

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΓΛΥΚΕΡΟΛΗΣ, ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Γ.Ι. Σιακαβέλας^{1,2}, Κ. Παπαγερίδης¹, Σ. Σταύρου¹, Π.Ι. Σιακαβέλας³, Ν.Δ.
Χαρισίου¹, Μ.Α. Γούλα^{1,2*}

¹Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος και Μηχανικών Αντιρρύπανσης, Τεχνολογικό
Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Δυτικής Μακεδονίας, Κοίλα, Κοζάνη, 50100, Ελλάδα
email: mgoula@teiwm.gr

²Σχολή Θετικών Επιστημών & Τεχνολογίας, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο

³Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 45110, Ιωάννινα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

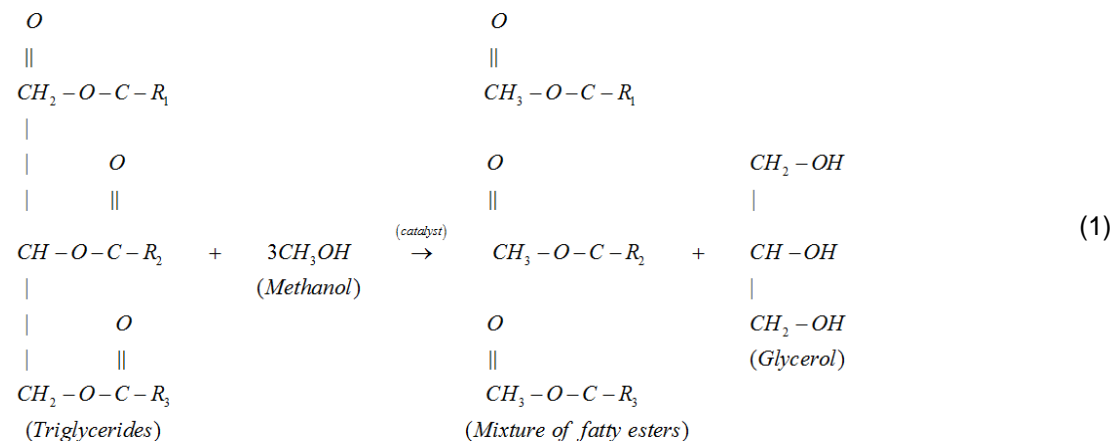
Η διαρκώς αυξανόμενη παραγωγή του βιοντίζελ κατά την διάρκεια των τελευταίων χρόνων έφερε στο προσκήνιο την ανάγκη της ενεργειακής αξιοποίησης της γλυκερόλης η οποία αποτελεί το κύριο παραπροϊόν της αντίδρασης της μετεστεροποίησης. Σαν αποτέλεσμα, η εύρεση νέων εναλλακτικών εφικτών χρήσεων για τη γλυκερόλη θεωρείται επιτακτική, καθώς τέτοιου είδους τεχνολογίες δεν θα δώσουν μόνο λύση σε περιβαλλοντικά προβλήματα, που σχετίζονται με την διάθεση της αλλά θα αυξήσουν σημαντικά και την παγκόσμια ζήτησή της. Η γλυκερόλη εκτός από τις πολύ ιδιαίτερες και σημαντικές φυσικές και χημικές ιδιότητες μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας, μέσω καταλυτικών διεργασιών παράγεται υδρογόνου και αερίου σύνθεσης. Το παραγόμενο υδρογόνο μπορεί να διοχετευτεί σε κελιά καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρική ενέργειας και το αέριο σύνθεσης να χρησιμοποιηθεί σε διεργασίες Fischer-Tropsch.

Λέξεις Κλειδιά: Παραγωγή υδρογόνου, Γλυκερόλη, Βιοντίζελ, Ατμο-αναμόρφωση

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

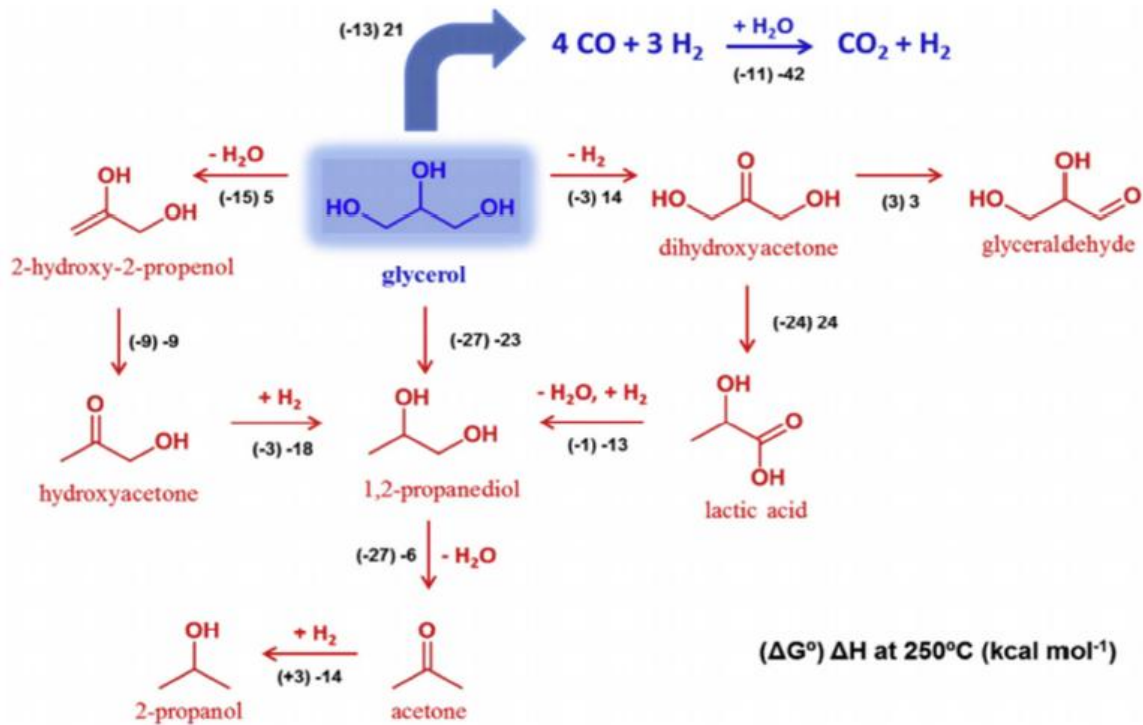
Η ενέργεια που παράγεται από τα ορυκτά καύσιμα υπήρξε η κινητήρια δύναμη που ώθησε την κοινωνική και οικονομική ανάπτυξη του πλανήτη. Ωστόσο, τις τελευταίες δεκαετίες, ο περιορισμένος χαρακτήρας αυτών των πόρων, ζητήματα προσβασιμότητας και οικονομικής προσιότητας, η εμφάνιση της Κίνας και της Ινδίας ως σημαντικών ενεργειακών καταναλωτών, καθώς επίσης και οι πιθανές επιπτώσεις της αλλαγής του κλίματος του πλανήτη, έχουν δώσει νέα ώθηση στην αναζήτηση εναλλακτικών πηγών ενέργειας. Μεταξύ των διαφορετικών Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ) είναι και η βιομάζα που ως πιθανός φορέας παροχής ενέργειας συγκεντρώνει ενδιαφέρον, κυρίως στον τομέα των βιοκαυσίμων. Ως αποτέλεσμα, η παγκόσμια παραγωγή βιοκαυσίμων έχει αυξηθεί ραγδαία την τελευταία δεκαετία, αλλά η επέκταση της βιομηχανίας έχει προκαλέσει σημαντικά ζητήματα. Ειδικότερα, η βιωσιμότητα πολλών βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς (που παράγονται κυρίως από καλλιέργειες τροφίμων, όπως δημητριακά, ζαχαροκάλαμο και φυτικά έλαια), ολοένα και περισσότερο τίθενται υπό αμφισβήτηση λόγω ανησυχιών από την αντικατάσταση των καλλιεργειών τροφίμων, καθώς και από επιπτώσεις στο περιβάλλον και τη κλιματική αλλαγή [1].

