



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

«Οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου με  $\text{CO}_2$  σε σύνθετα  
οξείδια μετάλλων»

«Oxidative dehydrogenation of propane with  $\text{CO}_2$  over composite metal  
oxides»

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΤΟΥ**

**ΤΣΟΚΑΝΗ ΧΡΗΣΤΟΥ**

Χανιά, 2025

"Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης"



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**«Οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου με CO<sub>2</sub> σε σύνθετα  
οξείδια μετάλλων»**

**«Oxidative dehydrogenation of propane with CO<sub>2</sub> over composite metal  
oxides»**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΤΟΥ  
ΤΣΟΚΑΝΗ ΧΡΗΣΤΟΥ**

---

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

---

ΠΑΝΑΓΙΩΤΟΠΟΥΛΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ (επιβλέπουσα)

ΓΕΝΤΕΚΑΚΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

ΞΕΚΟΥΚΟΥΛΩΤΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

Χανιά, 2025

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το προπυλένιο ( $C_3H_6$ ), αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα πετροχημικά προϊόντα με ευρεία χρήση στην βιομηχανία, του οποίου η ζήτηση τις τελευταίες δεκαετίες αυξάνεται εντατικά. Προέρχεται κυρίως μέσω των διεργασιών πυρόλυσης με ατμό (Steam Cracking, SC) και της καταλυτικής πυρόλυσης (Fluid catalytic cracking, FCC) οι οποίες αποτελούν τις κυριότερες διεργασίες παραγωγής του. Ωστόσο, δεδομένου του ρυθμού αύξησης της ζήτησης σε προπυλένιο, νέες καινοτόμες διεργασίες διερευνώνται για την κάλυψη αυτών των αναγκών. Μία από αυτές, είναι η οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου (ODHP), χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό μέσο το  $O_2$ , το  $CO_2$ , το  $N_2O$  ή το  $SO_2$ . Η χρήση του  $CO_2$  ως οξειδωτικό παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον, λόγω της ήπιας οξειδωτικής του δράσης σε συνδυασμό με τα περιβαλλοντικά οφέλη που προκύπτουν από την αξιοποίησή του. Κύριο αντικείμενο της παρούσας μελέτης είναι η σύνθεση και η αξιολόγηση νέων καταλυτικών συστημάτων βασισμένων σε οξειδία μετάλλων για την οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου με  $CO_2$  (ODHP- $CO_2$ ). Παρασκευάστηκαν σύνθετα οξειδία μετάλλων 10%  $M_xO_y$ - $TiO_2$ , 10%  $M_xO_y$ - $Al_2O_3$  και 10%  $M_xO_y$ - $SiO_2$  ( $M_xO_y$ :  $Ga_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $SnO_2$  με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού τα οποία χαρακτηρίστηκαν με τις τεχνικές ρόφησης  $N_2$  (BET) και περίθλασης ακτίνων X (XRD). Η καταλυτική ενεργότητα για την αντίδραση ODHP- $CO_2$  εξετάστηκε στη θερμοκρασιακή περιοχή 500-750 °C με σύσταση τροφοδοσίας αποτελούμενη από 5% $C_3H_8$ +25% $CO_2$ /He. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μετατροπή του προπανίου και η απόδοση ως προς προπυλένιο επηρεάζεται από τη φύση του μεταλλικού οξειδίου ( $Ga_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $SnO_2$ ) που είναι διεσπαρμένο στο φορέα ( $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  ή  $SiO_2$ ) με τους καταλύτες που περιέχουν  $Ga_2O_3$  ή  $Cr_2O_3$  να παρουσιάζουν τα βέλτιστα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα η προσθήκη οξειδίων στο φορέα  $TiO_2$  οδηγεί σε μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής του προπανίου προς χαμηλότερες θερμοκρασίες, ακολουθώντας τη σειρά 10% $Cr_2O_3$ - $TiO_2$   $\approx$  10% $Ga_2O_3$ - $TiO_2$   $\gg$  10% $CaO$ - $TiO_2$   $>$  10% $SnO_2$ - $TiO_2$   $\approx$   $TiO_2$ . Οι βέλτιστοι καταλύτες 10% $Cr_2O_3$ - $TiO_2$  και 10% $Ga_2O_3$ - $TiO_2$  παρουσιάζουν μετατροπή ( $X_{C_3H_8}$ ) ίση με 80% και απόδοση ως προς προπυλένιο ( $Y_{C_3H_6}$ ) ίση με 18% στους 750 °C. Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν για τα οξειδία που είναι υποστηριγμένα σε  $Al_2O_3$  ή  $SiO_2$ , με την ενεργότητα να ακολουθεί τη σειρά 10% $Cr_2O_3$ - $Al_2O_3$   $\approx$  10% $Ga_2O_3$ - $Al_2O_3$   $\gg$  10% $SnO_2$ - $Al_2O_3$   $\geq$  10% $CaO$ - $Al_2O_3$   $\geq$   $Al_2O_3$  και 10% $Cr_2O_3$ - $SiO_2$   $>$  10% $Ga_2O_3$ - $SiO_2$   $\geq$  10% $SnO_2$ - $SiO_2$   $>$   $SiO_2$   $>$  10% $CaO$ - $SiO_2$ , αντίστοιχα. Βέλτιστες μετατροπές προπανίου και αποδόσεις ως προς προπυλένιο επιτεύχθηκαν για τους καταλύτες 10% $Cr_2O_3$ - $Al_2O_3$  ( $X_{C_3H_8}$ =80%,  $Y_{C_3H_6}$  =20% στους 750 °C), 10% $Ga_2O_3$ - $Al_2O_3$  ( $X_{C_3H_8}$ =80%,  $Y_{C_3H_6}$ =20% στους 750 °C) και 10% $Cr_2O_3$ - $SiO_2$  ( $X_{C_3H_8}$ =80%,  $Y_{C_3H_6}$  =30% στους 750 °C). Επιπλέον μελετήθηκε η επίδραση του λόγου  $CO_2:C_3H_8$  στη τροφοδοσία για τα μεικτά οξειδία 10% $Ga_2O_3$ - $Al_2O_3$  και 10%  $Ga_2O_3$ - $TiO_2$  και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η καταλυτική ενεργότητα δεν επηρεάζεται σημαντικά με αύξηση του λόγου  $CO_2:C_3H_8$  από 1:1 σε 10:1. Τέλος οι καταλύτες 10% $Ga_2O_3$ - $Al_2O_3$ , 10%  $Ga_2O_3$ - $TiO_2$  και 10%  $Ga_2O_3$ - $SiO_2$  υποβλήθηκαν σε μακροχρόνια πειράματα σταθερότητας στους 660 °C (600 °C για τον καταλύτη 10% $Ga_2O_3$ -  $Al_2O_3$ ) και 710 °C. Με εξαίρεση τον καταλύτη 10% $Ga_2O_3$ - $Al_2O_3$  ο οποίος απενεργοποιείται μόνο όταν η αντίδραση διεξάγεται στους 600 °C, οι υπόλοιποι καταλύτες παρουσιάζουν εξαιρετική σταθερότητα για 30-35 h αντίδρασης και στις δύο θερμοκρασίες που εξετάστηκαν.

## ABSTRACT

Propylene ( $C_3H_6$ ) is one of the most important petrochemical products with wide use in industry, and its demand has been growing intensively in recent decades. It is mainly derived through the steam cracking (SC) and fluid catalytic cracking (FCC) which are the main production processes. However, due to the growth in propylene demand, new innovative processes are being explored to address these needs. One of them is the oxidative dehydrogenation of propane (ODHP), using  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$  or  $SO_2$  as oxidant. The use of  $CO_2$  as an oxidant is of great interest, due to its mild oxidative action combined with the environmental benefits of its use. The main objective of the present study is the synthesis and evaluation of novel metal oxide-based catalytic systems for the oxidative dehydrogenation of propane with  $CO_2$  (ODHP- $CO_2$ ). For this purpose, composite metal oxides 10%  $M_xO_y$ - $TiO_2$ , 10%  $M_xO_y$ - $Al_2O_3$  and 10%  $M_xO_y$ - $SiO_2$  ( $M_xO_y$ :  $Ga_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $SnO_2$ ) were prepared by the wet impregnation method and characterized by  $N_2$  absorption (BET) and X-ray diffraction (XRD) techniques. The catalytic activity for the ODHP- $CO_2$  reaction was investigated in the temperature range of 500-750 °C with a feed composition consisting of 5% $C_3H_8$ +25% $CO_2$ /He. The results showed that the propane conversion and propylene yield are affected by the nature of the metal oxide ( $Ga_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $SnO_2$ ) dispersed on the support ( $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  or  $SiO_2$ ) with the catalysts containing  $Ga_2O_3$  or  $Cr_2O_3$  exhibiting optimal results. In particular, the addition of metal oxides on  $TiO_2$  carrier leads to a shift of the propane conversion curve towards lower temperatures, following the order 10% $Cr_2O_3$ - $TiO_2$   $\approx$  10% $Ga_2O_3$ - $TiO_2$   $\gg$  10% $CaO$ - $TiO_2$   $>$  10% $SnO_2$ - $TiO_2$   $\approx$   $TiO_2$ . The optimal catalysts 10% $Cr_2O_3$ - $TiO_2$  and 10% $Ga_2O_3$ - $TiO_2$  leads to propane conversion ( $X_{C_3H_8}$ ) equal to 80% and propylene yield ( $Y_{C_3H_6}$ ) equal to 18% at 750 °C. Similar results were found for metal oxides supported on  $Al_2O_3$  or  $SiO_2$ , with the activity following the order 10% $Cr_2O_3$ - $Al_2O_3$   $\approx$  10% $Ga_2O_3$ - $Al_2O_3$   $\gg$  10% $SnO_2$ - $Al_2O_3$   $\geq$  10% $CaO$ - $Al_2O_3$   $\geq$   $Al_2O_3$  and 10% $Cr_2O_3$ - $SiO_2$   $>$  10% $Ga_2O_3$ - $SiO_2$   $\geq$  10% $SnO_2$ - $SiO_2$   $>$   $SiO_2$   $>$  10% $CaO$ - $SiO_2$ , respectively. Optimum propane conversions and propylene yields were achieved for the 10% $Cr_2O_3$ - $Al_2O_3$  ( $X_{C_3H_8}$ =80%,  $Y_{C_3H_6}$  =20% at 750 °C), 10% $Ga_2O_3$ - $Al_2O_3$  ( $X_{C_3H_8}$ =80%,  $Y_{C_3H_6}$ =20% at 750 °C) and 10% $Cr_2O_3$ - $SiO_2$  ( $X_{C_3H_8}$ =80%,  $Y_{C_3H_6}$  =30% at 750 °C) catalysts. Furthermore, the effect of  $CO_2$ : $C_3H_8$  molar ratio in the feed for the 10% $Ga_2O_3$ - $Al_2O_3$  and 10% $Ga_2O_3$ - $TiO_2$  catalysts was studied and the results showed that the catalytic activity is not significantly affected with increasing the  $CO_2$ : $C_3H_8$  ratio from 1:1 to 10:1. Finally, the 10% $Ga_2O_3$ - $Al_2O_3$ , 10%  $Ga_2O_3$ - $TiO_2$  and 10%  $Ga_2O_3$ - $SiO_2$  catalysts were subjected to long-term stability experiments at 660 °C (600 °C for the 10% $Ga_2O_3$ - $Al_2O_3$  catalyst) and 710 °C. With the exception of the 10% $Ga_2O_3$ - $Al_2O_3$  catalyst which is deactivated only when the reaction is carried out at 600 °C, the other catalysts show excellent stability for 30-35 h on stream at both temperatures tested.

## Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1: Ατμοσφαιρική ρύπανση .....	7
1.1: Εισαγωγή στο πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.....	7
1.2: Το διοξείδιο του άνθρακα και το φαινόμενο του θερμοκηπίου.....	7
Κεφάλαιο 2: Παραγωγή προπυλενίου μέσω της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου .....	13
2.1: Εισαγωγή .....	13
2.2: Προπυλένιο .....	15
2.3: Οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου (ODHP) .....	17
2.3.1: Καταλυτική αφυδρογόνωση (DDHP) .....	17
2.3.2: Οξειδωτική αφυδρογόνωση με O <sub>2</sub> (ODHP-O <sub>2</sub> ).....	18
2.4: Οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου με CO <sub>2</sub> (ODHP- CO <sub>2</sub> ) .....	20
2.4.1 Χαρακτηριστικά της αντίδρασης .....	20
2.4.2 Ο ρόλος του CO <sub>2</sub> .....	22
Κεφάλαιο 3: Κατάλυση .....	24
3.1: Εισαγωγή .....	24
3.2: Δομή και Ιδιότητες ενός ετερογενούς καταλύτη .....	25
3.3: Βήματα καταλυτικών αντιδράσεων.....	28
Κεφάλαιο 4: Πειραματικό Μέρος.....	30
4.1: Παρασκευή καταλυτών .....	30
4.2: Χαρακτηρισμός καταλυτών .....	30
4.2.1: Μέθοδος BET και XRD.....	30
4.4: Πειραματική διαδικασία.....	33
Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα .....	37
5.1 Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού καταλυτών .....	37
5.2: Μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς σύνθετων οξειδίων μετάλλων για την αντίδραση οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> με CO <sub>2</sub> . ....	40
5.2.1: Μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς σύνθετων οξειδίων 10% M <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -TiO <sub>2</sub> ....	40
5.2.2: Μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς σύνθετων οξειδίων 10% M <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..	45
.....	45
5.2.3: Μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς σύνθετων οξειδίων 10% M <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -SiO <sub>2</sub> ..	49
5.3: Επίδραση του λόγου CO <sub>2</sub> :C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> στην τροφοδοσία .....	54
5.3.1: Επίδραση του λόγου CO <sub>2</sub> :C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> στη συμπεριφορά του καταλύτη 10% Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	54
5.3.2: Επίδραση του λόγου CO <sub>2</sub> :C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> στη συμπεριφορά του καταλύτη 10% Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	57
5.4: Πειράματα μακροχρόνιας σταθερότητας .....	60
5.4.1: Μελέτη σταθερότητας του καταλύτη 10% Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	60
5.4.2: Μελέτη σταθερότητας του καταλύτη 10% Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - TiO <sub>2</sub> .....	62

5.4.3: Μελέτη σταθερότητας του καταλύτη 10% Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> .....	64
Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα.....	66
Κεφάλαιο 7: Προτάσεις μελλοντικής έρευνας.....	67
Κεφάλαιο 8: Βιβλιογραφία .....	68

## Κεφάλαιο 1: Ατμοσφαιρική ρύπανση

### 1.1: Εισαγωγή στο πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης

Η ατμοσφαιρική ρύπανση θεωρείται ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά και κοινωνικά προβλήματα της εποχής μας, το οποίο εντείνεται με γοργούς ρυθμούς και αποτελεί πρόκληση η σωστή διαχείριση αλλά και η αντιμετώπιση των επιβλαβών αέριων ρύπων προς όφελος της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος [1]. Από τη βιομηχανική επανάσταση μέχρι σήμερα, η ανεξέλεγκτη καύση των ορυκτών καυσίμων αποτελεί μια από τις σημαντικότερες πηγές ανθρωπογενούς ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε παγκόσμια κλίμακα, προκαλώντας ανησυχία στην παγκόσμια επιστημονική κοινότητα. Ωστόσο, επίσης ραγδαία εξελίσσεται η τεχνολογία και η τεχνογνωσία για την αντιμετώπισή της με τα εθνικά δίκτυα παρακολούθησης της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης διάφορων χωρών να συμβάλλουν στην παρακολούθηση της ποιότητας του αέρα, ώστε να ληφθούν τα απαραίτητα μέτρα για τη μείωση των επιπτώσεων των επιβλαβών ρύπων στη δημόσια υγεία. Παράλληλα με αυτήν την εξέλιξη, είναι επιτακτική ανάγκη η συμβολή του καθενός για την προστασία του πλανήτη μας είτε αυτή εκφράζεται σε ατομικό είτε σε συλλογικό επίπεδο [2]. Ως ατμοσφαιρική ρύπανση ονομάζουμε την εντοπισμένη εκπομπή ρυπογόνων ενώσεων ή σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την βραχυπρόθεσμη ή μακροπρόθεσμη δηλητηρίαση της ζωής πάνω στον πλανήτη. Η ρύπανση της ατμόσφαιρας από τις αέριες εκπομπές μπορεί να προέλθει είτε από φυσικές πηγές ή από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Οι κυριότεροι ρύποι που συναντάμε στην ατμόσφαιρα είναι οι εξής:

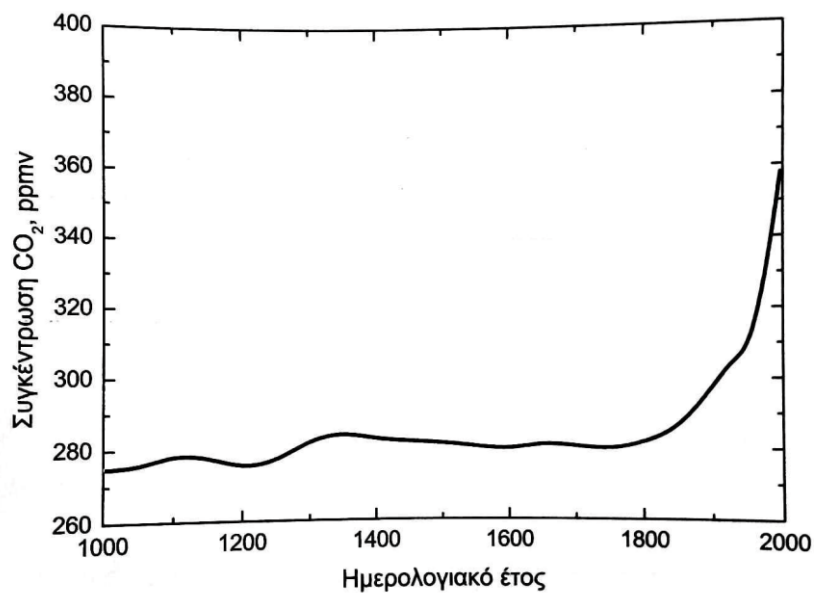
- Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)
- Διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>)
- Μονοξείδιο του αζώτου (NO) – Διοξείδιο του αζώτου (NO<sub>2</sub>)
- Αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη (PM)
- Πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs)
- Μόλυβδος (Pb)
- Όζον (O<sub>3</sub>)

### 1.2: Το διοξείδιο του άνθρακα και το φαινόμενο του θερμοκηπίου

#### Το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>)

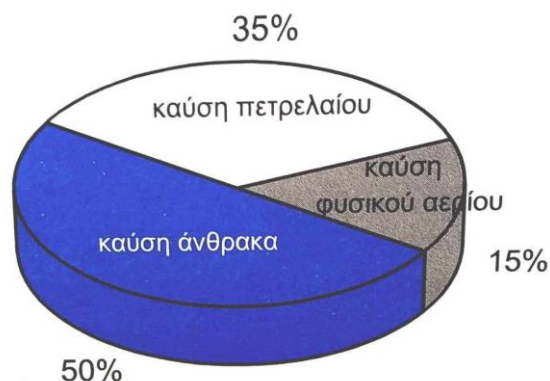
Το διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί ένα αέριο συστατικό της ατμόσφαιρας που αποβάλλεται σε μεγάλες ποσότητες ως αποτέλεσμα των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Ο χαρακτηρισμός του ως «τεχνολογικό απόβλητο» προέρχεται από το γεγονός πως η αύξησή του στην ατμόσφαιρα συνδέεται με την εξέλιξη της τεχνολογίας [2]. Ο ρυθμός αύξησής του ανέρχεται στα 1,5 ppm/έτος, γεγονός που έχει οδηγήσει σε αύξηση της συγκέντρωσής του περίπου ως και 30% μεγαλύτερη σε σχέση με τα προηγούμενα 200 χρόνια, με αναφορές να εκτιμούν ότι μπορεί να διπλασιαστεί στο άμεσο μέλλον [2]. Την περίοδο 2000-2014 οι ανθρωπογενείς εκπομπές CO<sub>2</sub> ανήλθαν σε αύξηση 2,6% ανά έτος σε σχέση με το 1,72% των ετών 1970 έως 2000. Επιπλέον κατά την τετραετία 2010-2014 οι εκπομπές ενισχύθηκαν από 31,9 Gt<sub>CO2</sub> σε 35,5 Gt<sub>CO2</sub> που υποδηλώνει έναν ετήσιο ρυθμό αύξησης κατά 2,75%. [3] Στο Σχήμα 1.1 παρουσιάζεται η άνοδος της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> την χιλιετία 1000-2000 μ.Χ.





Σχήμα 1.1: Τα επίπεδα συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα την τελευταία χιλιετία [2].

Η σημαντικότερη πηγή εκπομπής του CO<sub>2</sub> προέρχεται από τις καύσεις ορυκτών καυσίμων. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, οικοδομικών υλικών και οι μεταφορές είναι ευθύνονται κατά κύριο λόγο για την παραγωγή CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα. Ταυτόχρονα, οι διεργασίες δέσμευσής του από την φύση μειώνονται συνεχώς, λόγω της ανεξέλεγκτης αποψίλωσης των δασών, της οικοπεδοποίησης αλλά και της επέκτασης των καλλιεργήσιμων εκτάσεων. Φυσικά το πρόβλημα εντείνεται, εφόσον υπάρχουν αυξημένες απαιτήσεις ενέργειας στις αναπτυσσόμενες χώρες που καλύπτονται από τα ορυκτά καύσιμα. Σήμερα, εκτιμάται ότι η ποσότητα του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα είναι στα 387 ppm, ένα επίπεδο αρκετά υψηλό σε σχέση με τα επίπεδα της προ βιομηχανικής περιόδου [4].



Σχήμα 1.2: Τα ποσοστά προέλευσης του CO<sub>2</sub> από τα ορυκτά καύσιμα [2].

Φυσικά το CO<sub>2</sub> δεν εκπέμπεται μόνο εξαιτίας των δραστηριοτήτων του ανθρώπου, αλλά και ως προϊόν βιολογικής αποσύνθεσης. Οι κύριες πηγές εκπομπής του είναι [5]:

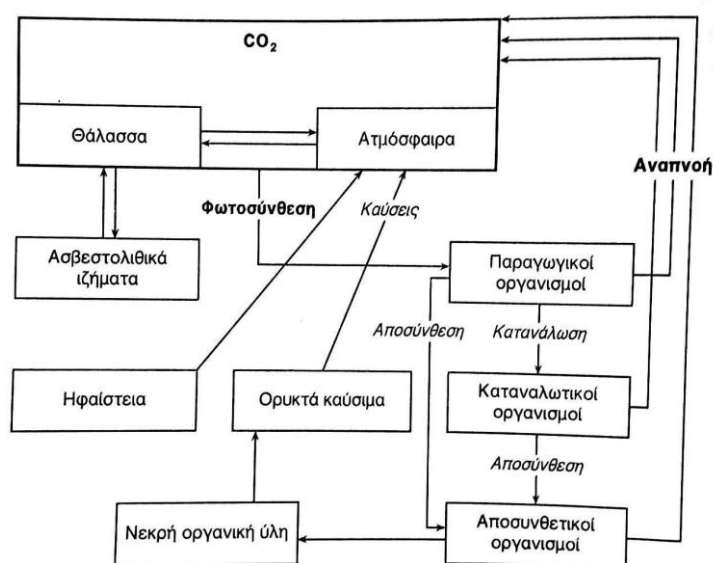
- βιολογικές διεργασίες των οργανισμών (αναπνοή, μεταβολισμού οργανικής ύλης)
- Φυσικές πηγές (ηφαίστεια, θερμοπηγές, ανθρακικά πετρώματα)
- Αποσύνθεση οργανικού υλικού στο υπέδαφος
- Καύση οργανικής ύλης (πετρέλαιο, άνθρακας κ.α)

Ωστόσο, μέσω του κύκλου του άνθρακα, η φύση έχει αναπτύξει μηχανισμούς αντιστάθμισης της παραγόμενης ποσότητας, διατηρώντας ισορροπία στα οικοσυστήματα. Τέτοιοι μηχανισμοί που δεσμεύουν το CO<sub>2</sub> είναι [5]:

- Η φωτοσύνθεση (μετατρέπει έως και 3% της ποσότητας CO<sub>2</sub> από αέρια φάση σε στερεή οργανική ύλη)
- Η διάλυση του CO<sub>2</sub> στα ύδατα (ένα μικρό μέρος παραμένει διαλυμένο στο νερό και το υπόλοιπο οδηγείται στην δημιουργία ανθρακικών αλάτων)
- Η χουμποποίηση (μετατροπή οργανικής ύλης σε λίπασμα)

Το CO<sub>2</sub> βρίσκονταν σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις κατά την πρωταρχική περίοδο μετά τον σχηματισμό της Γης. Ωστόσο, η συγκέντρωσή του άρχισε να μειώνεται δραστικά πριν από 500 εκατομμύρια χρόνια. Αποτέλεσε την πρώτη ύλη για την παραγωγή οξυγόνου και βιομάζας μέσω κυανοβακτηρίων, που θεωρούνται ως οι πρώτοι οργανισμοί που έζησαν στην Γη και παρήγαγαν οξυγόνο με φωτοσύνθεση [6].

