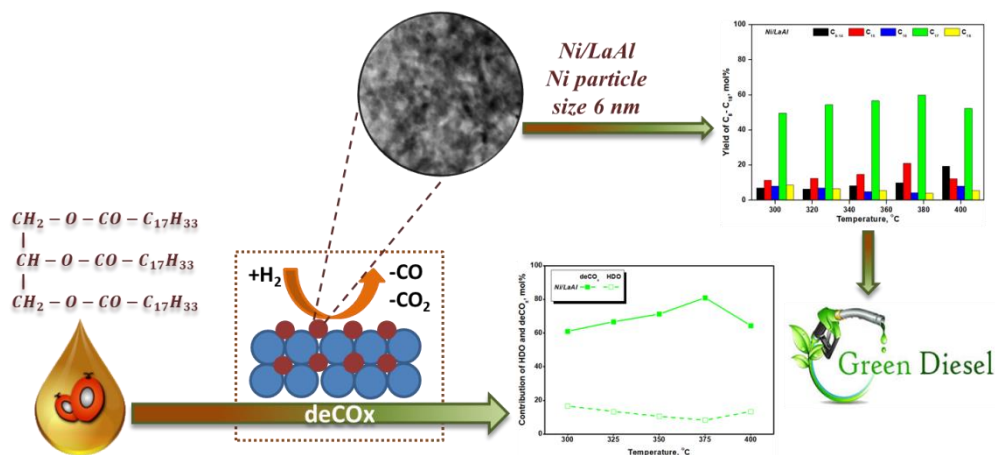


## 10



## ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΑΠΟΞΥΓΟΝΩΣΗ ΦΥΤΙΚΩΝ ΕΛΑΙΩΝ (Εργαστηριακή Άσκηση 6)

**Αντικείμενο Μελέτης:** Αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργαστηριακής άσκησης είναι η εμβάθυνση του φοιτητή στην αντίδραση της καταλυτικής εκλεκτικής αποξυγόνωσης φυτικών ελαίων προς παραγωγή ανανεώσιμου ντίζελ (πράσινο ντίζελ).

**Βασικές Έννοιες:** Εκλεκτική Αποξυγόνωση, Ανανεώσιμο Ντίζελ, Πράσινο Ντίζελ, Υδρογονοεπεξεργασία, Αξιοποίηση Βιομάζας, Υδρογονοαποξυγόνωση (HDO), Αποκαρβοξυλίωση ( $\text{deCO}_2$ ), Αποκαρβονυλίωση ( $\text{deCO}$ )

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

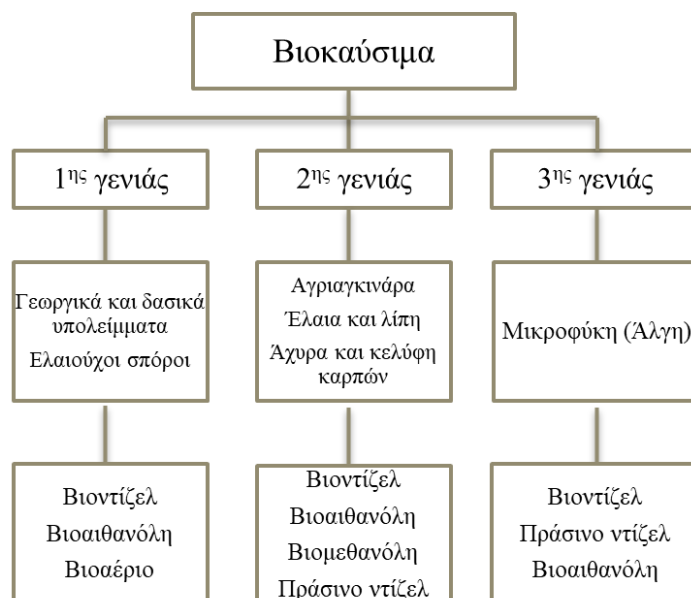


## 10.1 ΘΕΩΤΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ, ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο 19<sup>ος</sup> αιώνας στηρίχθηκε στην άνθιση του πετρελαίου που είχε ως απώτερο σκοπό την εξόρυξη ορυκτών πόρων. Αυτές οι πρώτες ύλες αποτέλεσαν τον οίονο για την βιομηχανική επανάσταση, καθώς με βάση αυτές παρήχθησαν καύσιμα, χημικά ή φαρμακευτικά προϊόντα [1]. Ωστόσο, οι αυξανόμενες απαιτήσεις παγκοσμίως για ενέργεια επιβάλλουν την εκτεταμένη χρήση των ορυκτών καυσίμων, με αποτέλεσμα τη συσσώρευση των αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα και την προοδευτική εξάντληση των αποθεμάτων πετρελαίου. Συγκεκριμένα, η καύση των ορυκτών καυσίμων οφείλεται για την ανεξέλεγκτη αύξηση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) στην ατμόσφαιρα, η οποία οφείλεται για την υπερθέρμανση του πλανήτη και την κλιματική αλλαγή. Έτσι λοιπόν, η προοδευτική αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων καθιστά επιτακτική την ανάπτυξη εναλλακτικών καυσίμων, τα οποία είναι ανανεώσιμα, αειφορικά και με ουδέτερο ισοζύγιο άνθρακα. Τα βιοκαύσιμα πληρούν αυτές τις προϋποθέσεις, καθώς προέρχονται από ανανεώσιμη πρώτη ύλη – βιομάζα και επίσης παρέχουν τη δυνατότητα ενός κλειστού κύκλου άνθρακα, χωρίς να παρεμβαίνουν στην τροφική αλυσίδα, ιδιαίτερα όταν προέρχονται από υπολειμματική ή μη βρώσιμη βιομάζα [1-3].

Η μερική αντικατάσταση των υγρών καυσίμων από βιοκαύσιμα εφαρμόζεται συστηματικά στην Ευρώπη και στην Ελλάδα τα τελευταία 10 – 15 χρόνια [4,5]. Τα βιοκαύσιμα 1<sup>ης</sup> γενιάς, όπως το βιοντίζελ (μεθυλ-εστέρες λιπαρών οξέων, FAMES) και η βιοαιθανόλη έχουν υποστεί κριτική καθώς παράγονται, έστω και μερικώς, από βρώσιμα προϊόντα – πρώτες ύλες και έχουν αρνητική επίδραση στις τιμές των τροφίμων (κύριος λόγος αύξησης στις τιμές των τροφίμων), τη χρήση γης και τη βιοποικιλότητα [4-9]. Ο ανταγωνισμός μεταξύ τροφής και πηγών βιοκαυσίμων και η παγκόσμια κρίση τροφής έστρεψε την ερευνητική κοινότητα στο να αναπτύξει τα βιοκαύσιμα 2<sup>ης</sup> και 3<sup>ης</sup> γενιάς, χρησιμοποιώντας πρώτη ύλη χαμηλού κόστους (Σχήμα 4.1). **Τα βιοκαύσιμα 2<sup>ης</sup> γενιάς προέρχονται από υπολειμματική – ξυλώδη βιομάζα ή από χρησιμοποιημένα λίπη – έλαια (χρησιμοποιημένα τηγανέλαια), ενώ τα βιοκαύσιμα 3<sup>ης</sup> γενιάς, τα οποία χρησιμοποιούν κυρίως λιγνοκυτταρινούχα υπολείμματα και απόβλητα ως πρώτες ύλες, αποτελούν μία περισσότερο βιώσιμη προσέγγιση διενεργώντας συστηματική έρευνα παγκοσμίως για τη βελτιστοποίηση των διεργασιών παραγωγής τους. Η αξιοποίηση των μικροφυκών (φωτοσυνθετικοί οργανισμοί που μετατρέπουν το νερό και το CO<sub>2</sub> μέσω δέσμησης της ηλιακής ενέργειας σε οξυγόνο και βιομάζα), ως φορέα ενέργειας κυρίως λόγω του σχετικά υψηλού περιεχομένου τους σε λιπίδια/έλαια, θεωρείται ως μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική για την παραγωγή βιοκαυσίμων 3<sup>ης</sup> γενιάς, ειδικότερα όταν η καλλιέργεια τους επιτυγχάνεται με μεθόδους που στοχεύουν στην ορθολογική διαχείριση υδάτινων πόρων και στην αξιοποίηση αποβλήτων και υπολειμμάτων της γεωργίας [10-22]. Επιπλέον, τα μικροφύκη έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε λάδι (έως 60% κ.β.) και η ανάπτυξή τους είναι ταχεία. Έχει βρεθεί ότι εμφανίζει 10 – 200 φορές**