Στην Εικ. 1 παρουσιάζεται η διεργασία παραγωγής του βιοντίζελ [2]. Το βιοντίζελ είναι μη τοξικό, βιοδιασπώμενο και έχει ελάχιστες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα ή αιωρούμενων σωματιδίων, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας σε συμβατικούς κινητήρες πετρελαίου. Σήμερα, παράγεται μέσω της αντίδρασης μετεστεροποίησης φυτικών ελαίων ή και ζωικού λίπους, κυρίως από μεθανόλη με την παρουσία όξινου ή αλκαλικού καταλύτη. Ένα από τα προβλήματα που παρουσιάζονται για την ανάπτυξη και την περαιτέρω εμπορευματοποίηση του βιοντίζελ είναι το κόστος παραγωγή που οφείλεται στην τιμή των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται. Έτσι οι βιομηχανίες που εντάσσονται στη συγκεκριμένη διεργασία θα πρέπει να βρουν τρόπους για την μείωση της τιμής της πρώτης ύλης (π.χ., χρησιμοποιώντας μαγειρικά έλαια) ή και με την χρήση των υφιστάμενων παραγόμενων αποβλήτων [3,4].



Εικόνα 1. Διεργασία μετεστεροποίησης.

Το κύριο παραπροϊόν της βιομηχανίας βιοντίζελ είναι η γλυκερόλη καθώς για κάθε 100 g ελαίου κατά το στάδιο της μετεστεροποίησης παράγονται 10 g γλυκερόλης [5]. Η παραγόμενη γλυκερόλη είναι ακατέργαστη, δηλαδή περιέχει ποσότητες λιπών, ελεύθερων λιπαρών οξέων, μεθανόλης, εστέρων και αλάτων που δεν αντέδρασαν κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Έτσι δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας στην φαρμακευτική βιομηχανία αλλά και σε βιομηχανίες καλλυντικών. Μια από τις λύσεις που προτείνεται για την χρησιμοποίηση της ακατέργαστης γλυκερόλης είναι η μετατροπή της για την παραγωγή διαφόρων χημικών ουσιών ή την παραγωγή του αερίου σύνθεσης (H_2/CO). Όμως, η αναμόρφωση της γλυκερόλης με ατμό οδηγεί σε πολύπλοκες αντιδράσεις με ενδιάμεσα προϊόντα που επηρεάζουν αρνητικά την απόδοση της διεργασίας ως προς το υδρογόνο. Επιπλέον, η σημαντικότερη δυσκολία που παρουσιάζει η διεργασία είναι ο σχηματισμός άνθρακα (κωκ) που οδηγεί στην απενεργοποίηση του καταλύτη. Ο σχηματισμός του υδρογόνου αλλά και οι πολύπλοκες αντιδράσεις με την παραγωγή των ενδιάμεσων προϊόντων παρουσιάζονται στην Εικ.2.



Εικό

να 2. Διεργασία ατμό – αναμόρφωσης της γλυκερόλης [4].

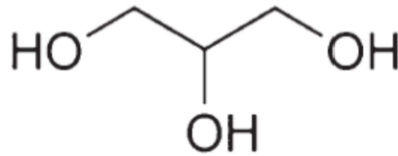
Για την συγκεκριμένη διεργασία έχουν χρησιμοποιηθεί και αναπτυχθεί καταλύτες νικελίου, παλλαδίου, λευκοχρύσου, ρουθηνίου, ροδίου και ιριδίου. Στις μελέτες που έχουν λάβει χώρα οι καταλύτες νικελίου εμφανίζουν καλή δραστηριότητα και σαν φορέας χρησιμοποιείται η αλουμίνα λόγω της μηχανικής και χημικής αντοχής που έχει κατά την διάρκεια την διεργασίας της ατμό - αναμόρφωσης. Όμως, παρατηρείται μικρή σταθερότητα ως προς την διάρκεια της αντίδρασης και η χρήση προωθητών στην επιφάνεια της αλουμίνας ευνοεί την απορρόφηση του νερού και την κινητικότητα των δεσμών O-H στην επιφάνεια της με κύριο στόχο την ελαχιστοποίηση του σχηματισμού του κωκ [5,6].

