλη 99.5 – 99.7%, δηλαδή σχεδόν καθαρή γλυκερόλη, η οποία είναι έτοιμη και ασφαλής να διατεθεί σε διάφορες εφαρμογές της βιομηχανίας.

Στο μέλλον η παραγωγή της γλυκερόλης αναμένεται να αυξηθεί δραματικά. Το 2007 υπήρχαν 600.000 τόνοι ακατέργαστης γλυκερόλης σε Ευρωπαϊκό επίπεδο, η οποία προήρχετο από τη διεργασία παραγωγής βιοντίζελ. Για το 2021 προβλέπεται ετήσια παραγωγή βιοντίζελ της τάξεως των 30 εκατομμυρίων τόνων μόνο από χρήση φυτικών ελαίων, με αντίστοιχη αύξηση της γλυκερόλης ως παραπροϊόν της διεργασίας. Σήμερα η τιμή της καθαρής γλυκερόλης (καθαρότητας 98% κ.β.)

κυμαίνεται από 0.50-0.70 \$ ανά kg, ενώ η τιμή της ακατέργαστης γλυκερόλης (καθαρότητας 65-80% κ.β.) είναι κατά πολύ μικρότερη [2].

Η ακατέργαστη γλυκερόλη έχει λιγότες εφαρμογές. Ποσότητα αυτής χρησιμοποιείται ως ζωοτροφή ενώ περίσσεια οδηγείται προς διάθεση ή αποθήκευση. Αυτή η συσσώρευση της ακατέργαστης γλυκερόλης εμποδίζει όχι μόνο την ανάπτυξη της βιομηχανίας του βιοντίζελ, αλλά δημιουργεί επίσης οικονομικά και περιβαλλοντικά προβλήματα.

### **9.1.3 Αξιοποίηση της Γλυκερόλης ως Παραπροϊόν Μονάδων Παραγωγής Βιοντίζελ**

Σήμερα, τα βιοκαύσιμα, παραγόμενα από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας κερδίζουν όλο και μεγαλύτερο ενδιαφέρον ως καύσιμα για τις μεταφορές. Το βιοντίζελ είναι το προϊόν της μετεστεροποίησης φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών, μέσω της αντίδρασης που πραγματοποιείται μεταξύ τριγλυκεριδίων και μιας πρωτογενούς αλκοόλης, (π.χ. μεθανόλη, αιθανόλη), παρουσία ενός καταλύτη (όξινου, βασικού ή ενζυμικού), ή απουσία αυτού, το οποίο εν τέλει οδηγεί στον σχηματισμό των αλκυλεστέρων των λιπαρών οξέων. Ένας εφικτός τρόπος για να αυξηθεί η οικονομική βιωσιμότητα της βιομηχανίας βιοντίζελ είναι η αξιοποίηση των παραπροϊόντων της.

Η παγκόσμια παραγωγή βιοντίζελ έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια. Χαρακτηριστικό είναι ότι το 2005 η παραγωγή του άγγιξε τα 4 εκατομμύρια κυβικά μέτρα παγκοσμίως και το ποσό αυτό αυξήθηκε φτάνοντας το 2010 τα 19 εκατομμύρια κυβικά μέτρα βιοντίζελ. Παρατηρείται επίσης ότι παράλληλα με την παραγωγή βιοντίζελ αυξάνεται και η παραγόμενη ακατέργαστη γλυκερόλη όπου από 0.5 εκατομμύρια κυβικά μέτρα το 2005, η παραγωγή της αυξήθηκε περίπου στα 2 εκατομμύρια κυβικά μέτρα το 2010 [5].

Το 2006 η παραγωγή βιοντίζελ στην Ευρωπαϊκή Ένωση ανήλθε σε 4,890,000 τόνους σημειώνοντας αύξηση 54% σε σχέση με το 2005. Η Γερμανία παράγει το μισό βιοντίζελ της Ευρώπης (54%) και μέρος του διατίθεται σε 1900 πρατήρια καυσίμων. Σημειώνεται ότι το 2012 στην Ε.Ε. λειτουργούσαν περίπου 200 μονάδες παραγωγής βιοντίζελ με δυνατότητα παραγωγής που ξεπερνά τους 10 εκατομμύρια τόνους, ενώ σύμφωνα με τους στόχους της Κομισιόν, οι χώρες της Ε.Ε. θα έπρεπε να καταναλώνουν 11 εκατομμύρια τόνους βιοντίζελ το 2010 και διπλάσια περίπου ποσότητα μέχρι το 2020.

Στις Η.Π.Α., που είναι η δεύτερη παραγωγός βιοντίζελ σε παγκόσμιο επίπεδο, η παραγωγή από 25 εκατομμύρια γαλόνια το 2004, 18-πλασιάστηκε στα 450 εκατομμύρια γαλόνια το 2007. Σχετικά με τη βιομηχανία στις Η.Π.Α., λειτουργούν 45 μονάδες παραγωγής βιοντίζελ, ενώ άλλες 54 βρίσκονται υπό κατασκευή.

Αποτέλεσμα αυτής της αύξησης είναι οι βιομηχανίες παραγωγής βιοντίζελ να αντιμετωπίζουν προβλήματα διάθεσης της γλυκερόλης εξαιτίας της τεράστιας συσσώρευσής της που έχει οδηγήσει στο μηδενισμό της εμπορικής της αξίας.