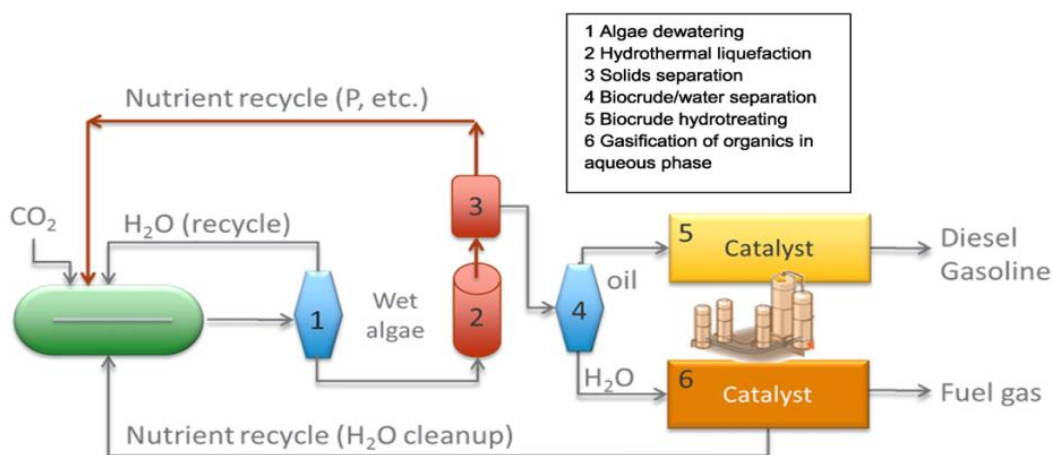
ταχύτερη ανάπτυξη από τις επίγειες καλλιέργειες, όπως η σόγια και η ελαιοκράμβη (Σχήμα 4.2).



**Σχήμα 10.1.** Είδη βιοκαυσίμων και προέλευση.

Η παραγωγή του βιοντίζελ μέσω της μετεστεροποίησης φυτικών ελαίων ή ζωικών λιπών προσφέρει μία οδό για την παραγωγή ανανεώσιμων υγρών καυσίμων. Το βιοντίζελ έχει συγκεκριμένα πλεονεκτήματα συγκρινόμενο με τα ορυκτά καύσιμα, όπως ο υψηλός αριθμός κετανίου και η αυξημένη λιπαντικότητα [19-22]. Όμως, η υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο των FAMES προκαλεί αρκετά μειονεκτήματα στα οποία συμπεριλαμβάνονται η ανεπαρκής σταθερότητα αποθήκευσης και οι κακές ιδιότητες ψυχρής ροής. Ως εκ τούτου, το ενδιαφέρον στρέφεται προς την ανάπτυξη καταλυτικών μεθόδων για την αποξυγόνωση τριγλυκεριδίων και λιπαρών οξέων σε ανανεώσιμο ντίζελ [23]. Το ανανεώσιμο ντίζελ που παράγεται από υδρογονοεπεξεργασία των τριγλυκεριδίων είναι χημικά παρόμοιο με το πετρέλαιο κίνησης με εξαιρετικές ιδιότητες σταθερότητας και ψυχρής ροής, και μπορεί να αναμιχθεί με το πετρέλαιο κίνησης σε οποιαδήποτε αναλογία. Τα **πλεονεκτήματα** από την εφαρμογή του ως καύσιμο είναι τα εξής:

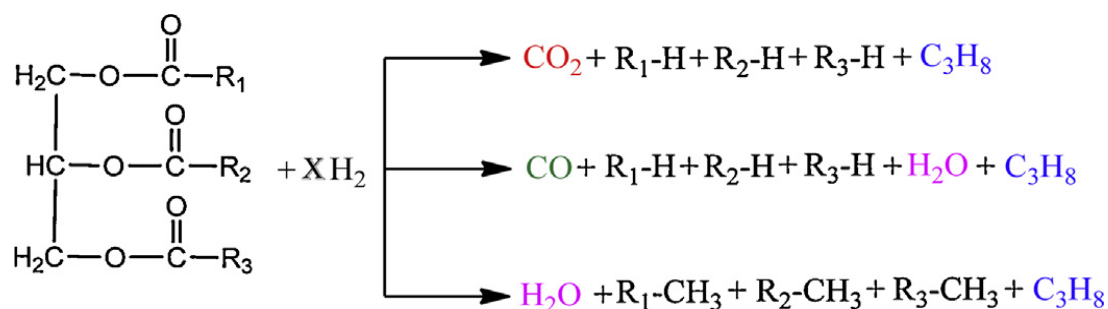
1. Είναι πλήρως συμβατό με το πετρέλαιο κίνησης,
2. Έχει υψηλό αριθμό κετανίου,
3. Έχει μειωμένες εκπομπές καυσαερίων,
4. Έχει πολύ χαμηλή πτητικότητα σε θείο (< 2 ppm),
5. Υπάρχει απουσία αρωματικών ενώσεων και απουσία οξυγόνου στο προϊόν,
6. Δεν παράγονται ανεπιθύμητα παραπροϊόντα κατά την παραγωγή του.



Σχήμα 10.2. Διάγραμμα ροής υδροθερμικής επεξεργασίας μικροφυκών.

## 10.2 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΑΠΟΞΥΓΟΝΩΣΗ (SDO)

Η υδρογονο-αποξυγόνωση (HDO) και η εκλεκτική αποξυγόνωση (selective deoxygenation, SDO) (βλέπε Σχήμα 4.3) αποτελούν δύο διεργασίες που έχουν αναπτυχθεί για την απομάκρυνση του οξυγόνου από λίπη και έλαια με την μορφή H<sub>2</sub>O και CO<sub>2</sub>/CO, αντίστοιχα [24,25]. Συγκεκριμένα, η πρώτη αντίδραση ονομάζεται αντίδραση αποκαρβοξυλίωσης (deCO<sub>2</sub>) όπου η απομάκρυνση του οξυγόνου του τριγλυκεριδίου επιτυγχάνεται υπό μορφή CO<sub>2</sub>. Κατά τη δεύτερη αντίδραση της αποκαρβονυλίωσης (deCO) του τριγλυκεριδίου η απομάκρυνση του οξυγόνου επιτυγχάνεται υπό μορφή CO και νερού. Ενώ, η τρίτη οδός καλείται υδρογονο-αποξυγόνωση (HDO), όπου αυτή την φορά το οξυγόνο του τριγλυκεριδίου απομακρύνεται υπό μορφή νερού.



