

## ΑΠΟΞΥΓΟΝΩΣΗ ΓΛΥΚΕΡΟΛΗΣ ΠΡΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΠΡΟΣΤΙΘΕΜΕΝΗΣ ΑΞΙΑΣ

**Β-Λ. Υφαντή<sup>1</sup>, Α. Κατσιούλα<sup>1</sup>, Α.Α. Λεμονίδου<sup>1,2,\*</sup>**

<sup>1</sup>Εργαστήριο Πετροχημικής Τεχνολογίας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Α.Π.Θ. 54124, Θεσ/νίκη, Ελλάδα

<sup>2</sup>Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών & Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ), 60 χλμ Χαριλάου-Θέρμης, Θεσ/νίκη, Ελλάδα

(\*[alemonidou@cheng.auth.gr](mailto:alemonidou@cheng.auth.gr))

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η υδροαποξυγόνωση της γλυκερόλης προς 1,2-προπανοδιόλη απαιτεί τη χρήση υδρογόνου ως αντιδρών. Μία ενδιαφέρουσα εναλλακτική είναι η επι-τόπου παραγωγή υδρογόνου μέσω αντιδράσεων αφυδρογόνωσης ή αναμόρφωσης μίας ένωσης δότη, η οποία προστίθεται στην τροφοδοσία της γλυκερόλης. Η παρούσα εργασία μελετά την επίδραση διαφόρων δοτών H<sub>2</sub> στην υδροαποξυγόνωση της γλυκερόλης παρουσία καταλύτη Cu:Zn:Al. Συγκριτικά με την περίπτωση όπου ως πηγή H<sub>2</sub> χρησιμοποιείται η αναμόρφωση μέρους της ίδια της γλυκερόλης (68.1%, μετατροπή, 40.9% απόδοση), στην πλειοψηφία τους η προσθήκη των δοτών είχε θετική επίδραση τόσο στη μετατροπή όσο και στην απόδοση σε 1,2-προπανοδιόλη. Καλύτερος δότης H<sub>2</sub> όσον αφορά την παραγωγή υδρογόνου και τον σχηματισμό 1,2-προπανοδιόλης, αποδείχθηκε η μεθανόλη (74% απόδοση σε 1,2-προπανοδιόλη), ακολουθούμενη από τη 2-προπανόλη (58.5% απόδοση). Το μυρμηκικό οξύ επίσης παρουσίασε ενθαρρυντικά αποτελέσματα, καθώς η ενεργότητά του στην καταλυτική μεταφορά υδρογόνου ευνοείται από χαμηλούς γραμμομοριακούς λόγους mol<sub>οξέος</sub> / mol<sub>γλυκερόλης</sub> στην τροφοδοσία. Παρουσία του βέλτιστου δότη, μεθανόλη, μελετήθηκε η κινητική του συνδυασμένου κύκλου αντιδράσεων (αναμόρφωσης μεθανόλης - υδροαποξυγόνωσης γλυκερόλης), η οποία βρέθηκε ότι περιγράφεται με ακρίβεια από ένα κινητικό μοντέλο τύπου Langmuir–Hinshelwood το οποίο λαμβάνει υπόψη την ανταγωνιστική ρόφηση μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων στον ίδιο τύπο καταλυτικής θέσης. Η αφυδάτωση της γλυκερόλης προς υδροξυακετόνη (87 kJ mol<sup>-1</sup>) και η υδρογόνωση της τελευταίας προς 1,2-προπανοδιόλη (68.4 kJ mol<sup>-1</sup>), είναι οι κύριες αντιδράσεις σχηματισμού της 1,2-προπανοδιόλης. Επιπλέον, εξετάστηκε και η καταλληλότητα του κινητικού μοντέλου μεταβάλλοντας την αρχική συγκέντρωση της γλυκερόλης (1 - 5 %κ.β.) και της μεθανόλης (7 - 30 %κ.β.). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το μοντέλο περιγράφει επαρκώς τον συνδυασμένο κύκλο αντιδράσεων για διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας, όταν το σύστημα είναι υπό περίσσεια υδρογόνου, το οποίο σχηματίζεται μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης της μεθανόλης.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η επικείμενη μείωση στα αποθέματα ορυκτών πηγών ενέργειας, καθώς και τα περιβαλλοντικά προβλήματα που σχετίζονται με τη χρήση τους, έχουν στρέψει το ερευνητικό ενδιαφέρον στην εύρεση ανανεώσιμων πηγών οργανικού άνθρακα, όπως η βιομάζα και τα παράγωγά της. Σε αντίθεση με τα πετροχημικά προϊόντα, η βιομάζα και τα παράγωγά της, έχουν υψηλό λόγο O/C, γεγονός που δυσκολεύει την άμεση μετατροπή τους προς καύσιμα και χημικά προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας. Μία ευρέως διαδεδομένη μέθοδος απομάκρυνσης των οξυγονούχων ομάδων είναι μέσω της καταλυτικής αντίδρασης υδροαποξυγόνωσης (HDO). Η γλυκερόλη ως παράγωγο διαφόρων διεργασιών μετατροπής βιομάζας (σαπωνοποίηση, αλκοολική ζύμωση, μετεστεροποίηση) αποτελεί μία ανανεώσιμη, φθηνή και εύκολα διαθέσιμη πρώτη ύλη για την παραγωγή χημικών προϊόντων, υψηλής προστιθέμενης αξίας, τα οποία συμβατικά παράγονται μέσω πετρελαϊκών παραγώγων<sup>[1]</sup>. Η καταλυτική υδροαποξυγόνωση της γλυκερόλης (αφαίρεση ενός ατόμου οξυγόνου με προσθήκη υδρογόνου) προς 1,2-προπανοδιόλη (1,2-PDO) αποτελεί μία