Σήμερα τα φυτά μέσω της φωτοσύνθεσης απορροφούν το CO<sub>2</sub> σε μεγάλες ποσότητες, έτσι η συγκέντρωση του στην ατμόσφαιρα παρουσιάζει διακυμάνσεις μέσα στον χρόνο. Την άνοιξη όπου ευδοκιμούν περισσότερο οι φυτικοί οργανισμοί, η συγκέντρωση του είναι χαμηλότερη σε σχέση με τον χειμώνα. Επιπλέον, ένα πολύ μεγάλο μέρος του CO<sub>2</sub> διαλύεται στους ωκεανούς, με το 1/3 της ανθρωπογενούς παραγόμενης ποσότητας να απορροφάται από αυτούς. Θεωρείται ότι στους ωκεανούς διαλύεται ποσότητα 50 φορές μεγαλύτερη από ότι στην ατμόσφαιρα [7].



Σχήμα 1.3: Ο κύκλος του άνθρακα [8].

Αν και σε σχέση με τα κύρια συστατικά της ατμόσφαιρας της Γης παρουσιάζει μικρή συγκέντρωση, ο ρόλος του στην διατήρηση της θερμοκρασίας του πλανήτη μας είναι σημαντικός, διότι σε αντίθεση με την μικρού μήκους κύματος ηλιακή ακτινοβολία, απορροφά ισχυρά την μεγάλου μήκους κύματος ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να επιδρά σημαντικά στο θερμικό ισοζύγιο και στην αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη. Γι' αυτόν τον λόγο, η αύξηση της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> και η συνεισφορά του στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, έχει προκαλέσει έντονες ανησυχίες στην επιστημονική κοινότητα [5].

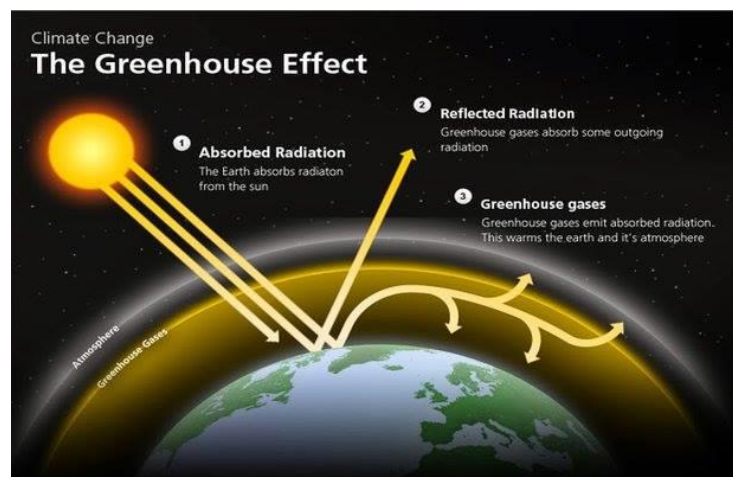
### **Το φαινόμενο του θερμοκηπίου**

Με τον όρο «φαινόμενο του θερμοκηπίου», αναφερόμαστε στον φυσικό μηχανισμό θέρμανσης του πλανήτη μας. Αποκαλείται έτσι, διότι θεωρητικά συμπεριφέρεται όπως ένα θερμοκήπιο, δηλαδή απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία και έπειτα εφόσον αυτή αντανακλάται προς το διάστημα ως μεγάλου μήκους κύματος, παρεμποδίζεται με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του. Χωρίς το CO<sub>2</sub> η ζωή θα ήταν διαφορετική απ' όσο την γνωρίζουμε, αφού η Γη θα ήταν αφιλόξενη για τα περισσότερα είδη χλωρίδας και πανίδας. Η επιφανειακή θερμοκρασία θα ήταν περίπου -18 °C σε σχέση με τους 15 °C που έχει η μέση θερμοκρασία του πλανήτη σήμερα. Συνεπώς αυτή η διαφορά θερμοκρασίας οφείλεται στο φαινόμενο αυτό. Ας σημειωθεί ότι, υπάρχει μια ομάδα αερίων στην ατμόσφαιρα που συνεισφέρουν στο φαινόμενο. Τα λεγόμενα αέρια του θερμοκηπίου είναι [5]:

- Το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>)
- Το τροποσφαιρικό όζον (O<sub>3</sub>)
- Το μεθάνιο (CH<sub>4</sub>)
- Οι υδρατμοί (νερό σε όλες τις μορφές του)
- Το υποξείδιο του αζώτου (N<sub>2</sub>O)
- Οι χλωροφθοράνθρακες (CFC's)

Οι τελευταίοι υπάρχουν στην ατμόσφαιρα εξ ολοκλήρου λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Η συνεισφορά του κάθε ρύπου ξεχωριστά καταγράφεται στον Πίνακα 1.1.

Βέβαια προκειμένου να εξασφαλιστεί η ισορροπία στο θερμικό ισοζύγιο, είναι προϋπόθεση οι συγκεντρώσεις των αερίων αυτών να είναι σταθερές. Διαφορετικά θα υπάρξουν αλλαγές πλανητικής κλίμακας διαταράσσοντας την ισορροπία των οικοσυστημάτων [5].



Σχήμα 1.4: Το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Πηγή: <https://www.athlepolis.gr/>

Με την έναρξη της βιομηχανικής επανάστασης και την ανεξέλεγκτη καύση ορυκτών καυσίμων τα αέρια του θερμοκηπίου ενισχύθηκαν σημαντικά. Οι τεράστιες ποσότητες CO<sub>2</sub> που απελευθερώθηκαν στην ατμόσφαιρα προκάλεσαν μια αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη κατά 0,75 °C. Από την δεκαετία του 1950 και έπειτα εκφράστηκαν για πρώτη φορά έντονες ανησυχίες σχετικά με τις επιπτώσεις ενός ενισχυμένου φαινομένου του θερμοκηπίου [9].

Πλέον η συγκέντρωση των αερίων που συμβάλλουν στο φαινόμενο έχει ενισχυθεί σημαντικά. Για παράδειγμα, για το CO<sub>2</sub> έχει παρατηρηθεί αύξηση κατά 30 %, ενώ για το CH<sub>4</sub> γίνεται λόγος για 100% αύξηση. Οι ειδικοί εκτιμούν πως η λήψη μέτρων αντιμετώπισης είναι απαραίτητη. Διαφορετικά, η ισχύς του φαινομένου θα διπλασιαστεί στα επόμενα 50 χρόνια [2].

Πίνακας 1.1: Η συνεισφορά (%) των αερίων του θερμοκηπίου στο φαινόμενο [2].

Αέριο	Συνεισφορά ( % )
Διοξείδιο του άνθρακα (CO <sub>2</sub> )	48
(Υδρογονο)χλωροφθοράνθρακες (H)CFCs	18
Μεθάνιο (CH <sub>4</sub> )	17
Υποξείδιο του αζώτου (N <sub>2</sub> O)	6
Όζον (O <sub>3</sub> ) και λοιπά αέρια	11

Όπως βλέπουμε στον Πίνακα 1.1 το CO<sub>2</sub> έχει την μεγαλύτερη συνεισφορά. Τα κύρια αίτια είναι η καύση ορυκτών καυσίμων σε συνδυασμό με την αποψίλωση των δασών. Το περίσσειμα CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα δεν απορροφάται από την βλάστηση και τους ωκεανούς με αποτέλεσμα να παραμένει στην ατμόσφαιρα. Ο χρόνος παραμονής του στην ατμόσφαιρα μπορεί να διαρκέσει μέχρι και χιλιετίες, ακόμα και αν σταματούσαν εντελώς οι εκπομπές CO<sub>2</sub>. Οι συνέπειες αυτού του γεγονότος θα προκαλέσουν σοβαρές επιπτώσεις διαπλανητικής κλίμακας. Μία από αυτές είναι το λιώσιμο των πάγων στις αρκτικές ζώνες, όπου μπορεί να απελευθερώσει μεγάλες ποσότητες CO<sub>2</sub> που είναι εγκλωβισμένες στο εσωτερικό τους [41]. Η άνοδος της στάθμης της θάλασσας μπορεί να φτάσει 0,5 έως και 1,5 m κάτι το οποίο θα οδηγούσε σε μαζική μετατόπιση του πληθυσμού προς τα ηπειρωτικά

εδάφη. Εκτιμάται αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη από 1,5 έως 6 °C, η μεγαλύτερη αύξηση εδώ και 125.000 χρόνια. Επιπλέον, η ένταση και η συχνότητα των ακραίων καιρικών φαινομένων αναμένεται να αυξηθεί και ο κύκλος των βροχοπτώσεων να διαταραχθεί. Παράλληλα, έντονες ξηρασίες, απειλή της υδρόβιας ζωής λόγω θέρμανσης των θαλασσών, ανάγκη νέων καλλιεργήσιμων εκτάσεων και μεγάλες οικονομικές απώλειες είναι μερικές από τις αναμενόμενες συνέπειες της ενίσχυσης του φαινομένου του θερμοκηπίου [2].

Φυσικά τα γεγονότα αυτά ήδη συμβαίνουν και υπάρχει άμεση ανάγκη για την λήψη μέτρων πρόληψης και αντιμετώπισης του φαινομένου. Τόσο ο IEA (Διεθνής Οργάνωση Ενέργειας) όσο και ο IPCC (Διακυβερνητική Επιτροπή για την Αλλαγή του Κλίματος) αναφέρουν πώς μια αύξηση της θερμοκρασίας κατά 2 °C σε σχέση με τα προ βιομηχανικά επίπεδα, αντιστοιχεί σε μια ετήσια ανθρωπογενής εκπομπή CO<sub>2</sub> κάτι λιγότερο των 20 Gt έως το 2050, με περεταίρω μειώσεις ή και μηδενικές εκπομπές ως το τέλος του αιώνα [3].

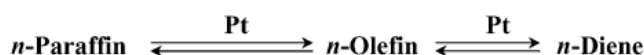
## Κεφάλαιο 2: Παραγωγή προπυλενίου μέσω της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου

### 2.1 Εισαγωγή

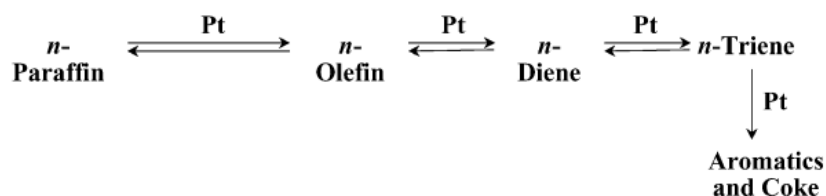
Η καταλυτική αφυδρογόνωση παραφινών για την παραγωγή ολεφινών χρησιμοποιείται εμπορικά από τα τέλη της δεκαετίας του 1930. Χρησιμοποιήθηκε αρχικά, κατά την διάρκεια του Β' παγκοσμίου πολέμου για την καταλυτική αφυδρογόνωση του βουτανίου προς την παραγωγή βουτενίου υπό την παρουσία καταλύτη χρωμίου-αλουμίνας, όπου στην συνέχεια διμερίστηκε σε οκτένια και υδρογονώθηκε σε οκτάνια. Σκοπός ήταν η δημιουργία ενός καυσίμου υψηλών οκτανίων για αεροπορική χρήση. Η ανάπτυξη της αφυδρογόνωσης του βουτανίου ξεκίνησε στην Leuna της Γερμανίας, όπως επίσης και στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής από τον UOP (Universal Oil Products) και από τον ICI (Imperial Chemical Industry) στην Αγγλία. Όλο εκείνο το διάστημα, η παραγωγή ολεφινών μέσω της καταλυτικής οξειδωτικής αφυδρογόνωσης παραφινών δεν είχε ακόμα εμπορευματοποιηθεί. Η πιο σημαντική εξέλιξη, πραγματοποιήθηκε από τον Houdry με τη χρήση αφυδρογόνωσης σε μικρότερη πίεση από την ατμοσφαιρική με σκοπό την επίτευξη υψηλότερων μετατροπών [11],[12]. Επιπλέον, στα τέλη της δεκαετίας του 1980 ο Houdry χρησιμοποίησε καταλύτες χρωμίου-αλουμίνας για την παραγωγή προπυλενίου και ισοβουτυλενίου, μέσω αφυδρογόνωσης του προπανίου και ισοβουτανίου αντίστοιχα. Για τον σκοπό αυτό εγκαθιδρύθηκαν αρκετές νέες μονάδες παραγωγής μέσα στις επόμενες δύο δεκαετίες [13].

Τα ελαφρά αλκάνια ( $C_2$ - $C_4$ ), λόγω της φιλικότητάς τους προς το περιβάλλον, εξαιτίας της χαμηλής χημικής αντιδραστικότητας τους αλλά και του χαμηλού τους κόστους, έχουν ενθαρρύνει τις έρευνες για την χρήση τους ως πρώτη ύλη στην παραγωγή χημικών προϊόντων. Δεδομένου ότι η σημερινή βιομηχανία βασίζεται κυρίως στην χρήση ακόρεστων υδρογονανθράκων, τα ελαφρά αλκάνια θα αποτελούσαν μια καλή εναλλακτική λύση εάν μπορούσαν να αφυδρογονωθούν με υψηλές αποδόσεις [13]. Αξίζει να σημειωθεί, πώς κατά το έτος 2000 σχεδόν 7 εκατομμύρια μετρικοί τόνοι ολεφινών της σειράς  $C_3$ - $C_4$  και 2 εκατομμύρια μετρικοί τόνοι ολεφινών της σειράς  $C_{10}$ - $C_{14}$  παρήχθησαν μέσω καταλυτικής αφυδρογόνωσης [11].

#### A. Light Paraffin Dehydrogenation

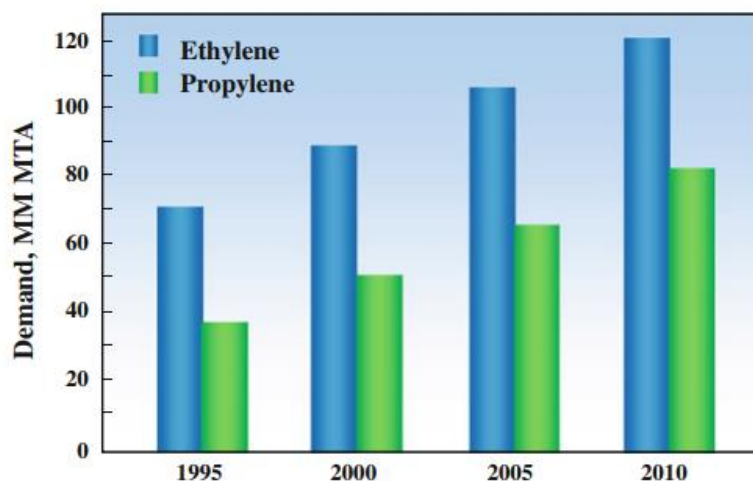


#### B. Heavy Paraffin Dehydrogenation



Σχήμα 2.1: Αφυδρογόνωση παραφίνης παρουσία καταλύτη λευκόχρυσου [11].

Κάποια από τα σημαντικότερα προϊόντα ελαφρών αλκανίων είναι το αιθυλένιο και το προπυλένιο. Τα δύο αυτά χημικά προϊόντα βρίσκονται στην 1<sup>η</sup> και 2<sup>η</sup> θέση αντίστοιχα σε όγκο παραγωγής ενδιάμεσων πετροχημικών προϊόντων [12]. Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζεται η αύξηση των απαιτήσεων αιθυλενίου και προπυλενίου από το 1995 έως το 2010 [12].



Σχήμα 2.1: Η απαίτηση σε αιθυλένιο και προπυλένιο ανά 5ετία για τα έτη 1995-2010.

Όσον αφορά το προπυλένιο, ο ρυθμός αύξησης της ζήτησης τις τελευταίες δυο δεκαετίες έχει ξεπεράσει την παραγωγή του μέσω των συμβατικών οδών παραγωγής. Με σκοπό να γεφυρωθεί το χάσμα μεταξύ της προσφοράς και της ζήτησης του προπυλενίου, κατασκευάστηκαν πολλές μονάδες εκλεκτικής καταλυτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου σε προπυλένιο [12]. Το 2016 από το 81% της βιομηχανικής παραγωγής προπυλενίου, 50% προήρθε μέσω διεργασιών πυρόλυσης με ατμό (SC) και 31% μέσω καταλυτικής πυρόλυσης (FCC). Το υπόλοιπο 19% παράχθηκε μέσω καινοτόμων διεργασιών όπως η αφυδρογόνωση του προπανίου [14]. Η αντίδραση της αφυδρογόνωσης του προπανίου είναι εξαιρετικά ενδόθερμη και υπόκειται σε θερμοδυναμικούς περιορισμούς. Συνεπώς, στόχος είναι η επίτευξη μετατροπών προπανίου που να προσεγγίζουν τη μετατροπή ισορροπίας, ελαχιστοποιώντας παράλληλα τις παράπλευρες αντιδράσεις και το σχηματισμό κωκ. Κατά την δεκαετία του 1960, ωστόσο, η Petro-Tex Chemical Corporation μαζί με την Phillips Petroleum Company πραγματοποίησαν σημαντική ανάπτυξη στην οξειδωτική αφυδρογόνωση παραφινών για την μετατόπιση της ισορροπίας προς υψηλότερες μετατροπές, επιτρέποντας την απομάκρυνση του υδρογόνου [12]. Ο σχηματισμός νερού έναντι του υδρογόνου στην οξειδωτική αφυδρογόνωση καταργεί τον περιορισμό της ισορροπίας στην μετατροπή σε όλες τις θερμοκρασίες ενδιαφέροντος [11]. Επί του παρόντος, η απευθείας αφυδρογόνωση είναι η μόνη εμπορική διεργασία με υψηλή απόδοση στους πιο ενεργούς καταλύτες, συνήθως Pt ή Cr. Παρ' όλα αυτά, ο σχηματισμός κωκ απαιτεί πολλαπλούς κύκλους αντιδράσεων για την αναγέννηση του καταλύτη. Αντίθετα, η οξειδωτική αφυδρογόνωση δεν πάσχει από την δημιουργία κώκ, ωστόσο μπορεί να οδηγήσει στην υπεροξείδωση του προπανίου προς CO ή CO<sub>2</sub>, περιορίζοντας την απόδοση ως προς προπυλένιο. Εκτός από το O<sub>2</sub>, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και πιο ήπια οξειδωτικά, όπως το N<sub>2</sub>O και το CO<sub>2</sub>. Η χρήση του CO<sub>2</sub> (ODH- CO<sub>2</sub>) αποτελεί ενδιαφέρον αντικείμενο μελέτης, λόγω της δράσης του ως ήπιο οξειδωτικό και των περιβαλλοντικών πλεονεκτημάτων της αξιοποίησής του [14].

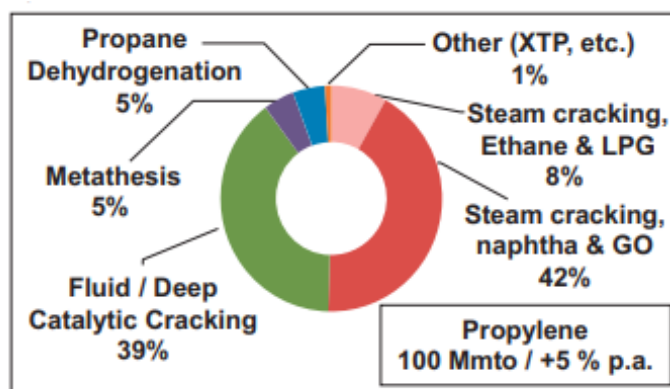
Η οξειδωτική αφυδρογόνωση ελαφρών αλκανίων σε ολεφίνες, μπορεί να προσφέρει μια βιώσιμη εναλλακτική λύση έναντι της καταλυτικής αφυδρογόνωσης και της πυρόλυσης με ατμό. Δεν απαιτεί τις υψηλές θερμοκρασίες της πυρόλυσης και δεν εμφανίζει περιορισμούς στην χημική ισορροπία όπως η διαδικασία της αφυδρογόνωσης [15]. Εντούτοις, η πρόκληση για την καταλυτική οξειδωτική αφυδρογόνωση είναι η ανάπτυξη ιδιαίτερα ενεργών και εκλεκτικών καταλυτών που θα οδηγήσουν την εκλεκτική οξείδωση των αλκανίων σε αλκένια [11].

## 2.2 Προπυλένιο

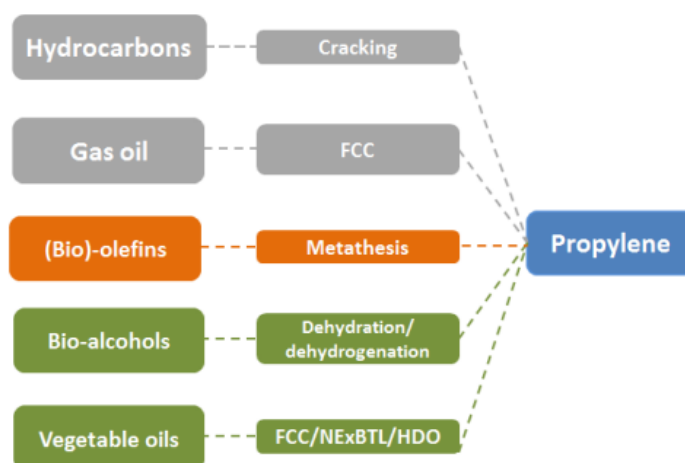
Το προπυλένιο σήμερα, είναι ένα από τα μεγαλύτερα πετροχημικά προϊόντα που παράγονται μετά το αιθυλένιο. Οι εφαρμογές του ποικίλουν στην βιομηχανία με κυριότερες την παραγωγή πολυπροπυλενίου, ακρυλονιτριλίου, ακρυλικού οξέος, ακρολίνης, οξο-αλκοολών, κουμένιο, ισοπροπυλική αλκοόλη, ακετόνης και άλλων ενδιάμεσων προϊόντων που χρησιμοποιούνται στην αυτοκινητοβιομηχανία, σε ηλεκτρικές συσκευές και σε διάφορες άλλες κατασκευές. Το μόριο του περιέχει έναν διπλό δεσμό ( $C=C$ ) και ένα μεθύλιο δίπλα σε διπλό δεσμό, χαρακτηριστικά που του δίνουν την δυνατότητα πολλών χημικών σχηματισμών. Επιπλέον, λόγω της ευρείας χρήσης του, η ανάγκη για την παραγωγή προπυλενίου συνεχώς αυξάνεται. Η παραγωγή, η τιμή όπως και η ζήτησή του εξαρτώνται κυρίως από την παραγωγή του στο διυλιστήριο [16],[17]. Η ετήσια παραγωγή προπυλενίου ήταν περίπου 130 εκατομμύρια το 2019 και προβλέπεται να αυξηθεί σε 191 εκατομμύρια μέχρι το 2030 [15].

Επί του παρόντος το προπυλένιο παράγεται με διάφορες μεθόδους, ορισμένες από τις οποίες είναι εμπορικές, ενώ άλλες βρίσκονται σε διαδικασία ανάπτυξης (Σχήμα 2.2 και 2.3). Η μεγαλύτερη εμπορική διεργασία είναι ατμοπυρόλυση (steam cracking, SC) υδρογονανθράκων, παράγοντας περίπου το 50% του προπυλενίου. Παράγεται ως κύριο παραπροϊόν αυτής τη διεργασίας, καθώς το κύριο προϊόν είναι το αιθυλένιο. Ανάλογα με την ποιότητα των υδρογονανθράκων, η απόδοση του βρίσκεται στο 15-20%, ενώ η ατμοπυρόλυση του αιθανίου οδηγεί σε ακόμα μικρότερα ποσοστά. Η αμέσως επόμενη σημαντικότερη εμπορική διεργασία είναι η καταλυτική πυρόλυση (fluid catalytic cracking, FCC) που λαμβάνει χώρα στα διυλιστήρια για την παραγωγή βενζίνης, όπου το προπυλένιο εξάγεται ως προϊόν αερίου ρεύματος προπυλενίου-προπανίου. Ανάλογα με τις συνθήκες του καταλύτη αλλά και τη σύσταση της τροφοδοσίας, ο λόγος προπυλενίου-προπανίου μπορεί να μεταβάλλεται [16],[17]. Επιπλέον, πρόσφατα έχουν εφαρμοστεί μέθοδοι που οδηγούν στη στοχευμένη παραγωγή προπυλενίου όπως είναι η αφυδρογόνωση του προπανίου (PDH), η μετάθεση ολεφινών (MTO) ή η μετατροπή μεθανόλης σε ολεφίνες, καθώς και η χρήση μη συμβατικών πρώτων υλών, όπως βιο-αλκοόλες και φυτικά έλαια [18]. Σήμερα, οι πηγές προπανίου είναι ως επί το πλείστον, μη ανανεώσιμες. Ωστόσο, η ανάπτυξη τεχνολογιών για την παραγωγή ανανεώσιμου "πράσινου" προπανίου κερδίζει συνεχώς έδαφος, οι οποίες σε συνδυασμό με την ανάπτυξη νέων καταλυτικών διεργασιών θα καταστήσουν εφικτή την παραγωγή πράσινου προπυλενίου [14].





Σχήμα 2.2: Μέθοδοι παραγωγής  $C_3H_6$  με χρήση πρώτων υλών υδρογονανθράκων [19].