2. ΓΛΥΚΕΡΟΛΗ

2.1. Ιδιότητες και εφαρμογές

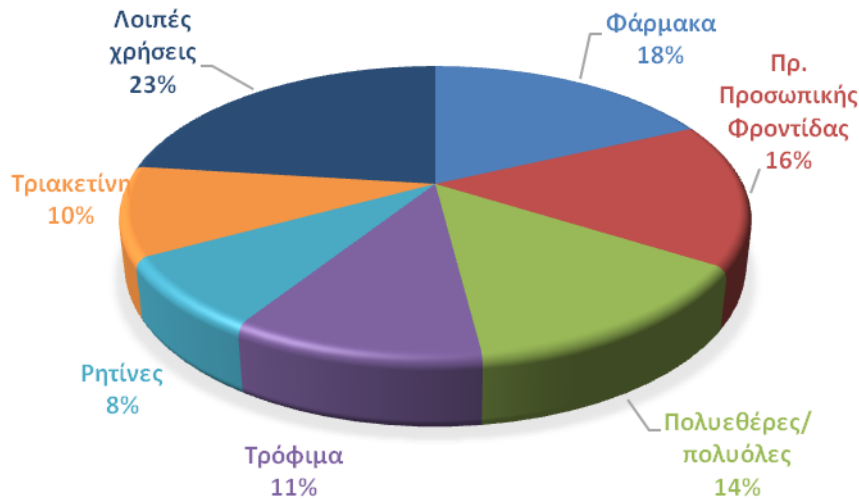
Η γλυκερίνη ανακαλύφθηκε από το Σουηδό χημικό Carl Wilhelm Scheele το 1779 κατά την διάρκεια της επεξεργασίας φυτικών ελαίων με αλκαλικά υλικά. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία η επίσημη ονομασία είναι γλυκερόλη. Στις μέρες μας η γλυκερόλη στην βιομηχανία παρασκευάζεται κάνοντας χρήση λιπών, ελαίων ως ακατέργαστο υποπροϊόν σε τέσσερις διαφορετικές διαδικασίες: (i) Στη σαπωνοποίηση, (ii) Στην παραγωγή λιπαρών οξέων, όπου με υδρόλυση παράγονται τα λιπαρά οξέα και η γλυκερόλη, (iii) Στη μετεστεροποίηση, όπου με μεθανόλη παράγονται το βιοντίζελ και η γλυκερόλη και (iv) στη μικροβιακή ζύμωση.

Η γλυκερόλη είναι μια 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 καθαρίζεται σε ποσοστό μέχρι και 99 % και χρησιμοποιείται στον τομέα της φαρμακοβιομηχανίας, των τροφίμων και των καλλυντικών. Έχει την ιδιότητα να παρέχει εστέρες, τα λεγόμενα γλυκερίδια, εκ των οποίων τα σημαντικότερα είναι τα λιπίδια που σχηματίζονται με τα λιπαρά οξέα. Το ενεργειακό περιεχόμενο της γλυκερόλης και η ενεργειακή της πυκνότητα είναι αρκετά μικρότερη σε σχέση με την αντίστοιχη των συμβατικών καυσίμων. 1 kg γλυκερόλη περιέχει μόλις 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 τάξης 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 18 °C και σημείο ζέσεως τους 290 °C, όπου και παρατηρείται ταυτόχρονη αποσύνθεση.



Εικόνα 3. Δομή της γλυκερόλης.

Είναι μια τρισθενής αλκοόλη η οποία υπό την επίδραση ήπιων οξειδωτικών μετατρέπεται σε γλυκερόζη ενώ υπό την επίδραση ισχυρών οξειδωτικών μετατρέπεται σε γλυκερινικό οξύ. Η γλυκερόλη χρησιμοποιείται για την παραγωγή νιτρογλυκερίνης η οποία είναι απαραίτητο συστατικό των προωθητικών μέσων, της πυρίτιδας και 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 ιοντικά επιφανειοδραστικά – απορρυπαντικά. Ακόμα, η γλυκερόλη είναι ένα δραστικό μόριο το οποίο συμμετέχει σε πολλές αντιδράσεις, είτε καταλυτικές, είτε ενζυμικές και θερμοχημικές και λαμβάνουν χώρα κάτω από συνθήκες που διαφοροποιούνται όσον αφορά την πίεση και την θερμοκρασία [7]. Στην Εικ. 4 παρουσιάζονται οι βασικότερες εφαρμογές της γλυκερόλης.



Εικόνα 4. Εφαρμογές της γλυκερόλης.

2.2. Η γλυκερόλη ως παραπροϊόν της διεργασίας του βιοντίζελ

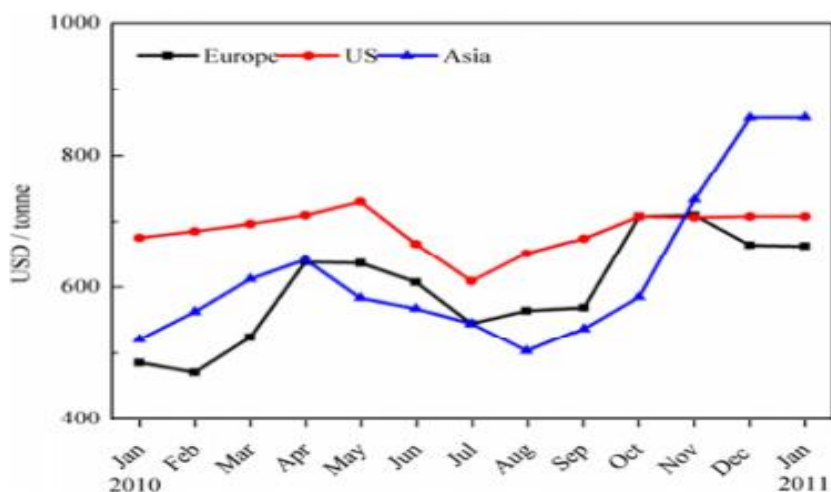
Η γλυκερόλη είναι το κύριο παραπροϊόν της διεργασίας της μετεστεροποίησης, δηλαδή της παραγωγής του βιοντίζελ. Τα παραγόμενα τριγλυκερίδια μετατρέπονται σε λιπαρά οξέα ή σε εστέρες λιπαρών οξέων μέσω υδρόλυσης ή αλκοολύλυσης. Δηλαδή, αντί για νερό χρησιμοποιούνται και αλκοόλες, οπότε προκύπτουν εστέρες λιπαρών οξέων, η απλούστερη αλκοόλη που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι η μεθανόλη. Ο διαχωρισμός της γλυκερόλης από το μείγμα λαμβάνει χώρα με την βαρύτητα, καθώς έχει υψηλότερο ιξώδες και είναι αδιάλυτη στους εστέρες που αποτελούν τον κύριο όγκο του υπόλοιπου μείγματος, ενώ το βιοντίζελ παραμένει στην επιφάνεια. Ο διαχωρισμός των φάσεων ξεκινά στα πρώτα 10 λεπτά και μπορεί να ολοκληρωθεί μετά από 2 ώρες. Ο πλήρης διαχωρισμός των φάσεων μπορεί να γίνει μετά από 18 ώρες. Τέλος γίνεται προσθήκη νερού σε ποσότητα 5 % του όγκου του ελαίου και αναδεύεται για 5 λεπτά. Έπειτα αφήνεται να διαχωριστεί ξανά. Όταν τελειώσει 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 το τελικό προϊόν του βιοντίζελ.