Σχήμα 10.3. Κύριες αντιδράσεις που περιλαμβάνονται στην εκλεκτική αποξυγόνωση (SDO) φυτικών τριγλυκεριδίων.

Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τις αντιδράσεις της αποκαρβοξυλίωσης (deCO<sub>2</sub>) και της αποκαρβονυλίωσης (deCO) οι υδρογονάνθρακες που παράγονται αποτελούνται από ένα άτομο άνθρακα λιγότερο από ότι τα αντίστοιχα λιπαρά οξέα που απαρτίζουν το τριγλυκερίδιο, ενώ στην τρίτη περίπτωση οι παραγόμενοι υδρογονάνθρακες έχουν τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα με αυτών των αντίστοιχων λιπαρών οξέων των

τριγλυκεριδίων. Τέλος, το προπάνιο αποτελεί παραπροϊόν και παράγεται και στις τρεις περιπτώσεις κατά τη διάρκεια της διεργασίας.

Σημαντικά συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν με την ανάλυση των αέριων προϊόντων της διεργασίας σχετικά με το ποια αντίδραση από τις τρεις που αναφέρθηκαν παραπάνω λαμβάνει χώρα για να πραγματοποιηθεί η εκλεκτική αποξυγόνωση. Στην περίπτωση της HDO στην αέρια φάση ανιχνεύεται κυρίως νερό, προπάνιο και υδρογόνο το οποίο δεν έλαβε μέρος στην αντίδραση. Επίσης, το προπάνιο και το νερό παραμένουν ανεπηρέαστα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης διότι δεν αντιδρούν μεταξύ τους κάτω από τις συνθήκες της αντίδρασης που επιτυγχάνεται η SDO. Όταν η SDO πραγματοποιείται μέσω της  $\text{deCO}_2$ , τα τελικά προϊόντα που παράγονται είναι προπάνιο, διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο. Το μονοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο παράγονται μέσω δύο δευτερογενών αντιδράσεων. Η πρώτη είναι η αντίστροφη αντίδραση της μετατόπισης ύδατος-αερίου (Reverse Water-Gas Shift, RWGS), κατά την οποία το διοξείδιο του άνθρακα ανάγεται από το υδρογόνο και παράγεται μονοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η δεύτερη είναι η αντίδραση μεθανοποίησης όπου επιτυγχάνεται αναγωγή του μονοξειδίου του άνθρακα προς σχηματισμό μεθανίου και νερού. Κατά την  $\text{deCO}$ , παράγονται ως αέρια προϊόντα μονοξείδιο του άνθρακα, προπάνιο και υδρογόνο που δεν αντέδρασε αλλά και μεθάνιο.

Αν και αποτελεσματική, η HDO απαιτεί υψηλές πιέσεις  $\text{H}_2$  και τη χρήση θειωμένων καταλυτών, τα οποία περιορίζουν τη χρήση της διεργασίας σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις, διότι και τα δύο είναι προβληματικά. Πράγματι, οι απαιτούμενες πιέσεις  $\text{H}_2$  της HDO περιορίζουν την διεργασία σε κεντρικές (centralized) εγκαταστάσεις, ενώ με τους θειωμένους καταλύτες υπάρχει κίνδυνος επιμόλυνσης των προϊόντων με θείο και τείνουν να απενεργοποιούνται με την παρουσία του νερού, ως παραπροϊόντος της HDO αντίδρασης [26, 27]. Αντιθέτως, η SDO λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες πιέσεις  $\text{H}_2$  και δεν απαιτεί τη χρήση θειωμένων καταλυτών.

### 10.3 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ SDO

Μεγάλο μέρος της προηγούμενης ερευνητικής προσπάθειας αναφορικά με την αντίδραση της SDO έχει επικεντρωθεί σε **στηριζόμενους καταλύτες Pd** [25, 28-36] **και Pt** [37-39], που εμφανίζουν υψηλές τιμές μετατροπής και εκλεκτικότητας. Όμως, το υψηλό κόστος των ευγενών μετάλλων παρεμποδίζει τη χρήση τους σε μεγάλες βιομηχανικές εφαρμογές. Από την άλλη μεριά, **καταλύτες με μέταλλα μετάπτωσης, όπως το Ni**, έχουν χαμηλό κόστος, αλλά ταυτόχρονα παρουσιάζουν συγκρίσιμα αποτελέσματα με αυτά των ευγενών μετάλλων, τόσο στη μετατροπή λιπιδίων και τριγλυκεριδίων σε ανανεώσιμο ντίζελ όσο και στην εκλεκτικότητα σε υδρογονάνθρακες. Το γεγονός ότι υψηλές τιμές μετατροπής και εκλεκτικότητας

μπορούν να επιτευχθούν σε στηριζόμενους σε μικτά οξειδία καταλύτες νικελίου (Ni) είναι ιδιαίτερα σημαντικό [40-43]. Παρ' όλα αυτά, οι καταλύτες Ni είναι επιρρεπείς στην απενεργοποίηση λόγω συσσώρευσης ανθρακούχων αποθέσεων στην επιφάνειά τους [31, 34, 44-49].

Η επιλογή του φορέα επηρεάζει την εκλεκτικότητα και την εναπόθεση άνθρακα, κυρίως μέσω του ενδεχόμενου σχηματισμού των συμπυκνωμένων προϊόντων (κετόνες και εστέρες που παράγονται από συμπύκνωση λιπαρών οξέων). Φαίνεται ότι φορείς με πολύ υψηλή οξύτητα ευνοούν την διάσπαση των μορίων και τον σχηματισμό άνθρακα. Από την άλλη πλευρά, φορείς με πολύ χαμηλή οξύτητα σχετίζονται με αρκετά χαμηλές τιμές δραστηριότητας. Επιπλέον, καταλύτες Ni στηριζόμενοι σε ελαφρώς αναγωγίσιμους φορείς ( $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$ ) εμφανίζουν υψηλή δραστηριότητα για την SDO αντίδραση, που αποδίδεται στην συμμετοχή των επιφανειακών θέσεων του φορέα στον μηχανισμό αντίδρασης. Αν και οι στηριζόμενοι σε οξειδία καταλύτες Ni έχουν δείξει υποσχόμενη δραστηριότητα για την SDO αντίδραση, αυτοί επιδέχονται περαιτέρω βελτίωση αν πρόκειται να αποτελέσουν βιώσιμες επιλογές για την παραγωγή ανανεώσιμου ντίζελ. Συγκεκριμένα, οι καταλύτες Ni έχουν την τάση να παράγουν μικρού μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες και ως εκ τούτου, η βελτίωση της εκλεκτικότητας προς προϊόντα με μεγαλύτερες αλυσίδες που περιέχονται στο ντίζελ ( $\sim C_{10}-C_{20}$  υδρογονάνθρακες [50]) είναι επιτακτικά απαραίτητη.