από τις πιο ελκυστικές μεθόδους αξιοποίησής της, καθώς η 1,2-προπανοδιόλη, που συμβατικά παράγεται μέσω υδρόλυσης του προπυλενοξειδίου, είναι ένα σημαντικό χημικό προϊόν με ευρύ φάσμα εφαρμογών στην καθημερινή ζωή (φαρμακοβιομηχανίες, βιομηχανίες αντιπηκτικών υγρών και πολυμερών, βαφές, απορρυπαντικά κ.α.)<sup>[2]</sup>. Ωστόσο, η ανάγκη για παροχή H<sub>2</sub> από εξωτερική πηγή είναι δυνατό να καταστήσει τη μέθοδο οικονομικά μη βιώσιμη και περιβαλλοντικά μη-φιλική, συγκριτικά με τη συμβατική, καθώς το H<sub>2</sub> παράγεται μέσω ορυκτών πηγών ενέργειας. Η επι-τόπου (in-situ) παραγωγή H<sub>2</sub> και η μετέπειτα κατανάλωση του είναι μία προσέγγιση που μελετάται τα τελευταία χρόνια, είτε χρησιμοποιώντας μέρος της γλυκερόλης, (APR-Aqueous Phase Reforming)<sup>[3]</sup>, είτε προσθέτοντας στην τροφοδοσία μία ένωση δότη H<sub>2</sub> (CTH-Catalytic Transfer Hydrogenation)<sup>[4]</sup>.

Η παρούσα εργασία μελετά την καταλυτική αντίδραση υδροαποξυγόνωσης της γλυκερόλης, στην υγρή φάση, προς παραγωγή 1,2-PDO, υπό αδρανείς συνθήκες, μέσω συνδυασμένου κύκλου αντιδράσεων παραγωγής και ταυτόχρονης κατανάλωσης του υδρογόνου, παρουσία καταλύτη Cu:Zn:Al. Το απαιτούμενο υδρογόνο σχηματίζεται απευθείας πάνω στις ενεργές θέσεις του καταλύτη, μέσω αντιδράσεων αναμόρφωσης ή αφυδρογόνωσης είτε μέρους της ίδιας της γλυκερόλης, είτε κάποιας ένωσης δότη H<sub>2</sub> η οποία προστίθεται στο υδατικό διάλυμα της γλυκερόλης στη τροφοδοσία. Ως μόρια δότες υδρογόνου επιλέχθηκαν ενώσεις – παραπροϊόντα βιομάζας όπως πρωτοταγείς (μεθανόλη, αιθανόλη, 1-προπανόλη, 1-βουτανόλη), δευτεροταγείς (2-προπανόλη, 2-βουτανόλη) και τριτοταγείς (tert-βουτανόλη) αλκοόλες, διόλες (αιθυλενογλυκόλη) και το μυρμηκικό οξύ. Τα παραπάνω μόρια αξιολογήθηκαν τόσο ως προς την ενεργότητα τους στην παραγωγή H<sub>2</sub> όσο και ως προς την αποτελεσματικότητά τους ως μόρια δότες H<sub>2</sub> στην εκλεκτική υδροαποξυγόνωση της γλυκερόλης προς 1,2-PDO. Η αποτελεσματικότητα κάθε δότη συγκρίθηκε με την αντίστοιχη της γλυκερόλης, στην περίπτωση που το υδρογόνο παράγεται μέσω αντίδρασης αναμόρφωσης μέρους της γλυκερόλης.<sup>[5]</sup> Τέλος, παρουσία του αποδοτικότερου δότη H<sub>2</sub>, μελετήθηκε η κινητική του συνδυασμένου κύκλου αντιδράσεων<sup>[6]</sup>.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