Όμως, η γλυκερόλη που διαχωρίζεται έχει καθαρότητα 50 % 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 επεξεργαστεί, καθώς η μεθανόλη που περιέχεται την καθιστά επικίνδυνο μείγμα. Τα άλατα δημιουργούν μεγάλες ποσότητες στάχτης, ενώ το νερό μειώνει τη θερμοαντική της αξία. Για τον καθαρισμό της, αρχικά, οι σάπωνες αντιδρούν με οξέα για να διασπαστούν σε ελεύθερα λιπαρά οξέα και σε άλατα. Τα μεν λιπαρά οξέα είναι αδιάλυτα στη γλυκερίνη

και επιπλέον, οπότε απομακρύνονται από την επιφάνεια, ενώ η μεγαλύτερη ποσότητα των αλάτων παραμένει στο μίγμα. Στη συνέχεια, το μίγμα εξουδετερώνεται με προσθήκη καυστικού νατρίου (NaOH). Ακολούθως, η περίσσεια της μεθανόλης απομακρύνεται με εξάτμιση ή με έκπλυση όπου η γλυκερόλη αποκτά 80 – 85 % καθαρότητα. Περαιτέρω επεξεργασία, δίνει γλυκερόλη καθαρότητας 99.5 – 99.7 %, δηλαδή σχεδόν καθαρή γλυκερόλη.

2.3. Η αγορά την γλυκερόλης

Η αγορά της γλυκερόλης κρίνεται ως ασταθής και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το κόστος του πετρελαίου, της παραγωγής του βιοντίζελ και από την παγκόσμια προσφορά και ζήτηση [9,11]. Στην Εικ. 5 παρουσιάζονται οι μεταβολές στις τιμές της γλυκερόλης μεταξύ του 2010 – 2011.



Εικόνα 5. Τιμή της γλυκερόλης μεταξύ του 2010 και 2011 [11].

Λαμβάνοντας υπόψη την αγορά της Ασίας, η τιμή αυξήθηκε από 520 στα 640 US\$ ανά τόνο κατά το πρώτο τρίμηνο του έτους, και στη συνέχεια έφτασε στα 503 US\$ ανά τόνο τον Αύγουστο. Στις αρχές του 2011, η τιμή της γλυκερόλης έχει φτάσει στα 858 US\$ ανά τόνο, σχεδόν διπλάσια σε σύγκριση με την τιμή της στα μέσα του 2010 και το 2012 η τιμή έφτασε περίπου στα 838 – 948 US\$ ανά τόνο [11]. Η τωρινή μικρή αγορά της γλυκερόλης δυσκολεύεται να προβλέψει την τιμή που θα έχει στο μέλλον λόγω της έλλειψης των αξιόπιστων οικονομικών αναλύσεων των εφαρμογών της.

2.4. Αξιοποίηση της γλυκερόλης

Το 2006 συνολικά στην Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε) παρήχθησαν 680 εκατ. Kg ακατέργαστης γλυκερόλης και 50 εκατ. Kg παρήχθησαν στις ΗΠΑ. Η παράγωγη μιας τέτοιας μεγάλης παραγωγής ακατέργαστης γλυκερόλης συνοδεύεται με περιβαλλοντικές και οικονομικές επιπτώσεις. Στατιστικά, μέχρι το 2011, 254 μονάδες βιοντίζελ λειτουργούσαν στην Ευρώπη, με ετήσια παραγωγική δυναμικότητα 22.12 Kt βιοντίζελ και συν-παραγωγή 2.2 Kt ακατέργαστης γλυκερίνης [12]. Στην Ε.Ε τα κράτη έχουν θεσπίσει στόχους για το 2020 και πέρα, όσον αφορά, το μερίδιο ενέργειας που θα καλύπτεται από τις ΑΠΕ είναι υποχρεωτικό το ελάχιστο ποσοστό 10 % που θα πρέπει να επιτευχθεί από όλα τα κράτη. Φαίνεται ότι η ενεργειακή αξιοποίηση του παραπροϊόντος της γλυκερόλης δημιουργεί νέες ευκαιρίες στις βιομηχανίες βιοντίζελ στην Ε.Ε ώστε να αυξηθεί η απόδοση των βιοκαυσίμων και συγκεκριμένα, των παραπροϊόντων τους. Έχει ήδη αναφερθεί η χημική και βιοχημική μετατροπή της γλυκερόλης σε άλλα χρήσιμα προϊόντα, όπως, υδρογόνο, 1,3-προπανοδιόλη, 1,2-προπανοδιόλη, διυδροξυακετόνη, πολυγλυκερόλες και πολυεστέρες [13]. Η προπυλενογλυκόλη είναι ένα πολύτιμο προϊόν που έχει παραχθεί από γλυκερόλη μέσω θερμοχημικής μετατροπής. Ο Perosa και οι συνεργάτες του έχουν αναφέρει ότι παρουσία καταλυτών νικελίου, η γλυκερόλη μπορεί να μετατραπεί εκλεκτικά σε προπυλενογλυκόλη, έπειτα από θέρμανση σε θερμοκρασία μεταξύ 150 °C και 210 °C επί 20 ώρες κάτω από 10 atm υδρογόνου [14]. Υδατικά διαλύματα γλυκερόλης έχουν επίσης μετατραπεί σε διυδροξυακετόνη μέσω χημικής οξείδωσης παρουσία καταλυτών λευκόχρυσου εμπποτισμένα με βισμούθιο. Η εκλεκτικότητα τους κυμαινόταν από 50 % έως 80 %, με μετατροπές μέχρι και 100 %.

Όμως εκτός από την παραγωγή διαφόρων οργανικών ενώσεων, η γλυκερόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την παραγωγή υδρογόνου, το οποίο θα εισάγετε σε κελιά καυσίμου μεγάλης κλίμακας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η παραγωγή του υδρογόνου ή καλύτερα η παραγωγή του αερίου σύνθεσης (υδρογόνου / μονοξειδίου του άνθρακα) είναι μια πολλά υποσχόμενη διεργασία για την ενεργειακή αξιοποίηση της γλυκερόλης. Το υδρογόνο έχει την δυνατότητα να χρησιμοποιείται ευρέως σε συστήματα ισχύος όπως οι κυψέλες καυσίμου. Επειδή τα ορυκτά καύσιμα παραμένουν η κύρια πηγή υδρογόνου όπως το μεθάνιο και η νάφθα, η γλυκερόλη μέσω την μετατροπής της σε υδρογόνο μπορεί να θεωρηθεί ως ανανεώσιμη και εναλλακτική λύση για την παραγωγή ενέργειας. Ακόμα, η διαδικασία στην οποία το υδρογόνο μπορεί να παράγεται από απόβλητα και υπολείμματα (π.χ., της γλυκερόλης) θεωρείται μια οικονομικά βιώσιμη προσέγγιση για τη λειτουργία ενός βιο-δουιλιστηρίου [15]. Στην περίπτωση του αερίου σύνθεσης είναι ένα βασικό αέριο που χρησιμοποιείται στην πετροχημική βιομηχανία και χρησιμοποιείται για την παρασκευή διαφόρων χημικών ουσιών. Για παράδειγμα η σύνθεση της αμμωνίας και των υδρογονανθράκων γίνεται μέσω της διεργασίας Fischer-Tropsch [11]. Από το 2009 έχει ξεκινήσει ήδη η σύνθεση της μεθανόλης από καθαρισμένη ακατέργαστη γλυκερόλη μέσω του αερίου σύνθεσης. Επιπρόσθετα, μέσω της μετατροπής της γλυκερόλης σε υδρογόνο ή αέριο σύνθεσης η κατάλυση αντιπροσωπεύει μια κρίσιμη προσέγγιση στην πράσινη χημεία για την αξιοποίηση του ενεργειακού περιεχομένου της γλυκερόλης.