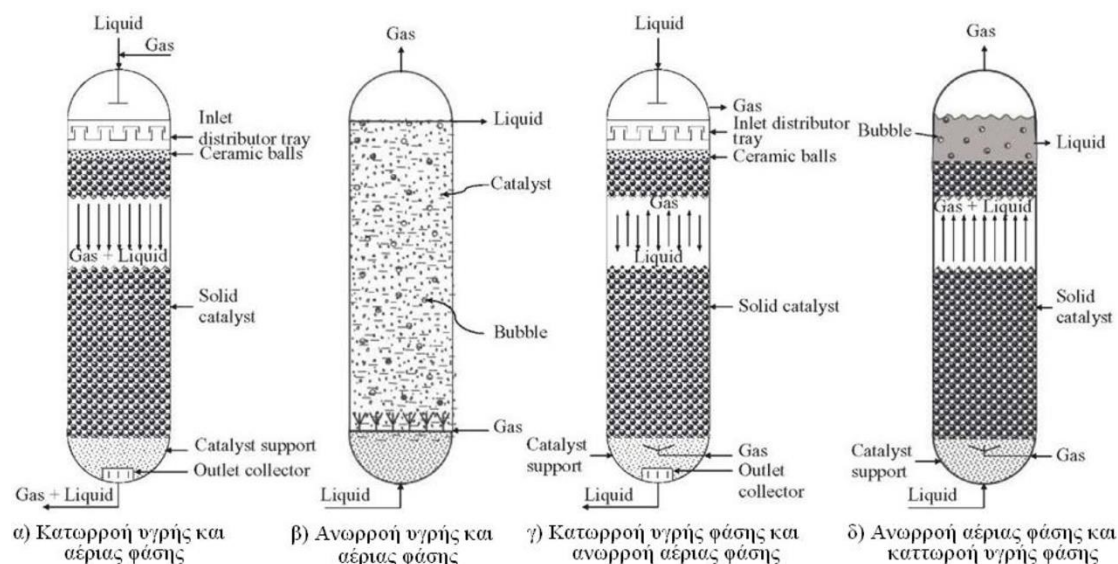
Όπως προαναφέρθηκε, η απενεργοποίηση του καταλύτη είναι ένα σημαντικό ζήτημα αναφορικά με τους SDO καταλύτες, με αυτούς του Ni να είναι ιδιαίτερα επιρρεπείς στην εναπόθεση άνθρακα [51]. Έχει αποδειχθεί ότι αυτό σχετίζεται με την υψηλή δραστηριότητα του Ni για τη διάσπαση του δεσμού C-C, δεδομένου ότι οι αντιδράσεις διάσπασης οδηγούν στον σχηματισμό μικρού μοριακού βάρους προϊόντων προκαλώντας συσσώρευση οργανικών ενώσεων στην επιφάνεια του καταλύτη, οδηγώντας στην απενεργοποίησή του [52-56]. Το συγκεκριμένο πρόβλημα έχει εντοπισθεί και αντιμετωπισθεί, σε άλλες καταλυτικές από Ni αντιδράσεις με την προσθήκη κατάλληλων ενισχυτών, όπως Cu, Sn, Fe [55].

Συγκρινόμενοι με μονο-μεταλλικούς καταλύτες Ni, στηριζόμενοι καταλύτες που περιέχουν κράματα Ni-Cu έχουν δείξει βελτιωμένη απόδοση στις αντιδράσεις διάσπασης του μεθανίου [57], αναμόρφωσης της αιθανόλης [58], υδρογόνωσης του ακετυλενίου [59] και πυρόλυσης ελαίου από μικροφύκη [60]. Μια πιθανή εξήγηση αυτής της βελτιωμένης συμπεριφοράς είναι ότι οι καρβιδικές φάσεις του νικελίου μπορούν να σχηματισθούν πολύ εύκολα σε μονομεταλλικούς καταλύτες Ni, οπότε οδηγούν σε σχηματισμό αποθέσεων γραφιτικού άνθρακα στις ενεργές θέσεις του καταλύτη [65, 66]. Καθώς ο χαλκός (Cu) δεν σχηματίζει καρβιδικές φάσεις, οι καταλύτες Ni-Cu είναι λιγότερο επιρρεπείς στην εναπόθεση άνθρακα από τους αντίστοιχους μονο-μεταλλικούς [58, 59]. Επιπλέον, ο ευνοϊκός ρόλος του χαλκού στην παρεμπόδιση εκτεταμένης μεθανοποίησης σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές πιέσεις υδρογόνου, προωθεί την συνδυαστική χρήση του με ενεργό φάση νικελίου (Ni-Cu), συγκριτικά με άλλους διμεταλλικούς καταλύτες.

Όσον αφορά την επίδραση της μεθόδου παρασκευής στην καταλυτική απόδοση, έχει καταδειχθεί από προηγούμενες εργασίες της ερευνητικής μας ομάδας [56, 60], ότι αυτή επηρεάζει σημαντικά το μέγεθος, αλλά και την ομοιομορφία των νανοσωματιδίων του νικελίου, οπότε και την καταλυτική συμπεριφορά των τελικών καταλυτών. Όσον αφορά την συγκεκριμένη αντίδραση, πολύ λίγες μελέτες αναφέρονται στην μέθοδο παρασκευής, ενώ οι περισσότερες από αυτές περιορίζονται στην εφαρμογή κάποιου είδους εμποτισμού.

## 10.4 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΚΛΙΝΗΣ ΡΟΗΣ ΣΤΑΓΔΗΝ

Η πραγματοποίηση της διεργασίας σε κλασσικούς αντιδραστήρες υλούς (slurry reactors) διαλείπουσας ή ημι-διαλείπουσας ροής (batch/semi-batch reactors, BR/SBR) ή συνεχούς ανάμιξης (continuous stirred reactors, CSTR) είναι χρονοβόρα, ενώ ο ρυθμός της αντίδρασης περιορίζεται από την εξαιρετικά μικρή διαλυτότητα του υδρογόνου,  $H_2$ , στην ελαϊκή φάση. Μια υποσχόμενη λύση είναι η χρησιμοποίηση **αυλωτών αντιδραστήρων σταθερής κλίνης** (fixed bed reactors, FBR), ροής στάγδην (trickle bed reactor, TBR), οι οποίοι αποτελούνται συνήθως από έναν ή περισσότερους αυλωτούς αντιδραστήρες σταθερής κλίνης με πληρωτικό υλικό (καταλύτης) (Σχήμα 4.4) και οι οποίοι χαρακτηρίζονται ως πολυφασικοί επειδή σε αυτούς συνυπάρχουν τρεις φάσεις: η υγρή (έλαιο), η αέρια (υδρογόνο,  $H_2$ ) και η στερεή (καταλύτης).