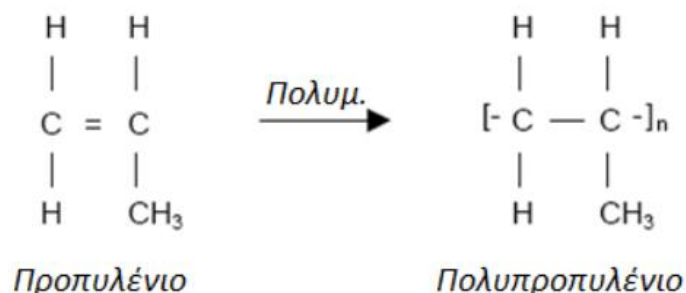


Σχήμα 2.3: Σχηματικό διάγραμμα μεθόδων παραγωγής  $C_3H_6$  [18].

## Πολυπροπυλένιο

Το πολυπροπυλένιο είναι το κυριότερο προϊόν του προπυλενίου. Λόγω των ιδιοτήτων του, χρησιμοποιείται σε ποικίλες εφαρμογές ως ένα χαμηλού κόστους πλαστικό εμπόρευμα. Οι μηχανικές και θερμικές του ιδιότητες, καθώς και η χαμηλή πυκνότητά του ( $0.9 \text{ g/cm}^3$ ) του προσδίδουν ιδιαίτερη αξία από τις άλλες ολεφίνες και του επιτρέπουν να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές που απαιτούν πλαστικό υλικό χαμηλής πυκνότητας. Ο συνηθέστερος και εμπορικότερος τύπος πολυπροπυλενίου είναι το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο και παράγεται μέσω αντιδράσεων πολυμερισμού παρουσία καταλύτη (Σχήμα 2.4) αποτελώντας ένα ημικρυσταλλικό άκαμπτο στερεό με υψηλό σημείο τήξης και καλή αντοχή στην κρούση. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του, όπως η χημική σταθερότητα, η ηλεκτρικά μη αγωγίμη φύση του και η αντοχή του στην υψηλή θερμοκρασία, το καθιστούν κατάλληλο υλικό για βιομηχανική χρήση στον τομέα της συσκευασίας και αποθήκευσης προϊόντων, τροφίμων και φαρμάκων. Το πολυπροπυλένιο δεν θεωρείται επικίνδυνο για την υγεία, ωστόσο κατά

την επεξεργασία του σε υψηλή θερμοκρασία μπορεί να παραχθούν πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC's) που είναι ιδιαίτερα επιβλαβείς για το περιβάλλον [20],[21].



Σχήμα 2.4: Πολυμερισμός πολυπροπυλενίου [21].

## 2.3 Οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου (ODHP)

### 2.3.1 Καταλυτική αφυδρογόνωση (DDHP)

Η καταλυτική αφυδρογόνωση του προπανίου αποκτά όλο και περισσότερο ενδιαφέρον λόγω των αυξημένων αναγκών για την παραγωγή προπυλενίου. Η αντίδραση είναι αμφίδρομη, ενδόθερμη και ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες σε ατμοσφαιρική πίεση. Οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν τον σχηματισμό ελαφρών αλκανίων και αλκενίων μέσω των αντιδράσεων θερμικής πυρόλυσης, όπως και στην μειωμένη απόδοση των προϊόντων και την σταδιακή απενεργοποίηση του καταλύτη [17],[22]. Ο ρόλος των καταλυτών αφυδρογόνωσης είναι να επιταχύνουν την κύρια αντίδραση ελέγχοντας παράλληλα τις παράπλευρες αντιδράσεις [11]. Επιπλέον, με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά, ωστόσο λόγω του σχηματισμού περισσότερων μορίων από εκείνων που αντιδρούν κατά την διάρκεια της αντίδρασης, η αύξηση της πίεσης ευνοεί την αντίστροφη αντίδραση [17]. Επί του παρόντος, η μη οξειδωτική άμεση αφυδρογόνωση (DDH) είναι η μόνη εμπορική διεργασία όπου το κύριο προϊόν είναι το προπυλένιο, με τους πιο ενεργούς καταλύτες να βασίζονται συνήθως σε Pt ή Cr. Ωστόσο, παρουσιάζει σημαντικά μειονεκτήματα, όπως είναι οι θερμοδυναμικοί περιορισμοί στην μετατροπή του προπανίου, οι παράπλευρες αντιδράσεις που οδηγούν σε παραπροϊόντα, η δυσκολία στον διαχωρισμό του αλκενίου από το αλκάνιο και ο σχηματισμός κωκ. Ακόμα και οι πιο εκλεκτικοί καταλύτες απαιτούν αναγέννηση προκειμένου να επαναχρησιμοποιηθούν [14],[17]. Η αντίδραση της αφυδρογόνωσης παρουσιάζεται παρακάτω (εξ.2.1).

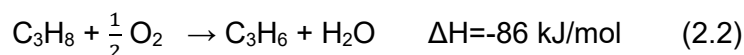


Γενικότερα, η καταλυτική αφυδρογόνωση μπορεί να αποδώσει σε ένα μόνο προϊόν ολεφίνης πολύ υψηλότερη εκλεκτικότητα από ότι μπορεί να αναμένεται από την SC. Είναι μια διαδικασία που αξίζει να ερευνηθεί περαιτέρω λόγω της σχετικά μεγάλης αφθονίας των φθηνών ελαφρών αλκανίων. Το 2014, η ποσότητα που παράχθηκε μέσω αφυδρογόνωσης ήταν  $5 \cdot 10^6$  τόνοι με ανοδική τάση δεδομένου των νέων εγκαταστάσεων που εγκαθίστανται. Ωστόσο, απαραίτητες κρίνονται οι ενέργειες που αφορούν την πρόοδο στον σχεδιασμό των

καταλυτών καθώς και την αντιμετώπιση του μεγαλύτερου μειονεκτήματος, δηλαδή την περιορισμένη μετατροπή ισορροπίας και την διεξαγωγή παράπλευρων αντιδράσεων στις σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Στην βιομηχανία, ήδη εφαρμόζονται τεχνικές όπως η επιλεκτική επιτόπια καύση του υδρογόνου και η μείωση της μερικής πίεσης για την αντιμετώπιση των μειονεκτημάτων της αντίδρασης [23].

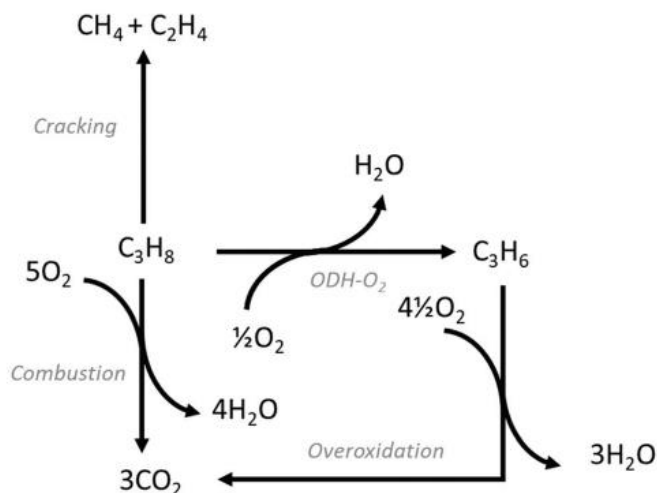
### 2.3.2 Οξειδωτική αφυδρογόνωση με O<sub>2</sub> (ODHP-O<sub>2</sub>)

Η οξειδωτική αφυδρογόνωση, είναι μια αντίδραση που χρησιμοποιεί το O<sub>2</sub> ως κύριο αντιδρών με σκοπό την απομάκρυνση του H<sub>2</sub> [24]. Η αντίδραση είναι εξώθερμη και δεν οδηγεί στην παραγωγή και εναπόθεση άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια. Ωστόσο, το κυριότερο μειονέκτημα της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης είναι η υπεροξείδωση του προπανίου που οδηγεί στην παραγωγή CO και CO<sub>2</sub> [14],[25]. Η αντίδραση παρουσιάζεται παρακάτω (εξ.2.2) [17].



Η οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου μπορεί να ξεπεράσει τα βασικά μειονεκτήματα της μη οξειδωτικής αφυδρογόνωσης, με ένα από τα σημαντικότερα να αποτελεί η ύπαρξη του O<sub>2</sub> που δρα ως δέκτης υδρογόνου, αυξάνοντας την εξωθερμικότητα και αποφεύγοντας τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς, καθώς και την παραγωγή προϊόντων με υψηλό λόγο C/H, που οδηγούν σε απενεργοποίηση του καταλύτη. Ως εκ τούτου, ο καταλύτης δεν χρειάζεται συχνή αναγέννηση ή αντικατάσταση μειώνοντας το κόστος της διεργασίας [17]. Ο σχηματισμός του νερού ως ένα σταθερό προϊόν, καθιστά την αντίδραση αυτή θερμοδυναμικά ευνοϊκή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δυνατότητα επίτευξης πλήρους μετατροπής ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις, παρέχοντας μεγάλα πλεονεκτήματα με βάση τα τεχνικά και οικονομικά κριτήρια έναντι της μη οξειδωτικής διεργασίας [13]. Στο Σχήμα 2.5 απεικονίζονται οι βασικές αντιδράσεις της διεργασίας.

Η αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου αποτελεί μια πολύ υποσχόμενη διεργασία παραγωγής προπυλενίου. Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται το προπάνιο, που προέρχεται από το φυσικό αέριο και από τις διεργασίες του διυλιστηρίου. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το προπάνιο είναι ένας από τους οικονομικότερους και απλούστερους υδρογονάνθρακες [17]. Επιπλέον, η διεργασία έχει μικρότερες ενεργειακές απαιτήσεις από την μη οξειδωτική αφυδρογόνωση, εξαιτίας της διεξαγωγής σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (450-550 °C). Όσον αφορά τα οικονομικά κριτήρια της ODHP-O<sub>2</sub>, δεν έχει υποστεί κάποια οικονομική ανάλυση για την περίπτωση του προπανίου, όμως έχει διερευνηθεί για την περίπτωση του αιθανίου [14]. Η οξειδωτική αφυδρογόνωση του αιθανίου έχει βρεθεί ότι μπορεί να μειώσει σημαντικά το κόστος της μονάδας παραγωγής αιθυλενίου έναντι του κόστους της θερμικής πυρόλυσης και δεδομένου των ομοιοτήτων αυτών των αντιδράσεων με των αντίστοιχων για το προπάνιο, μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα πως κάτι τέτοιο ισχύει και για την ODHP-O<sub>2</sub> [14],[26].



Σχήμα 2.5: Τα μονοπάτια αντιδράσεων που παρατηρούνται συνήθως στην ODH-O<sub>2</sub> [14].

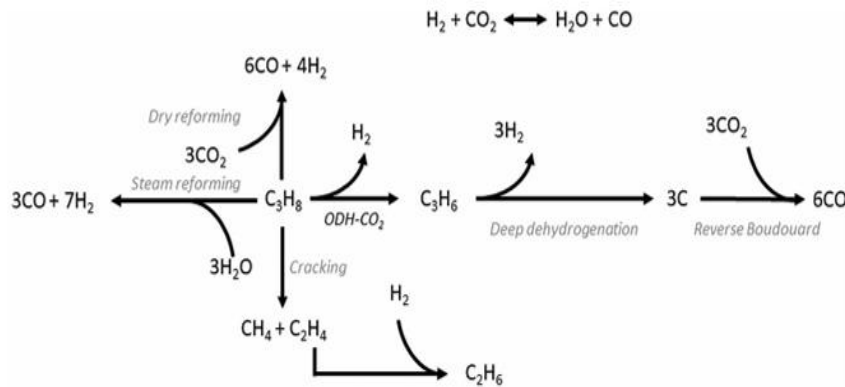
Μια από τις πιο σημαντικές διαφορές του προπανίου με τα άλλα αλκάνια είναι η σχέση εκλεκτικότητας σε προπυλένιο και μετατροπής προπανίου. Για τον λόγο αυτόν, αποτελεί μεγάλη πρόκληση η ανάπτυξη ενός κατάλληλου καταλυτικού συστήματος που να οδηγεί σε υψηλές αποδόσεις προπυλενίου. Οι συνηθέστεροι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης είναι οξείδια μετάλλων μετάπτωσης, που οδηγούν σε μετατροπή του προπανίου σε προπυλένιο σε χαμηλές θερμοκρασίες [17]. Έχει βρεθεί ότι η επιφανειακή οξύτητα βελτιώνει την δραστηριότητα των καταλυτών για την αντίδραση ODH-O<sub>2</sub> [14]. Ωστόσο, αυτό που παρατηρείται χαρακτηριστικά στα περισσότερα δημοσιευμένα αποτελέσματα είναι ότι η αύξηση της μετατροπής του προπανίου συνοδεύεται από μείωση της εκλεκτικότητας ως προς προπυλένιο [17]. Μεταξύ των καταλυτών που έχουν εξεταστεί, ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι καταλύτες βαναδίου και μολυβδενίου. Μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε καταλύτες μολυβδενίου υποστηριγμένων στη επιφάνεια διαφόρων οξειδίων μετάλλων (Mo/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Mo/TiO<sub>2</sub>, Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mo/SiO<sub>2</sub>, Mo/MgO, Mo/ZrO<sub>2</sub>) έδειξε ότι ο καταλύτης που ήταν υποστηριγμένος σε TiO<sub>2</sub> οδήγησε σε υψηλότερη εκλεκτικότητα προπυλενίου για ίση μετατροπή προπανίου [24]. Αντίστοιχα, υποστηριγμένοι καταλύτες βαναδίου μπορούν να επιφέρουν αυξημένη σταθερότητα σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπως και μηχανική αντοχή με την περιεκτικότητα του οξειδίου του βαναδίου αλλά και τη φύση του φορέα να επηρεάζουν σημαντικά την καταλυτική συμπεριφορά. Ενδιαφέροντα αποτελέσματα έχει παρουσιάσει το πεντοξείδιο του βαναδίου (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) διεσπαρμένο στην επιφάνεια διαφόρων φορέων όπως οι Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> και MgO [17]. Άλλοι καταλύτες, όπως για παράδειγμα με βάση το βόριο, έχουν επίσης εξεταστεί με τους καταλύτες BN-OH (υδροξυλιωμένα νιτρίδα βορίου) να έχουν αναφερθεί ότι παρουσιάζουν την υψηλότερη παραγωγή προπυλενίου σε σχέση με οποιονδήποτε άλλον καταλύτη για την συγκεκριμένη αντίδραση. Τέτοιου είδους καταλύτες είναι καταλυτικά ενεργοί μετά την ενεργοποίηση του O<sub>2</sub>, ενώ έχουν αποδειχθεί σταθεροί για 300 ώρες αντίδρασης στους 530 °C χωρίς σημαντική μείωση της εκλεκτικότητάς σε προπυλένιο [14].

## 2.4 Οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου με CO<sub>2</sub> (ODHP- CO<sub>2</sub>)

### 2.4.1 Χαρακτηριστικά της αντίδρασης

Η οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου με CO<sub>2</sub> είναι με διεργασία με αρκετά πλεονεκτήματα κατά την οποία το CO<sub>2</sub> χρησιμοποιείται ως υποκατάστατο του O<sub>2</sub>. Σε σχέση με την αντίδραση της απευθείας αφυδρογόνωσης είναι περισσότερο ενδόθερμη, εξαιτίας της συμβολής της αντίδρασης RWGS που ευνοεί την απομάκρυνση H<sub>2</sub> και την μετατόπιση της ισορροπίας προς υψηλότερες αποδόσεις προπυλενίου. Ενδεικτικά, στη μη οξειδωτική αφυδρογόνωση απαιτούνται θερμοκρασίες κοντά στους 600 °C ή και ακόμα υψηλότερες, ενώ αντιθέτως, στην οξειδωτική αφυδρογόνωση τόσο με O<sub>2</sub> όσο και με CO<sub>2</sub> αυτό μπορεί να επιτευχθεί σε θερμοκρασίες περίπου κοντά στους 450 °C. Σημαντικά προβλήματα όπως ο σχηματισμός κωκ που λαμβάνει χώρα μέσω παράπλευρων αντιδράσεων που οδηγούν τελικά σε σταδιακή απενεργοποίηση του καταλύτη, αλλά και σε μείωση της παραγωγής προπυλενίου, μπορούν να ξεπεραστούν μέσω της παράλληλης διεξαγωγής της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard ( CO<sub>2</sub> + C → 2CO ) που λαμβάνει χώρα με την χρήση CO<sub>2</sub>, έχοντας ως αποτέλεσμα την παραγωγή CO και αύξηση του χρόνου ζωής του καταλύτη. Επιπλέον, το CO<sub>2</sub> οδηγεί στην απευθείας αφυδρογόνωση του προπανίου λόγω της διάσπασής του στην επιφάνεια του καταλύτη. Όπως είδαμε και στο Κεφάλαιο 2.3.2, τα περισσότερα πλεονεκτήματα έναντι της μη οξειδωτικής αφυδρογόνωσης ισχύουν και στην περίπτωση που χρησιμοποιείται O<sub>2</sub> σαν οξειδωτικό. Ωστόσο, ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα του CO<sub>2</sub> έναντι του O<sub>2</sub> είναι ότι δεν οδηγεί σε υπεροξείδωση του προπανίου καθώς και ότι αποτελεί φιλικότερη προς το περιβάλλον λύση [14],[29]. Η δέσμευση του CO<sub>2</sub> μέσω της συγκεκριμένης αντίδρασης είναι βασικό κίνητρο για την διερεύνηση αυτής της διεργασίας. Βέβαια για να είναι επιθυμητά τα αποτελέσματα θα πρέπει το παραγόμενο CO να χρησιμοποιείται με βιώσιμο τρόπο. Η συμμετοχή του στην σύνθεση πλήθους χημικών ενώσεων στη βιομηχανία καθώς και η αντίδραση του με το νερό για την παραγωγή H<sub>2</sub> μέσω της αντίδρασης μετατόπισης του CO με ατμό (WGS) θα ήταν μια οικολογική προσέγγιση με ουδέτερο αποτύπωμα άνθρακα. Παρόλα αυτά η αποδοτικότητα και η εκλεκτικότητα της αντίδρασης εξαρτάται και από τον καταλύτη που χρησιμοποιείται [14]. Είναι σημαντικό λοιπόν, οι καταλύτες που θα χρησιμοποιηθούν να είναι ικανοί να ενεργοποιήσουν τον δεσμό C-H του προπανίου αλλά και το CO<sub>2</sub> παρέχοντας παραγωγή ως προς τα επιθυμητά προϊόντα [28]. Επιπρόσθετα, σπουδαίο ρόλο διαδραματίζει και η μοριακή αναλογία CO<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> της τροφοδοσίας τόσο στην κινητική όσο και στη κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας της αντίδρασης [14].

Όσον αφορά τον μηχανισμό της παραγωγής προπυλενίου μέσω ODHP-CO<sub>2</sub>, έχει προταθεί ότι πραγματοποιείται μέσω δύο κύριων διαδρομών. Σύμφωνα με την πρώτη, το προπυλένιο παράγεται απευθείας μέσω της αντίδρασης του προπανίου με το CO<sub>2</sub> ( C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + CO<sub>2</sub> ↔ C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + CO + H<sub>2</sub>O, ΔH<sup>0</sup><sub>298K</sub> = 165.4kJ/mol ), ενώ στην δεύτερη το προπυλένιο προκύπτει με έμμεσο τρόπο από τις αντιδράσεις ( C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ↔ C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>, ΔH<sup>0</sup><sub>298K</sub> = 124.3kJ/mol ) και ( CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> ↔ CO + H<sub>2</sub>O, ΔH<sup>0</sup><sub>298K</sub> = 41.1kJ/mol ) [14],[30]. Στο Σχήμα 2.6 απεικονίζονται το δίκτυο των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την ODH-CO<sub>2</sub>.



Σχήμα 2.6: Δίκτυο αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην διεργασία ODH-CO<sub>2</sub> [14].

Στον Πίνακα 2.1 απεικονίζεται σύγκριση μεταξύ των DDH, ODHP-O<sub>2</sub> και ODHP-CO<sub>2</sub>, σχετικά με τις συνθήκες, τα χαρακτηριστικά και τα κύρια μειονεκτήματα των αντιδράσεων.

Πίνακας 2.1: Σύγκριση μεταξύ DDH, ODH-O<sub>2</sub>, ODH-CO<sub>2</sub> [28].

Parameters	DDH	O <sub>2</sub> -ODH	CO <sub>2</sub> -ODH
Reaction	$RCH_2CH_3 \rightarrow RCH = CH_2 + H_2$	$RCH_2CH_3 + 1/2 O_2 \rightarrow RCH = CH_2 + H_2O$	$RCH_2CH_3 + CO_2 \rightarrow RCH = CH_2 + CO + H_2O$
Temperature	> 823 K	673–823 K	773–823 K
Heat	Endothermic	Exothermic	Endothermic
Equilibrium limited	Yes	No	No
C—H activation sites	Heterolytic	Heterolytic via paired electron process, Homolytic via single electron process	Heterolytic via paired electron process, Homolytic via single electron process
Active sites	Coordinatively unsaturated metal atoms, defects in non-reducible oxides, strong Lewis sites in metal-incorporated zeolite frameworks such as [GaH] <sup>2+</sup>	~	Mostly nucleophilic lattice oxygens, isolated electrophilic oxygens, defect sites
Maturity	Commercialized	Research	Research
Main drawback	Coke formation, limited feed conversion, catalyst stability, catalyst cost due to noble metal constituents	Total oxidation, risk of explosion, demand for costly and energy-intensive air separation if unreacted alkane were to be recycled	Low olefin yield, difficulty in CO <sub>2</sub> activation, product separation, cost of CO <sub>2</sub> capture and storage.

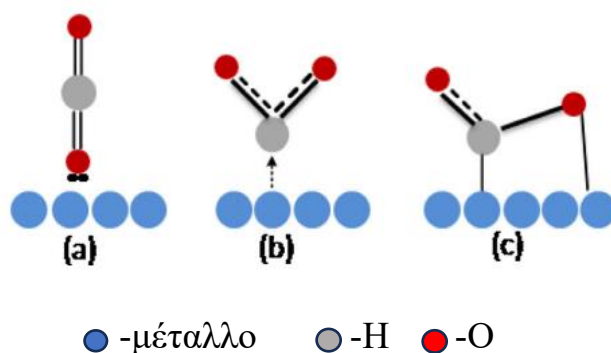
Στις μέρες μας, διάφορα καταλυτικά συστήματα βρίσκονται διερεύνηση για την ανάπτυξη ενός αποτελεσματικού καταλύτη για την ODH-CO<sub>2</sub>. Οξειδία των μετάλλων μετάπτωσης, όπως τα οξειδία του Cr, του V και του Mo έχουν εξεταστεί για την στήριξη καταλυτών στην οξειδωτική αφυδρογόνωση ελαφρών αλκανίων συμπεριλαμβανομένου και του προπανίου, με το οξείδιο του χρωμίου (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) να έχει παρουσιάσει υψηλή απόδοση αλλά και ενίσχυση της μετατροπής του προπανίου και εκλεκτικότητας του προπυλενίου, ενισχύοντας την απομάκρυνση του παραγόμενου H<sub>2</sub> της αντίδρασης μέσω της RWGS [31]. Το Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι από τους πρώτους και πιο μελετημένους καταλύτες οξειδίων μετάλλων που έχουν αναφερθεί στην ODH-CO<sub>2</sub> σε συνθήκες αντίδρασης παρόμοιες της DDH και θεωρείται από τους πλέον υποσχόμενους για αυτήν την αντίδραση [14]. Επιπλέον, μια άλλη υποσχόμενη κατηγορία είναι οι καταλύτες με βάση το Ga, όπου αποτελεί την δεύτερη πιο ευρέως μελετημένη κατηγορία καταλυτών για την ODH-CO<sub>2</sub>, εξαιτίας της επιτυχημένης εφαρμογής αυτών καταλυτών στην DDH αλλά και στο γεγονός ότι το Ga δεν είναι τοξικό όπως το Cr. Άλλα οξειδία όπως το TiO<sub>2</sub>, το SiO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> έχουν προστεθεί ως φορείς στο Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με τον σύνθετο καταλύτη Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> να παρουσιάζεται ως ο πιο ενεργός [14],[30],[32],[35]. Παρόλο που η περίπτωση του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δεν θεωρείται ιδιαίτερα επωφελής, η εναπόθεση Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στην επιφάνειά του (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) οδηγεί σε ένα καταλύτη που χαρακτηρίζεται από υψηλή ενεργότητα, εκλεκτικότητα και εξαιρετική σταθερότητα [14]. Τα τελευταία χρόνια έχει αποδειχτεί ότι οι καταλύτες με βάση το Ga ή Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δρουν προωθητικά στην ODH-CO<sub>2</sub>. Ωστόσο αυτό δεν έχει διαπιστωθεί σε όλες τις περιπτώσεις, όπως για παράδειγμα στη περίπτωση καταλύτη Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> υποστηριγμένος σε φορέα γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ο οποίος δρα ανασταλτικά στην αντίδραση χωρίς να σαφές το αίτιο αυτού [32]. Εκτός από το Cr και το Ga, άλλα οξειδία μετάλλων όπως το Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> έχουν εξεταστεί ως προς την ενεργότητά τους για την αντίδραση ODH-CO<sub>2</sub> [14]. Ωστόσο, οι καταλύτες με βάση το Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσιάζουν καλύτερα αποτελέσματα από εκείνους με βάση το Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, καθώς διασπούν επιλεκτικά τους δεσμούς C-H, ενώ αντίστοιχα οι καταλύτες Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> διασπούν τους δεσμούς C-C που είναι ευνοϊκότερο κατά την πυρόλυση του προπανίου οδηγώντας στον σχηματισμό ελαφρύτερων υδρογονανθράκων [33]. Άλλα καταλυτικά συστήματα έχουν επίσης αναπτυχθεί τις τελευταίες δεκαετίες, όπως η δημιουργία ενός μεσοπορώδη καταλύτη με βάση το Cr υποστηριγμένο σε SiO<sub>2</sub> (Cr/MSU-x). Τα MSU-x (MSU=Michigan State University), είναι μια σημαντική κατηγορία μεσοπορωδών υλικών με μεγάλη ειδική επιφάνεια. Ο καταλύτης αυτός, παρουσίασε υψηλή ενεργότητα για την αντίδραση ODH-CO<sub>2</sub> [34].