2.5. Καταλυτικές διεργασίες αξιοποίησης της γλυκερόλης

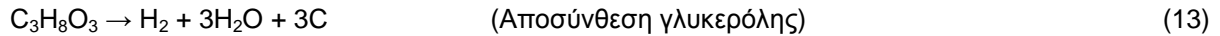
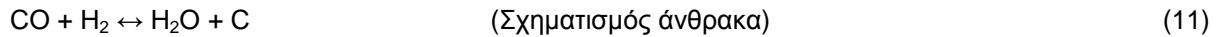
Η αντίδραση όσον αφορά την χημεία της αλλά και η μελέτη της θερμοδυναμικής είναι τα κύρια βήματα που οδηγούν τις ερευνητικές ομάδες και τους μηχανικούς στον δρόμο της ανάπτυξης νέων καινοτόμων καταλυτικών συστημάτων προς την βελτίωση των χημικών διεργασιών. Η αντίδραση της αναμόρφωση της γλυκερόλης με ατμό είναι η πιο κοινή μέθοδος μετατροπής της γλυκερόλης σε αέριο σύνθεσης. Υπάρχουν και άλλες όμως διεργασίες όπως η πυρόλυση (pyrolysis), η αναμόρφωση μερικής οξειδωσης (partial oxidation reforming), η αυτόθερμη αναμόρφωση (autothermal reforming), η αναμόρφωση με ατμό ενισχυμένη με ρόφηση CO₂, η αναμόρφωση της γλυκερόλης με χρήση αντιδραστήρα πλάσματος και η αναμόρφωση σε υδατική φάση.

2.6. Αναμόρφωση της γλυκερόλης με ατμό

Η παρούσα διεργασία είναι η πιο κοινή μέθοδος της μετατροπής της γλυκερόλης σε υδρογόνο και σε αέριο σύνθεσης. Αποτελεί συνδυασμό της πυρόλυσης της γλυκερόλης (Εξ. 2) και την αντίδραση μετατόπισης ύδατος (Εξ. 3).

Εκτός όμως από την μετατροπή της γλυκερόλης μέσω της διάσπασής της, λαμβάνουν χώρα και άλλες παράπλευρες αντιδράσεις όπως η αντίδραση της μεθανοποίησης (methanation), η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης ύδατος, αντιδράσεις σχηματισμού κωκ και διάφορες ακόμα παράπλευρες αντιδράσεις (Εξ. 2-11) [16,17]. Τα τελευταία χρόνια, έχει πραγματοποιηθεί εκτεταμένη έρευνα όσον αφορά την αντίδραση της ατμό – αναμόρφωσης της γλυκερόλης στην ετερογενή κατάλυση με σκοπό την παραγωγή του αερίου σύνθεσης και του υδρογόνου.





Οι καταλύτες του νικελίου, του λευκοχρύσου, του κοβαλτίου και του ρουθινίου είναι αυτοί που έχουν μελετηθεί περισσότερο. Έχουν μελετηθεί σε μικρότερο βάθος οι καταλύτες του ροδίου, του ιριδίου και του παλλαδίου. Κύριος στόχος είναι η εύρεση και ο σχεδιασμός ενός φθηνού οξειδοαναγωγικού καταλύτη με υψηλή αγωγιμότητα και υψηλή κινητικότητα σε οξυγόνο [18].