Η γλυκερόλη που παράγεται καθαρίζεται και διοχετεύεται στις διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές. Η αναμενόμενη συνέχιση της πτώσης της τιμής της θα καθιστούν οικονομικά ασύμφορο τον καθαρισμό της ακατέργαστης μορφής της από τις μονάδες παραγωγής βιοντίζελ. Για το λόγο αυτό, είναι απαραίτητο να βρεθούν άλλοι τρόποι αξιοποίησης του παραπροϊόντος αυτού. Επιπρόσθετα, η βιομηχανική ακατέργαστη γλυκερόλη (χωρίς να υποστεί κάποιου είδους καθαρισμό) δύναται να αποτελέσει μια πρώτη ύλη για την παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, μέσω της αξιοποίησής της με χημικές και βιοτεχνολογικές μεθόδους.

Αναφορικά με τις χημικές μεθόδους αξιοποίησης της βιομηχανικής γλυκερόλης, αυτές δύναται να περιλαμβάνουν την μετατροπή της σε χημικά συστατικά ή καύσιμα, μέσω διαφόρων ειδών χημειο-επιλεκτικής κατάλυσης. Παραδείγματα τέτοιων καταλύσεων αποτελούν η επιλεκτική οξειδωση για την παραγωγή γλυκερικού οξέος, διυδροξυακετόνης ή μεσοξαλικού οξέος, η καταλυτική αφυδάτωση για την παραγωγή ακρολεϊνης, η πυρόλυση και εξαέρωσή της για την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου, αλλά και η επιλεκτική trans-εστεροποίηση της γλυκερόλης για την παραγωγή μονογλυκεριδίων - γαλακτωματοποιητών. Ωστόσο, οι εν λόγω μέθοδοι δεν επιτρέπουν την απευθείας χρήση της βιομηχανικής γλυκερόλης, στην περίπτωση που περιέχονται υψηλά ποσά διαφόρων υπολειμμάτων – ακαθαρσιών.

Εν αντιθέσει, μια από τις πλέον ελπιδοφόρες μεθόδους αξιοποίησης της ακατέργαστης γλυκερόλης αποτελεί η δυνατότητα της βιομετατροπής της σε προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας, μέσω των μικροβιακών ζυμώσεων. Παράδειγμα τέτοιων προϊόντων αποτελούν η διυδροξυακετόνη, τα πολύ-υδροξυ-αλκανοϊκά οξέα καθώς επίσης και η 1,3-προπανοδιόλη και η 1,2-προπανοδιόλη. Επιπλέον, είναι εφικτή η αναερόβια αποικοδόμηση της βιομηχανικής γλυκερόλης μέσω της διεργασίας της οξεογένεσης, με επόμενο στάδιο την μεθανογένεση, για παραγωγή βιολογικού αερίου, αποτελούμενο από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Εξ' αυτών των κατευθύνσεων, το μεγαλύτερο ενδιαφέρον συγκεντρώνει η βιοτεχνολογική μετατροπή της βιομηχανικής γλυκερόλης σε 1,3-προπανοδιόλη, συμπεριλαμβανομένων και άλλων δευτερευόντων προϊόντων όπως οξικό οξύ, βουτυρικό οξύ, αιθανόλη, 2,3-βουτανοδιόλη και υδρογόνο [6].

Εκτός από την παραγωγή οργανικών ενώσεων, **η γλυκερόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την παραγωγή υδρογόνου**, το οποίο θα προορίζεται για κελιά καυσίμου μεγάλης κλίμακας. Το πιο σημαντικό είναι ότι η βιογλυκερόλη αποτελεί μια ανανεώσιμη πρώτη ύλη, η οποία μπορεί να παραχθεί σε μεγάλες ποσότητες, πολύ οικονομικά και με τρόπο φιλικό προς το περιβάλλον.

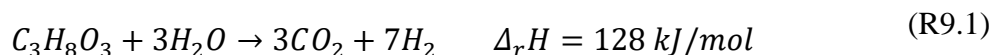
**Η παραγωγή υδρογόνου ή αερίου σύνθεσης είναι μια πολλά υποσχόμενη διεργασία αξιοποίησης της γλυκερόλης.** Το υδρογόνο χρησιμοποιείται ευρέως σε συστήματα ισχύος για την κυψέλη καυσίμου. Λόγω της ανεπάρκειας υδρογόνου, η ολοκληρωμένη διαδικασία στην οποία το υδρογόνο μπορεί να παρέχεται από απόβλητα και υπολείμματα (π.χ. της γλυκερόλης) θεωρείται η μόνη οικονομικά βιώσιμη προσέγγιση για τη λειτουργία βιο-διυλιστηρίου. Το αέριο σύνθεσης είναι ένα βασικό στοιχείο για την οικοδόμηση για την πετροχημική βιομηχανία και

χρησιμοποιείται για την παρασκευή διαφόρων χημικών ουσιών. Τα παραδείγματα περιλαμβάνουν τη σύνθεση αμμωνίας και υδρογονανθράκων χρησιμοποιώντας τη σύνθεση Fischer-Tropsch.

Το χαμηλό κόστος της γλυκερόλης θα μπορούσε να ανοίξει πολλές νέες αγορές στα πολυμερή, τους αιθέρες και σε άλλα χημικά. Από τεχνικής απόψεως, η πολυλειτουργική δομή και οι ιδιότητες της γλυκερόλης μπορούν να αξιοποιηθούν μέσω ποικίλων διαφορετικών αντιδράσεων. Στο μέλλον, η πιθανή μετατροπή ανανεώσιμων πηγών σε εμπορικά χημικά θα διευκολύνει την αντικατάσταση των προϊόντων που βασίζονται στο πετρέλαιο, καθώς είναι σαφές ότι ένας μεγάλος αριθμός χημικών μπορεί να παραχθεί από τη γλυκερόλη. Επίσης, η μετατροπή της γλυκερόλης σε υδρογόνο ή αέριο σύνθεσης μπορεί να συνεισφέρει στη χρήση καθαρών ανανεώσιμων ενεργειακών πηγών, και με αυτή την προοπτική, η κατάλυση αντιπροσωπεύει μια κρίσιμη προσέγγιση στην πράσινη χημική τεχνολογία όσον αφορά στην αξιοποίηση της γλυκερόλης [1].