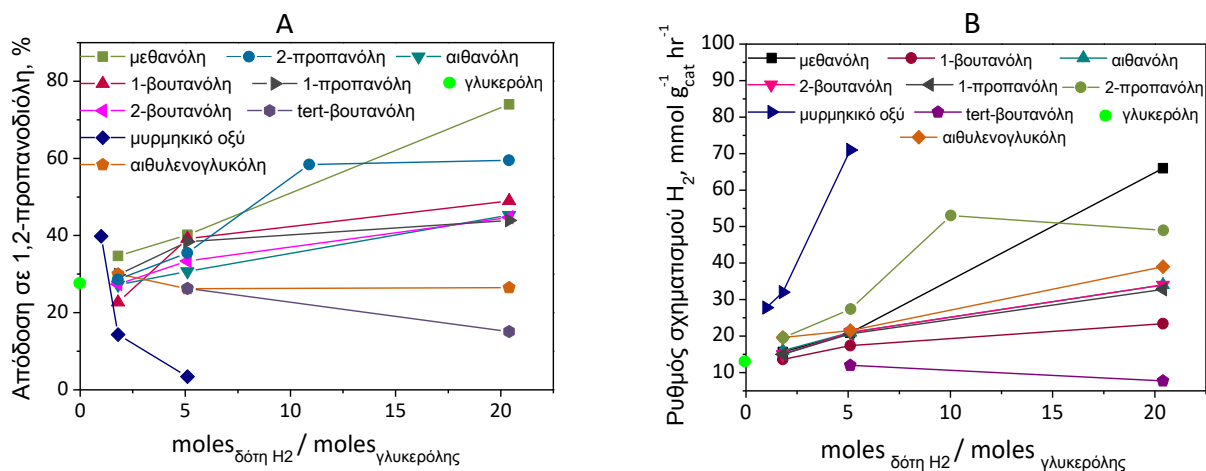
Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (100 ml), παρουσία καταλύτη Cu:Zn:Al (49:26:3.5 %κ.β.). Στις τυπικές πειραματικές συνθήκες (250 °C, 1 h, 20 bar N<sub>2</sub>) αρχικά εξετάστηκε η δραστηριότητα και η εκλεκτικότητα κάθε δότη H<sub>2</sub> ως προς την παραγωγή H<sub>2</sub> χρησιμοποιώντας ως τροφοδοσία υδατικό διάλυμα δότη (66 mmol), απουσία γλυκερόλης. Στη συνέχεια, υπό τις ίδιες συνθήκες, εξετάστηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του δότη H<sub>2</sub>, κρατώντας σταθερή τη συγκέντρωση της γλυκερόλης (4%κ.β.). Κατά τη μελέτη της κινητικής, για την εκτίμηση των εγγενών κινητικών παραμέτρων και την αξιολόγηση του κινητικού μοντέλου, πραγματοποιήθηκαν πειράματα υδροαποξυγόνωσης μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία: 200-270 °C, το χρόνο αντίδρασης: 0-75min, τη συγκέντρωση της γλυκερόλης: 1-5%κ.β, τη συγκέντρωση της μεθανόλης: 7-30%κ.β. και το βάρος του καταλύτη: 0.015-0.5γρ. Οι εγγενείς ρυθμοί αντιδρώντων και προϊόντων μετρήθηκαν σε συνθήκες απαλλαγμένες από φαινόμενα μεταφοράς. Πριν από κάθε πείραμα ο καταλύτης ανάγεται σε μίγμα H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> στους 420 °C για 2 h. Η ανάλυση των υγρών και των αέριων δειγμάτων έγινε με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα πειράματα χρησιμοποιώντας ως τροφοδοσία υδατικό διάλυμα δότη H<sub>2</sub> (απουσία γλυκερόλης) έδειξαν ότι ο σχηματισμός υδρογόνου είναι δυνατός παρουσία όλων των δοτών, με εξαίρεση την τεταρτοταγή βουτανόλη. Η μεθανόλη και το μυρμηκικό οξύ αποδείχθηκαν περισσότερο εκλεκτικά μόρια προς το H<sub>2</sub>, ενώ μικρότερη εκλεκτικότητα εμφάνισαν οι αλκοόλες με περισσότερα άτομα άνθρακα τόσο γιατί θερμοδυναμικά οι αντιδράσεις αφυδρογόνωσης τους ευνοούνται λιγότερο