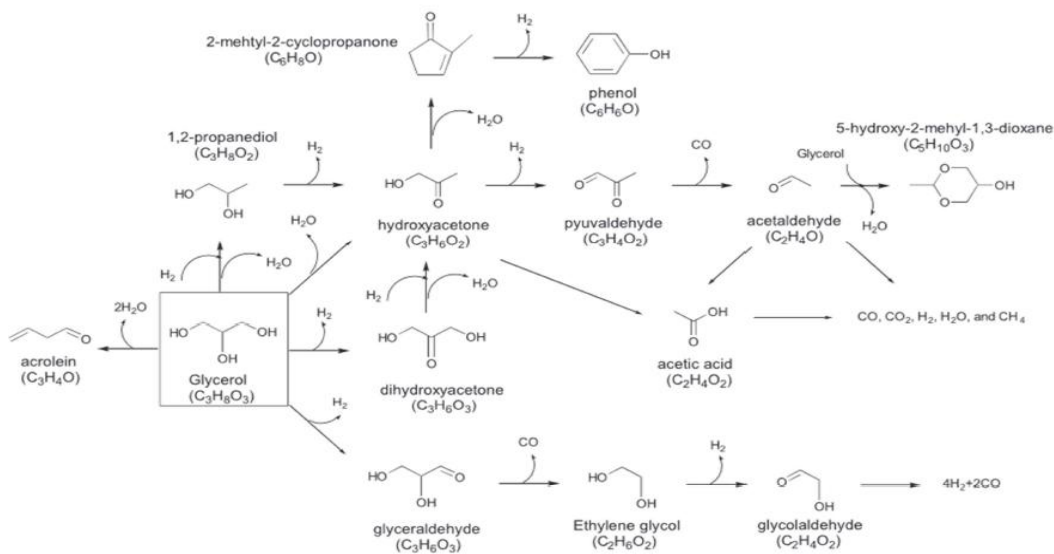
Οι καταλύτες νικελίου τα τελευταία χρόνια έχουν μελετηθεί στην αντίδραση της ατμό – αναμόρφωσης της γλυκερόλης, λόγω του μεγάλου πλεονεκτήματος που παρουσιάζουν. Το κύριο μέταλλο, το νικέλιο της ενεργού φάσης έχει αρκετά χαμηλότερη τιμή σε σχέση με τα ευγενή μέταλλα. Επιπρόσθετα, στο δεύτερο κομμάτι του καταλύτη, στο υπόστρωμα, έχει βρεθεί ότι η χρήση διαφορετικών υποστρωμάτων οδηγεί σε διαφορετικές καταλυτικές αντιδράσεις [19]. Αυτό συμβαίνει, λόγω των διαφορετικών ενδιάμεσων προϊόντων και παράγονται στην επιφάνεια του φορέα του καταλύτη. Ο Parageiridis και οι συνεργάτες του έδειξαν ότι ο καταλύτης Ni/Al παρουσίασε βελτιωμένη ικανότητα μετατροπής της γλυκερόλης σε αέρια προϊόντα σε σύγκριση με τους καταλύτες Co/Al και Cu/Al, πιθανώς λόγω της ικανότητας του να προωθεί τη διάσπαση του δεσμού C-C [1]. Η Goula και οι συνεργάτες της παρασκεύασαν καταλύτη Ni/Al με διαφορετικές μεθόδους, και παρατήρησαν ότι ο καταλύτης που είχε παρασκευαστεί με υγρό εμπότισμό παρουσίασε καλύτερα αποτελέσματα ως προς την παραγωγή υδρογόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (400-600 °C). Επίσης παρατηρήθηκε ότι η μέθοδος παρασκευής επηρέασε τις φυσικοχημικές ιδιότητες των καταλυτών καθώς και την αντοχή τους στην εναπόθεση άνθρακα [17]. Ακόμα, ο Charisiou και οι συνεργάτες του έδειξαν ότι τροποποίηση του υποστρώματος του καταλύτη Ni/Al με οξείδιο του λανθανίου (La_2O_3) είχε ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της καταλυτικής δραστηριότητας, της παραγωγής υδρογόνου και της σταθερότητας του καταλύτη μετά από παραμονή 20 ωρών στο αέριο ρεύμα της αντίδρασης [16]. Ο Adhikari και οι συνεργάτες του σύγκριναν καταλύτες νικελίου με διαφορετικά υποστρώματα, όπως MgO , CeO_2 και TiO_2 , ως προς την απόδοση της διεργασίας της ατμο – αναμόρφωσης στους 600 °C και με αναλογία $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ίση με 9/1 [20]. Διαπίστωσαν ότι οι καταλύτες με υπόστρωμα CeO_2 παρουσιάζουν αρκετά υψηλή εκλεκτικότητα ως προς H_2 καθώς επίσης και χαμηλότερη εναπόθεση κωκ σε σχέση με τα υπόλοιπα υποστρώματα (CeO_2 (70%) > MgO (40%) > TiO_2 (15%)). Αυτό οφείλεται στο ότι το οξείδιο του δημητρίου δημιουργεί μια καλύτερη αλληλεπίδραση με την ενεργό φάση του νικελίου, η οποία οδηγεί σε αρκετά υψηλή διασπορά της ενεργού φάσης και κατά συνέπεια σε υψηλή ειδική επιφάνεια. Ο Pant και οι συνεργάτες του παρατήρησαν ότι η παρουσία του οξειδίου του δημητρίου επηρεάζει την αναγωγή των ειδών Ni^{2+} , ενισχύοντας έτσι τη δραστηριότητα του καταλύτη [21]. Αρκετές μελέτες πρότειναν ότι η διπλή κατάσταση οξειδωσης (+4/+3) που εμφανίζει το οξείδιο του δημητρίου οδηγεί στην απελευθέρωση οξυγόνου με αποτέλεσμα να αντιδρά με τον άνθρακα που εναποτίθεται, μειώνοντας έτσι το σχηματισμό κωκ [22,23,24]. Επιπλέον, ο καταλύτης Ni/ CeO_2 είναι ικανός να ενισχύσει τις αντιδράσεις αναμόρφωσης του μεθανίου και της μετατόπισης ύδατος μέσω της ατμο-αναμόρφωσης της γλυκερόλης και να εμφανίσει υψηλή εκλεκτικότητα H_2 [25,26]. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι η απόδοση σε H_2 εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση της ενεργού φάσης καθώς και από την αλληλεπίδρασή της με το οξείδιο του δημητρίου [26,27]. Για τον σχηματισμό του άνθρακα στον Ni/ TiO_2 υπεύθυνος είναι ο όξινος χαρακτήρας του TiO_2 , με αποτέλεσμα τη χειρότερη απόδοση στην αντίδραση της αναμόρφωσης της γλυκερόλης [18]. Ο Nichele και οι συνεργάτες του παρουσίασαν ότι ο Ni/ TiO_2 έχει αρκετά χαμηλή δραστηριότητα στη διάσπαση του δεσμού C-C, ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες, και ότι η συμβολή της αντίδρασης είναι ακόμη μικρότερη [28]. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο ανατάσης, όπου τα ιόντα Ni αφού οξειδωθούν συσσωματώνονται και στη συνέχεια ανάγονται υπό ροή H_2 , είναι σταθερός σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και η ασθενής αλληλεπίδραση με το Ni δεν είναι αρκετή ώστε να αποφευχθεί η εκ νέου οξείδωση της ενεργούς φάσης σε συνθήκες αναμόρφωσης με ατμό.

2.7. Μηχανισμός της αντίδρασης

Ελάχιστες είναι οι μελέτες μηχανισμού στην αντίδραση της ατμο – αναμόρφωσης της γλυκερόλης, παρόλο που αρκετές μελέτες είναι διαθέσιμες στην συγκεκριμένη αντίδραση. Ο Valliyappan και οι συνεργάτες του, μελέτησαν την αναμόρφωση της γλυκερόλης με ατμό παρουσία καταλύτη Ni/ Al_2O_3 , και πρότειναν ότι τα μόρια γλυκερόλης και νερού προσροφούνται σε θέσεις Ni και Al, αντίστοιχα [29]. Η Nichio και οι συνεργάτες της μελέτησαν την ίδια αντίδραση και πρότειναν ένα σχήμα αντιδράσεων,

το οποίο θα περιλαμβάνει δυο παράλληλες οδούς αντίδρασης (pathways) [30]. Η πρώτη οδός περιλαμβάνει την αφυδάτωση της γλυκερόλης και την αφυδρογόνωση της στην εξωτερική της επιφάνεια, ενώ η άλλη ξεκινά μόνο με την αντίδραση της αφυδρογόνωσης. Τα παραγόμενα ενδιάμεσα όπως η υδροξυ – ακετόνη και η ακεταλδεΐδη μετατρέπονται διαμέσου μιας σειράς αντιδράσεων αφυδρογόνωσης, υδρολύσεως και μετατόπισης ύδατος. Ακόμα, ο εναποτιθέμενος άνθρακας στην επιφάνεια του καταλύτη εξαρτάται από τη συμπύκνωση ουσιών υψηλού μοριακού βάρους. Σε μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί [31,32], έχει φανεί ότι η γλυκερόλη και ο ατμός αποσυνδέονται με προσρόφηση σε στηριζόμενους καταλύτες νικελίου και η μηχανιστική μελέτη τους συσχετίστηκε με τη κινητική φόρμουλα των Langmuire Hinshelwood. Η δυσκολία που έχει παρατηρηθεί στον μηχανισμό της αντίδρασης είναι ότι τα παραγόμενα ενδιάμεσα της αντίδρασης είναι πάρα πολύ ενεργά και έχουν την δυνατότητα να μετατραπούν άμεσα σε σταθερά προϊόντα όπως το μεθάνιο, το διοξείδιο και το μονοξείδιο του άνθρακα. Ένας τρόπος να γίνει κατανοητός ο μηχανισμός είναι μέσω in - situ μέτρησης των ενδιάμεσων στην καταλυτική επιφάνεια κατά την διάρκεια της αντίδρασης.