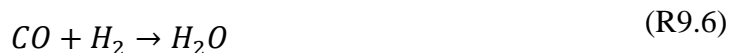
## 9.2 ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΗΣ ΓΛΥΚΕΡΟΛΗΣ ΜΕ ΑΤΜΟ

Η γλυκερόλη αναμεμιγμένη με νερό, σε κατάλληλη αναλογία, τροφοδοτείται σε έναν αντιδραστήρα όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση της **ατμο-αναμόρφωσης** (R9.1):



Θερμοδυναμικά η αντίδραση ευνοείται σε ατμοσφαιρική πίεση. **Είναι ισχυρά ενδόθερμη και απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες.**

Η διεργασία αποτελεί συνδυασμό της **πυρόλυσης της γλυκερόλης** (R9.2) και της **αντίδρασης μετατόπισης ύδατος** (R9.3).



Στην παραγωγή υδρογόνου μπορεί να γίνει συνδυασμός της αναμόρφωσης γλυκερόλης με την αντίδραση μετατόπιση του ύδατος (WGS) σε ένα σύστημα



αντιδραστήρα ώστε να παραχθούν CO/H<sub>2</sub> μείγματα με μεταβλητές συνθέσεις. Αυτός ο συνδυασμός επιτρέπει την εφαρμογή ανανεώσιμων τροφοδοσιών σε εφαρμογές που απαιτούν διάφορες ποιότητες αερίου σύνθεσης (H<sub>2</sub>/CO=2), όπως σύνθεση Fischer-Tropsch και την σύνθεση μεθανόλης. Η επιθυμητή H<sub>2</sub>/CO αναλογία μπορεί να επιτευχθεί με την αλλαγή της συγκέντρωσης του υδατάνθρακα 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.

Οι προϋποθέσεις που απαιτούνται για τη συσχέτιση της αναμόρφωσης της γλυκερόλης με την αντίδραση μετατόπισης του ύδατος, περιλαμβάνουν ειδικές προδιαγραφές για τον καταλύτη WGS. Ο καταλύτης αυτός πρέπει να είναι σταθερός και ενεργός σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες, στις οποίες οι στηριζόμενοι καταλύτες Cu της WGS τείνουν προς πυροσυσσωμάτωση και οι υψηλής θερμοκρασίας στηριζόμενοι καταλύτες Fe-WGS εμφανίζουν χαμηλή δραστηριότητα.

Έχουν γίνει μελέτες ως προς την απόδοση της WGS παρουσία στηριζόμενου καταλύτη Pt σε μικτό οξειδίο δημητρίου-ζιρκονίου σε συνθήκες αντίδρασης που θα βρίσκονται στην έξοδο του αντιδραστήρα αναμόρφωσης γλυκερόλης, που λειτουργεί σε 100% μετατροπή ενός υδατικού διαλύματος 50% κ.β. γλυκερόλης σε 573 K, και βρέθηκε ότι αυτός ο καταλύτης είναι σταθερός και ενεργός [1].

### 9.2.1 Θερμοδυναμική Ανάλυση

Η ατμο-αναμόρφωση της γλυκερόλης με σκοπό την παραγωγή υδρογόνου είναι μία διεργασία που περιλαμβάνει ένα πολύπλοκο δίκτυο αντιδράσεων. Κατά συνέπεια παράγονται πολλά παραπροϊόντα που έχουν ως αποτέλεσμα τη μειωμένη καθαρότητα του ρεύματος υδρογόνου. Επίσης, η απόδοση ως προς το επιθυμητό προϊόν εξαρτάται από πολλούς μεταβλητούς παράγοντες, όπως η πίεση του συστήματος, η θερμοκρασία και η αναλογία ατμού-γλυκερόλης στο ρεύμα τροφοδοσίας. Η θερμοδυναμική αξιολόγηση παρέχει βασικές πληροφορίες σχετικά με τις βέλτιστες συνθήκες μετατροπής της γλυκερόλης σε αέριο σύνθεσης και υδρογόνο.

Οι μελέτες οι οποίες αφορούν την θερμοδυναμική της αντίδρασης προσπαθούν να προβλέψουν τις συνθήκες μέγιστης μετατροπής της γλυκερόλης αλλά και απόδοσης προς υδρογόνο πριν κανείς επέμβει μέσω καταλυτικής δράσης. Οι περισσότερες από αυτές τις μελέτες χρησιμοποιούν τη μέθοδο ελαχιστοποίησης ενέργειας Gibbs, ώστε να διερευνήσουν την πορεία των αντιδράσεων σε διαφορετικές θερμοκρασίες και να περιγράψουν την κατανομή των προϊόντων.