#### 2.4.2 Ο ρόλος του CO<sub>2</sub>

Το CO<sub>2</sub> όπως έχει ήδη αναφερθεί, λόγω των ιδιοτήτων του μπορεί να αποτελέσει μια εξαιρετική εναλλακτική λύση για την χρήση του ως οξειδωτικό για την αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου. Η χρήση του ως ένα ήπιο οξειδωτικό, η αφθονία του, η μη τοξικότητά του αλλά και το χαμηλό του κόστος, έχουν προκαλέσει το ενδιαφέρον για την μελέτη του, καθώς επίσης το γεγονός ότι αποτελεί ένα βασικό προϊόν των βιομηχανιών με ραγδαία αύξηση της συγκέντρωσης του στην ατμόσφαιρα τα τελευταία χρόνια που συντελεί στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Έτσι, η αξιοποίηση του μέσω διεργασιών όπως της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου θα μπορούσε να συμβάλλει σημαντικά στον περιορισμό του, με την χρήση του ως πρώτη ύλη για την παραγωγή καυσίμων με βάση τον άνθρακα [31]. Ένα από τα βασικότερα χαρακτηριστικά του είναι η ισχυρή αδρανής φύση του, που οδηγεί στην επανοξείδωση των αναγωγικών θέσεων από τα οξειδωτικά, με αποτέλεσμα την αναγέννηση του καταλύτη. Επιπλέον η παρουσία του CO<sub>2</sub> καταστέλλει τον σχηματισμό H<sub>2</sub> μέσω της αντίδρασης WGS και ευνοεί την παραγωγή CO που μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την εκλεκτικότητα των προϊόντων



[27],[28]. Η απομάκρυνση του  $H_2$  έχει ως όφελος, την βελτίωση της καταλυτικής απόδοσης και την αντιμετώπιση των θερμοδυναμικών περιορισμών. Επίσης, το ότι είναι ηπιότερο από διάφορα άλλα οξειδωτικά όπως το  $O_2$ ,  $N_2O$  και  $H_2O$  δεν ευνοεί την καύση επιπλέον πολύτιμων υδρογονανθράκων που προκύπτουν ως προϊόντα της αντίδρασης. Εκτός αυτού, σε σύγκριση με οξειδωτικά όπως το  $SO_2$  και  $N_2O$ , καθίσταται ως αέριο χαμηλότερης επικινδυνότητας, όπως και αποτρέπει την δηλητηρίαση του καταλύτη απομακρύνοντας το υπόλειμμα κωκ μέσω της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard ( $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ ). Ένα άλλο πλεονέκτημα του  $CO_2$  είναι η υψηλή θερμοχωρητικότητά του και το γεγονός ότι παραμένει αέριο καθ' όλη την διάρκεια της αντίδρασης, εμποδίζει την απώλεια της λανθάνουσας θερμότητας. Ωστόσο, πάρα τα πλεονεκτήματα, μια από τις μεγαλύτερες δυσκολίες είναι η ενεργοποίηση του, καθώς αποτελεί ένα εξαιρετικά σταθερό μόριο. Το πρόβλημα αυτό θα μπορούσε ενδεχομένως να λυθεί, με την αλληλεπίδρασή του με κάποιο στερεό καταλύτη όσον αφορά τις ετερογενείς αντιδράσεις [26]. Η επιρροή του στον περιορισμό των παραγόμενων ηλεκτρόφιλων οξυγόνων στην επιφάνεια του καταλύτη αποτελεί επίσης ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της δράσης του, καθώς και το γεγονός ότι αναστέλλει τις επιπλέον αντιδράσεις των αλυλικών ριζών με τις ενεργές θέσεις [28].



Σχήμα 2.7: Ενεργοποίηση  $CO_2$  στην επιφάνεια μετάλλου [27].



## Κεφάλαιο 3: Κατάλυση

### 3.1 Εισαγωγή

Με τον όρο κατάλυση, αναφερόμαστε στο φαινόμενο κατά το οποίο ο ρυθμός μιας αντίδρασης μεταβάλλεται, συνήθως αυξάνεται, με την βοήθεια κάποιων ουσιών οι οποίες ονομάζονται καταλύτες. Οι καταλύτες δεν καταναλώνονται και δεν επηρεάζουν την χημική ισορροπία της αντίδρασης [36]. Η αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης παρουσία καταλύτη οφείλεται στην ελάττωση της ενέργειας ενεργοποίησής της. Πιο συγκεκριμένα, ο μηχανισμός που επιτυγχάνεται με την δράση τους, είναι σε κάθε βήμα η ενέργεια ενεργοποίησης να είναι μικρότερη από την αντίστοιχη μιας μη καταλυτικής αντίδρασης [37]. Σήμερα, η κατάλυση βρίσκει εκτεταμένες εφαρμογές όπως η παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων, η βελτίωση της ποιότητας των παραδοσιακών καυσίμων και ο έλεγχος αέριων εκπομπών όπως  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ , VOC's και η επεξεργασία ρύπων στα υγρά βιομηχανικά απόβλητα [38]. Το 90% των χημικών διεργασιών στις βιομηχανίες, επιτυγχάνονται με την χρήση καταλυτών [36].

### Ομογενής και ετερογενής κατάλυση

Η κατάλυση διακρίνεται σε ομογενή και ετερογενή. Στην πρώτη περίπτωση ο καταλύτης και τα αντιδρώντα βρίσκονται στην ίδια φάση, συνήθως στην υγρή φάση. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία προϊόντων υψηλής εκλεκτικότητας με τον καταλύτη να παρουσιάζει υψηλή δραστηριότητα. Ωστόσο, η ομογενής κατάλυση παρουσιάζει και αρκετά μειονεκτήματα. Ένα από τα βασικότερα είναι η δυσκολία ανάκτησης του καταλύτη λόγω του ότι βρίσκεται στην ίδια φάση με τις αντιδρώσες ουσίες. Αντίθετα, στην ετερογενή κατάλυση, ο καταλύτης βρίσκεται στη στερεή φάση η οποία είναι διαφορετική εκείνη του μείγματος των αντιδρώντων, το οποίο βρίσκεται είτε στην υγρή είτε στην αέρια φάση. Επομένως ο διαχωρισμός του καταλύτη από τη ρευστή φάση στις περισσότερες περιπτώσεις είναι εύκολος και οικονομικότερος, εφόσον δεν χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία [39]. Επιπλέον, στην ετερογενή κατάλυση (αναφέρεται και ως επιφανειακή κατάλυση), η αντίδραση λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του στερεού και η καταλυτική δράση εκδηλώνεται σε συγκεκριμένες θέσεις της καταλυτικής επιφάνειας που ονομάζονται ενεργές θέσεις. Σε αντίθεση με την περίπτωση της ομογενούς κατάλυσης, όπου ο καταλύτης μπορεί να είναι κάποιο μόριο, ένζυμο, ιόν ή σύμπλοκο ιόν, στην ετερογενή κατάλυση η φύση του καταλύτη δύσκολα προσδιορίζεται. Με την χρήση καταλυτών, η αύξηση του ρυθμού αντίδρασης μπορεί να επιτευχθεί μέχρι και πάνω  $10^{10}$  φορές [38].

Παρακάτω παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των ετερογενών καταλυτών συγκριτικά με αυτά των ομογενών [39].

### Πλεονεκτήματα

- Χαμηλότερο κόστος παραγωγής καταλύτη
- Μεγαλύτερος χρόνος ζωής καταλύτη
- Ευκολία ανάκτησης του καταλύτη χωρίς κόστος
- Δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης καταλύτη
- Υψηλή ανθεκτικότητα (σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων)
- Αποφυγή δημιουργίας ανόργανων αλάτων
- Ευκολότερη και ασφαλέστερη διαθεσιμότητα

## Μειονεκτήματα

- Χαμηλότερη εκλεκτικότητα
- Συνήθως έχουν χαμηλότερη ταχύτητα αντίδρασης αλλά και δραστικότητα

### 3.2 Δομή και Ιδιότητες ενός ετερογενούς καταλύτη

Η καταλυτική δράση σε μια αντίδραση λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη και συγκεκριμένα στις ενεργές θέσεις. Οι ενεργές θέσεις εμπεριέχονται σε ένα υλικό που ονομάζεται ενεργός ύλη και μπορεί να είναι κάποιο μέταλλο (π.χ νικέλιο, χαλκός). Σε αυτήν την περίπτωση ο καταλύτης θεωρείται μη-υποστηριγμένος. Στην περίπτωση του υποστηριγμένου καταλύτη, η ενεργός ύλη βρίσκεται διεσπαρμένη στην επιφάνεια ενός υλικού που ονομάζεται φορέας και συνήθως είναι κάποιο οξείδιο μετάλλου, κάποιος ζεόλιθος ή ενεργός άνθρακας. Ο φορέας αποσκοπεί την αύξηση της επιφάνειας των ενεργών θέσεων, καθώς η καταλυτικά ενεργός ύλη διασπείρεται σε μεγαλύτερη επιφάνεια. Το αποτέλεσμα είναι η αξιοποίηση μεγαλύτερου μέρους του μετάλλου [38],[40].

Η μορφή και το μέγεθος των στερεών καταλυτών που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία ποικίλει. Οι καταλύτες μπορεί να βρίσκονται σε μορφή σκόνης, σε μορφή πελεττών ή να είναι εναποτιθέμενοι στην επιφάνεια μονολίθων ή κεραμικών αφρών [36].



Σχήμα 3.1: Διάφορες μορφές καταλυτών [40].

Επιπλέον, υπάρχει η δυνατότητα τροποποίησης και ενίσχυσης του καταλύτη με σκοπό τη μεταβολή των φυσικοχημικών του ιδιοτήτων. Αυτό γίνεται με τη χρήση προωθητών οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις και μπορούν είτε να αυξήσουν τον ρυθμό αντίδρασης, είτε να βελτιώσουν τη σταθερότητα του ή και να μεταβάλλουν την εκλεκτικότητα του. Οι προωθητές μπορεί να είναι είτε κάποιο μέταλλο (π.χ. αλκάλια, αλκαλικές γαίες) ή αμέταλλα (π.χ. N, P) και προστίθενται συνήθως στην επιφάνεια του φορέα [38],[40].

Η ικανότητα ενός καταλύτη να αυξάνει τον ρυθμό μιας αντίδρασης ονομάζεται καταλυτική ενεργότητα. Την ενεργότητα ενός καταλύτη την μετράμε με τον ρυθμό μετατροπής των αντιδρώντων σε προϊόντα. Για μια αντιδρώσα ουσία A ο βαθμός μετατροπής ορίζεται ως:

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (3.1)$$

Όπου  $n_{A0}$  : Ο αρχικός αριθμός των mol της ουσίας A (σε χρόνο  $t=0$ )

$n_A$  : Ο αριθμός των mol της ουσίας A τη χρονική στιγμή  $t$  που θέλουμε να μετρήσουμε την μετατροπή.

Εφόσον ο όγκος στον οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση παραμένει σταθερός μπορούμε να διαιρέσουμε τον αριθμό των mol με τον όγκο και να μετατραπούν σε συγκεντρώσεις. Δηλαδή:

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad (3.2)$$

Ο βαθμός μετατροπής είναι ένας αδιάστατος αριθμός και παίρνει τιμές από 0 έως 1.

Εκτός από την μετατροπή, η καταλυτική ενεργότητα μπορεί να υπολογιστεί και από τον ρυθμό κατανάλωσης ενός αντιδρώντος ή παραγωγής ενός προϊόντος ή του ρυθμού αντίδρασης. Ο ρυθμός κατανάλωσης ενός αντιδρώντος A ορίζεται ως:

$$r_a = C \cdot \frac{d(n_{A0} - n_{At})}{V_i \cdot dt} \quad (\text{mol}_A) \cdot (\text{s}^{-1}) \cdot (\text{g}^{-1} \text{ ή } \text{cm}^{-2}) \quad (3.3)$$

Όπου  $V_i$  = Ο όγκος και  $C = \frac{1}{\text{μάζα καταλύτη (g)}} \text{ ή } \frac{1}{\text{επιφάνεια καταλύτη (cm}^2\text{)}}$

Ο παράγοντας C μπορεί να λάβει διάφορες μορφές και προκύπτει ως το αντίστροφο της μάζας ή της επιφάνειας του καταλύτη.

Εάν γνωρίζουμε τον αριθμό των ενεργών θέσεων (S) ή των μορίων του καταλύτη, τότε ο C μπορεί να υπολογιστεί ως  $N_A/S$  ή  $N_A/(\text{μόρια καταλύτη})$  όπου  $N_A$  ο αριθμός Avogadro ( $6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).

Μια ακόμα σημαντική παράμετρος για την περιγραφή μιας καταλυτικής αντίδρασης είναι αυτή της εκλεκτικότητας. Πολλές φορές κατά την διάρκεια μιας αντίδρασης λαμβάνουν χώρα παράπλευρες αντιδράσεις οι οποίες, ανάλογα με τον καταλύτη που χρησιμοποιείται, οδηγούν στην παραγωγή επιπλέον προϊόντων πέραν των επιθυμητών. Με τον όρο εκλεκτικότητα, αναφερόμαστε στην ικανότητα ενός καταλύτη να επιταχύνει επιλεκτικά την αντίδραση παραγωγής ενός προϊόντος. Στην βιομηχανία, η εκλεκτικότητα είναι το σημαντικότερο χαρακτηριστικό ενός καταλύτη.

Η εκλεκτικότητα ενός καταλύτη, ως προς την παραγωγή της ουσίας B ορίζεται ως:

$$S_B = \frac{CB}{CA0 - CA} \quad (3.4)$$

Μία ακόμα παράμετρος που χρησιμοποιείται συχνά είναι η απόδοση ως προς το B, η οποία δίνεται από τη σχέση:

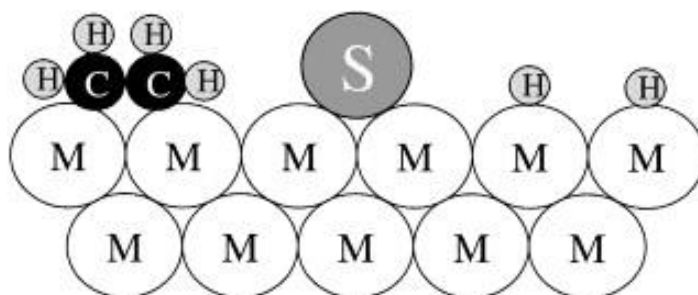
$$Y_B = S_B \cdot X_A = \frac{CB}{CA} \quad (3.5)$$

Η δραστηριότητα ενός καταλύτη είναι πιθανό να μην παραμένει σταθερή σε σχέση με τον χρόνο, αλλά να μειώνεται οδηγώντας τελικά σε απενεργοποίησή του. Το διάστημα στο οποίο η ενεργότητα ενός καταλύτη ως προς τα επιθυμητά προϊόντα παραμένει σταθερή υπό ορισμένες συνθήκες ονομάζεται χρόνος ζωής του καταλύτη [36],[40].

### Απενεργοποίηση καταλυτικής δράσης

Ένας καταλύτης δεν καταναλίσκεται κατά την διάρκεια των καταλυτικών αντιδράσεων, ωστόσο μπορεί να επηρεαστεί από διάφορες παραμέτρους και να αλλοιωθούν τα χαρακτηριστικά του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα με το πέρασμα του χρόνου να χάνει την εκλεκτικότητα και την ενεργότητα του. Παράμετροι που επιδρούν στην σταδιακή απενεργοποίησή του είναι οι αυξημένες θερμοκρασίες και πιέσεις στον αντιδραστήρα, καθώς και ουσίες που αλληλεπιδρούν με τον καταλύτη χωρίς απαραίτητα να συμμετέχουν στην αντίδραση. Ένας από τους σημαντικότερους μηχανισμούς καταλυτικής απενεργοποίησης είναι η δηλητηρίαση. Η δηλητηρίαση προκαλείται από κάποιες ουσίες αποκαλούμενες ως «δηλητήρια», όπου συνήθως βρίσκονται στην τροφοδοσία και εμποδίζουν την καταλυτική δράση των ενεργών θέσεων, καθώς προσροφούνται εκλεκτικά σε αυτές. Αυτή η κατηγορία ονομάζεται εκλεκτική δηλητηρίαση. Τα δηλητήρια μπορεί να είναι ενώσεις του θείου, του αζώτου, του μόλυβδου ή των αλογόνων [36],[40].

Για παράδειγμα η δηλητηρίαση καταλύτη με θείο αποτελεί έντονο πρόβλημα σε πολλές σημαντικές καταλυτικές διεργασίες όπως η υδρογόνωση, η μεθανοποίηση, η αναμόρφωση με ατμό για παραγωγή ενέργειας με χρήση κυψελών καυσίμου [41]. Στις καταλυτικές αντιδράσεις όπου λαμβάνουν χώρα υδρογονάνθρακες, είναι πιθανό να υπάρξει φυσική εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη. Αυτή η κατηγορία ονομάζεται μη εκλεκτική δηλητηρίαση ή φυσική δηλητηρίαση και σε αυτήν την περίπτωση η ενεργότητα του καταλύτη μπορεί να επανέλθει σχετικά εύκολα καίγοντας τον άνθρακα υπό ροή αέρα ή οξυγόνου σε χαμηλή θερμοκρασία. Τέλος, ένα ακόμα είδος απενεργοποίησης είναι η συσσωμάτωση των σωματιδίων του καταλύτη ή η οποία λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες και είναι μη αναστρέψιμη [36],[40].

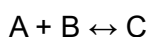


Σχήμα 3.2: Δηλητηρίαση από άτομα θείου μιας μεταλλικής επιφάνειας κατά την υδρογόνωση αιθυλενίου [41].

Τέλος ο καταλύτης μπορεί να αλλοιωθεί λόγω των πολύ υψηλών θερμοκρασιών που διεξάγεται η αντίδραση ή να παράγει η ίδια υψηλή θερμότητα (εξώθερμες αντιδράσεις). Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται θερμική γήρανση και έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ενεργής επιφάνειας του καταλύτη [40],[42].

### 3.3 Βήματα καταλυτικών αντιδράσεων

Κατά τη διάρκεια μιας καταλυτικής αντίδρασης λαμβάνει χώρα μία σειρά βημάτων συμπεριλαμβανομένης της ρόφησης των αντιδρώντων που οδηγεί στον σχηματισμό συμπλόκων της επιφανειακής αντίδρασης. Για παράδειγμα, ας θεωρήσουμε ότι λαμβάνει χώρα η αντίδραση:



Υποθέτουμε ότι τα αντιδρώντα A και B καταλύονται από δύο διαφορετικά είδη ενεργών κέντρων,  $X_1$  και  $X_2$ , σχηματίζοντας σύμπλοκα μαζί τους [37]. Τα βήματα της αντίδρασης περιγράφονται ως εξής:

1.  $A + X_1 \leftrightarrow AX_1$
2.  $B + X_2 \leftrightarrow BX_2$
3.  $AX_1 + BX_2 \leftrightarrow C + X_1 + X_2$

Τα ενεργά κέντρα  $X_1$  και  $X_2$  να αναγεννιούνται μετά την συμμετοχή τους για την δημιουργία του προϊόντος C. Η κατανάλωση και η αναγέννηση των ενεργών κέντρων μπορεί να συμβεί αρκετές φορές κατά την διάρκεια της αντίδρασης, ωστόσο η καταλυτική τους ικανότητα είναι δυνατό να μειώνεται με τον χρόνο εξαιτίας της δηλητηρίασης του καταλύτη [37],[43].

Οι καταλύτες γενικότερα μπορούν να παράγουν μεγάλες ποσότητες προϊόντων ακόμα κι αν βρίσκονται σε μικρή ποσότητα. Αυτό δεν σημαίνει όμως ότι ο ρυθμός της αντίδρασης δεν επηρεάζεται από την συγκέντρωση του καταλύτη. Επιπλέον, στην ομογενή κατάλυση πολλές φορές παρατηρείται μια γραμμική συσχέτιση μεταξύ του ρυθμού αντίδρασης και της συγκέντρωσης του καταλύτη, ενώ στην ετερογενή κατάλυση κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει συχνά. Μια άλλη ιδιότητα των καταλυτικών αντιδράσεων είναι πως σε μια αμφίδρομη αντίδραση η σταθερά ισορροπίας παραμένει σταθερή και δεν επηρεάζεται από τον καταλύτη [37],[43].

Συνοψίζοντας, τα γενικά χαρακτηριστικά της κατάλυσης έχουν ως εξής [37],[43]:

1. Η κατάλυση δεν επηρεάζει την σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης.
2. Ένας καταλύτης επιταχύνει τον ρυθμό της αντίδρασης παρέχοντας εναλλακτικούς δρόμους για την μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα, όπου η ενέργεια ενεργοποίησης σε κάθε στάδιο είναι μικρότερη από αυτή της ομογενούς αντίδρασης.
3. Κατά τον κύκλο μιας καταλυτικής αντίδρασης, ένα τουλάχιστον αντιδρών προσροφάται στα ενεργά κέντρα της επιφάνειας του καταλύτη τα οποία ελευθερώνονται με την εκρόφιση των προϊόντων.
4. Οι καταλύτες έχουν την ικανότητα να επηρεάσουν σημαντικά την εκλεκτικότητα μιας αντίδρασης.

## Κεφάλαιο 4: Πειραματικό Μέρος

### 4.1 Παρασκευή καταλυτών

Βασικό κομμάτι της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός καταλυτικών υλικών για την αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου με  $\text{CO}_2$ . Για τον σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν σύνθετα οξείδια μετάλλων  $10\%\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $10\%\text{M}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$  και  $10\%\text{M}_x\text{O}_y\text{-SiO}_2$  (M: Ga, Cr, Ca, Sn) με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιώντας σαν πρόδρομες ενώσεις των  $\text{M}_x\text{O}_y$  άλατα μετάλλων ( $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) και εμπορικούς φορείς  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  και  $\text{SiO}_2$ .

Η μέθοδος του υγρού εμποτισμού περιλαμβάνει εμποτισμό του φορέα σε υδατικό διάλυμα της πρόδρομης ένωσης του πρόσθετου οξειδίου μετάλλου. Η απομάκρυνση του διαλύτη επιτυγχάνεται συνήθως με απλή εξάτμιση και με αυτόν τον τρόπο τα ιόντα της πρόδρομης ένωσης εναποτίθενται στην επιφάνεια του φορέα. Η καταλυτική συμπεριφορά καθορίζεται από την διασπορά της ενεργού ύλης στην επιφάνεια του φορέα και για τον λόγο αυτό η συγκεκριμένη μέθοδος παρασκευής καταλυτών παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον [17].

Αρχικά, αφού ζυγιστεί η απαιτούμενη ποσότητα του εμπορικού φορέα, αυτός προστίθεται σε υδατικό διάλυμα 50 mL κατάλληλης περιεκτικότητας της πρόδρομης ένωσης υπό συνεχή ανάδευση. Το αιώρημα που προκύπτει παραμένει υπό συνθήκες συνεχούς ανάδευσης σε θερμοκρασία δωματίου για 20 min, ενώ στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται στους 50 °C, όπου παραμένει για άλλα 20 min. Μετά το πέρας αυτού του διαστήματος, η θερμοκρασία αυξάνεται στους 70 °C και παραμένει έως ότου εξατμιστεί το νερό. Στη συνέχεια ακολουθεί ξήρανση του στερεού υπολείμματος στους 110 °C για 12 h και πύρωση στους 600 °C για 3 ώρες με ρυθμό 3 °C/min.

### 4.2 Χαρακτηρισμός καταλυτών

#### 4.2.1 Μέθοδος BET και XRD

##### Μέθοδος BET

Η μέθοδος BET (Brunauer-Emmett-Teller) είναι μια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας (Specific Surface Area, SSA) των στερεών υλικών. Η τεχνική βασίζεται στη φυσική προσρόφηση αδρανούς αερίου, στη στερεή επιφάνεια του δείγματος και η μετρούμενη ειδική επιφάνεια δίνεται σε  $\text{m}^2/\text{g}$ . Το κατάλληλο αδρανές αέριο επιλέγεται ανάλογα με τις ιδιότητες του δείγματος. Συνήθως για υλικά με ειδική επιφάνεια μεγαλύτερη από  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  χρησιμοποιείται το άζωτο, ενώ για υλικά με μικρότερη ειδική επιφάνεια το κρυστάλλο. Πριν την έναρξη της φυσικής προσρόφησης απαιτείται η απομάκρυνση της υγρασίας από την επιφάνεια του υλικού, η οποία επιτυγχάνεται υπό συνθήκες κενού και υψηλών θερμοκρασιών. Στη συνέχεια το δείγμα που είναι τοποθετημένο σε κατάλληλο αντιδραστήρα βυθίζεται σε λουτρό υγρού αζώτου που βρίσκεται σε θερμοκρασία 77 K και ακολουθεί η εισαγωγή του προς ρόφηση αερίου στον αντιδραστήρα. Η προσρόφηση λαμβάνει χώρα καθώς τα μόρια του αερίου έλκονται από την επιφάνεια του στερεού δείγματος, δημιουργώντας φυσικούς δεσμούς με την επιφάνεια [44].