Ένα σύστημα χαρακτηρισμού το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί, αποτελείται από FTIR, Raman, και UV φασματοσκοπία στην επιφάνεια του καταλύτη, αλλά και αέρια χρωματογραφία (GC) και φασματοσκοπία μάζας (MS). Έχει την δυνατότητα να παρέχει σε βάθος κατανόηση για την φύση των επιφανειακών και bulk ιδιοτήτων των καταλυτικών συστημάτων στην αντίδραση της ατμο - αναμόρφωσης της γλυκερόλης. Η παραγωγή υδρογόνου από γλυκερόλη απαιτεί σχάση του δεσμού C-C, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Άλλες διεργασίες, όπως η αφυδάτωση και η αφυδρογόνωση, παράγουν ένα μεγάλο αριθμό προϊόντων. Η κινητική της αντίδρασης ατμο - αναμόρφωσης της γλυκερόλης μελετήθηκε παρουσία καταλυτών λευκοχρύσου και καταλυτών λευκοχρύσου – ρηνίου. Η ενέργεια ενεργοποίησης έχει υπολογιστεί ίση με 60 – 90 kJ/mol για Pt και Pt-Re καταλύτες και η τάξη της αντίδρασης περίπου 0.2 ως προς γλυκερόλη. Σε άλλη μελέτη, η ενέργεια ενεργοποίησης και η τάξη της αντίδρασης υπολογίστηκαν ίση με 103.4 kJ/mol και 0.233, αντίστοιχα για στηριζόμενο καταλύτη Ni/CeO₂ [33]. Στην Εικ. 6 παρουσιάζεται ένας προτεινόμενος μηχανισμός για την αντίδραση της αναμόρφωσης της γλυκερόλης.



Εικόνα 6. Μηχανισμός της αντίδρασης ατμο – αναμόρφωσης της γλυκερόλης [11].

3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε βιβλιογραφικά η αντίδραση της ατμο – αναμόρφωσης της γλυκερόλης. Παρουσιάστηκαν μερικά από τα στοιχεία και αποτελέσματα που έχουν βρεθεί από την αξιοποίηση της γλυκερόλης σαν παραπροϊόν της διεργασίας παραγωγής του βιοντίζελ. Σημαντικά προβλήματα ως προς την επεξεργασία της γλυκερόλης είναι ότι κατά την διάρκεια της παραγωγής της είναι ακάθαρτη σε μεγάλο βαθμό και η διαδικασία καθαρισμού της είναι αρκετά δαπανηρή. Όποτε ένα μέρος των μελετών έχει στραφεί στην βελτιστοποίηση της διαδικασίας καθαρισμού της παράλληλα με τη μείωση του κόστους. Αφού καθαριστεί, έχει την δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας και εφόσον παράγεται από το βιοντίζελ, μπορεί και αναφέρεται ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Η παραγωγή ενέργειας λαμβάνει χώρα με την αναμόρφωση της και την παραγωγή

υδρογόνου μέσω καταλυτικών διεργασιών. Στο συγκεκριμένο κομμάτι της αξιοποίησης της γλυκερόλης μεγάλο μέρος των ερευνητικών ομάδων έχει στρέψει το ενδιαφέρον του (α) στη βελτιστοποίηση των καταλυτικών συστημάτων έτσι ώστε να είναι εκλεκτικά ως προς τα επιθυμητά προϊόντα και (β) στη βελτιστοποίηση της αντοχής ως προς την εναπόθεση του άνθρακα που οδηγεί στη απενεργοποίηση των καταλυτών μειώνοντας παράλληλα την εκλεκτικότητά τους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Papageridis, K.N., Siakavelas, G., Charisiou, N.D., Avraam, D.G., Tzounis, L., Kousi, K., and Goula M.A., 2016, "Comparative study of Ni, Co, Cu supported on γ -alumina catalysts for hydrogen production via the glycerol steam reforming reaction," *Fuel Process. Technol.*, 152, pp. 156-175.
2. Chavalparit, O., and Ongwandee, M., 2009, "Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology," *J. Environ. Sci.*, 21(11), pp.1491-1496.
3. Charisiou, N.D., Siakavelas, G., Papageridis, K.N., and Goula, M.A., "Effect of La_2O_3 addition on Ni/ Al_2O_3 catalysts to produce H_2 from glycerol," *Industrial Waste & Wastewater Treatment & Valorization*, Athens, Greece, 2015.
4. Bobadilla, L.F., Penkova, A., Romero-Sarria, F., Centeno, M.A., and Odriozola, J.A., 2014, "Influence of the acid-base properties over NiSn/MgO- Al_2O_3 catalysts in the hydrogen production from glycerol steam reforming," *Int. J. Hydrogen Energ.*, 39, pp. 5704-5712.
5. Charisiou, N.D., Papageridis, K.N., Siakavelas, G., Tzounis, L., Kousi, K., Baker, M.A., Hinder, S.J., Sebastian, V., Polychronopoulou, K., and Goula, M.A., 2017, "Glycerol Steam Reforming for Hydrogen Production over Nickel Supported on Alumina, Zirconia and Silica Catalysts," *Top. Catal.*, 60(15-16), pp. 1226-1250.
6. Goula, M.A., Charisiou, N.D., Pandis, P.K., and Stathopoulos, V.N., 2016, "A Ni/apatite-type lanthanum silicate supported catalyst in glycerol steam reforming reaction," *RSC Advances* 6 (82) pp. 78954-78958.
7. Tan, H.W., Abdul Aziz, A.R., and Aroua, M.K., 2013, "Glycerol production and its applications as a raw material: A review," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 27, pp. 118-127.
8. Pagliaro, M., and Rossi, M., 2008, "The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material," *RSC Green Chemistry Book Series*.
9. Quispe, C.A.G., Coronado, C.J.R., and Carvalho, J.A.Jr., 2013, "Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 27, pp. 475-493.
10. McCoy, M., 2005, "An unlikely impact", *Chem. Eng. News.*, 83, pp. 19-20.
11. Lin, Y-C., 2013, "Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas, review", *Int. J. Hydrogen Energ.*, 38(6), pp. 2678-2700.
12. Czernik, S., French, R., Feik, C., and Chornet, C., *Proc. 2000 DOE hydrogen program review, USA, 2000*.
13. Almeida, J.R.M., Fávoro, L.C.L., and Quirino, B.F., 2012, "Biodiesel biorefinery: Opportunities and challenges for microbial production of fuels and chemicals from glycerol waste," *Biotechnol. Biofuels*, 5, 48.
14. Perosa, A., and Tundo, P., 2005, "Selective Hydrogenolysis of Glycerol with Raney Nickel," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44(23), pp. 8535-8537.
15. Czernik, S., French, R., Feik, C., and Chornet, E., 2002, "Hydrogen production by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion processes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41(17), pp. 4209-4215.