όσο και εξαιτίας της παράλληλης κατανάλωσής τους προς αντιδράσεις αφυδάτωσης/συμπύκνωσης/ αιθεροποίησης.

Στη συνδυασμένη τροφοδοσία γλυκερόλης – δότη μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του δότη  $H_2$  στη μετατροπή της γλυκερόλης και την απόδοση σε 1,2-προπανοδιόλη και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα όπου ως πηγή υδρογόνου χρησιμοποιείται η αναμόρφωση μέρους της ίδιας της γλυκερόλης. Στην περίπτωση που το απαιτούμενο υδρογόνο παράγεται μέσω αντίδρασης αναμόρφωσης μέρους της γλυκερόλης, η γλυκερόλη μετατρέπεται κατά 68.1% σημειώνοντας ωστόσο χαμηλή απόδοση σε 1,2-προπανοδιόλη ίση με 27.8%. Συγκριτικά με την περίπτωση που το απαιτούμενο υδρογόνο παράγεται αποκλειστικά από τη γλυκερόλη, η παρουσία και η αύξηση της συγκέντρωσης του δότη  $H_2$  στη τροφοδοσία, ευνοεί την καταλυτική ενεργότητα, με εξαίρεση την αιθυλενογλυκόλη και το μυρμηκικό οξύ, όπου εξαιτίας της ισχυρότερης ρόφησής τους πάνω στην καταλυτική επιφάνεια, συγκριτικά με τη γλυκερόλη, η παρουσία τους αναστέλλει τη μετατροπή της γλυκερόλης. Η κατανομή των προϊόντων υδροαποξυγόνωσης δεν επηρεάζεται με την παρουσία του δότη  $H_2$ , με την 1,2-προπανοδιόλη να αποτελεί το κύριο προϊόν σχηματισμού. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1, η αύξηση της συγκέντρωσης του δότη ευνοεί το ρυθμό παραγωγής του  $H_2$ , οδηγώντας σε μεγαλύτερες τιμές απόδοσης προϊόντος, καθώς η υψηλή διαθεσιμότητα του υδρογόνου βρέθηκε να αποτελεί τον κύριο παράγοντα για την επίτευξη υψηλής απόδοσης 1,2-προπανοδιόλης.



**Σχήμα 1.** Α) Απόδοση σε 1,2-προπανοδιόλη και Β) ρυθμός σχηματισμού  $H_2$  συναρτήσει του γραμμομοριακού λόγου  $mol_{\delta\omicron\tau\eta H_2} / mol_{\gamma\lambda\upsilon\kappa\epsilon\rho\omicron\lambda\eta\varsigma}$  (4κ.β.% υδ/κό δ/μα γλυκερόλης, 250 °C, 2.0 MPa  $N_2$ , 1 h,  $\mu\gamma\lambda\upsilon\kappa\epsilon\rho\omicron\lambda\eta\varsigma/m\kappa\alpha\tau\alpha\lambda\upsilon\tau\eta = 2.4$ )

Καλύτερος δότης  $H_2$  ως προς την παραγωγή  $H_2$  και το σχηματισμό 1,2-προπανοδιόλης, αποδείχθηκε η μεθανόλη ακολουθούμενη από τη 2-προπανόλη. Αν και παρουσία και των δύο αυτών δοτών, η μετατροπή της γλυκερόλης ήταν συγκρίσιμη, η απόδοση προς το επιθυμητό προϊόν ήταν μεγαλύτερη στην περίπτωση της μεθανόλης, εξαιτίας της μεγαλύτερης εκλεκτικότητας της μεθανόλης προς  $H_2$ . Αντιθέτως, μεγάλο μέρος της 2-προπανόλης παράλληλα με την αντίδραση αφυδρογόνωσης, καταναλώνεται σε αντιδράσεις αφυδάτωσης προς προπυλένιο, με αποτέλεσμα τη μειωμένη παραγωγή  $H_2$ . Το πλεονέκτημα της μεθανόλης σε σύγκριση με τις υπόλοιπες αλκοόλες έγκειται στο γεγονός ότι τα ενδιάμεσα προϊόντα αναμόρφωσης της μεθανόλης αντιδρούν ταχύτερα και πιο εύκολα προς παραγωγή υδρογόνου, δίνοντας στοιχειομετρικά τρεις φορές περισσότερα moles  $H_2$  συγκριτικά με αυτά που σχηματίζονται μέσω της αφυδρογόνωσης των υπόλοιπων αλκοολών.