**Σχήμα 10.4.** Τύποι αντιδραστήρων με πληρωτικό υλικό ροής στάγδην, υλούς και ροής φουσαλίδων.

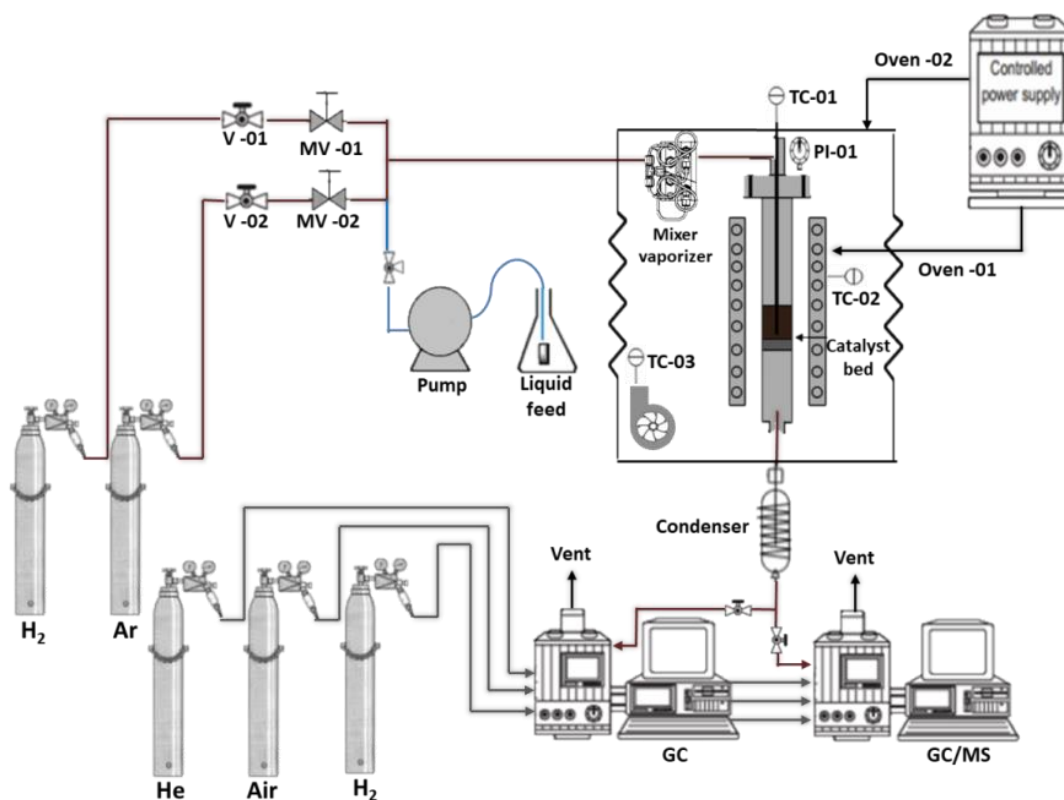
Συνέπεια της χρήσης των αντιδραστήρων ροής στάγδην είναι η αύξηση της αποδοτικότητας και της παραγωγικότητας της διεργασίας, επειδή αφ' ενός μεν η

διεργασία πραγματοποιείται σε συνθήκες συνεχούς ροής, αφ' ετέρου δε ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται σημαντικά, ως συνέπεια της αυξημένης πίεσης λειτουργίας η οποία με τη σειρά της έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της διαλυτότητας του  $H_2$  στην ελαϊκή φάση και της αύξησης του χρόνου επαφής των δύο φάσεων με τη στερεή καταλυτική επιφάνεια. Είναι λοιπόν φανερό ότι μια συστηματική διερεύνηση των πλεονεκτημάτων χρησιμοποίησης αντιδραστήρων ροής στάγδην στην παραγωγή ανανεώσιμου ντίζελ κατά την προτεινόμενη εδώ διεργασία αποξυγόνωσης ελαίου από μικροφύκη είναι σκόπιμη και απαραίτητη.

## 10.5 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 10.5.1 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 4.5).

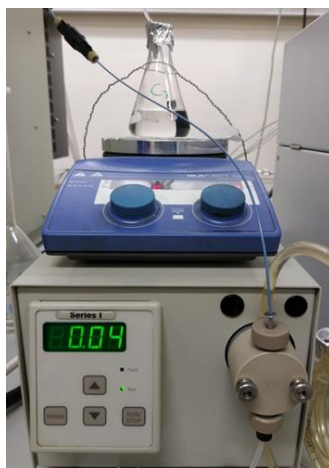


**Σχήμα 10.5.** Σύστημα καταλυτικού αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης για την αντίδραση εκλεκτικής αποξυγόνωσης φυτικών ελαίων και λιπαρών οξέων.

Συγκεκριμένα, η αντίδραση της εκλεκτικής αποξυγόνωσης φυτικών ελαίων και λιπαρών οξέων πραγματοποιείται σε ένα σύστημα καταλυτικών δοκιμών της



Autoclave Engineers (BTRS-Jr, Σχήμα 4.6). Το BTRS-Jr είναι ένα σύστημα αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης (fixed bed reactors, FBR) συνεχούς ροής που χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή καταλυτικών διεργασιών εργαστηριακής και ημι-πilotικής 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, με αποτέλεσμα να αποφεύγεται οποιαδήποτε συμπύκνωση των αντιδρώντων και των προϊόντων στο σύστημα. Επίσης, πρόκειται για ένα σύστημα υψηλής θερμοκρασίας (έως 800°C) και πίεσης (έως 100 bar) που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πληθώρα καταλυτικών διεργασιών, καθώς χαρακτηρίζεται από την ικανότητα του να συνυπάρχουν τρεις φάσεις ταυτόχρονα: η υγρή (έλαιο), η αέρια (υδρογόνο, H<sub>2</sub>) και η στερεή (καταλύτης) (trickle bed reactor, TBR).



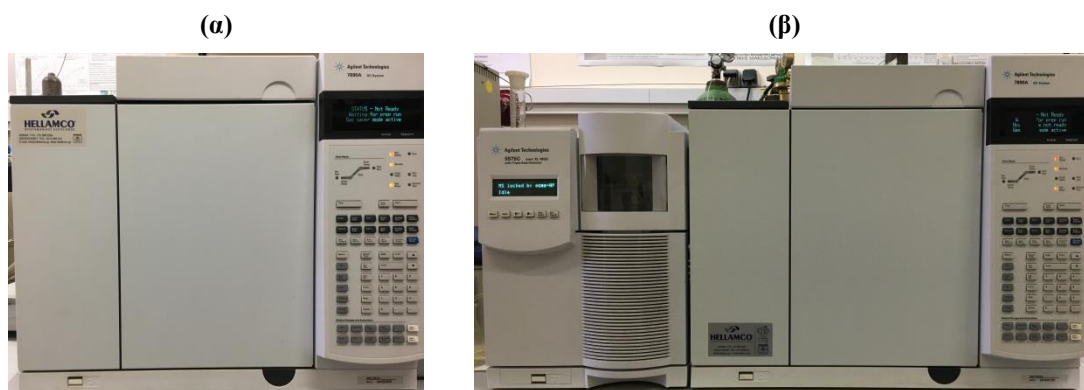
**Σχήμα 10.6.** Σύστημα καταλυτικού αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης (BTRS-Jr, Autoclave Engineers) και σύστημα τροφοδοσίας φυτικού ελαίου.