Σύμφωνα με τις ερευνητικές ομάδες των Adhikari και Rossi, η ολική ενέργεια Gibbs, πρέπει να θεωρείται ανεξάρτητη του άνθρακα, γιατί η ελεύθερη ενέργεια Gibbs του στερεού άνθρακα είναι μηδέν και η τάση ατμών που είναι επίσης μηδενική. Οι Adhikari et al., θεωρούν πως η ατμο-αναμόρφωση της γλυκερόλης παράγει H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> και C, μαζί με όσο νερό και γλυκερόλη δεν έχουν αντιδράσει. Οι Wang et

al., εστιάζουν στην απόδοση σε υδρογόνο και στην μείωση του αποτιθέμενου άνθρακα. Από την άλλη μεριά, η θερμοδυναμική ανάλυση των Cui et al., δείχνει πλήρη μετατροπή της γλυκερόλης σε όλο το εύρος θερμοκρασιών από τους 280 έως τους 850 °C.

Συμπερασματικά, οι περισσότερες μελέτες συμφωνούν ότι υψηλές θερμοκρασίες, χαμηλές πιέσεις και μεγάλος λόγος νερού προς γλυκερόλη (W/G) ευνοούν την παραγωγή υδρογόνου. Η αναλογία W/G δεν πρέπει να είναι μικρότερη του 5 αλλά αναλογίες πάνω από 9/1 δίνουν βέλτιστα αποτελέσματα. Επίσης, σε αυτές τις συνθήκες δεν ευνοείται η εναπόθεση άνθρακα και ο σχηματισμός μεθανίου (προϊόντα ανεπιθύμητα). Ο άνθρακας προκαλεί απενεργοποίηση των καταλυτών, ενώ το μεθάνιο θα πρέπει να διαχωριστεί από το υδρογόνο ή από το αέριο σύνθεσης. Όσο αυξάνεται ο λόγος W/G στην τροφοδοσία, αυξάνεται και η παραγωγή υδρογόνου μέχρι όμως τους 600 °C. Σε πιο υψηλές θερμοκρασίες, η παραγωγή υδρογόνου μειώνεται κυρίως λόγω του ότι ευνοείται η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του ύδατος [7].

### 9.3 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ GSR

Οι καταλύτες με βάση το νικέλιο (Ni) φαίνεται να είναι πολύ δραστικοί στην αντίδραση GSR διότι διευκολύνει τη διάσπαση του δεσμού C-C. Το Ni έχει χαμηλό κόστος και υψηλή διαθεσιμότητα από τους καταλύτες ευγενούς μετάλλου και έχει διερευνηθεί ευρέως στις βιομηχανίες επεξεργασίας πετρελαίου και φυσικού αερίου [8]. Οι Adhikari et al. [9], σύγκριναν τη δραστικότητα των καταλυτών Ni/CeO<sub>2</sub>, Ni/MgO και Ni/TiO<sub>2</sub> στην ατμο-αναμόρφωση της γλυκερόλης και ανέφεραν ότι ο Ni/CeO<sub>2</sub> είναι πιο ελπιδοφόρος. Ενώ η μετατροπή σε γλυκερόλη στους 600 °C βρέθηκε να είναι >99%, επιτεύχθηκε μέγιστη εκλεκτικότητα σε H<sub>2</sub> (74.7%) χρησιμοποιώντας γραμμομοριακή αναλογία ύδατος/γλυκερόλης ίση με 12. Επίσης η απόδοση σε H<sub>2</sub> στους 600 °C έναντι του καταλύτη Ni/MgO ήταν υψηλότερη (56.5%, δηλ. 4 mol H<sub>2</sub>/mol γλυκερόλης). Εξάλλου, μετρήθηκε και η μετατροπή της γλυκερόλης σε αέρια προϊόντα και η τιμή της βρέθηκε να είναι < 90%. Ωστόσο οι τιμές μετατροπής της γλυκερόλης με βάση την ισορροπία άνθρακα στην αέρια φάση μπορεί να είναι αβέβαιες. Οι καταλύτες Ni στηριζόμενοι σε TiO<sub>2</sub> είναι ακατάλληλοι στην GSR, διότι οι Nichelle et al. παρατήρησαν χαμηλή δραστικότητα ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες λόγω της χαμηλής αντοχής του ανατάση για να κρατήσει το νικέλιο σε μειωμένη κατάσταση [10]. Σε μία άλλη μελέτη [11], διερευνήθηκε η δραστικότητα του καταλύτη Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και στους 900 °C για αναλογία νερού/γλυκερόλης 9:1, η μετατροπή σε αέρια προϊόντα και η εκλεκτικότητα σε H<sub>2</sub> ήταν 94 και 80% αντίστοιχα. Η εκλεκτικότητα σε H<sub>2</sub> σε σχέση με τον καταλύτη Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ήταν υψηλότερη από εκείνη του καταλύτη Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, αλλά και με