Το μοντέλο των Brunauer, Emmet και Teller αποτελεί ουσιαστικά μια προέκταση του μοντέλου του Langmuir σύμφωνα με το οποίο μπορεί να προσδιοριστεί η ολική ειδική επιφάνεια χρησιμοποιώντας την παρακάτω εξίσωση [45]:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{n}{nm} = \frac{C \left( \frac{P}{P_0} \right)}{\left( 1 - \frac{P}{P_0} \right) \left[ 1 + \frac{(C-1)P}{P_0} \right]}$$

$$\Rightarrow \frac{\frac{P}{P_0}}{V \left( 1 - \frac{P}{P_0} \right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \frac{P}{P_0}$$

Όπου:

$C = \exp \left( \frac{Q_1 - Q_2}{RT} \right)$ , σταθερά που εξαρτάται από την θερμότητα ρόφησης  $Q_1$  και υγροποίησης  $Q_2$ .

$Q_1, Q_2$ : θερμότητα προσρόφησης και η λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης του αδρανούς αερίου αντίστοιχα.

$R, T$ : η παγκόσμια σταθερά αερίων και η θερμοκρασία αερίου στο πείραμα αντίστοιχα.

$P$ : η πίεση ισορροπίας του αερίου.

$P_0$ : η πίεση κορεσμού του αερίου σε θερμοκρασία προσρόφησης.

$V_m$ : ο όγκος μιας πλήρους μονοστιβάδας.

Ο όγκος  $V_m$  υπολογίζεται από την κλίση  $A = (C-1)/V_m \cdot C$  και την αποτέμνουσα  $B = 1/(V_m \cdot C)$  της ευθείας του πρώτου μέλους της εξίσωσης BET συναρτήσεως του  $P/P_0$ .

$$V_m = \frac{1}{A+B}, \text{ (cm}^3 \text{ / g)}$$

Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας ενός στερεού καταλύτη επιτυγχάνεται βάσει της παρακάτω εξίσωσης:

$$SSA = \frac{\sigma \cdot V_m \cdot N_A}{V_m \cdot m}, \text{ (m}^2 \text{ / g)}$$

Όπου:

$\sigma$ : η διατομή του προσροφημένου αερίου.

$V_m$ : ο γραμμομοριακός όγκος αερίου.

$m$ : η μάζα του στερεού.

$N_A$ : ο αριθμός Avogadro ( $6.023 \cdot 10^{23}$  μόρια/mol).



## Μέθοδος XRD

Η τεχνική περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται στην επιστήμη των υλικών για τον προσδιορισμό της κρυσταλλογραφικής δομής ενός υλικού. Η τεχνική XRD περιλαμβάνει ακτινοβολία ενός υλικού με προσπίπτουσες ακτίνες-Χ και στη συνέχεια μέτρηση των εντάσεων και των γωνιών σκέδασης των ακτίνων-Χ που εξέρχονται από το υλικό.

Μια πρωταρχική χρήση της ανάλυσης XRD είναι η ταυτοποίηση υλικών με βάση το μοτίβο περίθλασης. Εκτός από την ταυτοποίηση φάσεων, η τεχνική XRD παρέχει επίσης πληροφορίες σχετικά με το πώς η πραγματική δομή αποκλίνει από την ιδανική, λόγω εσωτερικών τάσεων και ατελειών [46]. Η περίθλαση ακτίνων Χ χρησιμοποιείται ευρέως για την ταυτοποίηση άγνωστων κρυσταλλικών υλικών (π.χ. ορυκτά, ανόργανες ενώσεις κλπ.). η οποία είναι σημαντική για μελέτες στη γεωλογία, την περιβαλλοντική επιστήμη, την επιστήμη των υλικών, τη μηχανική και τη βιολογία. Βασίζεται στην εποικοδομητική παρεμβολή μονοχρωματικών ακτίνων Χ και ενός κρυσταλλικού δείγματος. Αυτές οι ακτίνες-Χ παράγονται από καθοδικό σωλήνα, φιλτράρονται για να παράγουν μονοχρωματική ακτινοβολία, συγκλίνουν για να συγκεντρωθούν και κατευθύνονται προς το δείγμα [47].

Επιπλέον, μια ακόμα σημαντική εφαρμογή της μεθόδου XRD είναι ο προσδιορισμός των μεγεθών των σωματιδίων των οξειδίων μετάλλων. Ο προσδιορισμός γίνεται χρησιμοποιώντας την εξίσωση Scherrer [30].

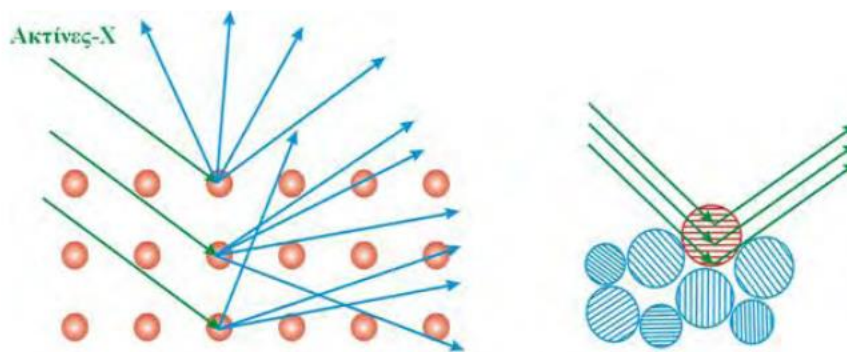
$$\text{Εξίσωση Scherrer: } d_{\text{TiO}_2} = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}$$

Όπου όπου  $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$  είναι το μήκος κύματος των ακτίνων Χ που αντιστοιχεί στην ακτινοβολία CuK $\alpha$ , B είναι το πλάτος της κορυφής στο ήμισυ του ύψους της (σε ακτίνια) και  $\theta$  είναι η γωνία περίθλασης που αντιστοιχεί στη διεύρυνση της κορυφής.

Για καταλύτες με βάση το TiO $_2$  μπορούμε να υπολογίσουμε επίσης την αναλογία των φάσεων ανατάση/ρουτίλιο. Η περιεκτικότητα σε ανατάση του TiO $_2$  ( $X_A$ ) δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$X_A = \frac{1}{1 + 1.26 \frac{I_R}{I_A}}$$

Όπου όπου  $I_A$  και  $I_R$  υποδηλώνουν τις εντάσεις των κορυφών που αντιστοιχούν στις (1 0 1) και (1 1 0) ανακλάσεις Miller του ανατάση και του ρουτίλιου, αντίστοιχα [30].



Σχήμα 4.1: Περίθλαση ακτίνων X από κρύσταλλο [45].

### 4.3 Πειραματική διάταξη

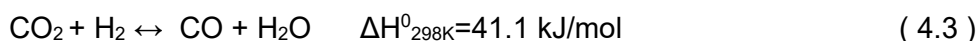
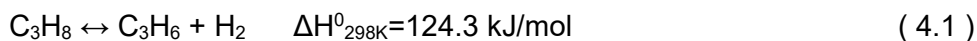
Η διεξαγωγή των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας έγινε σε πειραματική διάταξη που αποτελείται από σύστημα ροής αερίων ( $\text{C}_3\text{H}_8$  /  $\text{CO}_2$  /  $\text{He}$ ) εξοπλισμένο με ρυθμιστές ροής μάζας, για τον έλεγχο και τη μέτρηση της ροής μάζας του κάθε αερίου στο σύστημα. Τα αέρια περιέχονται σε φιάλες υψηλής πίεσης και εισέρχονται στον αντιδραστήρα μέσω σωλήνων από ανοξείδωτο χάλυβα. Η συνολική ροή του μείγματος αερίων είναι  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Η αντίδραση πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα σταθεράς κλίνης από quartz ο οποίος είναι ανθεκτικός σε υψηλές θερμοκρασίες, μέσα στον οποίο τοποθετείται ο καταλύτης που συγκρατείται σε κλίνη από υαλοβάμβακα. Η θέρμανση του αντιδραστήρα γίνεται μέσω ηλεκτρικού φούρνου και η θερμοκρασία ελέγχεται με την βοήθεια ενός θερμοστοιχείου τύπου K που είναι τοποθετημένο στο εσωτερικό της καταλυτικής κλίνης. Το αέριο μείγμα μετά την έξοδο από τον αντιδραστήρα εισέρχεται σε αέριο χρωματογράφο (GC-2014) ο οποίος χρησιμοποιεί φέρον αέριο He. Ο αέριος χρωματογράφος είναι εξοπλισμένος με δυο χρωματογραφικές στήλες (Porapak, Carboxen) και δύο ανιχνευτές, έναν ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) και έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD). Μέσω του FID και της στήλης Porapak επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των αερίων  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  και  $\text{C}_3\text{H}_8$  ενώ μέσω του TCD και της στήλης Carboxen ο διαχωρισμός των αερίων Ar, CO,  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$ . Τα αποτελέσματα καταγράφονται μέσω κατάλληλου λογισμικού με την χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή.

### 4.4 Πειραματική διαδικασία

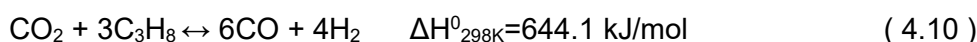
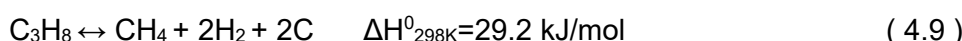
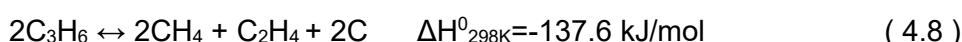
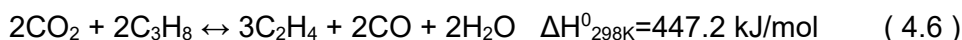
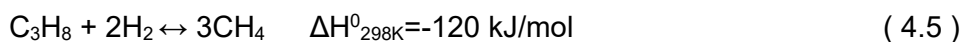
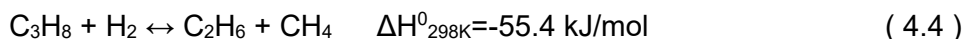
Η αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου με  $\text{CO}_2$  μελετήθηκε σε σύνθετα οξείδια μετάλλων στο θερμοκρασιακό εύρος  $500\text{-}750^\circ\text{C}$ . Σε ένα τυπικό πείραμα, το πρώτο βήμα είναι η επίτευξη κατάλληλης κοκκομετρίας του καταλύτη ( $150 \mu\text{m} < d < 250 \mu\text{m}$ , όπου d η διάμετρος των κόκκων του καταλύτη), η οποία επιτυγχάνεται με τη χρήση κατάλληλων κοσκίνων. Ποσότητα καταλύτη  $0.5 \text{ g}$  ζυγίζεται και τοποθετείται στον αντιδραστήρα όπου υπόκειται σε προκατεργασία στους  $450^\circ\text{C}$  για  $1 \text{ h}$  υπό ροή He ( $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ ). Στην συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται στους  $500^\circ\text{C}$  και εισάγεται στον αντιδραστήρα το μείγμα των αντιδρώντων. Μετά από  $30 \text{ min}$  ξεκινάει η μέτρηση των

συγκεντρώσεων των προϊόντων και των αντιδρώντων που έχουν απομείνει με τη χρήση του αέριου χρωματογράφου όπως περιγράφηκε παραπάνω. Αντίστοιχες, μετρήσεις πραγματοποιούνται σε επιλεγμένες θερμοκρασίες (ανά 50 °C) μέχρι τους 750 °C. Η αναλογία του μείγματος της αντίδρασης ήταν CO<sub>2</sub>:C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>=5:1 υπό ροή He (5% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 25% CO<sub>2</sub>, 0,17% Ar, 69,83% He). Η πίεση του πειράματος ήταν ίση με την ατμοσφαιρική και η συνολική ροή του μείγματος ήταν ίση με 50 cm<sup>3</sup>/min.

Κατά την διάρκεια της αντίδρασης, οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι [61]:



Ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης και τον καταλύτη που χρησιμοποιείται μπορούν να πραγματοποιηθούν παράπλευρες αντιδράσεις, όπως η υδρογονόλυση του προπανίου (4.5),(4.5) και οι αντιδράσεις διάσπασης του προπανίου και προπυλενίου (4.6),(4.7) ,(4.8),(4.9) με αποτέλεσμα τον σχηματισμό παραπροϊόντων καθώς και επιφανειακό άνθρακα, οδηγώντας σε μείωση της απόδοσης του προπυλενίου. Παράλληλα, μπορεί να λάβει χώρα η ξηρή αναμόρφωση του προπανίου και να παραχθεί αέριο σύνθεσης (CO/H<sub>2</sub>) (4.10), καθώς και η αντίστροφη αντίδραση Boudouard μέσω της οποίας μπορεί να απομακρυνθεί ο άνθρακας από την επιφάνεια του καταλύτη (4.11)



Όσον αφορά τους υπολογισμούς, η μετατροπή του προπανίου ( $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$ ) υπολογίζεται με βάση την εξίσωση:

$$X_{\text{C}_3\text{H}_8} = \frac{[\text{C}_3\text{H}_8]_{in} \cdot F_{in} - [\text{C}_3\text{H}_8]_{out} \cdot F_{out}}{[\text{C}_3\text{H}_8]_{in} \cdot F_{in}} \times 100$$

Όπου  $F_{in}$  και  $F_{out}$  η συνολική παροχή του αέριου μείγματος στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα, και  $[\text{C}_3\text{H}_8]_{in}$  και  $[\text{C}_3\text{H}_8]_{out}$  οι συγκεντρώσεις κατά όγκο (v/v) του C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα.

Με τον ίδιο τρόπο υπολογίζεται η μετατροπή του CO<sub>2</sub> ( $X_{\text{CO}_2}$ ):

$$X_{CO_2} = \frac{[CO_2]_{in} \cdot F_{in} - [CO_2]_{out} \cdot F_{out}}{[CO_2]_{in} \cdot F_{in}} \times 100$$

Όπου  $[CO_2]_{in}$  και  $[CO_2]_{out}$  οι συγκεντρώσεις κατά όγκο (v/v) του  $CO_2$  στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα.

Η συγκέντρωση του ολικού άνθρακα των προϊόντων της αντίδρασης υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$[total\ carbon]_{products} = \frac{[CO] + [CH_4]}{3} + \frac{2 \times ([C_2H_4] + [C_2H_6])}{3} + [C_3H_6]$$

Όπου  $[CO_2]$ ,  $[CH_4]$ ,  $[C_2H_4]$ ,  $[C_2H_6]$  και  $[C_3H_6]$  οι συγκεντρώσεις κατά όγκο (v/v) των παραγόμενων  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  και  $C_3H_6$  αντίστοιχα.

Η εκλεκτικότητα των προϊόντων ( $S_{C_n}$ ) υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$S_{CO}(\%) = \frac{[CO]}{3 \times [total\ carbon]} \times 100$$

$$S_{CH_4}(\%) = \frac{[CH_4]}{3 \times [total\ carbon]} \times 100$$

$$S_{C_2H_4}(\%) = \frac{[C_2H_4] \times 2}{3 \times [total\ carbon]} \times 100$$

$$S_{C_2H_6}(\%) = \frac{[C_2H_6] \times 2}{3 \times [total\ carbon]} \times 100$$

$$S_{C_3H_6}(\%) = \frac{[C_3H_6]}{[total\ carbon]} \times 100$$

Όπου  $[CO_2]$ ,  $[CH_4]$ ,  $[C_2H_4]$ ,  $[C_2H_6]$  και  $[C_3H_6]$  οι συγκεντρώσεις κατά όγκο (v/v) των παραγόμενων  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  και  $C_3H_6$ , αντίστοιχα.

Από τις μετρήσεις της μετατροπής, μπορούμε να υπολογίσουμε τον ρυθμό κατανάλωσης του προπανίου ( $r_{C_3H_8}$ ) ανά γραμμάριο καταλύτη σύμφωνα με την εξίσωση:

$$r_{C_3H_8} = \frac{(X_{C_3H_8}/100) \cdot ([C_3H_8]_{in}/100) \cdot F_{in}}{W} \quad \left[ \frac{mol}{g \cdot s} \right]$$

Όπου W η μάζα του καταλύτη (g).

Ας σημειωθεί ότι ο υπολογισμός του ρυθμού πραγματοποιείται σε ξεχωριστά πειράματα που έγιναν σε διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης (δηλ. για μετατροπές προπανίου < 10-15%).

Η απόδοση του προπυλενίου ( $Y_{C_3H_6}$ ) υπολογίζεται από το γινόμενο της εκλεκτικότητάς του ( $S_{C_3H_6}$ ) με την μετατροπή του προπανίου ( $X_{C_3H_8}$ ), όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση:

$$Y_{C_3H_6} (\%) = S_{C_3H_6} \times X_{C_3H_8}$$

## Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα

### 5.1 Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού καταλυτών

#### Προσδιορισμός SSA με τις μεθόδους BET και XRD

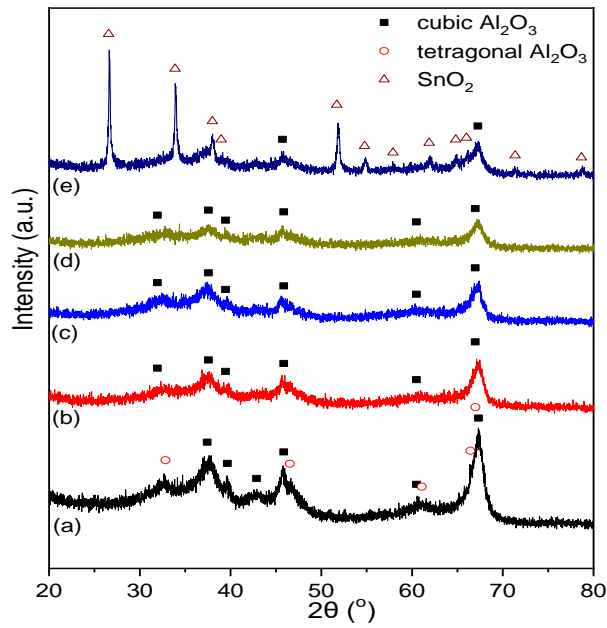
Ο χαρακτηρισμός των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με τις μεθόδους BET και XRD. Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας των σύνθετων οξειδίων μετάλλων όπως αυτή προσδιορίστηκε με την μέθοδο BET. Η ειδική επιφάνεια των σκέτων φορέων,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{SiO}_2$ , μετρήθηκε ίση με 36.9, 95.7 και  $222.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , αντίστοιχα. Στην περίπτωση των σύνθετων οξειδίων με βάση το  $\text{TiO}_2$  παρατηρείται ότι η υψηλότερη τιμή της ειδικής επιφάνειας ( $47.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) αντιστοιχεί στον καταλύτη που περιέχει  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , ενώ η μικρότερη ( $33.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) στον καταλύτη που περιέχει  $\text{CaO}$ . Όσον αφορά τα υποστηριγμένα σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  οξείδια μετάλλων, η ειδική επιφάνεια βρέθηκε υψηλότερη και ίση με  $77.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  παρουσία  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , και μικρότερη ( $35.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) παρουσία  $\text{CaO}$ . Τέλος, στους καταλύτες με βάση το  $\text{SiO}_2$  παρατηρείται ότι η ειδική επιφάνεια μεταβάλλεται σημαντικά από  $109.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  για τον καταλύτη που περιέχει  $\text{CaO}$  έως  $220.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  για τον καταλύτη που περιέχει  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Αξίζει να σημειωθεί ότι, στην περίπτωση των σύνθετων οξειδίων μετάλλων με βάση το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και το  $\text{SiO}_2$ , παρατηρείται μείωση της ειδικής επιφάνειας με την προσθήκη των οξειδίων μετάλλων, όπου σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες αυτό οφείλεται στην μερική απόφραξη των πόρων (στην περίπτωση μας των  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{SiO}_2$ ) από την παρουσία  $\text{M}_x\text{O}_y$  στην επιφάνεια τους [30],[48]. Αντίθετα, για τα σύνθετα οξείδια μετάλλων με βάση το  $\text{TiO}_2$ , έχουμε την μοναδική περίπτωση αύξησης της ειδικής επιφάνειας παρουσία  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ( $47.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), ενώ με την χρήση των υπόλοιπων μεταλλικών οξειδίων παρατηρούμε μια σχετικά μικρή μείωση. Η αύξηση της ειδικής επιφάνειας στην περίπτωση του  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  σχετίζεται με το πρόσθετο πορώδες των σωματιδίων του  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , το οποίο μπορεί να έχει μικρότερη αλληλεπίδραση με το φορέα [30],[49]. Επιπλέον, παρατηρούμε ότι με την προσθήκη  $\text{CaO}$  προκύπτει η μεγαλύτερη μείωση της ειδικής επιφάνειας και στις τρεις σειρές καταλυτών που εξετάστηκαν.

Πίνακας 4.1: Τιμές της ειδικής επιφάνειας (SSA) με βάση τις μετρήσεις που ελήφθησαν με τη μέθοδο BET.

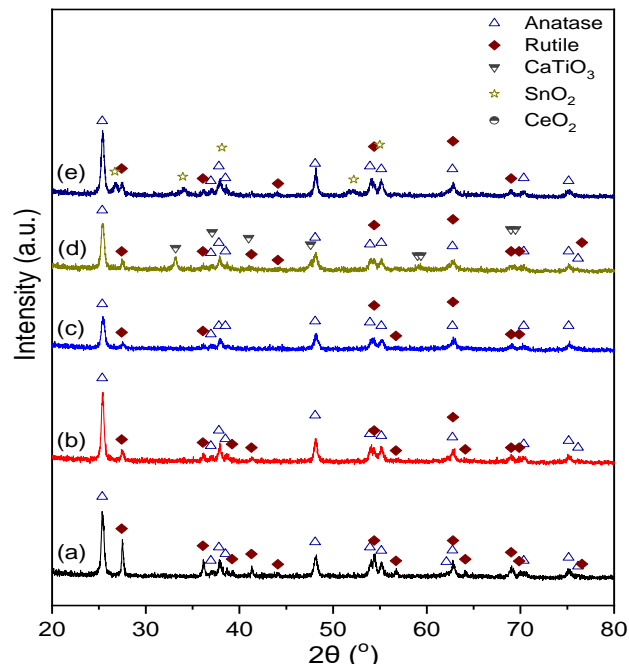
Catalyst	SSA ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Catalyst	SSA ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Catalyst	SSA ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
$\text{TiO}_2$ (bare)	36.9	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (bare)	95.7	$\text{SiO}_2$ (bare)	222.1
$\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$	47.9	$\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	73.1	$\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$	183.3
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$	36.4	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	77.9	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$	220.9
$\text{CaO}$ - $\text{TiO}_2$	33.9	$\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	35.7	$\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$	109.9
$\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$	35.2	$\text{SnO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	71.1	$\text{SnO}_2$ - $\text{SiO}_2$	196.5

Τα αποτελέσματα με την μέθοδο XRD, έδειξαν ότι τα περιθλασιογράμματα που ελήφθησαν για τα οξείδια με βάση το  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , χαρακτηρίζονται από τις κρυσταλλογραφικές κορυφές που αποδίδονται σε κυβικό  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Σχήμα 4.2). Στην περίπτωση των οξειδίων με βάση το  $\text{TiO}_2$ , η παρουσία τόσο της φάσης του ανατάση, όσο και της φάσης ρουτιλίου εντοπίστηκε στα λαμβανόμενα φάσματα XRD (Σχήμα 4.3), ενώ στην περίπτωση των οξειδίων με βάση το  $\text{SiO}_2$  δεν διακρίθηκαν αιχμηρές κορυφές που να αντιστοιχούν στο οξείδιο του πυριτίου, η παρουσία του οποίου επιβεβαιώθηκε από ορισμένες σχετικά ευρείες κορυφές στην περίπτωση των δειγμάτων σκέτου  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  και  $\text{CaO}$ -

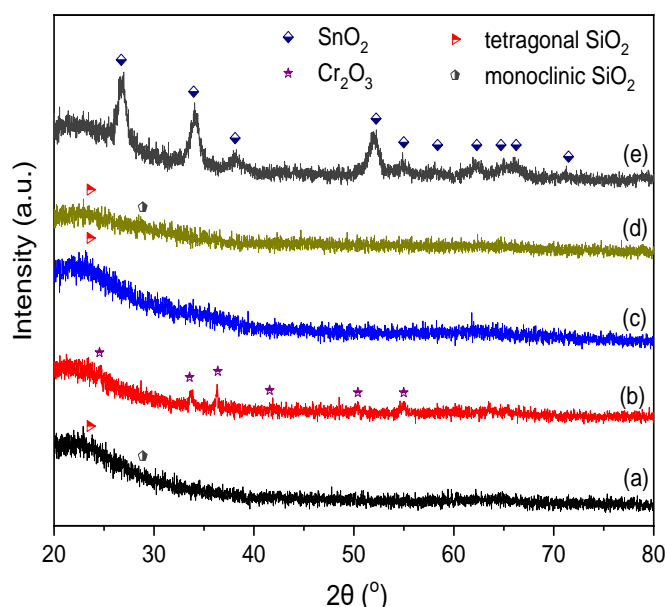
SiO<sub>2</sub> (Σχήμα 4.4). Όλα τα δείγματα σαρώθηκαν από 20 έως 80° με ρυθμό σάρωσης 0,05°/s και μέγεθος βήματος 0,015°.