16. Charisiou, N.D., Siakavelas, G., Papageridis, K.N., Baklavaridis, A., Tzounis, L., Polychronopoulou, K., and Goula, M.A., 2017, "Hydrogen production via the glycerol steam reforming reaction over nickel supported on alumina and lanthana-alumina catalysts," *Int. J. Hydrogen Energ.*, 42(18), pp. 13039-13060.
17. Goula, M.A., Charisiou, N.D., Papageridis, K.N., and Siakavelas, G., 2016, "Hydrogen via the glycerol steam reforming reaction: Influence of the synthesis method for Ni/Al₂O₃ catalysts," *Chinese J. Catal.*, 37(11), pp. 1949-1965.
18. Silva, J.M., Soria, M.A., and Madeira, L.M., 2015, "Challenges and strategies for optimization of glycerol steam reforming process," *Renew. Sust. Energy Rev.*, 42, pp. 1187-1213.
19. Charisiou, N.D., Papageridis, K.N., Siakavelas, G., Tzounis, L., and Goula M.A., 2016, "Effect of active metal supported on SiO₂ for selective hydrogen production from the glycerol steam reforming reaction," *BioResources.*, 11(4), pp. 10173-10189.
20. Adhikari, S., Fernando, S.D., To, S.D.F., Bricka, R.M., Steele, P.H., and Haryanto, A., 2008, "Conversion of glycerol to hydrogen via a steam reforming process over nickel catalysts," *Energ. Fuel.*, 22, pp. 1220-1226.
21. Pant, K.K., Jain, R., and Jain, S., 2011, "Renewable hydrogen production by steam reforming of glycerol over Ni/CeO₂ catalyst prepared by precipitation deposition method," *Korean J. Chem. Eng.*, 28, pp. 1859-1866.
22. Byrd, A.J., Pant, K.K., and Gupta, R.B., 2008, "Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst," *Fuel*, 87(13-14), pp. 2956-2960.
23. Iriondo, A., Barrio, V.L., Cambra, J.F., Arias, P.L., Guemez, M.B., and Sanchez-Sanchez, M.C., 2010, "Glycerol steam reforming over Ni catalysts supported on ceria and ceriapromoted alumina," *Int. J. Hydrogen Energ.*, 35(20), pp. 11622-11633.
24. Franchini, C.A., Aranzaez, W., Duarte de Farias, A.M., Pecchi, G., and Fraga, M.A., 2014, "Cesubstituted LaNiO₃ mixed oxides as catalyst precursors for glycerol steam reforming," *Appl. Catal. B-Environ.*, 147, pp. 193-202.
25. Adhikari, S., Fernando, S., and Haryanto, A., 2007, "Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts," *Catal. Today*, 129(3-4), pp. 355-364.
26. Matas Guell, B., Babich, I., Nichols, K.P., Gardeniers, J.G.E., Lefferts, L., and Seshan, K., 2009, "Design of a stable steam reforming catalyst – a promising route to sustain – able hydrogen from biomass oxygenates," *Appl. Catal. B-Environ.*, 90(1-2), pp. 38-44.
27. Slinn, M., Kendall, K., Mallon, C., and Andrews, J., 2008, "Steam reforming of biodiesel byproduct to make renewable hydrogen," *Bioresource Technol.*, 99(13), pp. 5851-5858.
28. Nichele, V., Signoretto, M., Menegazzo, F., Gallo, A., DalSanto, V., and Cruciani, G., 2012, "Glycerol steam reforming for hydrogen production: design of Ni supported catalysts," *Appl. Catal. B-Environ.*, 111-112, pp. 225-232.
29. Valliyappan, T., Ferdous, D., Bakhshi, N.N., and Dalai, A.K., 2008, "Production of hydrogen and syngas via steam gasification of glycerol in a fixed-bed reactor," *Top. Catal.*, 49(1-2), pp. 59-67.
30. Pompeo, F., Santori, G.F., and Nichio, N.N., 2011, "Hydrogen production by glycerol steam reforming with Pt/SiO₂ and Ni/SiO₂ catalysts," *Catal. Today*, 172(1), pp. 183-188.
31. Cheng, C.K., Foo, S.Y., and Adesina, A.A., 2010, "Glycerol steam reforming over bimetallic Co-Ni/Al₂O₃," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49(21), pp. 10804-10817.
32. Cheng, C.K., Foo, S.Y., and Adesina, A.A., 2011, "Steam reforming of glycerol over Ni/Al₂O₃ catalyst," *Catal. Today*, 178(1), pp. 25-33,
33. Adhikari, S., Fernando, S.D., and Haryanto, A., 2009, "Hydrogen production from glycerol: an update," *Energ. Convers. Manage.*, 50(10), pp. 2600-2604.

PRODUCTION OF ENERGY VIA THE VALORIZATION OF GLYCEROL, BY PRODUCT OF BIODIESEL PROCESS: LITERATURE REVIEW

G.I. SIAKAVELAS^{1,2}, K. PAPAGERIDIS¹, S. STAYROY¹, P.I. SIAKAVELAS³, N.D. CHARISIOU¹, M.A. GOULA^{1,2*}

¹Laboratory of Alternative Fuels and Environmental Catalysis (LAFEC), Department of Environmental and Pollution Control Engineering, School of Technological Applications, Technological Education Institution of Western Macedonia, GR 50100, Kaila, Kozani, Greece
email: mgoula@teiwmm.gr

²School of Science & Technology, Hellenic Open University

³Department of Materials Science & Engineering, University of Ioannina, 45110, Ioannina

ABSTRACT

The increasing production of biodiesel during the last few years has highlighted the need for the energy utilization of glycerol which is the main by-product of the transesterification reaction. As a result, finding new alternative feasible uses for the glycerol is urgently required, as such technologies will not only solve environmental problems related to disposal but will significantly increase and the global demand. Glycerol except in very particular and important physical and chemical properties can be used for energy production, via catalytic processes can be produce hydrogen and synthesis gas. The hydrogen can be fed into fuel cells to generate electrical energy and the synthesis gas can be used in Fischer-Tropsch processes.

Keywords: Hydrogen production, Glycelor, Biodiesel, Steam reforming