αρκετούς άλλους καταλύτες. Η μετατροπή της γλυκερόλης στους 900 °C ήταν κατά σειρά Ni > Ir > Pd > Rh > Ru, ενώ η εκλεκτικότητα σε H<sub>2</sub> ήταν κατά σειρά Ni > Ir > Ru > Pt > Rh, Pd. Οι Zhang et al. [12], ανέφεραν πλήρη μετατροπή στους 450 °C στον καταλύτη Ni/CeO<sub>2</sub> με 75% εκλεκτικότητα σε H<sub>2</sub>. Επίσης, οι Pant et al., σύγκριναν την απόδοση ενός καταλύτη Ni/CeO<sub>2</sub> με έναν καταλύτη Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στην GSR (400-700 °C, γλυκερόλη 5-15% κ.β.). Το δείγμα Ni/CeO<sub>2</sub> είχε υψηλότερη διασπορά και μικρότερους κρυσταλλίτες και αποκάλυψε υψηλές αποδόσεις υδρογόνου (μέχρι 5.6 mol H<sub>2</sub>/mol τροφοδοτούμενης γλυκερόλης) και χαμηλή εναπόθεση άνθρακα [13]. Οι Adhikari et al. [14], διερεύνησαν την ατμο-αναμόρφωση της γλυκερόλης χρησιμοποιώντας καταλύτη Ni/MgO και σύγκριναν τα αποτελέσματά τους με αυτά που προέκυψαν από τη θερμοδυναμική ανάλυση. Ενώ η γλυκερόλη μετατράπηκε τελείως, η μετατροπή της σε αέρια προϊόντα βρέθηκε να είναι περίπου 80% στην περιοχή θερμοκρασιών από 550 έως 650 °C. Τα γραμμομόρια του H<sub>2</sub> που παράχθηκαν αυξήθηκαν από 3.1 σε 4 σε αναλογία νερού/γλυκερόλης ίση με 6, όταν η θερμοκρασία αυξήθηκε από 550 σε 650 °C. Αξίζει να σημειωθεί ότι αυτές οι τιμές ήταν άφθαρτες από εκείνες που προέβλεπε η θερμοδυναμική τους ανάλυση. Από την άλλη μεριά, ο σχηματισμός CH<sub>4</sub> μειώθηκε από 0.64 mol σε 0.56 mol με αύξηση της θερμοκρασίας από 550 σε 650 °C.

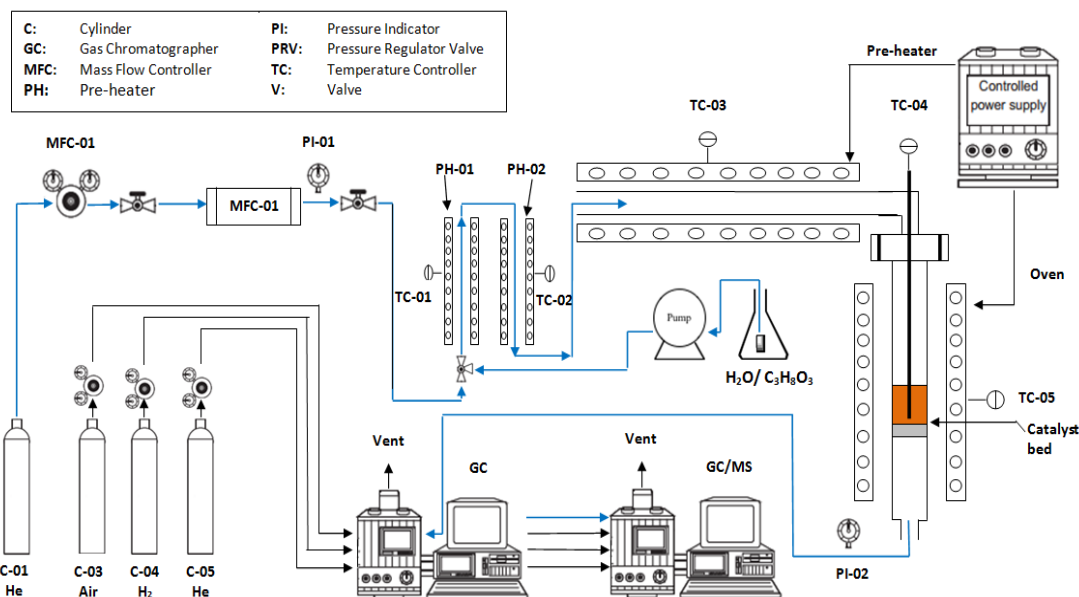
Η μετατροπή της γλυκερόλης από καταλύτες Pd/Ni/Cu/K στηριζόμενους με γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μελετήθηκε στο εύρος θερμοκρασιών από 500 έως 800 °C. Διαπιστώθηκε ότι η διεργασία της ατμο-αναμόρφωσης περιοριζόταν από τον σχηματισμό του άνθρακα. Η προσθήκη του O<sub>2</sub> και η χρήση υψηλών αναλογιών ατμού προς άνθρακα ελαχιστοποίησαν τον σχηματισμό του άνθρακα. Συνεπώς, αυτό οδήγησε σε αυξημένη παραγωγή H<sub>2</sub> [9].

## 9.4 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στην παρούσα εργαστηριακή άσκηση θα μελετηθεί η παραγωγή υδρογόνου ή/και αερίου σύνθεσης μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης της γλυκερόλης με ατμό.

### 9.4.1 Πειραματική Διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας περιλαμβάνει το σύστημα τροφοδοσίας των αερίων και υγρών αντιδρώντων, το σύστημα καταλυτικού αντιδραστήρα και το σύστημα ανάλυσης των προϊόντων στην έξοδο του αντιδραστήρα (Σχήμα 9.3).



**Σχήμα 9.3.** Διάγραμμα ροής πειραματικής διάταξης στην αντίδραση της αναμόρφωσης της γλυκερόλης με ατμό.

Συγκεκριμένα, η αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης της γλυκερόλης πραγματοποιείται σε ένα σύστημα αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης συνεχούς ροής που χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή καταλυτικών διεργασιών εργαστηριακής, ημι-πilotικής κλίμακας και pilotικής κλίμακας. Πρόκειται για ένα σύστημα ισόθερμης ροής με πληρωτικό υλικό (καταλύτης), τοποθετημένο μέσα σε ένα ηλεκτρικό φούρνο, η θερμοκρασία του οποίου ελέγχεται με τη χρήση θερμοστοιχείου τύπου K. Επίσης, πρόκειται για ένα σύστημα (Σχήμα 9.4) υψηλής θερμοκρασίας (έως 900°C) και πίεσης (έως 4 bar) που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πληθώρα καταλυτικών διεργασιών, καθώς χαρακτηρίζεται από την ικανότητα του να συνυπάρχουν τρεις φάσεις ταυτόχρονα: η υγρή (νερό), η αέρια και η στερεή (καταλύτης).