Σχήμα 4.2: Περιθλασιογράμματα XRD οξειδίων με βάση το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (e) SnO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Σχήμα 4.3: Περιθλασιογράμματα XRD οξειδίων με βάση το TiO<sub>2</sub>: (a) TiO<sub>2</sub>, (b) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, (c) Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, (d) CaO-TiO<sub>2</sub>, (e) SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.



Σχήμα 4.4: Περιθλασιογράμματα XRD οξειδίων με βάση το SiO<sub>2</sub>: (a) SiO<sub>2</sub>, (b) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub>, (c) Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub>, (d) CaO- SiO<sub>2</sub>, (e) SnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζεται το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών του TiO<sub>2</sub> όπως υπολογίστηκε με την μέθοδο XRD χρησιμοποιώντας την Εξίσωση Scherrer και η περιεκτικότητα σε ανατάση όπως υπολογίστηκε με βάση τις εντάσεις των κορυφών XRD των φάσεων ανατάση (101) και ρουτιλίου (110). Παρατηρείται ότι το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών της φάσης του ρουτιλίου ( $d_{\text{TiO}_2,\text{R}}$ ) μειώνεται από 36.8 σε 14.9 nm ακολουθώντας τη σειρά TiO<sub>2</sub> (bare) < CaO-TiO<sub>2</sub> < Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> = SnO/TiO<sub>2</sub> < Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>. Για τη φάση του ανατάση παρατηρήθηκε μία μικρότερη μείωση στο μέγεθος των κρυσταλλιτών ( $d_{\text{TiO}_2,\text{A}}$ ) από 22.5 nm (για το σκέτο TiO<sub>2</sub>) σε 18.3 nm (για το Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>), με εξαίρεση το δείγμα Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> που παρουσίασε συγκρίσιμο μέγεθος σωματιδίων (22.7 nm) με αυτό του σκέτου TiO<sub>2</sub>. Η προσθήκη οξειδίων μετάλλων στην επιφάνεια του TiO<sub>2</sub> επηρέασε επίσης και την περιεκτικότητα σε ανατάση η οποία βρέθηκε ότι κυμαίνεται μεταξύ 59% (για το σκέτο TiO<sub>2</sub>) και 83% (για το Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>).

Πίνακας 4.3: Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών του TiO<sub>2</sub> όπως υπολογίστηκε με την μέθοδο XRD και περιεκτικότητα σε ανατάση όπως υπολογίστηκε με βάση τις εντάσεις των κορυφών XRD των φάσεων ανατάση (101) και ρουτιλίου (110).

Nominal Composition (wt.%)	Crystallite size (nm)		Anatase Content (%)
	Anatase $d_{\text{TiO}_2,\text{A}}$	Rutile $d_{\text{TiO}_2,\text{R}}$	
TiO <sub>2</sub>	22.5	36.8	59
10 % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	22.7	21.8	83
10 % Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	18.3	14.9	78
10 % CaO/TiO <sub>2</sub>	19.9	28.2	79
10 % SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	21.7	21.8	80

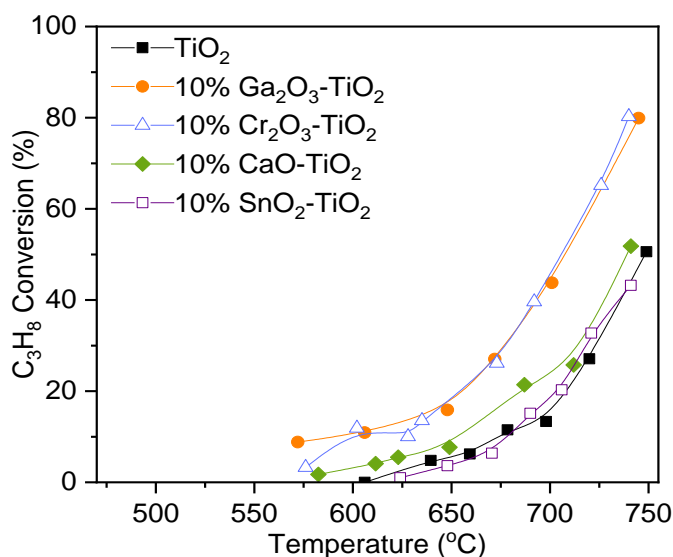


## 5.2 Μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς σύνθετων οξειδίων μετάλλων για την αντίδραση οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του $C_3H_8$ με $CO_2$

Μετά την ολοκλήρωση της παρασκευής των καταλυτών, το επόμενο στάδιο πριν την έναρξη των πειραματικών μετρήσεων ήταν αυτό της κατεργασίας του κάθε καταλύτη. Η κατεργασία επιτεύχθηκε με θέρμανση του καταλύτη στους  $450\text{ }^\circ\text{C}$  για 1 ώρα υπο ροή  $He$ .

### 5.2.1 Μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς σύνθετων οξειδίων $10\% M_xO_y-TiO_2$

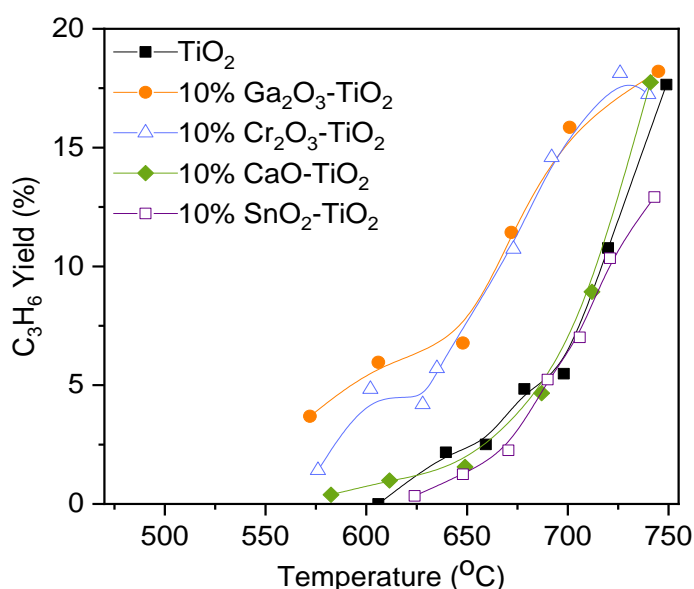
Στα συγκεκριμένα πειράματα, μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης διαφόρων οξειδίων μετάλλων  $M_xO_y$  ( $Ga_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $SnO_2$ ) στην ενεργότητα του καταλύτη  $TiO_2$  για την αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου με  $CO_2$ . Στο Σχήμα 5.1 απεικονίζεται η μετατροπή (%) του προπανίου για τους καταλύτες  $M_xO_y-TiO_2$  καθώς και του σκέτου  $TiO_2$  συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης.



Σχήμα 5.1: Μετατροπή  $C_3H_8$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες  $10\% M_xO_y-TiO_2$  ( $M: Ga, Cr, Ca, Sn$ ) και  $TiO_2$ .

Παρατηρείται ότι κανένας καταλύτης δεν οδηγεί στην πλήρη μετατροπή του προπανίου μέχρι την θερμοκρασία των  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . Βέλτιστη συμπεριφορά παρουσίασαν οι καταλύτες  $10\% Ga_2O_3-TiO_2$  και  $10\% Cr_2O_3-TiO_2$  οι οποίοι επιτυγχάνουν μέγιστη μετατροπή ίση με  $80\%$  στους  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . Ακολουθεί ο καταλύτης  $10\% CaO-TiO_2$  ο οποίος παρουσιάζει μέγιστη μετατροπή  $50\%$  στους  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , και τέλος οι καταλύτες  $10\% SnO_2-TiO_2$  και  $TiO_2$ , οι οποίοι παρουσιάζουν παραπλήσια μεταξύ τους συμπεριφορά, με τις καμπύλες μετατροπής τους να είναι μετατοπισμένες προς χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες.

Στο Σχήμα 5.2 παρουσιάζεται η απόδοση (%) του προπυλενίου συναρτήσει της θερμοκρασίας στο θερμοκρασιακό εύρος 550-750 °C. Παρατηρείται ότι όλοι οι καταλύτες εκτός του 10%SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> παρουσιάζουν μέγιστη απόδοση κοντά στο 18% στους 750 °C. Ωστόσο αυτοί που εμφανίζουν την καλύτερη συμπεριφορά είναι οι καταλύτες 10% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> και 10% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, καθώς οδηγούν σε υψηλότερες αποδόσεις σε θερμοκρασίες πρακτικού ενδιαφέροντος (< 650 °C) [30].

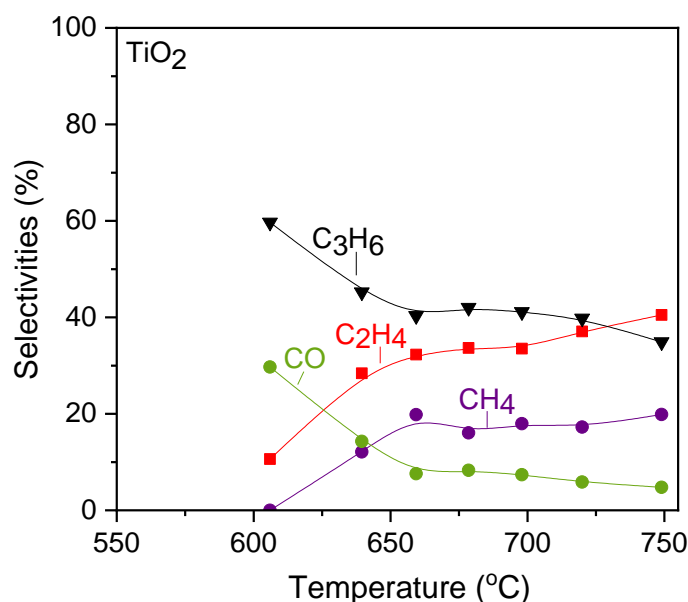


Σχήμα 5.2: Απόδοση C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 10% M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-TiO<sub>2</sub> (M: Ga, Cr, Ca, Sn) και TiO<sub>2</sub>.

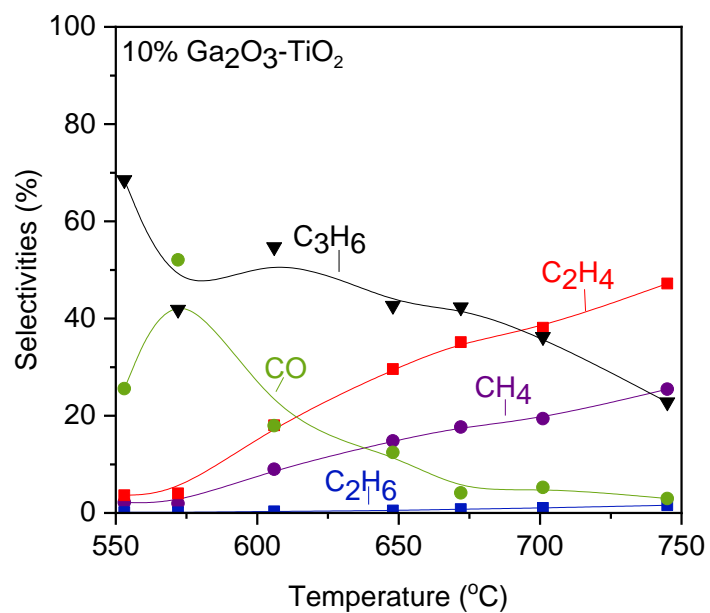
Στα Σχήματα 5.3-5.7 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Τα προϊόντα που ανιχνεύθηκαν σε όλες τις περιπτώσεις είναι τα C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO, CH<sub>4</sub> και ίχνη C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> εκτός του σκέτου TiO<sub>2</sub> για το οποίο δεν παρατηρήθηκε παραγωγή C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Μεγαλύτερη παραγωγή προπυλενίου βρέθηκε για τον καταλύτη 10%Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> με τιμή ~70% στην χαμηλότερη θερμοκρασία που εξετάστηκε (~600 °C). Εξίσου σημαντική είναι και η εκλεκτικότητα ως προς προπυλένιο για το σκέτο TiO<sub>2</sub> στους 600 °C. Και στις δύο αυτές περιπτώσεις καταγράφονται οι υψηλότερες τιμές S<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> και S<sub>CO</sub> για χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης, ενώ με την αύξηση της θερμοκρασίας οι αντίστοιχες καμπύλες φθίνουν περιοδικά. Αντίθετα, με την αύξηση της θερμοκρασίας και την ελάττωση των S<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> και S<sub>CO</sub>, παρατηρείται απότομη αύξηση στην εκλεκτικότητα των S<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> και S<sub>CH<sub>4</sub></sub>. Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στις αντιδράσεις διάσπασης του προπανίου και προπυλενίου (4.6),(4.7),(4.8),(4.9) καθώς και υδρογονόλυσης του προπανίου ((4.4) και (4.5)) που μπορεί να λαμβάνουν χώρα με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η μέγιστη τιμή των S<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> και S<sub>CH<sub>4</sub></sub> ελήφθη στην τελική θερμοκρασία πειράματος (750 °C) φτάνοντας το 52% και 30%, αντίστοιχα, για την περίπτωση του Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στην περίπτωση του καταλύτη 10%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>. Όσον αφορά τη προσθήκη CaO στο TiO<sub>2</sub>, φαίνεται να μην επιδρά θετικά στην εκλεκτικότητα ως προς προπυλένιο συγκριτικά με εκείνη του σκέτου TiO<sub>2</sub>. Ωστόσο, παρατηρείται υψηλότερη τιμή S<sub>CO</sub> (~55%) στο θερμοκρασιακό εύρος 580-650 °C σε σχέση με τα υπόλοιπα οξειδία. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη πραγματοποίηση της αντίστροφης αντίδρασης WGS (4.3), της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου (4.10) ή και της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard (4.11) που ευνοούν την

παραγωγή CO. Όσον αφορά την προσθήκη SnO<sub>2</sub> στο φορέα TiO<sub>2</sub>, οι εκλεκτικότητες ως προς όλα τα προϊόντα της αντίδρασης φαίνεται να παραμένουν πρακτικά σταθερές σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε. Ας σημειωθεί ότι τα ίχνη C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> που παρήχθησαν για όλα τα σύνθετα οξειδία μετάλλων πιθανόν να οφείλονται στις αντιδράσεις υδρογονόλυσης του προπανίου (4.4),(4.5) [30].

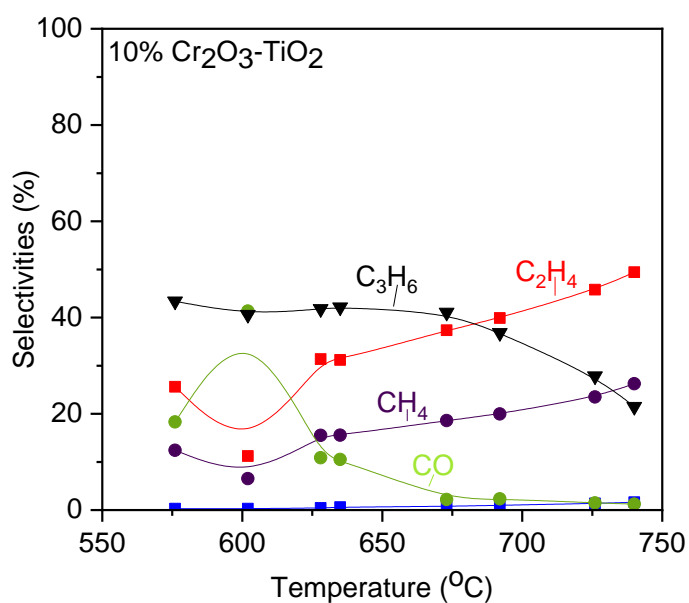
Τα παραπάνω αποτελέσματα συμφωνούν με προηγούμενες μελέτες, όπου καταλύτες που περιείχαν Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσίασαν αυξημένη μετατροπή προπανίου [32],[57]. Αναφέρεται επίσης, ότι η παρουσία των οξειδίων μετάλλων επηρέασε σημαντικά την απόδοση, με τους καταλύτες που ήταν ενισχυμένοι με Ga και Cr να επιτυγχάνουν υψηλή απόδοση προπυλενίου [27],[32],[57]. Η υψηλή δραστηριότητα του καταλύτη Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> όπως προέκυψε και στα αποτελέσματα του πειράματος, αποδίδεται στον υψηλότερο αριθμό ισχυρών όξινων θέσεων και στην ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και TiO<sub>2</sub> [32]. Επιπλέον, έχει διαπιστωθεί πως οι δομικές και οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των οξειδίων CrO<sub>x</sub>, οδήγησαν σε υψηλή δραστηριότητα και εκλεκτικότητα των καταλυτών με βάση το CrO<sub>x</sub> για την αντίδραση ODP με CO<sub>2</sub>, με την καταλυτική απόδοση να επηρεάζεται σημαντικά από την αναλογία Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>6+</sup> και την εύκολη εναλλαγή Cr<sup>3+</sup> και Cr<sup>6+</sup> σε υψηλές θερμοκρασίες [57],[58].



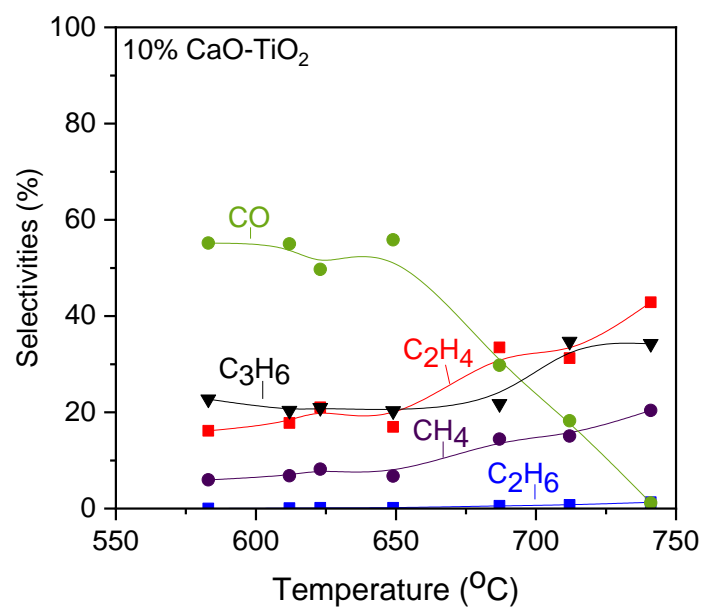
Σχήμα 5.3: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη TiO<sub>2</sub>.



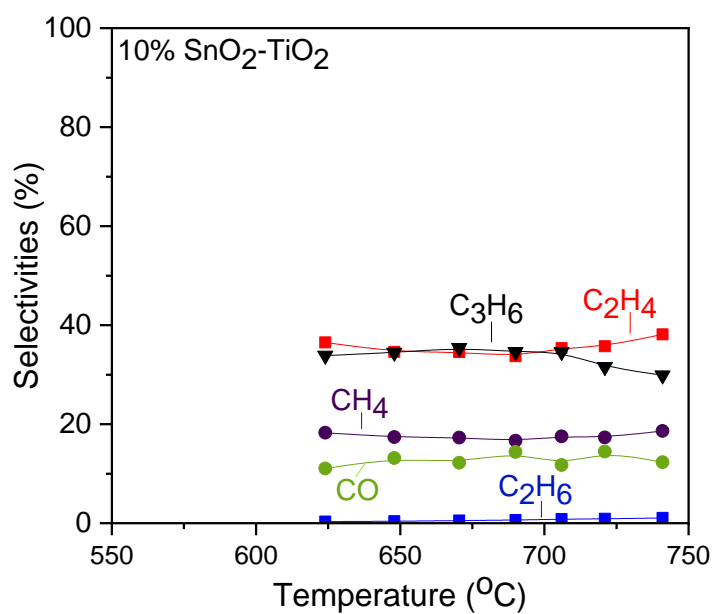
Σχήμα 5.4: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 10% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>.



Σχήμα 5.5: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 10% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>.



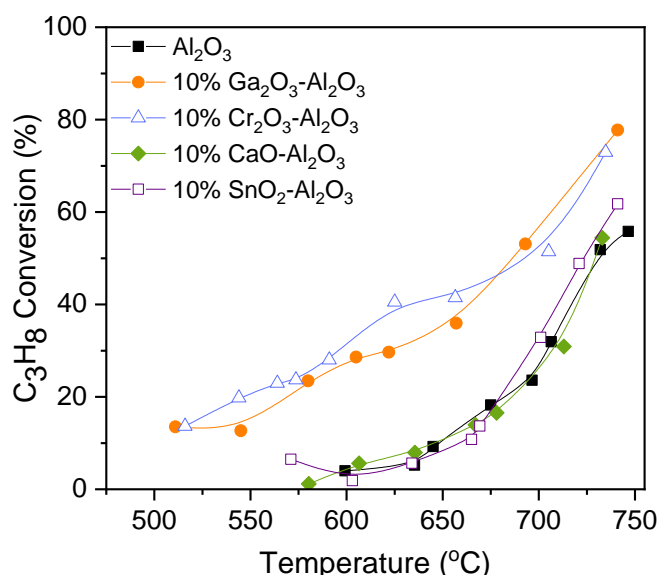
Σχήμα 5.6: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 10% CaO-TiO<sub>2</sub>.



Σχήμα 5.7: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 10% SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.

### 5.2.2 Μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς σύνθετων οξειδίων 10% $M_xO_y$ - $Al_2O_3$

Στα συγκεκριμένα πειράματα, μελετήθηκε η ενεργότητα διαφόρων οξειδίων μετάλλων υποστηριγμένων σε φορέα  $Al_2O_3$  (10%  $M_xO_y$ - $Al_2O_3$ ,  $M_xO_y$ :  $Ga_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $SnO_2$ ) καθώς και του σκέτου  $Al_2O_3$  για την αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου με  $CO_2$ . Στο Σχήμα 5.8 απεικονίζεται η μετατροπή (%) του προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για κάθε καταλύτη.



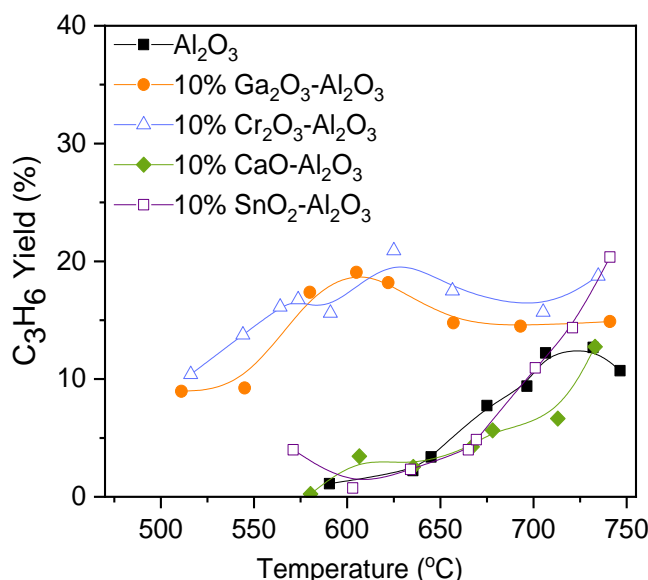
Σχήμα 5.8: Μετατροπή  $C_3H_8$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 10%  $M_xO_y$ - $Al_2O_3$  (M: Ga, Cr, Ca, Sn) και  $Al_2O_3$ .

Αρχικά, παρατηρείται πως η παρουσία των  $Ga_2O_3$  και  $Cr_2O_3$  στην επιφάνεια του  $Al_2O_3$  οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς σε σχέση με τα υπόλοιπα οξείδια μετάλλων αλλά και του σκέτου  $Al_2O_3$ . Ο καταλύτης 10%  $Cr_2O_3$ - $Al_2O_3$  παρουσιάζει ελαφρώς υψηλότερες μετατροπές στο μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος σε σχέση με τον 10%  $Ga_2O_3$ - $Al_2O_3$ , ωστόσο ο τελευταίος δείχνει να ευνοείται ελάχιστα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 675 °C, φτάνοντας σε βέλτιστη μετατροπή ~80% για την υψηλότερη θερμοκρασία αντίδρασης (750 °C). Αντίθετα, οι καταλύτες 10%  $CaO$ - $Al_2O_3$  και  $Al_2O_3$  εμφανίζουν την χειρότερη καταλυτική συμπεριφορά χωρίς να διακρίνονται εμφανείς διαφορές μεταξύ τους, ξεπερνώντας μόλις το 30% του βαθμού μετατροπής στους 700 °C. Όσον αφορά τον καταλύτη 10%  $SnO_2$ - $Al_2O_3$ , φαίνεται να παρουσιάζει ελάχιστη αύξηση της μετατροπής πάνω από τους 675 °C συγκριτικά με τα δύο προηγούμενα μεικτά οξείδια, χωρίς ωστόσο να εμφανίζει κάποια σημαντική διαφορά.