Επίσης, το μυρμηκικό οξύ αν και μπορεί να θεωρηθεί πολύ αποδοτικό μόριο για την παραγωγή  $H_2$  (καθώς χρησιμοποιώντας σχεδόν 4 φορές μικρότερη συγκέντρωση οξέος στη τροφοδοσία η ποσότητα  $H_2$  που παράγεται είναι συγκρίσιμη με των υπολοίπων δοτών, Σχήμα

1B), ως δότης H<sub>2</sub> στην υδροαποξυγόνωση της γλυκερόλης, παρουσιάζει μέτρια αποτελέσματα, εξαιτίας της μειωμένης μετατροπής της γλυκερόλης παρουσία του. Από την άλλη, η μικρότερη απόδοση παρουσία 1-προπανόλης, πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία της γλυκερόλης η οποία μειώνει εν μέρει τη μετατροπή της 1-προπανόλης. Τέλος, παρουσία αιθανόλης, 1-βουτανόλης και 2-βουτανόλης, η μετατροπή της γλυκερόλης ευνοείται αλλά όχι προς τα επιθυμητά προϊόντα, καθώς η παρουσία τους και η αυξημένη συγκέντρωσή τους ευνοεί αντιδράσεις συμπύκνωσης μεταξύ γλυκερόλης και δοτών.

**Πίνακας 1.** Αντιδράσεις με βάση τα προτεινόμενα περιοριστικά στάδια

<b>1<sup>ο</sup> στάδιο</b>	H <sub>2</sub> O + * ⇌ H <sub>2</sub> O*	(K <sub>H2O</sub> )
	H <sub>2</sub> O* + * ⇌ OH* + H*	(K <sub>OH</sub> )
	CH <sub>3</sub> OH + * ⇌ CH <sub>3</sub> OH*	(K <sub>CH3OH</sub> )
	CH <sub>3</sub> OH* + * → CH <sub>3</sub> O* + H*	r <sub>1</sub> , (k <sub>1</sub> )
	CH <sub>3</sub> O* + * → CH <sub>2</sub> O* + H*	
	:	
	CO* + OH* → H* + CO <sub>2</sub>	
	2H* ⇌ H <sub>2</sub> + 2*	(K <sub>H2</sub> )
<b>2<sup>ο</sup> στάδιο</b>	G + * ⇌ G*	(K <sub>G</sub> )
	G* + * → HA* + H <sub>2</sub> O*	r <sub>2</sub> , (k <sub>2</sub> )
	HA* ⇌ HA + *	(K <sub>HA</sub> )
<b>3<sup>ο</sup> στάδιο</b>	HA* + H* ⇌ HAH* + *	(K <sub>HAH</sub> )
	HAH* + H* ⇌ 1,2-PDO* + *	r <sub>3</sub> , (k <sub>3</sub> , K <sub>3</sub> )
	1,2-PDO* ⇌ 1,2-PDO + *	(K <sub>1,2-PDO</sub> )
<b>4<sup>ο</sup> στάδιο</b>	G* + H* → GH* + *	r <sub>4</sub> , (k <sub>4</sub> )
	GH* + H* → EG* + CH <sub>3</sub> OH*	
	EG* ⇌ EG + *	(K <sub>EG</sub> )
*MeOH=μεθανόλη, GLY=γλυκερόλη, 1,2-PDO=1,2-προπανοδιόλη, EG=αιθυλενογλυκόλη, HA=υδροξυακετόνη		