**Σχήμα 9.4.** Σύστημα καταλυτικού αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης και σύστημα τροφοδοσίας μείγματος γλυκερόλης.

#### 9.4.2 Σύστημα Ανάλυσης Αέριων & Υγρών Προϊόντων

Το σύστημα ανάλυσης των αέριων προϊόντων περιλαμβάνει αέριο χρωματογράφο (Agilent 7890A) εξοπλισμένο με δύο στήλες (HP-plot Q και HP-molesieve) και δύο ανιχνευτές (Σχήμα 9.5(α)), ήτοι ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (FID), που λειτουργεί χρησιμοποιώντας σαν φέρον αέριο He. Ο αέριος χρωματογράφος χρησιμοποιείται, κατά κύριο λόγο, για τον διαχωρισμό του CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.

Το σύστημα ανάλυσης των υγρών προϊόντων αποτελείται από αέριο χρωματογράφο, με ενσωματωμένο ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (FID), συνδεδεμένο απευθείας με φασματογράφο μάζας (7890A/5975C Triple –Axis Detector diffusion pump) και έναν εισαγωγέα split/splitless (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) (Σχήμα 9.5(β)). Ο εισαγωγέας είναι ρυθμισμένος σε λειτουργία split (split ratio 25:1; Split flow 25 mL min<sup>-1</sup>) ενώ η θερμοκρασία του (300 °C) είναι σταθερή κατά τη διάρκεια της ανάλυσης. Ο όγκος του δείγματος που χρησιμοποιείται για την ανάλυση είναι 1 μL χρησιμοποιώντας μικρο-σύριγγα 10 μL της εταιρείας Agilent. Επίσης, ο αέριος χρωματογράφος είναι εξοπλισμένος με μια τριχοειδή στήλη Agilent J&W DB5-HT (30 m×250 μm×0.1 μm; 400 °C) η οποία λειτουργεί υπό σταθερή ροή He 5.0 (2 mL/min, 99.999%). Οι θερμοκρασίες της πηγής (MS source, 250 °C), του τετραπολικού αναλυτή μαζών (quadrupole, 200 °C) και της διεπαφής αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας (MS interface, 350 °C) είναι σταθερές κατά τη διάρκεια της ανάλυσης. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί έκλυση και καλός διαχωρισμός των προϊόντων χρησιμοποιήθηκε το εξής θερμοκρασιακό πρόγραμμα: αρχικά η θερμοκρασία του φούρνου είναι στους 45 °C και αμέσως μετά την ένεση αυξάνεται στους 325 °C με ρυθμό 4 °C min<sup>-1</sup>. Έπειτα αυξάνεται στους 370 °C με ρυθμό 10 °C min<sup>-1</sup>, ενώ η μέγιστη θερμοκρασία διατηρείται για 12.5 min έχοντας συνολικό χρόνο ανάλυσης 90 min.



**Σχήμα 9.5.** Συστήματα ανάλυσης αέριων και υγρών προϊόντων: (α) Αέριος χρωματογράφος 7890A και (β) Αέριος χρωματογράφος συνδεδεμένος απευθείας με φασματογράφο μάζας.

### 9.4.3 Υπολογισμοί Καταλυτικής Δραστικότητας

Η ικανότητα ενός καταλύτη να αυξάνει το ρυθμό μιας αντίδρασης ονομάζεται καταλυτική δραστικότητα (catalytic activity). Το πιο συχνό μέτρο καταλυτικής δραστικότητας είναι η μετατροπή (conversion, %) της αντιδρώσας ουσίας. Ωστόσο, το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό ενός καταλύτη είναι η εκλεκτικότητα (selectivity, %) του και η απόδοση (yield, %) ως προς μια ορισμένη κατεύθυνση, δηλαδή ως προς την παραγωγή ενός προϊόντος. Συγκεκριμένα, οι μετατροπή της γλυκερόλης, η παραγωγή  $H_2$  ή  $CO$  και η μοριακή αναλογία  $H_2/CO$  προσδιορίζονται σύμφωνα με τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$\%glycerol\ conversion_{(total\ conversion)} = \left( \frac{Glycerol_{in} - Glycerol_{out}}{Glycerol_{in}} \right) \times 100 \quad (E9.1)$$

$$\%glycerol\ conversion_{(gaseous\ products)} = \left( \frac{C\ atoms\ in\ the\ gas\ products}{total\ C\ atoms\ in\ the\ feedstock} \right) \times 100 \quad (E9.2)$$

$$H_2\ yield = \frac{H_2\ moles\ produced}{moles\ of\ glycerol\ in\ the\ feedstock} \quad (E9.3)$$

$$\%H_2\ selectivity = \left( \frac{H_2\ moles\ produced}{C\ atoms\ produced\ in\ the\ gas\ phase} \right) \times \left( \frac{1}{RR} \right) \times 100 \quad (E9.4)$$

$$\%selectivity\ of\ i = \left( \frac{C\ atoms\ in\ species\ i}{C\ atoms\ produced\ in\ the\ gas\ phase} \right) \times 100 \quad (E9.5)$$

$$\%selectivity\ of\ i' = \left( \frac{C\ atoms\ in\ species\ i'}{C\ atoms\ produced\ in\ the\ liquid\ phase} \right) \times 100 \quad (E9.6)$$