### 10.5.2 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 4.7(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 αποτελείτο 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 4.7(β)). Ο εισαγωγέας είναι ρυθμισμένος σε λειτουργία split (split ratio 25:1; Split flow 25 mL/min) 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. Έπειτα αυξάνεται στους 370°C με ρυθμό 10°C/min, ενώ η μέγιστη θερμοκρασία διατηρείται για 12.5 min έχοντας συνολικό χρόνο ανάλυσης 90 min.



**Σχήμα 10.7.** Συστήματα ανάλυσης αέριων και υγρών προϊόντων: (α) Αέριος χρωματογράφος 7890A και (β) Αέριος χρωματογράφος συνδεδεμένος απευθείας με φασματογράφο μάζας.

### 10.5.3 Υπολογισμοί Καταλυτικής Δραστηκότητας

Η ικανότητα ενός καταλύτη να αυξάνει το ρυθμό μιας αντίδρασης ονομάζεται καταλυτική δραστηκότητα (catalytic activity). Το πιο συχνό μέτρο καταλυτικής δραστηκότητας είναι η μετατροπή (conversion) της αντιδρώσας ουσίας. Τέλος, 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. Ο υπολογισμός της καταλυτικής δραστηρότητας ενός καταλύτη προσδιορίζεται με τις παρακάτω εξισώσεις.

$$\text{Conversion of TG (\%)} = \left( \frac{\text{mol TG in feed} - \text{mol TG in product}}{\text{mol TG in feed}} \right) \times 100$$

$$\text{Yield of } C_{15} - C_{18} = \left( \frac{\text{Total mol of } n\text{-alkanes (} n - C_{15} \text{ to } n - C_{18} \text{) in product}}{\text{Total mol of } C_{16} \text{ and } C_{18} \text{ fatty acid in feed}} \right) \times 100$$

$$\text{HDO (\%)} = \left( \frac{\text{Total mol of } n\text{-alkanes (} n - C_{16} \text{ and } n - C_{18} \text{) in product}}{\text{Total mol of } C_{16} \text{ and } C_{18} \text{ fatty acid in feed}} \right) \times 100$$

$$\text{DCO / DCO}_2 \text{ (\%)} = \left( \frac{\text{Total mol of } n\text{-alkanes (} n - C_{15} \text{ and } n - C_{17} \text{) in product}}{\text{Total mol of } C_{16} \text{ and } C_{18} \text{ fatty acid in feed}} \right) \times 100$$

#### 10.5.4 Πρωτόκολλο Μετρήσεων

Οι καταλυτικές δοκιμές (testing) πραγματοποιήθηκαν σε αυλωτό αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης (0.312 I.D. x 0.562 O.D. x 6") εξοπλισμένο με μια αντλία HPLC (Series I). Η καταλυτική κλίνη αποτελούνταν από μια βάση quartz wool και την ποσότητα του καταλύτη. Αρχικά πραγματοποιήθηκε αναγωγή (ενεργοποίηση) του καταλύτη με ροή υδρογόνου για 2 hr στους 400°C και παροχή 50 ml/min (H<sub>2</sub> καθαρότητας 5.0). Στη συνέχεια, το σύστημα ρυθμίστηκε στην επιθυμητή θερμοκρασία κάτω από ροή αζώτου υψηλής καθαρότητας (100 ml/min), ενώ ταυτόχρονα αυξήθηκε στην επιθυμητή πίεση το σύστημα με ροή H<sub>2</sub>. Κατόπιν διοχετεύθηκε το μείγμα τροφοδοσίας, το οποίο αποτελούνταν από φοινικέλαιο (palm oil) σε δωδεκάνιο (0.20 mL/min) και ροή H<sub>2</sub>. Οι καταλυτικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε διάφορες πειραματικές συνθήκες, με στόχο την εύρεση των βέλτιστων πειραματικών συνθηκών, ως ακολούθως: θερμοκρασία 250-400°C, πίεση 20-35 bar, Liquid Hourly Space Velocity (LHSV) 1.2-4.8 h<sup>-1</sup> και αναλογία H<sub>2</sub>/oil 250-2000 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνταν κάθε μία (1) ώρα για έξι (6) συνεχόμενες ώρες. Τέλος, χρησιμοποιήθηκε ένας συμπυκνωτήρας τοποθετημένος στην έξοδο του αντιδραστήρα για τη συλλογή των υγρών προϊόντων.

#### 10.5.5 Πειραματική Διαδικασία

Στην παρούσα εργαστηριακή άσκηση θα μελετηθεί η παραγωγή πράσινου ντίζελ μέσω της εκλεκτικής αποξυγόνωσης του φοινικέλαιου χρησιμοποιώντας καταλύτες οι οποίοι παρασκευάστηκαν με διάφορες τεχνικές, όπως υγρός και ξηρός εμποτισμός, ισορροπία-εναπόθεση-διήθηση και συγκαταβύθιση.

**Βήμα 1:** Ζυγίζουμε 0.25 g καταλύτη στον εργαστηριακό ζυγό, χρησιμοποιώντας ένα ποτήρι ζέσεως 50 ml, αφού πρώτα βρήκαμε το απόβάρό του. Τοποθετούμε quartz wool στον αντιδραστήρα, τον καταλύτη που έχουμε ζυγίσει με τη βοήθεια κωνικού χωνιού και τέλος πάλι quartz wool.

**Βήμα 2:** Τοποθετούμε τον αντιδραστήρα στη μονάδα. Ελέγχουμε τη μονάδα για διαρροές και συνεχίζουμε με αναγωγή του καταλύτη υπό ροή  $H_2$  50 mL/min για 2 h σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία 400°C.

**Βήμα 3:** Παρασκευάζουμε το μείγμα τροφοδοσίας, το οποίο αποτελείται από 5% φοινικέλαιο σε δωδεκάνιο. Το τοποθετούμε σε κωνική φιάλη 100 mL και στη συνέχεια στο σύστημα τροφοδοσίας, την οποία ρυθμίζουμε ώστε να διοχετεύεται  $0.20 \text{ mL min}^{-1}$  τροφοδοσία στον αντιδραστήρα.

**Βήμα 4:** Μετά το πέρας των 2 h, αυξάνονται η πίεση και η θερμοκρασία στην επιθυμητή τιμή. Συνδέουμε την υγρή τροφοδοσία και ρυθμίζουμε το  $H_2$  στα 5 mL/min. Περιμένουμε 1 h ώστε να επέλθουν σταθερές συνθήκες πριν παρθεί η πρώτη μέτρηση.

**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. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται κάθε μία (1) ώρα για έξι (6) συνεχόμενες ώρες.

**Βήμα 6:** Μετά το πέρας των 6 h, σταματάμε την υγρή τροφοδοσία καθώς και το  $H_2$ . Συνεχίζουμε με καθαρισμό της μονάδας για 20 min υπό ροή Ar.

**Βήμα 7:** Η διαχείριση των υγρών προϊόντων, πριν την ανάλυση γίνεται ως εξής: Προσθέτουμε 10 ml χλωροφόρμιο (Chloroform) σε 0.2 g δείγματος και 0.05 g κυκλοεξανόνη (Cyclohexanone). Στη συνέχεια τοποθετούνται όλα τα δείγματα στον αέριο χρωματογράφο σε συνδυασμό με φασματογράφο μάζας (GC-MS) για την ανάλυσή τους.