Παρουσία του βέλτιστου δότη, μεθανόλη, μελετήθηκε η κινητική του συνδυασμένου κύκλου αντιδράσεων υδροαποξυγόνωσης γλυκερόλης - αναμόρφωσης μεθανόλης. Με βάση τα αποτελέσματα μελέτης του μηχανισμού<sup>[7]</sup> θεωρήθηκε ότι ο συνδυασμένος κύκλος αντιδράσεων αναμόρφωσης - υδροαποξυγόνωσης, πραγματοποιείται σε 4 στάδια 1) το σχηματισμό υδρογόνου μέσω αναμόρφωσης της μεθανόλης, 2) το σχηματισμό της υδροξυακετόνης μέσω αφυδάτωσης της γλυκερόλης, 3) το σχηματισμό της 1,2-προπανοδιόλης μέσω υδρογόνωσης της υδροξυακετόνης και 4) την παραγωγή της αιθυλενογλυκόλης μέσω υδρογονόλυσης της γλυκερόλης<sup>[6]</sup>. Οι αντιδράσεις που περιγράφουν τα παραπάνω 4 στάδια των αντιδράσεων

δίνονται στον Πίνακα 1.

Η κινητική του συνδυασμένου κύκλου αντιδράσεων περιγράφεται ικανοποιητικά από ένα κινητικό μοντέλο τύπου Langmuir–Hinshelwood, το οποίο λαμβάνει υπόψη την ανταγωνιστική ρόφηση μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων για τις ίδιες ενεργές θέσεις Cu<sup>0</sup>. Τα στάδια της ρόφησης θεωρήθηκε ότι βρίσκονται σε ψευδο-ισορροπία. Οι εξισώσεις των τεσσάρων ρυθμών, με βάση τις εξισώσεις στον Πίνακα 1 δίνονται παρακάτω,

$$r_1 = \frac{k_1 K_{CH_3OH} C_{CH_3OH}}{[DEN]^2} \quad (1)$$

$$r_3 = \frac{k_3 (K_{HAH} K_{HA} C_{HA} K_{H_2} C_{H_2} - 1 / K_3 K_{PG} C_{PG})}{[DEN]^2} \quad (3)$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_G C_G}{[DEN]^2} \quad (2)$$

$$r_4 = \frac{k_4 K_G C_G (K_{H_2} C_{H_2})^{0.5}}{[DEN]^2} \quad (4)$$

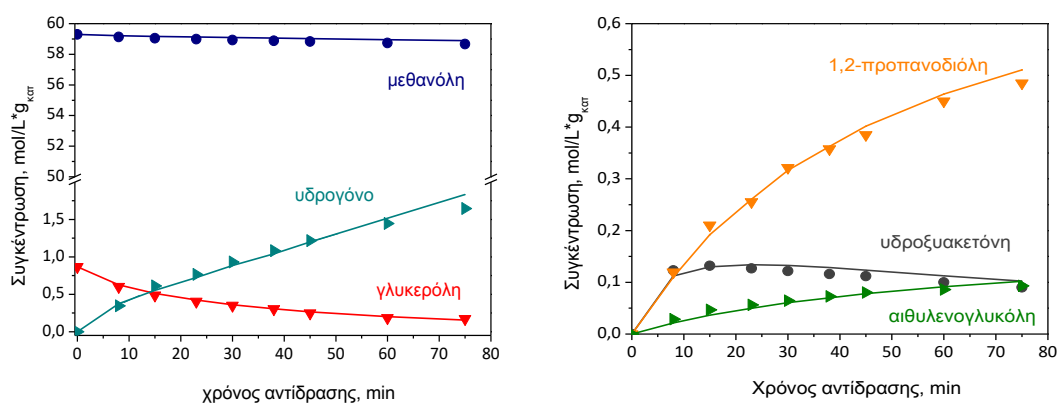
Όπου, k<sub>i</sub> η σταθερά της αντίδρασης i σε min<sup>-1</sup>, K<sub>j</sub> η σταθερά ρόφησης του συστατικού j σε g<sub>κατ</sub>·L·mol<sup>-1</sup>, K<sub>3</sub>, K<sub>HAH</sub> η σταθερές ισορροπίας για την αντίδραση 3 και της μερικής υδρογόνωσης της υδροξυακετόνης, αντίστοιχα.

$$DEN = \frac{C_{tot}}{C^*} = [1 + K_G C_G + K_{CH_3OH} C_{CH_3OH} + K_{HA} C_{HA} + K_{1,2-PDO} C_{1,2-PDO} + (K_{H_2} C_{H_2})^{0.5} + K_{HAH} K_{HA} C_{HA} (K_{H_2} C_{H_2})^{0.5}]$$

C<sub>tot</sub>\* η συνολική συγκέντρωση των ενεργών θέσεων, C\* η συγκέντρωση των κενών ενεργών θέσεων