### 9.4.4 Πρωτόκολλο Μετρήσεων

Η αντίδραση GSR πραγματοποιήθηκε σε ατμοσφαιρική πίεση σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής, σταθεροποιημένης κλίνης και σε θερμοκρασιακό εύρος από 400 έως 750°C υπό ροή ρεύματος τροφοδοσίας 73%  $H_2O$ , 4%  $C_3H_8O_3$ , 23%  $He$  για μοριακό

λόγο 20:1 (πρωτόκολλο #1) και 63% H<sub>2</sub>O, 7% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, 30% He για μοριακό λόγο 9:1 (πρωτόκολλο #2), WHSV=50,000 ml g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> και μάζα καταλύτη 200 mg. Πριν την αντίδραση πραγματοποιήθηκε in-situ ενεργοποίηση του καταλύτη για 1 hr στους 800°C υπό ροή H<sub>2</sub>. Ακολούθησε μείωση της θερμοκρασίας, παραμονή στους 750°C υπό ροή He για 45 min και εισαγωγή του αέριου/υγρού μείγματος και μείωση της θερμοκρασίας στους 400°C με καταγραφή μετρήσεων ανά 50 min. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και στα πειράματα μακροχρόνιας διάρκειας 20 hr, με τη διαφορά ότι η θερμοκρασία μειώθηκε στους 600°C και οι μετρήσεις ελήφθησαν κάθε 1 hr για τα αέρια προϊόντα και κάθε 4 hr για τα υγρά προϊόντα.

#### 9.4.5 Πειραματική Διαδικασία

Στην παρούσα εργαστηριακή άσκηση θα μελετηθεί η παραγωγή H<sub>2</sub> και CO μέσω της ατμο-αναμόρφωσης της γλυκερόλης χρησιμοποιώντας καταλύτες οι οποίοι παρασκευάστηκαν με διάφορες τεχνικές, όπως υγρός και ξηρός εμποτισμός, ισορροπία-εναπόθεση-διήθηση και συγκαταβύθιση.

**Βήμα 1:** Ζυγίζουμε 0.2 g καταλύτη στον εργαστηριακό ζυγό, χρησιμοποιώντας ένα ποτήρι ζέσεως 50 mL, αφού πρώτα βρήκαμε το απόβάρό του. Τοποθετούμε quartz wool στον αντιδραστήρα και τον καταλύτη που έχουμε ζυγίσει με τη βοήθεια κωνικού χωνιού.

**Βήμα 2:** Τοποθετούμε τον αντιδραστήρα στη μονάδα. Ελέγχουμε τη μονάδα για διαρροές και συνεχίζουμε με αναγωγή του καταλύτη υπό ροή H<sub>2</sub> 70 mL min<sup>-1</sup> για 1 h σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία 800°C.

**Βήμα 3:** Παρασκευάζουμε το μείγμα τροφοδοσίας H<sub>2</sub>O / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> σε μοριακό λόγο 20 / 1. Το τοποθετούμε σε κυλινδρική φιάλη υπό πίεση αζώτου και στη συνέχεια στο σύστημα τροφοδοσίας, την οποία ρυθμίζουμε ώστε να διοχετεύεται 0.12 mL min<sup>-1</sup> τροφοδοσία στον αντιδραστήρα.

**Βήμα 4:** Μετά το τέλος της αναγωγής, ρυθμίζουμε την ροή του He (38 mL min<sup>-1</sup>) χρησιμοποιώντας bubble flowmeter.

**Βήμα 5:** Κατεβάζουμε τη θερμοκρασία στους 400°C. Εισάγουμε τις ροές τροφοδοσίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και περιμένουμε 20 λεπτά ώστε να επέλθουν μόνιμες συνθήκες. Οι μετρήσεις των αερίων προϊόντων πραγματοποιούνται στον αέριο χρωματογράφο κάθε είκοσι (20) λεπτά έως τους 750°C.

**Βήμα 5:** Τα αέρια προϊόντα αναλύονται στον αέριο χρωματογράφο. Από την έξοδο της μονάδας λαμβάνουμε μικρή ποσότητα υγρού προϊόντος (0.1 ml) σε γυάλινο μπουκαλάκι για κάθε θερμοκρασία.

**Βήμα 6:** Τέλος, αφού έχουμε πάρει και την τελευταία μέτρηση στους 750°C, σταματάμε την αέρια και υγρή τροφοδοσία. Συνεχίζουμε με καθαρισμό της μονάδας για 20 λεπτά υπό ροή Ar.

**Βήμα 7:** Η διαχείριση των υγρών προϊόντων, πριν την ανάλυση γίνεται ως εξής: Προσθέτουμε 2-Προπανόλη (2-Propanol) σε 0.2 mL δείγματος (από την έξοδο του αντιδραστήρα) και 0.05 mL 2-Βουτανόλη (2-Butanol) ως εσωτερικό πρότυπο (internal standard). Στη συνέχεια τοποθετούνται όλα τα δείγματα στον αέριο χρωματογράφο σε συνδυασμό με φασματογράφο μάζας (GC-MS) για την ανάλυσή τους.

---

## ΕΠΙΛΥΣΗ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

**Άσκηση 1:** Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν για τον καταλύτη Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στην αντίδραση της αναμόρφωσης της γλυκερόλης με ατμό, να υπολογιστούν τα παρακάτω:

- i. μετατροπή της γλυκερόλης,
- ii. μετατροπή της γλυκερόλης ως προς αέρια προϊόντα,
- iii. απόδοση και εκλεκτικότητα ως προς υδρογόνο (H<sub>2</sub>),
- iv. εκλεκτικότητες ως προς αέρια προϊόντα (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO),
- v. εκλεκτικότητες ως προς υγρά προϊόντα (Acetol, Acetone, Allyl Alcohol, Acetaldehyde και Acetic Acid).