## ΕΠΙΛΥΣΗ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

**Άσκηση 1:** Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του καταλύτη Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στην αντίδραση εκλεκτικής αποξυγόνωσης του φοινικέλαιου όσον αφορά τα αέρια (Πίνακας 2) και τα υγρά προϊόντα (Πίνακας 3), αντίστοιχα. Οι συνθήκες της αντίδρασης ήταν 400°C και 30 bar. Επιπλέον, σας δίδεται η σύσταση του φοινικέλαιου στον Πίνακα 1.

Να υπολογίσετε την μετατροπή του ελαίου, την απόδοση σε υδρογονάνθρακες για κάθε ώρα και την συνεισφορά των αντιδράσεων αποκαρβοξυλίωσης/ αποκαρβονυλίωσης (deCO<sub>x</sub>) και υδρογονοαποξυγόνωσης (HDO).

**Πίνακας 1.** Σύσταση του φοινικέλαιου στην είσοδο του αντιδραστήρα

A/A	Συστατικό	wt. %
1	Lauric acid (C12:0)	0,40
2	Myristic acid (C14:0)	0,80
3	Palmitic acid (C16:0)	37,40
4	Palmitoleic acid (C16:1)	0,20
5	Stearic acid (C18:0)	3,60
6	Oleic acid (C18:1)	45,80
7	linoleic acid (C18:2)	11,10
8	Linolenic acid (C18:3)	0,30
9	Arachidic acid (C20:0)	0,30
10	Eicosenoic acid (C20:1)	0,10
11	<b>Total:</b>	<b>100,00</b>

**Πίνακας 2.** Σύσταση αέριων προϊόντων στην έξοδο του αντιδραστήρα.

hr	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Total
0	1.13	18.78	1.56	21.47
1	1.72	13.94	1.31	16.98
2	1.68	7.28	1.54	10.50
3	1.68	10.49	1.26	13.43
4	1.73	22.49	3.32	27.53
5	1.89	37.95	4.48	44.32
6	1.11	44.49	4.57	50.17

**Πίνακας 3.** Σύσταση υγρών (υδρογονανθράκων) προϊόντων στην έξοδο του αντιδραστήρα.

hr	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>15</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>17</sub>	C <sub>18</sub>
0	25.01	17.54	20.49	21.41	-	18.74	20.90	227.74	76.16	515.16	39.73
1	24.29	22.01	26.34	17.30	-	21.33	22.05	205.85	57.06	495.29	39.75
2	21.98	13.42	15.24	19.29	-	16.72	21.96	203.74	73.07	539.21	43.45
3	26.93	24.39	18.61	19.74	-	13.27	12.40	201.87	65.42	531.96	39.92
4	22.56	23.47	12.68	18.54	-	15.60	18.37	201.11	68.21	526.73	46.29
5	26.33	17.17	13.08	16.53	-	20.81	15.17	200.68	65.10	523.70	46.34
6	21.89	25.70	20.80	16.71	-	16.40	12.82	201.92	60.07	521.83	45.38

\*Σημειώσεις: 1) Το C<sub>12</sub> είναι ο διαλύτης του φοινικέλαιου  
2) Οι μονάδες των υγρών προϊόντων είναι μg/mL

**Άσκηση 2:** Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μετατροπές του καταλύτη Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> υπό διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης. Με βάση τις μετατροπές αυτές, να υπολογίσετε την ενέργεια ενεργοποίησης (E<sub>a</sub>) του καταλύτη. Δίνονται: μάζα καταλύτη=0.25 g, ογκομετρική παροχή = 1.8 · 10<sup>-4</sup> L s<sup>-1</sup> (θα πρέπει να χρησιμοποιήσετε μία μετατροπή από την προηγούμενη άσκηση για τους 400 °C).

Καταλύτης	Conversion (%)		
	400 °C	325 °C	300 °C
Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		78,701	53,512

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1]. J. Fargoine, J. Hill, D. Tilman, S. Polasky, P. Hawthorne, *Science* 319 (2008) 1235–1238.
- [2]. D. Tilman, R. Socolow, J.A. Foley, J. Hill, E. Larson, L. Lynd, S. Pacala, J. Reilly, T. Searchinger, C. Somerville, R. Williams, *Science* 325 (2009) 270–271.
- [3]. A.S. Berenblyum, T.A. Podoplelova, R.S. Shamsiev, E.A. Katsman, V.Y. Danyushevsky, V.R. Flid, *Catalysis in Industry* 4 (2012) 209–214.
- [4]. V.B. Borugadda, V.V. Goud, *Renewable Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 4763–4784.
- [5]. A.F. Lee, J.A. Bennett, J.C. Manayil, K. Wilson, *Chemical Society Reviews* 43 (2014) 7887–7916.
- [6]. B. Bharathiraja, M. Chakravarthy, R.R. Kumar, D. Yuvaraj, J. Jayamuthunagai, R.P. Kumar, S. Palani, *Renewable Sustainable Energy Reviews* 38 (2014) 368–382.
- [7]. T.M.Y. Khan, A.E. Atabani, I.A. Badruddin, A. Badarudin, M.S. Khayoond, S. Triwahyono, *Renewable Sustainable Energy Reviews* 37 (2014) 840–851.
- [8]. K. Dutta, A. Daverey, J.G. Lin, *Renewable Energy* 69 (2014) 114–122.
- [9]. R. Mythili, P. Venkatachalam, P. Subramanian, D. Uma, *International Journal of Energy Research* 38 (2014) 1233–1259.
- [10]. R. Razeghifard, *Photosynthesis Research* 117 (2013) 207–219.
- [11]. E.F. Aransiola, T.V. Ojumu, O.O. Oyekola, T.F. Madzimbamuto, D.I.O. Ikhu-Omoregbe, *Biomass Bioenergy* 61 (2014) 276–297.
- [12]. C.D.M. de Araújo, C.C. de Andrade, E.D.E. Silva, F.A. Dupas, *Renewable Sustainable Energy Reviews* 27 (2013) 445–452.
- [13]. I.M. Lokman, U. Rashid, R. Yunus, Y.H. Taufiq-Yap, *Catalysis Reviews* 56 (2014) 187–219.
- [14]. S. Bezergianni, A. Dimitriadis, *Renewable Sustainable Energy Reviews* 21 (2013) 110–116.
- [15]. M.K. Lam, K.T. Lee, A.R. Mohamed, *Biotechnology Advances* 28 (2010) 500–518.
- [16]. A. Mazubert, M. Poux, J. Aubin, *Chemical Engineering Journal* 233 (2013) 201–223.
- [17]. S. Pinzi, D. Leiva-Candia, I. López-García, M.D. Redel-Macías, M.P. Dorado, *Biofuels Bioproducts and Biorefining* 8 (2014) 126–143.
- [18]. E. Santacesaria, G. Martinez Vicente, M. Di Serio, R. Tesser, *Catalysis Today* 195 (2012) 2–13.
- [19]. Z. Yaakob, M. Mohammad, M. Alherbawi, Z. Alam, K. Sopian, *Renewable Sustainable Energy Reviews* 18 (2013) 184–193.
- [20]. A. Banerjee, R. Chakraborty, *Resources Conservation & Recycling* 53 (2009) 490–497.
- [21]. S.B. Glisic, A.M. Orlovic, *Renewable Sustainable Energy Reviews* 31 (2014) 708–725.