Στο Σχήμα 5.9 παρουσιάζεται η απόδοση (%) του προπυλενίου συναρτήσει της θερμοκρασίας, με τις καμπύλες αντίδρασης να εμφανίζονται στο θερμοκρασιακό εύρος 500-750 °C. Όπως και στο Σχήμα 5.8, παρατηρείται σημαντική διαφορά μεταξύ των καμπυλών απόδοσης προπυλενίου των καταλυτών 10%  $Cr_2O_3$ - $Al_2O_3$  και 10%  $Ga_2O_3$ - $Al_2O_3$  σε σχέση με εκείνες των υπολοίπων, οδηγώντας σε μεγαλύτερες αποδόσεις σχεδόν σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε φτάνοντας κοντά στο 20% στους 600 °C. Επιπλέον, είναι και οι μοναδικοί που ενεργοποιούνται σε θερμοκρασίες μικρότερες από 550 °C. Σχετικά με τον καταλύτη 10%  $SnO_2$ - $Al_2O_3$ , παρατηρείται απότομη αύξηση της απόδοσης ως

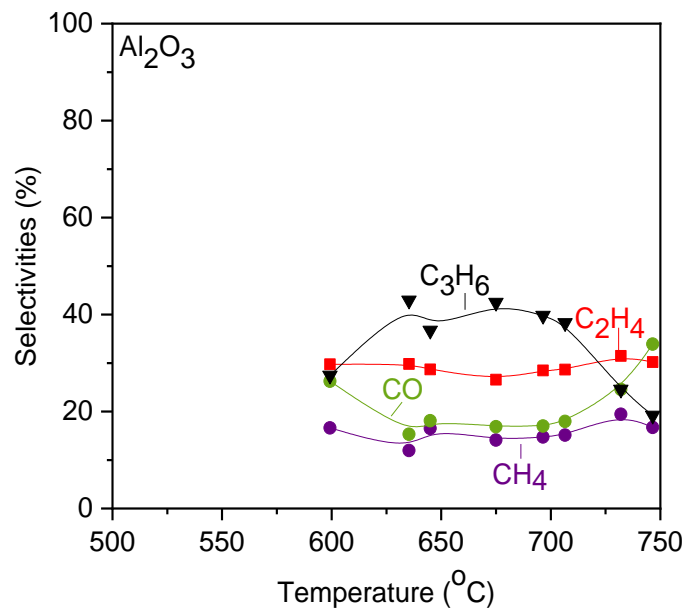
προς προπυλένιο πάνω από τους 670 °C φτάνοντας στο 20% στους 740 °C. Όσον αφορά τους καταλύτες 10%  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  εμφανίζουν τις χαμηλότερες αποδόσεις προπυλενίου οι οποίες δεν ξεπερνούν το 10-11%.

Σε συμφωνία με τα αποτελέσματα έχει αναφερθεί σε έρευνα των Xia et al. [80] πως η υψηλή δραστηριότητα του καταλύτη  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  οφείλεται στην υψηλή επιφάνεια και την μεγάλη ποσότητα τετραεδρικών ιόντων Ga, τα οποία συσχετίζονται με τις μεσαίας ισχύος όξινες θέσεις Lewis.

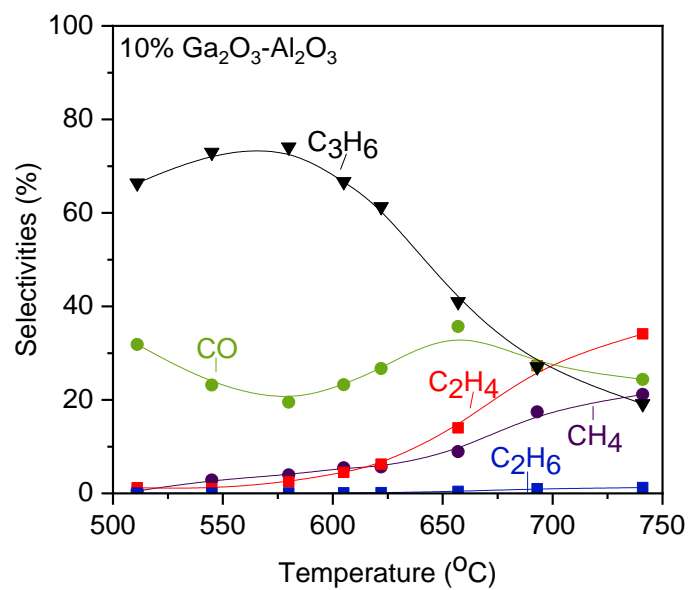


Σχήμα 5.9: Απόδοση  $\text{C}_3\text{H}_6$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 10%  $\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$  (M: Ga, Cr, Ca, Sn) και  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Στα Σχήματα 5.10-5.14 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 10%  $\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Τα προϊόντα που ανιχνεύθηκαν σε όλες τις περιπτώσεις είναι τα  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , CO,  $\text{CH}_4$  καθώς και ίχνη  $\text{C}_2\text{H}_6$  μόνο για τα σύνθετα οξειδία μετάλλων. Παρατηρείται μεγάλη διαφορά στην εκλεκτικότητα ως προς  $\text{C}_3\text{H}_6$  κυρίως για τους καταλύτες 10%  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  και 10%  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , καθώς εμφανίζουν πολύ υψηλότερη παραγωγή προπυλενίου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (500-600 °C). Η εκλεκτικότητα ως προς προπυλένιο μειώνεται προοδευτικά με αύξηση της θερμοκρασίας για όλους τους καταλύτες, γεγονός που συνοδεύεται από αύξηση των  $S_{\text{C}_2\text{H}_4}$  και  $S_{\text{CH}_4}$ . Αυτό σημαίνει πως είναι πιθανό να διεξάγονται οι αντιδράσεις διάσπασης του προπανίου και προπυλενίου ((4.6),(4.7),(4.8),(4.9)), καθώς και υδρογονόλυσης του προπανίου ((4.4) και (4.5)) με αποτέλεσμα την μείωση της παραγωγής προπυλενίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι για τους πιο ενεργούς καταλύτες 10%  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  και 10%  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , η παραγωγή των ανεπιθύμητων προϊόντων  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$  και  $\text{C}_2\text{H}_6$  πρακτικά καταστέλλεται σε θερμοκρασίες < 600 °C. Όσον αφορά το CO, η εκλεκτικότητα του παρουσιάζει παρόμοιες τιμές για όλα τα οξειδία που εξετάστηκαν, η οποία παραμένει πρακτικά σταθερή με αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό πιθανό να οφείλεται στο γεγονός ότι το CO παράγεται από διάφορες αντιδράσεις ((4.2),(4.3),(4.6),(4.10),(4.11)) κάθε μία από τις οποίες επηρεάζεται σε διαφορετικό βαθμό από τη φύση του εκάστοτε οξειδίου οδηγώντας τελικά σε πρακτικά παρόμοιες τιμές εκλεκτικότητας.

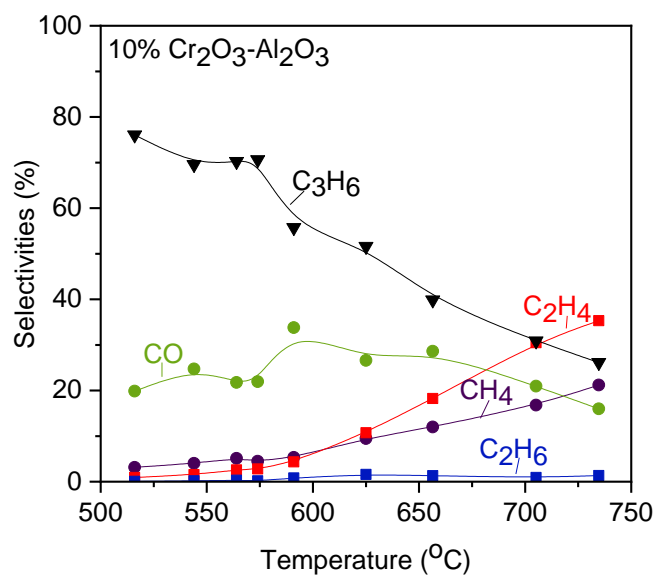


Σχήμα 5.10: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

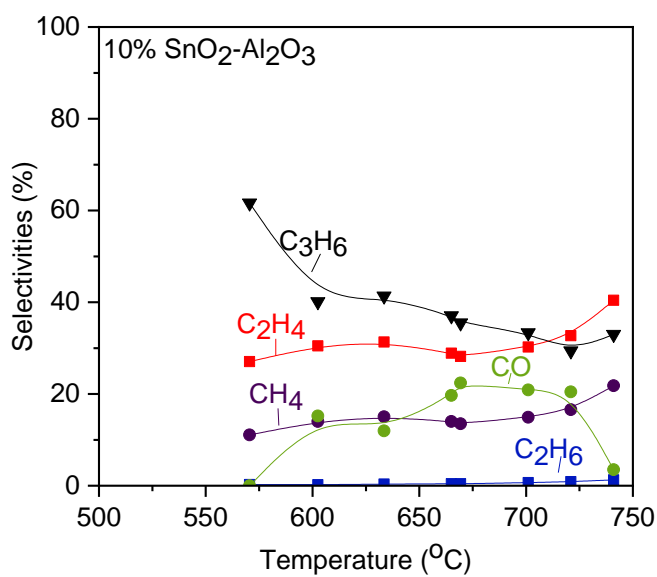


Σχήμα 5.11: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 10% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

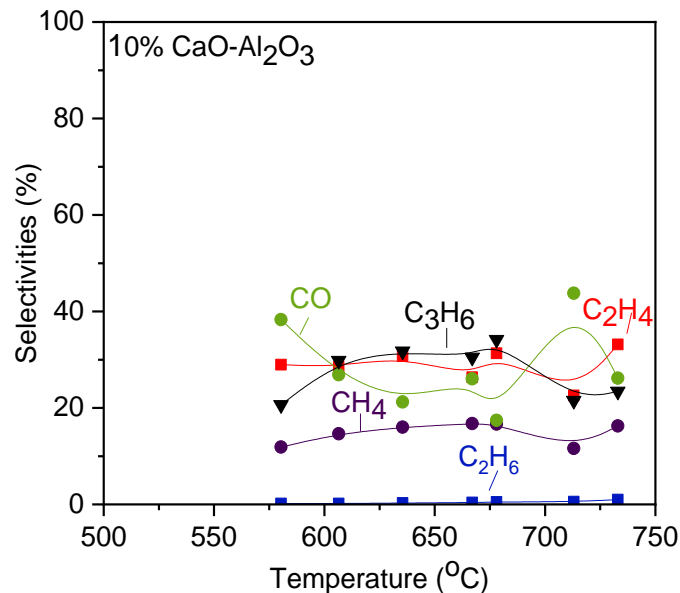




Σχήμα 5.12: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 10% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



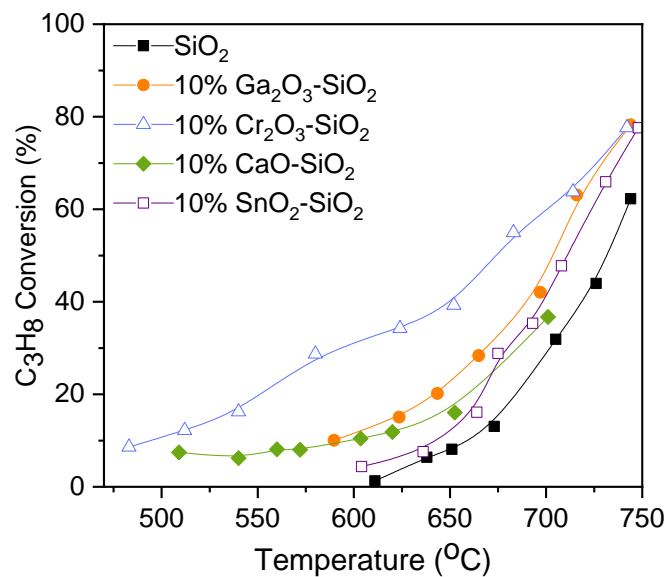
Σχήμα 5.13: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 10% SnO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Σχήμα 5.14: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 10% CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 5.2.3 Μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς σύνθετων οξειδίων 10% M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-SiO<sub>2</sub>

Στα συγκεκριμένα πειράματα, μελετήθηκε η ενεργότητα διαφόρων οξειδίων μετάλλων υποστηριγμένων σε φορέα SiO<sub>2</sub> (10% M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>- SiO<sub>2</sub>, M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>: Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, SnO<sub>2</sub>) καθώς και του σκέτου SiO<sub>2</sub> για την αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου με CO<sub>2</sub>. Στο Σχήμα 5.15 απεικονίζεται η μετατροπή (%) του προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για κάθε καταλύτη.

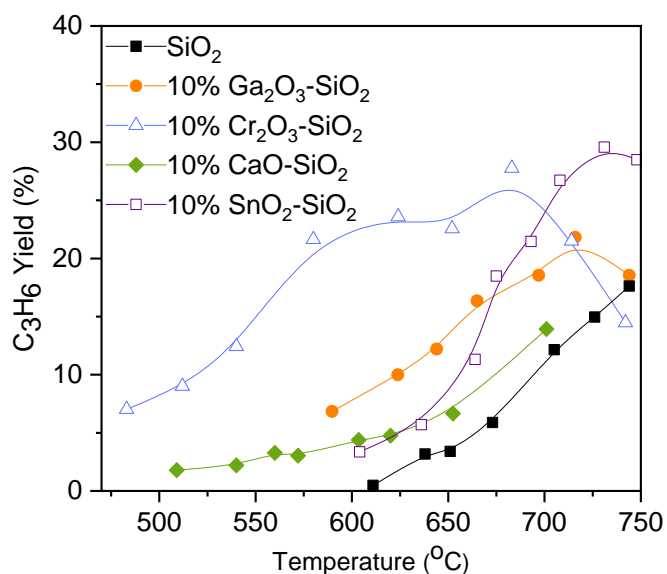


Σχήμα 5.15: Μετατροπή συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 10% M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>- SiO<sub>2</sub> (M: Ga, Cr, Ca, Sn) και SiO<sub>2</sub>.

Παρατηρείται ότι η μετατροπή του προπανίου για το σκέτο  $\text{SiO}_2$  αυξάνεται προοδευτικά από 1.2 σε 58% με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 610 στους 740 °C. Η καμπύλη μετατροπής του προπανίου μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες με την προσθήκη οξειδίων μετάλλων στην επιφάνεια του  $\text{SiO}_2$ . Η μετατόπιση αυτή είναι σημαντικότερη για τον καταλύτη που περιέχει  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (κατά ~110 °C για  $X_{\text{C}_3\text{H}_8}=30\%$ ) και μικρότερη για τους καταλύτες που περιέχουν  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  και  $\text{SnO}_2$  (κατά ~30 °C για  $X_{\text{C}_3\text{H}_8}=30\%$ ). Συγκεκριμένα, ο πιο ενεργός καταλύτης  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ενεργοποιείται περίπου στους 480 °C και επιτυγχάνει μετατροπή προπανίου ίση με ~77% στους 740 °C. Οι καταλύτες  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  και  $\text{CaO-SiO}_2$  παρουσιάζουν ενδιάμεση και παρόμοια μεταξύ τους συμπεριφορά. Αν και ο καταλύτης  $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$  ενεργοποιείται στις ίδιες περίπου θερμοκρασίες με το σκέτο  $\text{SiO}_2$ , οδηγεί σε συγκρίσιμες  $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$  με εκείνες που μετρήθηκαν για αυτούς που περιέχουν  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  και  $\text{CaO}$  σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τους 650 °C, φτάνοντας το 72% στους 740 °C [30],[48].

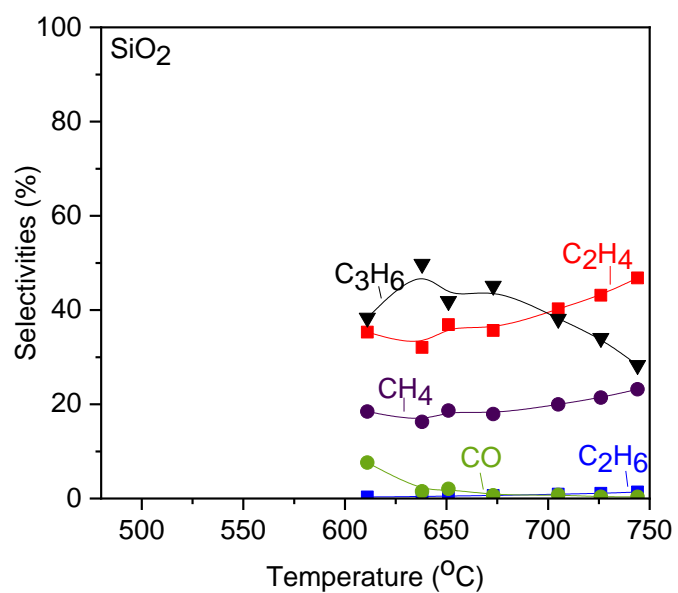
Στο Σχήμα 5.16 απεικονίζεται η απόδοση (%) του προπυλενίου συναρτήσει της θερμοκρασίας στο θερμοκρασιακό εύρος 450-750 °C. Παρατηρείται ότι η απόδοση προπυλενίου είναι σημαντικά υψηλότερη για τον καταλύτη 10%  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  σε θερμοκρασίες μικρότερες από 680 °C, η οποία, ωστόσο, παρουσιάζει απότομη πτώση σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η παραγωγή προπυλενίου ευνοείται πάνω από τους 600 °C για τον καταλύτη που περιέχει  $\text{SnO}_2$  παρουσιάζοντας απότομη αύξηση με άνοδο της θερμοκρασίας οδηγώντας σε μέγιστη απόδοση ίση με 30 % στους 730 °C. Ο καταλύτης 10%  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  παρουσιάζει υψηλότερες αποδόσεις προπυλενίου από τον καταλύτη 10%  $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$  κάτω από τους 660 °C, ενώ το αντίθετο παρατηρείται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Αντίθετα, ο καταλύτης 10%  $\text{CaO-SiO}_2$ , αν και δίνει μετρήσιμες αποδόσεις προπυλενίου σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (> 500 °C), η αύξηση της απόδοσης του δεν είναι σημαντική αυξάνοντας τη θερμοκρασία σε σχέση με τα υπόλοιπα σύνθετα οξείδια μετάλλων. Ας σημειωθεί ότι για όλα τα σύνθετα οξείδια μετάλλων που εξετάστηκαν η απόδοση ως προς προπυλένιο είναι μεγαλύτερη από αυτήν του σκέτου  $\text{SiO}_2$  [30],[48].

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης συμφωνούν με αυτά που αναφέρθηκαν από τους Takehira et al. [52], οι οποίοι διαπίστωσαν ότι ο καταλύτης Cr-MCM-41 επέδειξε υψηλότερη καταλυτική απόδοση σε σύγκριση με τον καταλύτη Ga-MCM-41 για την οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου με  $\text{CO}_2$ . Επιπλέον, σε άλλη έρευνα αναφέρθηκε ότι αν και η εναπόθεση  $\text{CaO}$  σε  $\text{SiO}_2$  στην επιφάνεια δεν επηρέασε το  $S_{\text{C}_3\text{H}_6}$ , διαπιστώθηκε πώς το  $S_{\text{CO}}$  ενισχύθηκε σημαντικά παρουσία  $\text{CaO}$  ( $S_{\text{CO}} > S_{\text{C}_3\text{H}_6}$ ) κάτω από τους 535 °C, υποδεικνύοντας ότι η αντίδραση RWGS ή και η αντίστροφη αντίδραση Boudouard μπορούν να κυριαρχήσουν σε αυτόν τον καταλύτη έναντι της αντίδρασης  $\text{CO}_2\text{-ODP}$ , με αποτέλεσμα υψηλότερη παραγωγή  $\text{CO}$  [48]. Επιπρόσθετα, τα  $S_{\text{CH}_4}$  και  $S_{\text{C}_2\text{H}_4}$  που μετρήθηκαν για τους καταλύτες  $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  και  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , ήταν σημαντικά χαμηλότερα σε σύγκριση με αυτά που μετρήθηκαν για τα δείγματα καθαρού  $\text{SiO}_2$  και  $\text{CaO-SiO}_2$  σε όλο το εξεταζόμενο εύρος θερμοκρασιών, γεγονός το οποίο δείχνει ότι οι ανεπιθύμητες αντιδράσεις μετριάστηκαν σε κάποιο βαθμό στα προηγούμενα δείγματα και καταστέλλονται πρακτικά κάτω από τους 625 °C για τους καταλύτες  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  και  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Το  $S_{\text{C}_2\text{H}_4}$  σε όλες τις περιπτώσεις βρέθηκε <1,3%.

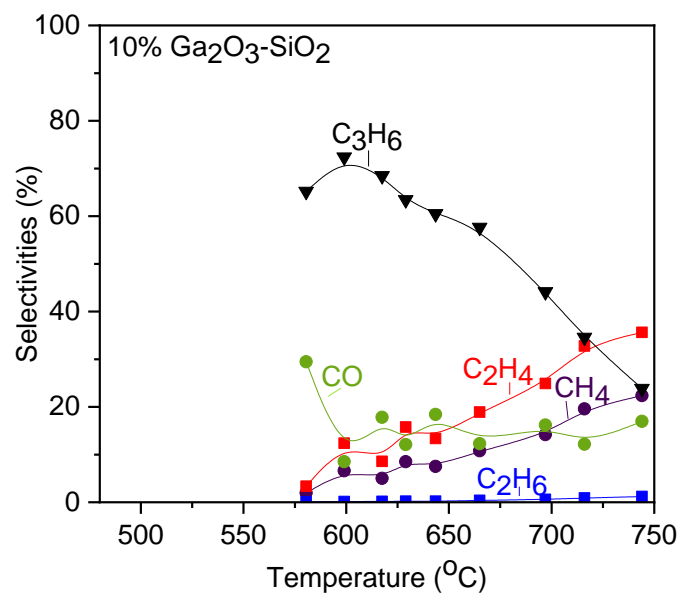


Σχήμα 5.16: Απόδοση  $C_3H_6$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 10%  $M_xO_y$ - $SiO_2$  (M: Ga, Cr, Ca, Sn) και  $SiO_2$ .

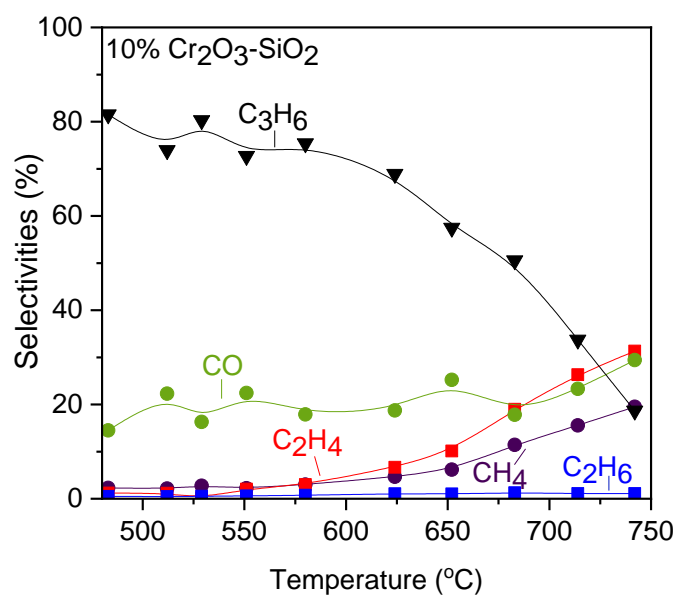
Στα Σχήματα 5.17-5.21 παρουσιάζεται η κατανομή των προϊόντων της αντίδρασης με τη θερμοκρασία. Τα προϊόντα που ανιχνεύθηκαν, όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, είναι τα  $C_3H_6$ ,  $C_2H_4$ , CO,  $CH_4$  και ίχνη  $C_2H_6$ . Με εξαίρεση τον καταλύτη 10%  $CaO-SiO_2$ , ο οποίος παρουσιάζει συγκρίσιμες  $S_{C_3H_6}$  με εκείνες του σκέτου  $SiO_2$ , η εκλεκτικότητα ως προς προπυλένιο είναι αξιοσημείωτα μεγαλύτερη για τα υπόλοιπα σύνθετα οξείδια μετάλλων, ειδικότερα για τα 10%  $Ga_2O_3-SiO_2$  και 10%  $Cr_2O_3-SiO_2$  όπου το  $S_{C_3H_6}$  φτάνει το 76% στους 586 °C και το 81.5% στους 483 °C αντίστοιχα. Ωστόσο, με την αύξηση της θερμοκρασίας και κυρίως πάνω από τους 600 °C η εκλεκτικότητα του  $C_3H_6$  μειώνεται απότομα, ενώ παράλληλα παρατηρείται αύξηση των  $S_{C_2H_4}$  και  $S_{CH_4}$  λόγω της ενίσχυσης των αντιδράσεων διάσπασης του προπανίου και προπυλενίου ((4.6),(4.7),(4.8),(4.9)) καθώς και των αντιδράσεων υδρογονόλυσης του προπανίου ((4.4) και 4.5)). Όσον αφορά την εκλεκτικότητα του CO, τόσο στην περίπτωση του σκέτου  $SiO_2$ , όσο και παρουσία  $SnO_2$  διακρίνεται πολύ χαμηλή παραγωγή σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος, ενώ για τα υπόλοιπα οξείδια παρατηρείται σχετικά σταθερή τιμή και ίση με 15-20%. Εξαίρεση αποτελεί ο καταλύτης 10% $CaO-SiO_2$ , καθώς παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή  $S_{CO}$ , περίπου 50% στους 500 °C. Ομοίως, η διακύμανση της εκλεκτικότητας του προπυλενίου καθώς και των υπόλοιπων προϊόντων έχει επιβεβαιωθεί από την έρευνα που αναφέρθηκε προηγουμένως [48].