**Άσκηση 2:** Ο αέριος χρωματογράφος είναι εξοπλισμένος με δύο στήλες (HP-plot Q και HP-molesieve) και δύο ανιχνευτές, ήτοι ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (FID), που λειτουργεί χρησιμοποιώντας σαν φέρον αέριο He. Για τις παραπάνω χρωματογραφικές στήλες δίνονται οι εξής πληροφορίες:

Παράμετροι λειτουργίας GC	HP-Plot Q	HP-molesieve
Μήκος στήλης, m	25.7	-
Θερμοκρασία στήλης, °C	50	-
Όγκος στατικής φάσης, mL	0.164	-
Όγκος κινητής φάσης, mL	1.37	-

Να υπολογιστούν:



- i. ο αριθμός των θεωρητικών πλακών (n) των στηλών,
- ii. η μέση τιμή, η τυπική απόκλιση και τα διαστήματα εμπιστοσύνης του n,
- iii. το ύψος ισοδύναμο με μία θεωρητική πλάκα των στηλών,
- iv. ο παράγοντας κατακράτησης κάθε ουσίας,
- v. η σταθερά κατανομής κάθε ουσίας,
- vi. ο συντελεστής εκλεκτικότητας για τις ουσίες 3 και 4,
- vii. η διαχωριστική ικανότητα για τις ουσίες 3 και 4,
- viii. το απαιτούμενο μήκος της στήλης για επίτευξη διαχωριστικής ικανότητας ίση με 1.5,
- ix. ο απαιτούμενος χρόνος για την έκλυση της ουσίας C από τη μακρύτερη στήλη.

A/A	Ουσία	Χρόνος κατακράτησης, min	Εύρος βάσης κορυφής, min
1	Μη κατακρατούμενη	3.1	-
2	CO <sub>2</sub>	5.4	0.41
3	H <sub>2</sub>	13.3	1.07
4	CH <sub>4</sub>	14.1	1.16
5	CO	21.6	1.72

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1]. Παπαγερίδης Κ.Ν., Ανάπτυξη καινοτόμων καταλυτικών συστημάτων για παραγωγή υδρογόνου μέσω ατμο-αναμόρφωσης της γλυκερόλης. Διπλωματική εργασία, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, (2015).
- [2]. Δρ. Παπανικολάου Σ., Η βιομηχανική γλυκερόλη ως ένα υποσχόμενο υλικό εκκίνησης για την παραγωγή βιοκαυσίμων και προϊόντων προστιθέμενης αξίας. Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- [3]. Σιακαβέλας Γ.Ι., Παπαγερίδης Κ., Σταύρου Σ., Σιακαβέλας Π.Ι., Χαρισίου Ν.Δ., Γούλα Μ.Α., Παραγωγή ενέργειας μέσω της αξιοποίησης της γλυκερόλης, παραπροϊόν της διεργασίας του βιοντίζελ: Βιβλιογραφική ανασκόπηση. 11<sup>ο</sup> Εθνικό Συνέδριο για της ήπιες μορφές ενέργειας, Θεσσαλονίκη, (2018).
- [4]. Μετεστεροποίηση, [www.agroenergy.gr/content/μετεστεροποίηση](http://www.agroenergy.gr/content/μετεστεροποίηση).
- [5]. Ανδρουτσόπουλος Ν.Ι., Αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων προς παραγωγή φουμαρικού οξέος. Μεταπτυχιακή μελέτη, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, (2015).
- [6]. Δρ. Δούναβης Α.Σ., Βιοτεχνολογική παραγωγή υδρογόνου και μεθανίου από ακατέργαστη γλυκερόλη. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, (2015).
- [7]. Κούση Κ., Ανάπτυξη καταλυτικών συστημάτων για την αναμόρφωση προϊόντων βιομάζας προς υδρογόνο ή/και αέριο σύνθεσης. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, (2016).
- [8]. Charisiou N.D., Polychronopoulou K., Asif A., Goula M.A., The potential of glycerol and phenol towards H<sub>2</sub> production using steam reforming reaction: A review, Surf. Coat. Tech. 352 (2018) 92-111.
- [9]. Vaidya P.D., Rodrigues A.E., Glycerol reforming for hydrogen production: A review, Chem. Eng. Technol. 32 (2009) 1463-1469.
- [10]. Nichele V., Signoreto M., Menegazzo F., Gallo A., Dal Santo V., Cruciani G., Cerrato G., Glycerol steam reforming for hydrogen production: Design of Ni supported catalysts, Appl. Catal. B – Environ. 111–112 (2012) 225-232.
- [11]. Adhikari S., Fernando S., Haryanto A., Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts, Catal. Today 129 (2007) 355-364.
- [12]. Zhang B., Tang X., Li Y., Xu Y., Shen W., Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts, Int. J. Hydrogen Energ. 32 (2007) 2367-2373.
- [13]. Pant K.K., Jain R., Jain S., Renewable hydrogen production by steam reforming of glycerol over Ni/CeO<sub>2</sub> catalyst prepared by precipitation deposition method, Korean J. Chem. Eng. 28 (2011) 1859-1866.
- [14]. Adhikari S., Fernando S., Haryanto A., A comparative thermodynamic and experimental analysis on hydrogen production by steam reforming of glycerin, Energ. Fuel. 21 (2007) 2306-2310.