- [22]. I.B. Bankovic-Ilic, I.J. Stojković, O.S. Stamenkovic, V.B. Veljkovic, Y.-T. Hung, *Renewable Sustainable Energy Reviews* 32 (2014) 238–254.
- [23]. D. Ogunkoya, W.L. Roberts, T. Fang, N. Thapaliya, *Fuel* 140 (2015) 541–554.
- [24]. B. Donnis, R.G. Egeberg, P. Blom, K.G. Knudsen, *Topics in Catalysis* 52 (2009) 229–240.
- [25]. I. Kubicková, M. Snåre, K. Eränen, P. Mäki-Arvela, D.Y. Murzin, *Catalysis Today* 106 (2005) 197–200.
- [26]. H. Zuo, Q. Liu, T. Wang, L. Ma, Q. Zhang, Q. Zhang, *Energy Fuels* 26 (2012) 3747–3755.
- [27]. B. Peng, X. Yuan, C. Zhao, J.A. Lercher, *Journal of American Chemical Society* 134 (2012) 9400–9405.
- [28]. P. Mäki-Arvela, I. Kubickova, M. Snåre, K. Eränen, D.Y. Murzin, *Energy Fuels* 21 (2007) 30–41.
- [29]. M. Snåre, I. Kubicková, P. Mäki-Arvela, K. Eränen, J. Wärnå, D.Y. Murzin, *Chemical Engineering Journal* 134 (2007) 29–34.
- [30]. P. Mäki-Arvela, M. Snåre, K. Eränen, J. Myllyoja, D.Y. Murzin, *Fuel* 87 (2008) 3543–3549.
- [31]. I. Simakova, O. Simakova, P. Mäki-Arvela, D.Y. Murzin, *Catalysis Today* 150 (2010) 28–31.
- [32]. J.G. Immer, M.J. Kelly, H.H. Lamb, *Applied Catalysis A: General* 375 (2010) 134–139.
- [33]. J.G. Immer, H.H. Lamb, *Energy Fuels* 24 (2010) 5291–5299.
- [34]. E.W. Ping, J. Pierson, R. Wallace, J.T. Miller, T.F. Fuller, C.W. Jones, *Applied Catalysis A: General* 396 (2011) 85–90.
- [35]. A.S. Berenblyum, V.Y. Danyushevsky, E.A. Katsman, T.A. Podoplelova, V.R. Flid, *Petroleum Chemistry* 50 (2010) 305–311.
- [36]. A.S. Berenblyum, T.A. Podoplelova, R.S. Shamsiev, E.A. Katsman, V.Y. Danyushevsky, *Petroleum Chemistry* 51 (2011) 336–341.
- [37]. P.T. Do, M. Chiappero, L.L. Lobban, D.E. Resasco, *Catalysis Letters* 130 (2009) 9–18.
- [38]. M. Chiappero, P.T.M. Do, S. Crossley, L.L. Lobban, D.E. Resasco, *Fuel* 90 (2011) 1155–1165.
- [39]. J.G. Na, B.E. Yi, J.K. Han, Y.-K. Oh, J.H. Park, T.S. Jung, S.S. Han, H.C. Yoon, J.N. Kim, H. Lee, C.H. Ko, *Energy* 47 (2012) 25–30.
- [40]. T. Morgan, D. Grubb, E. Santillan-Jimenez, M. Crocker, *Topics in Catalysis* 53 (2010) 820–829.
- [41]. E. Santillan-Jimenez, T. Morgan, J. Lacny, S. Mohapatra, M. Crocker, *Fuel* 103 (2013) 1010–1017.
- [42]. C. Kordulis, K. Bourikas, M. Gousi, E. Kordouli, A. Lycourghiotis, *Applied Catalysis B: Environmental* 181 (2016) 156–196.
- [43]. T. Morgan, E. Santillan-Jimenez, A.E. Harman-Ware, Y. Ji, D. Grubb, M. Crocker, *Chemical Engineering Journal* 189–190 (2012) 346–355.



- [44]. E. Santillan-Jimenez, T. Morgan, J. Shoup, A.E. Harman-Ware, M. Crocker, *Catalysis Today* 237 (2014) 136–144.
- [45]. E. Santillan-Jimenez, M. Crocker, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 87 (2012) 1041–1050.
- [46]. J.P. Ford, J.G. Immer, H.H. Lamb, *Topics in Catalysis* 55 (2012) 175–184.
- [47]. M. Snåre, I. Kubicková, P. Mäki-Arvela, D. Chichova, K. Eränen, D.Y. Murzin, *Fuel* 87 (2008) 933–945.
- [48]. H. Bernas, K. Eränen, I. Simakova, A.R. Leino, K. Kordás, J. Myllyoja, P.Mäki-Arvela, T. Salmi, D.Y. Murzin, *Fuel* 89 (2010) 2033–2039.
- [49]. S. Lestari, P. Mäki-Arvela, H. Bernas, O. Simakova, R. Sjöholm, J. Beltramini, G.Q. Lu, J. Myllyoja, I. Simakova, D.Y. Murzin, *Energy & Fuels* 23 (2009) 3842–3845.
- [50]. P.I. Maki-Arvela, B. Rozmysłowicz, S. Lestari, O. Simakova, K. Eranen, T. Salmi, D.Y. Murzin, *Energy & Fuels* 25 (2011) 2815–2825.
- [51]. E. Santillan-Jimenez, T. Morgan, J. Shoup, A. Harman-Ware, M. Crocker, *Catalysis Today* 237 (2014) 136–144.
- [52]. C. Kordulis, K. Bourikas, M. Gousi, E. Kordouli, A. Lycourghiotis, *Applied Catalysis B: Environmental* 181 (2016) 156–196.
- [53]. M.A. Goula, N.D. Charisiou, G. Siakavelas, L. Tzounis, I. Tsiaoussis, P. Panagiotopoulou, G. Goula, I.V. Yentekakis, *International Journal of Hydrogen Energy* (2016) In Press.
- [54]. J.C. Serrano-Ruiz, J.A. Dumesic, *Energy&Environmental Science* 4 (2011) 83–99.
- [55]. J.A. Botas, D.P. Serrano, A. García, J. De Vicente, R. Ramos, *Catalysis Today* 195 (2012) 59–70.
- [56]. M.A. Goula, N.D. Charisiou, K.N. Papageridis, G. Siakavelas, *Chinese Journal of Catalysis* 37(11) (2016) 1949-1965.
- [57]. N.D. Charisiou, K.N. Papageridis, G. Siakavelas, L. Tzounis, M.A. Goula, *BioResources* 11(4) (2016) 10173-10189.
- [58]. N.D. Charisiou, G. Siakavelas, K.N. Papageridis, A. Baklavaridis, L. Tzounis, D.G. Avraam, M.A. Goula, *Journal of Natural Gas Science & Engineering* 31 (2016) 164-183.
- [59]. M.A. Goula, N.D. Charisiou, P.K. Pandis, V.N. Stathopoulos, *RCS Advances* 6 (2016) 78954-78958.
- [60]. M.A. Goula, N.D. Charisiou, K.N. Papageridis, A. Delimitis, E. Pachatouridou, E.F. Iliopoulou, *International Journal of Hydrogen Energy* 40(30) (2015) 9183-9200.