Η επίλυση του μοντέλου έγινε με τη βοήθεια του λογισμικού Matlab R2010a, με τις κατάλληλες απλοποιήσεις και τη χρήση αλγορίθμου ο οποίος ελαχιστοποιεί το  $RSS = \sum (C_{i,exp} - C_{i,cal})^2$ . Τα πειραματικά δεδομένα της αντίδρασης υδροαποξυγόνωσης συναρτήσει του χρόνου (από 0 σε 75 min) σε 4 διαφορετικές θερμοκρασίες χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση των εγγενών κινητικών παραμέτρων σε κάθε θερμοκρασία. Οι ενέργειες ενεργοποίησης και οι προ-εκθετικοί παράγοντες υπολογίστηκαν με βάση τις εκτιμώμενες τιμές των σταθερών των αντιδράσεων και χρησιμοποιώντας διαγράμματα τύπου Arrhenius. Στο Σχήμα 2 δίνεται το διάγραμμα μεταβολής των συγκεντρώσεων κάθε συστατικού συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης. Όπως φαίνεται το μοντέλο προσεγγίζει με μεγάλη ακρίβεια την τάση των πειραματικών σημείων. Οι τιμές των κινητικών παραμέτρων και οι σταθερές ρόφησης και ισορροπίας, που εκτιμήθηκαν μέσω του μοντέλου ήταν λογικές και πολύ κοντά με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές (Πίνακας 2).

Ο χαμηλός ρυθμός αναμόρφωσης της μεθανόλης, παρόλη την υψηλή της συγκέντρωση, μπορεί να αποδοθεί στη χαμηλή σταθερά ρόφησης της ( $7.2 \cdot 10^{-3} \text{ g}_{κατ} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) στην καταλυτική επιφάνεια συγκριτικά με τη γλυκερόλη ( $1.3 \cdot 10^{-1} \text{ g}_{κατ} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) και τα προϊόντα της αντίδρασης. Η κύρια αντίδραση του συστήματος είναι ο σχηματισμός της 1,2-προπανοδιόλης (η αφυδάτωση της γλυκερόλης προς υδροξυακετόνη και η μετέπειτα υδρογόνωσή της προς 1,2-προπανοδιόλη), ενώ το παρόν καταλυτικό σύστημα δεν ευνοεί αντιδράσεις διάσπασης δεσμών C-C, προς παραγωγή αιθυλενογλυκόλης.



**Σχήμα 2.** Πειραματικές (σημεία) και προβλεπόμενες (γραμμές) τιμές τελικής συγκέντρωσης των αντιδρώντων και των προϊόντων, συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης. Πειραματικές συνθήκες: υδατικό δ/μα 1%κ.β. γλυκερόλη και 30%κ.β. μεθανόλη, 250 °C, 0-75 min, 3.0 MPa  $N_2$ ,  $m_{γλυκερόλη}/m_{καταλύτη} = 2.4$ .

Η καταλληλότητα του κινητικού μοντέλου εξετάστηκε για διάφορες λειτουργικές συνθήκες, με μεταβλητές την αρχική συγκέντρωση της γλυκερόλης και της μεθανόλης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το μοντέλο περιγράφει επαρκώς τον συνδυασμένο κύκλο αντίδρασης για διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας, όταν το σύστημα είναι υπό περίσσεια υδρογόνου, το οποίο σχηματίζεται μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης της μεθανόλης, συνθήκη που αντιστοιχεί σε εύρος λόγου μαζών  $m_{(μεθανόλη + γλυκερόλη)} / m_{καταλύτη}$  μεταξύ 38 και 63. Πέρα από αυτό το εύρος συγκεντρώσεων, η κάλυψη της επιφάνειας από τη γλυκερόλη αυξάνεται, εξαιτίας της ισχυρότερης ρόφησης της στις ίδιες καταλυτικές θέσεις με αυτές της μεθανόλης, αναστέλλοντας τη μετατροπή της μεθανόλης. Σε συνθήκες μειωμένης διαθεσιμότητας  $H_2$ , ευνοείται η αφυδρογόνωση της γλυκερόλης ως πρώτο στάδιο μετατροπής της, με αποτέλεσμα ο μηχανισμός σχηματισμού του υδρογόνου και της υδροξυακετόνης να διαφέρει, από αυτόν που ακολουθεί το κινητικό μοντέλο.

