

Παραγωγή C_3H_6 μέσω οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του C_3H_8 με CO_2 σε καταλύτες $M_xO_y-Al_2O_3$ και $M_xO_y-TiO_2$

Α. Φλώρου¹ και **Π. Παναγιωτοπούλου^{1*}**

¹Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

* ppanagiotoπούλου@tuc.gr

Το προπυλένιο (C_3H_6) αποτελεί πρόδρομη ένωση διαφόρων παραγώγων (π.χ. πολυπροπυλένιο, ακρυλικό οξύ, ακρυλονιτρίλιο, κουμένιο κλπ.) που χρησιμοποιούνται στην καθημερινότητα μας και για αυτό, θεωρείται βασικό συστατικό της χημικής βιομηχανίας. Μία από τις παραδοσιακές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή C_3H_6 είναι η αντίδραση αφυδρογόνωσης του προπανίου (C_3H_8), η οποία είναι ισχυρά ενδόθερμη και υπόκειται σε θερμοδυναμικούς περιορισμούς. Ως εναλλακτική μέθοδος παραγωγής C_3H_6 έχει προταθεί η οξειδωτική αφυδρογόνωση του C_3H_8 παρουσία μοριακού οξυγόνου, η οποία είναι εξώθερμη αντίδραση και λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες χωρίς θερμοδυναμικούς περιορισμούς. Το κύριο μειονέκτημα της διεργασίας αυτής είναι η πλήρης οξείδωση του C_3H_8 προς CO και CO_2 , με αποτέλεσμα χαμηλές αποδόσεις σε C_3H_6 . Για τον λόγο αυτόν, η αντικατάσταση του μοριακού O_2 από ένα πιο ήπιο οξειδωτικό, όπως το CO_2 , έχει αποκτήσει πρόσφατα ενδιαφέρον ως μια εναλλακτική προσέγγιση εκλεκτικής παραγωγής C_3H_6 . Το πλεονέκτημα αυτής της διεργασίας είναι ότι το CO_2 συμμετέχει τόσο στη μετατροπή του C_3H_8 σε C_3H_6 όσο και στην αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (RWGS) καταναλώνοντας το H_2 που παράγεται από την αφυδρογόνωση του C_3H_8 , υπερνικώντας με αυτό τον τρόπο τους περιορισμούς ισορροπίας της τελευταίας αντίδρασης και ενισχύοντας την απόδοση σε C_3H_6 . Ωστόσο, ανάλογα με τον καταλύτη που χρησιμοποιείται και τις συνθήκες αντίδρασης είναι πιθανό να λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα οι αντιδράσεις υδρογονόλυσης του C_3H_8 , καθώς και οι αντιδράσεις διάσπασης του C_3H_8 ή/και του C_3H_6 οδηγώντας σε χαμηλές αποδόσεις και εναπόθεση άνθρακα. Είναι λοιπόν σημαντικό να προσδιοριστούν οι λειτουργικές συνθήκες αντίδρασης και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των καταλυτικών υλικών που οδηγούν σε υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς C_3H_6 , υψηλή σταθερότητα στο χρόνο αντίδρασης και ανθεκτικότητα στην εναπόθεση άνθρακα.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η ενεργότητα σύνθετων οξειδίων μετάλλων $10\%M_xO_y-Al_2O_3$ και $10\%M_xO_y-TiO_2$ (M: Zr, La, Ce, V, Sr) για την αντίδραση οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου με CO_2 στο θερμοκρασιακό εύρος $550-750$ °C χρησιμοποιώντας λόγο $CO_2/C_3H_8=5$. Τα σύνθετα μεταλλικά οξείδια παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού και χαρακτηρίστηκαν με τις τεχνικές φυσικής ρόφησης αζώτου (BET) και περίθλασης ακτίνων X (XRD). Βρέθηκε ότι η ειδική επιφάνεια του Al_2O_3 ή του TiO_2 μειώνεται ελαφρώς με την προσθήκη $10\% M_xO_y$. Τα περιθλασιογράμματα XRD αποτελούνται από τις χαρακτηριστικές κορυφές του Al_2O_3 ή του TiO_2 , ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις εμφανίζονται χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν στο οξείδιο του μετάλλου, M_xO_y (ZrO_2 , CeO_2 , La_2O_3). Τα αποτελέσματα καταλυτικής ενεργότητας έδειξαν ότι, γενικά, οι καταλύτες $10\%M_xO_y-Al_2O_3$ εμφανίζουν υψηλότερες μετατροπές C_3H_8 σε σχέση με τους καταλύτες $10\%M_xO_y-TiO_2$. Ωστόσο, η απόδοση ως προς την παραγωγή C_3H_6 εμφανίζεται υψηλότερη σε καταλύτες $10\%M_xO_y-TiO_2$. Σε όλες τις περιπτώσεις τα βασικά προϊόντα που ανιχνεύθηκαν ήταν C_3H_6 , CO , CH_4 και C_2H_4 . Οι εκλεκτικότητες ως προς C_3H_6 ($S_{C_3H_6}$) και CO (S_{CO}) αυξάνονται μέχρι τους 650 °C, ενώ περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση της $S_{C_3H_6}$ και αύξηση της S_{CO} . Το αποτέλεσμα αυτό φανερώνει ότι για $T>650$ °C λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα η RWGS η οποία ενισχύεται όταν στην επιφάνεια του Al_2O_3 ή του TiO_2 εναποτίθεται κάποιο αναγωγίμο οξείδιο μετάλλου. Οι εκλεκτικότητες ως προς CH_4 και C_2H_4 παρουσιάζουν μεταξύ τους την ίδια συμπεριφορά και μειώνονται ελαφρώς παρουσία M_xO_y φανερώνοντας ότι οι αντιδράσεις διάσπασης των C_3H_8 και C_3H_6 και κατ' επέκταση η εναπόθεση άνθρακα περιορίζονται στους καταλύτες $10\%M_xO_y-Al_2O_3$ και $10\%M_xO_y-TiO_2$.

Ευχαριστίες



Το ερευνητικό έργο υποστηρίχτηκε από το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας (ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ.) στο πλαίσιο της Δράσης «2η Προκήρυξη ερευνητικών έργων ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. για την ενίσχυση των μελών ΔΕΠ και Ερευνητών/τριών» (Αριθμός Έργου: 3367).