**Πίνακας 2.** Εκτιμώμενες τιμές κινητικών παραμέτρων.

	Κινητικές παράμετροι		Σταθερές ρόφησης $K_i$ , (250°C), $g_{κατ} \cdot L \cdot mol^{-1}$	
	$k_i$ , $min^{-1}$ (250°C)	$E_a$ , kJ/mol		
<b>Στάδιο 1</b>	$6.6 \cdot 10^4$	$115.0 \pm 13.5$	Μεθανόλη	$7.2 \cdot 10^{-3}$
			Γλυκερόλη	$1.3 \cdot 10^{-1}$
<b>Στάδιο 2</b>	$6.3 \cdot 10^5$	$87.0 \pm 10.2$	1,2-προπανοδιόλη	$9.9 \cdot 10^{-1}$
<b>Στάδιο 3</b>	$8.6 \cdot 10^6$	$68.4 \pm 8$	Υδροξυακετόνη	$4.7 \cdot 10^{-1}$
<b>Στάδιο 4</b>	$2.5 \cdot 10^5$	$82.2 \pm 9.7$	Υδρογόνο	$3.3 \cdot 10^{-1}$

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκε η επίδραση της παρουσίας διαφόρων ενώσεων δοτών  $H_2$  στο σχηματισμό της 1,2-προπανοδιόλης μέσω υδροαποξυγόνωσης της γλυκερόλης, παρουσία καταλύτη Cu:Zn:Al. Με εξαίρεση την αιθυλενογλυκόλη και το μυρμηκικό οξύ, η παρουσία και η αύξηση της συγκέντρωσης του δότη  $H_2$  στην τροφοδοσία, ευνοεί τόσο την ενεργότητα όσο και την απόδοση του επιθυμητού προϊόντος, χωρίς να επηρεάζεται η κατανομή των προϊόντων υδροαποξυγόνωσης. Καλύτερος δότης  $H_2$  ως προς τη παραγωγή  $H_2$  και το σχηματισμό 1,2-προπανοδιόλης, αποδείχθηκε η μεθανόλη σημειώνοντας 95.8% μετατροπή γλυκερόλης και 74% απόδοση σε 1,2-προπανοδιόλη. Η 2-προπανόλη επίσης αποδείχθηκε καλός δότης  $H_2$  σημειώνοντας 58.5% απόδοση σε 83.0% μετατροπή. Ενθαρρυντικά αποτελέσματα παρουσίασε και το μυρμηκικό οξύ, καθώς η ενεργότητά του στην καταλυτική μεταφορά υδρογόνου ευνοείται από χαμηλούς γραμμομοριακούς λόγους  $mol_{οξέος} / mol_{γλυκερόλης}$ . Ο συνδυασμένος κύκλος αντιδράσεων υδροαποξυγόνωσης γλυκερόλης – αναμόρφωσης μεθανόλης μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά από ένα κινητικό μοντέλο τύπου Langmuir–Hinshelwood, όταν το σύστημα είναι υπό περίσσεια υδρογόνου, το οποίο σχηματίζεται μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης της μεθανόλης. Οι κύριες αντιδράσεις του συστήματος είναι αυτή της αφυδάτωσης της γλυκερόλης προς υδροξυακετόνη και η μετέπειτα υδρογόνωσή της προς 1,2-προπανοδιόλη, ενώ το παρόν καταλυτικό σύστημα δεν φαίνεται να ευνοεί αντιδράσεις διάσπασης C-C.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Δράσης ΕΡΕΥΝΩ – ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ - ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνεΚ) (κωδικός έργου:Τ1ΕΔΚ-02864)



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] E. S. Vasiliadou, A. A. Lemonidou. WIREs Energy Environ. 4 (2015) 486–520.
- [2] D. Sun, Y. Yamada, S. Sato, and W. Ueda. Appl. Catal. B Environ. 193 (2016) 75–92.
- [3] F. Mauriello, A. Vinci, C. Espro, B. Gumina, M.G. Musolino, R. Pietropaolo, Catal. Sci. Technol. 5 (2015) 4466-4473.
- [4] I. Gandarias, J. Requies, P.L. Arias, U. Armbruster, A. Martin. J.Catal. 290 (2012) 79-89.
- [5] V.-L. Yfanti, A. A. Lemonidou. Catal. Tod. (under review).
- [6] V.-L. Yfanti, D. Ipsakis, A. A. Lemonidou, React. Chem. Eng., 3 (2018) 559-571.
- [7] V.-L. Yfanti, A. A. Lemonidou, J. Catal. 368 (2018) 98-111.