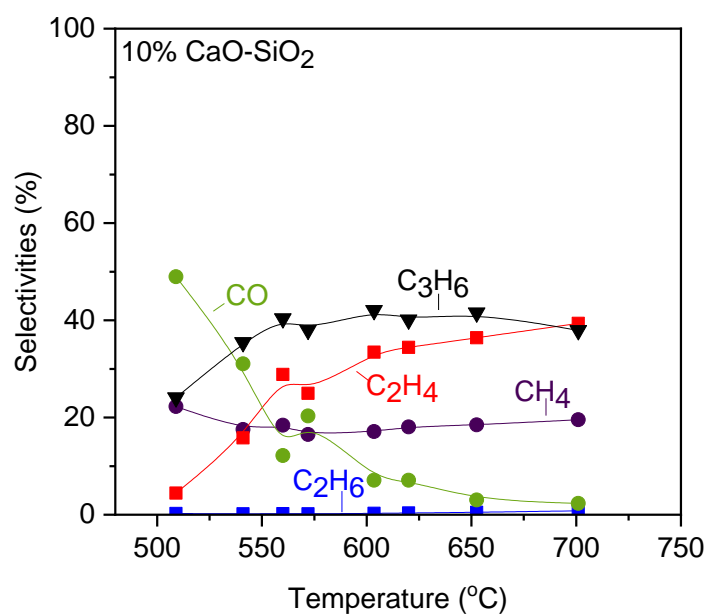
Σχήμα 5.17: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη SiO<sub>2</sub>.



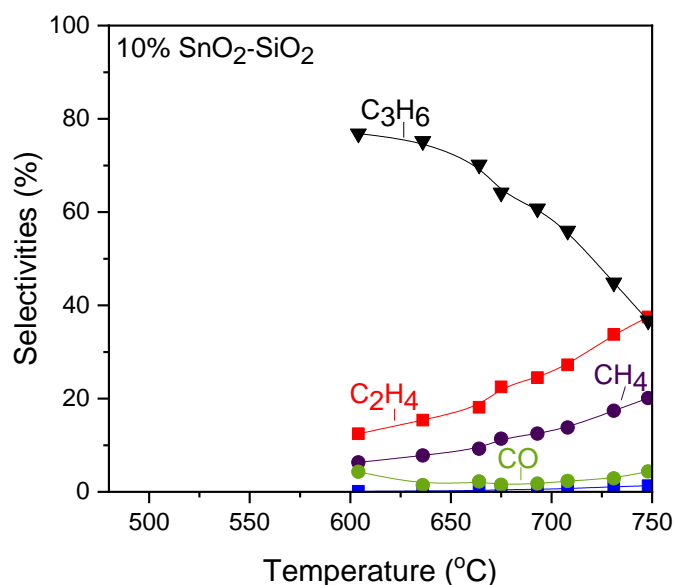
Σχήμα 5.18: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 10% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.



Σχήμα 5.19: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 10% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.



Σχήμα 5.20: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 10% CaO-SiO<sub>2</sub>.



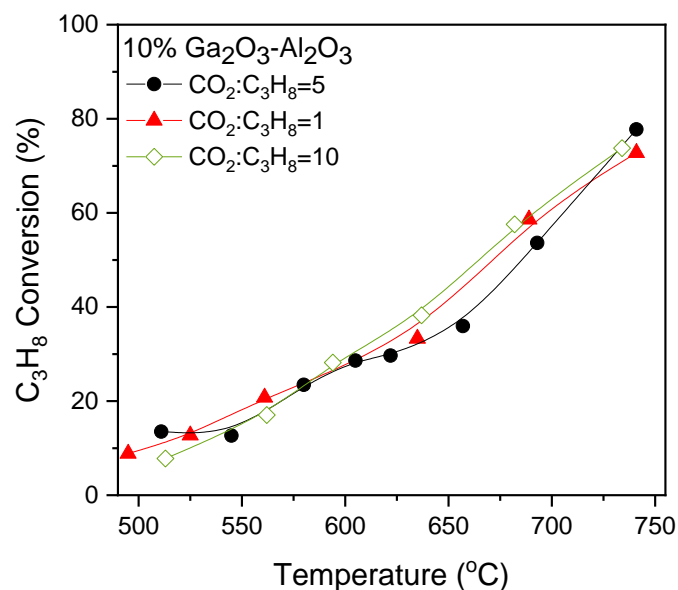
Σχήμα 5.21: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 10% SnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.

### 5.3 Επίδραση του λόγου CO<sub>2</sub>:C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> στην τροφοδοσία

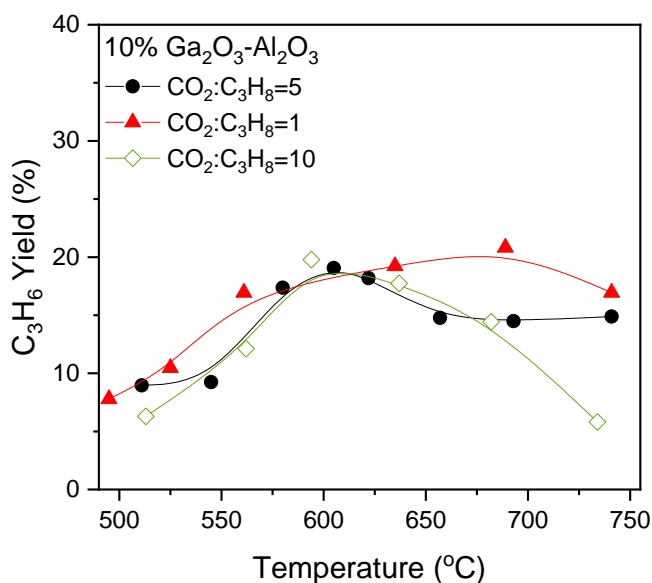
Μια λειτουργική παράμετρος που ενδεχομένως να επηρεάζει την απόδοση της διεργασίας είναι η μοριακή αναλογία CO<sub>2</sub>:C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> στο αντιδρών μείγμα. Στα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω η μοριακή αναλογία CO<sub>2</sub>:C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ήταν ίση με 5:1. Με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση της λειτουργικής αυτής παραμέτρου στην καταλυτική συμπεριφορά πραγματοποιήθηκαν πειράματα στα οποία η μοριακή αναλογία CO<sub>2</sub>:C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> μεταβάλλονταν από 1:1 έως 10:1 στους καταλύτες 10% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 10% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>3</sub> που ήταν ανάμεσα σε αυτούς που παρουσίασαν βέλτιστη συμπεριφορά.

#### 5.3.1 Επίδραση του λόγου CO<sub>2</sub>:C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> στη συμπεριφορά του καταλύτη 10% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Στα Σχήματα 5.22 και 5.23 παρουσιάζεται η επίδραση του λόγου CO<sub>2</sub>:C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> στη μετατροπή του προπανίου και την απόδοσης του προπυλενίου, αντίστοιχα, για τον καταλύτη 10% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Παρατηρείται ότι αύξηση του λόγου CO<sub>2</sub>:C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> από 1:1 σε 10:1 αφήνει τη μετατροπή του προπανίου πρακτικά ανεπηρέαστη. Το ίδιο ισχύει και για την απόδοση ως προς προπυλένιο, η οποία ενώ παρουσιάζει ελαφρώς μεγαλύτερες διακυμάνσεις δεν ακολουθεί κάποια τάση μεταβάλλοντας τη μοριακή αναλογία των αντιδρώντων στη τροφοδοσία. Τα αποτελέσματα φανερώνουν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> δεν επηρεάζει την καταλυτική συμπεριφορά.



Σχήμα 5.22: Επίδραση του λόγου  $\text{CO}_2:\text{C}_3\text{H}_8$  στην μετατροπή(%) του  $\text{C}_3\text{H}_8$  συναρτήσει της θερμοκρασίας σε καταλύτη 10%  $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ .

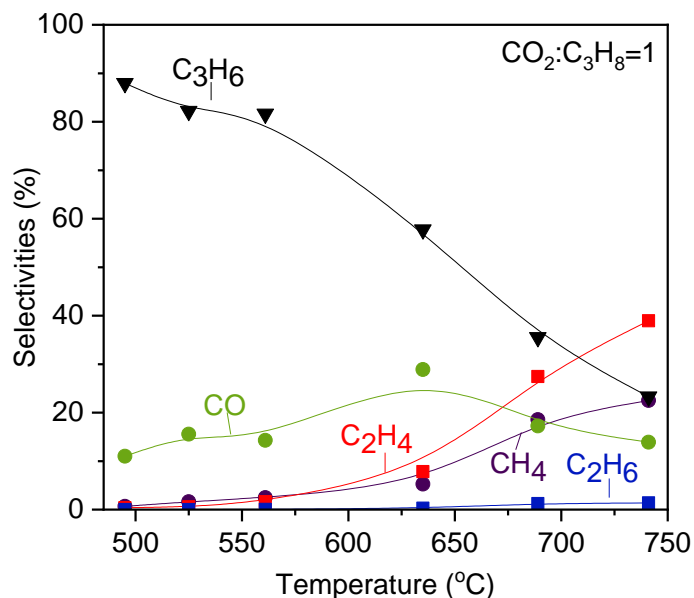


Σχήμα 5.23: Επίδραση του λόγου  $\text{CO}_2:\text{C}_3\text{H}_8$  στην απόδοση(%) του  $\text{C}_3\text{H}_6$  συναρτήσει της θερμοκρασίας σε καταλύτη 10%  $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ .

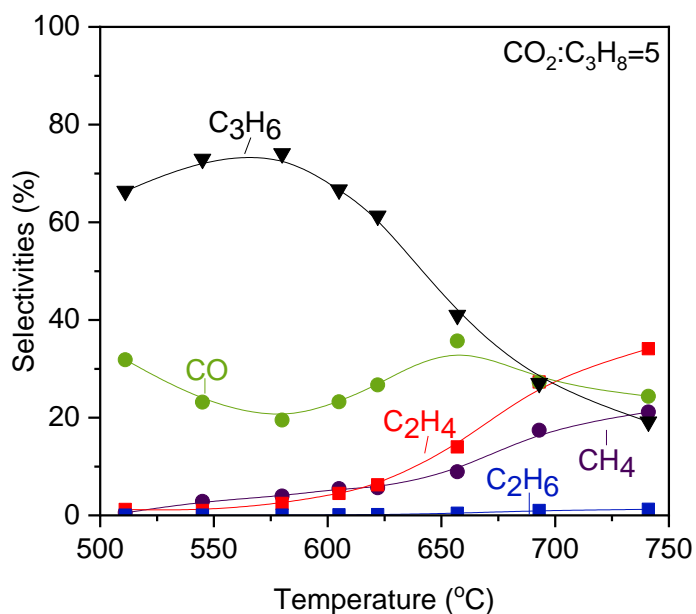
Στα Σχήματα 5.24, 5.25 και 5.26 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης για τις αναλογίες  $\text{CO}_2:\text{C}_3\text{H}_8$  1:1, 5:1 και 10:1, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα έδειξαν υψηλή παραγωγή προπυλενίου και για τις 3 περιπτώσεις μέχρι την θερμοκρασία των 600 °C, η οποία μειώνεται απότομα με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας φτάνοντας το 20% στους 750 °C. Η υψηλότερη τιμή  $S_{\text{C}_3\text{H}_6}$  (90% στους 495 °C) παρατηρήθηκε για λόγο 1:1. Όσον αφορά τα υπόλοιπα προϊόντα  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$  και  $\text{C}_2\text{H}_6$  παρατηρείται ότι για όλους τους λόγους οι καμπύλες τους διατηρούν την ίδια μορφή με ελάχιστες διαφορές στις τιμές τους, με την περίπτωση 10:1 να παρουσιάζει, ωστόσο, λίγο μικρότερη παραγωγή αυτών των προϊόντων. Επιπλέον, ενδιαφέρον εμφανίζει το γεγονός πως για οποιαδήποτε αναλογία



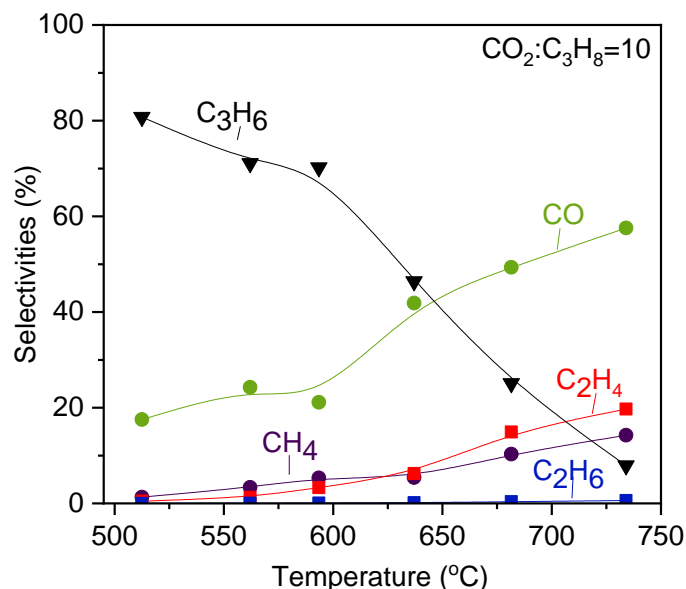
αντιδρώντων έχουμε  $S_{C_2H_4} > S_{CH_4}$  κυρίως πάνω από τους 600 °C. Μια πιθανή εξήγηση για αυτό, ίσως αποτελεί η ενίσχυση των αντιδράσεων διάσπασης του προπανίου σε σχέση με τις αντιδράσεις υδρογονόλυσής του. Σχετικά με το  $S_{CO}$ , αξιοσημείωτη είναι η σημαντική αύξησή του από 20 σε 60% με αύξηση της θερμοκρασίας για λόγο  $CO_2:C_3H_8 = 10:1$ . Η αύξηση αυτή πιθανό να οφείλεται στην ενίσχυση των αντίστροφων αντιδράσεων WGS (4.3) και Boudouard (4.11) με αύξηση της συγκέντρωσης του  $CO_2$  στη τροφοδοσία.



Σχήμα 5.24: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για μοριακή αναλογία  $CO_2:C_3H_8 = 1:1$  συναρτήσει της θερμοκρασίας σε καταλύτη 10%  $Ga_2O_3-Al_2O_3$ .



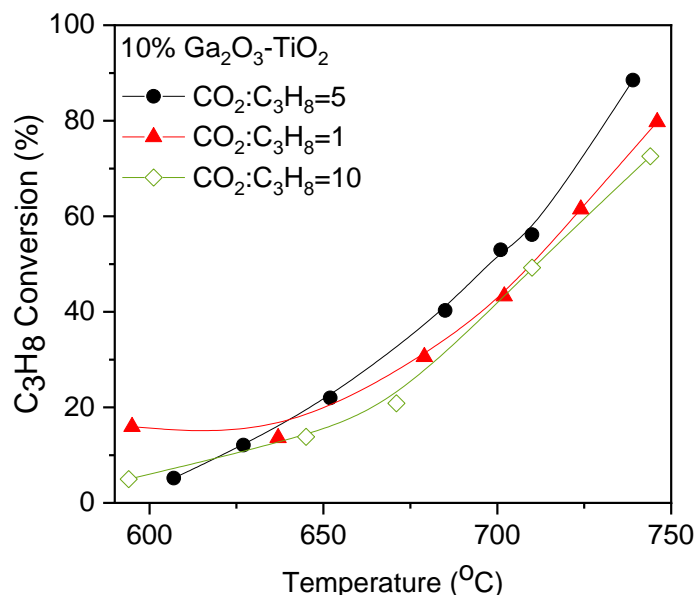
Σχήμα 5.25: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για μοριακή αναλογία  $CO_2:C_3H_8 = 5:1$  συναρτήσει της θερμοκρασίας σε καταλύτη 10%  $Ga_2O_3-Al_2O_3$ .



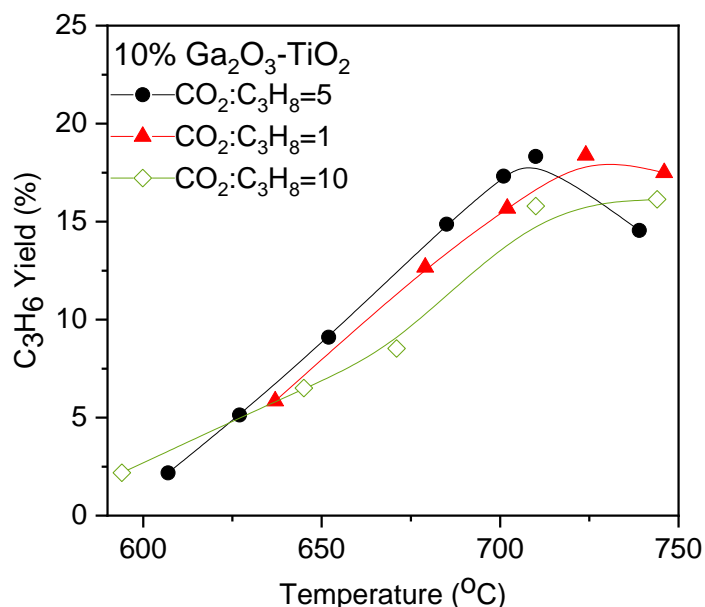
Σχήμα 5.26: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για μοριακή αναλογία  $\text{CO}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 10:1$  συναρτήσει της θερμοκρασίας σε καταλύτη 10%  $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 5.3.2 Επίδραση του λόγου $\text{CO}_2:\text{C}_3\text{H}_8$ στη συμπεριφορά του καταλύτη 10% $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ .

Στα Σχήματα 5.27 και 5.28, απεικονίζονται οι καμπύλες της μετατροπής του προπανίου και της απόδοσης του προπυλενίου, αντίστοιχα, συναρτήσει της θερμοκρασίας για λόγους  $\text{CO}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 10:1$ ,  $5:1$  και  $1:1$ , για τον καταλύτη 10%  $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ . Παρατηρήθηκε ότι, όπως και στην περίπτωση του καταλύτη 10%  $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ , η μοριακή αναλογία των αντιδρώντων στη τροφοδοσία φαίνεται να μην επηρεάζει σημαντικά τόσο την μετατροπή του προπανίου όσο και την απόδοση ως προς τη παραγωγή προπυλενίου, καθώς παρατηρούνται ελαφρές διακυμάνσεις χωρίς, ωστόσο, να ακολουθούν κάποια μονότονη τάση σε σχέση με το λόγο  $\text{CO}_2:\text{C}_3\text{H}_8$ .

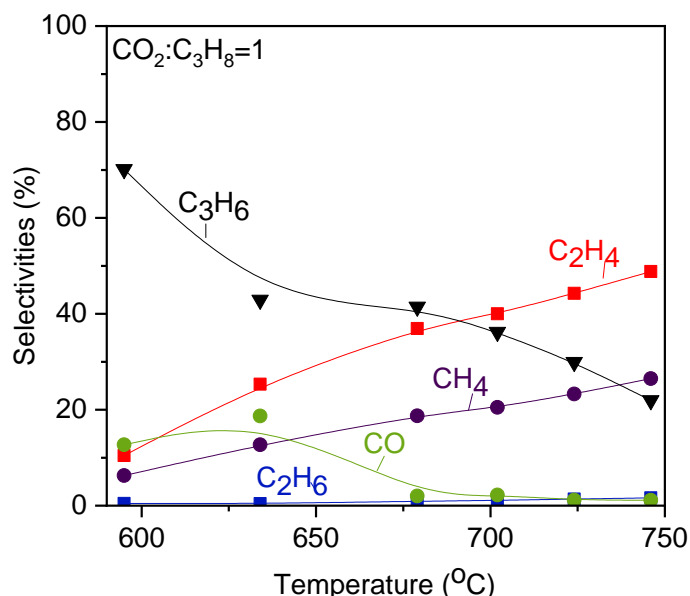


Σχήμα 5.27: Επίδραση του λόγου  $\text{CO}_2:\text{C}_3\text{H}_8$  στην μετατροπή(%) του  $\text{C}_3\text{H}_8$  συναρτήσει της θερμοκρασίας σε καταλύτη 10%  $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ .

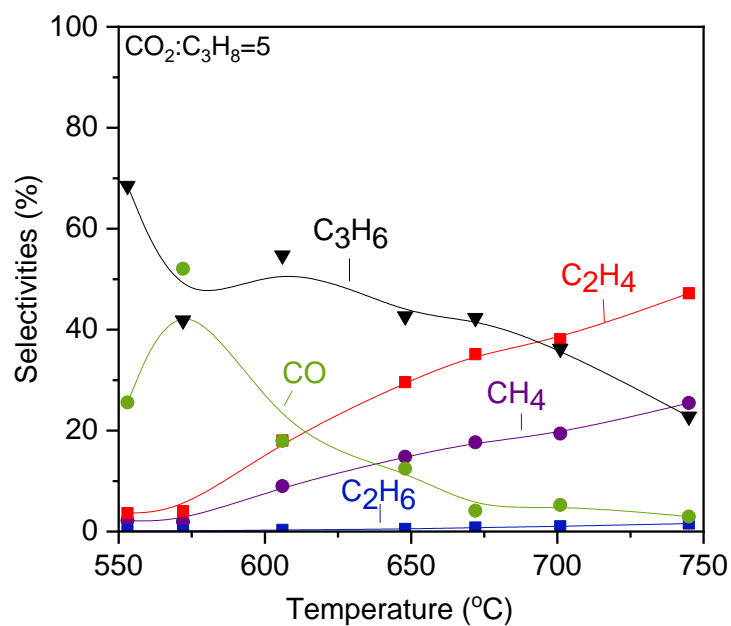


Σχήμα 5.28: Επίδραση του λόγου  $\text{CO}_2:\text{C}_3\text{H}_8$  στην απόδοση(%) του  $\text{C}_3\text{H}_6$  συναρτήσει της θερμοκρασίας σε καταλύτη 10%  $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ .

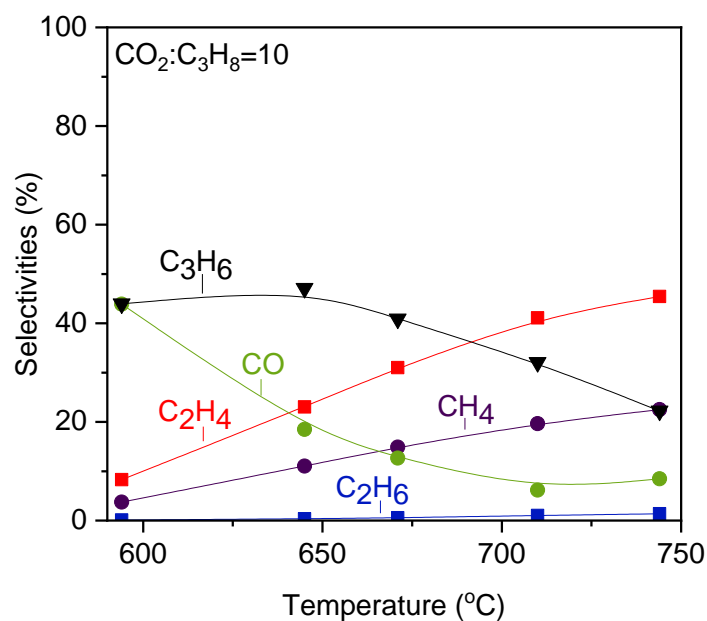
Στα Σχήματα 5.29, 5.30 και 5.31 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τις μοριακές αναλογίες  $\text{CO}_2:\text{C}_3\text{H}_8$  1:1, 5:1 και 10:1 αντίστοιχα. Μέγιστη τιμή  $S_{\text{C}_3\text{H}_6}$  και ίση με 70% μετρήθηκε για λόγο 1:1 στους 590 °C, η οποία ελαττώθηκε σημαντικά σε 20% στην τελική θερμοκρασία του πειράματος. Ανάλογη πτώση της εκλεκτικότητας του προπυλενίου με την αύξηση της θερμοκρασίας διακρίνεται και για τις υπόλοιπες αναλογίες  $\text{CO}_2:\text{C}_3\text{H}_8$  καταλήγοντας στην ίδια τιμή στους 750 °C. Επιπλέον, παρουσιάζεται αύξηση στην παραγωγή των  $\text{CH}_4$  και  $\text{C}_2\text{H}_4$  με αύξηση της θερμοκρασίας, με  $S_{\text{C}_2\text{H}_4} > S_{\text{CH}_4}$  σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος για οποιαδήποτε αναλογία μείγματος. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, μία πιθανή εξήγηση είναι η ενίσχυση των αντιδράσεων διάσπασης του προπανίου σε σχέση με την υδρογονόλυση του. Σημαντικές διαφορές παρουσιάζονται στην εκλεκτικότητα του CO, φτάνοντας κοντά στο 45% στους 595 °C για λόγο 10:1, τιμή αρκετά υψηλότερη σε σύγκριση με τις υπόλοιπες αναλογίες  $\text{CO}_2:\text{C}_3\text{H}_8$ .



Σχήμα 5.29: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για μοριακή αναλογία  $\text{CO}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:1$  συναρτήσει της θερμοκρασίας σε καταλύτη 10%  $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ .



Σχήμα 5.30: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για μοριακή αναλογία  $\text{CO}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 5:1$  συναρτήσει της θερμοκρασίας σε καταλύτη 10%  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ .



Σχήμα 5.31: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για μοριακή αναλογία  $\text{CO}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:1$  συναρτήσει της θερμοκρασίας σε καταλύτη 10%  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ .

Βιβλιογραφικά, αποτελέσματα σχετικά με την επίδραση του μοριακού λόγου  $\text{CO}_2:\text{C}_3\text{H}_8$  στην καταλυτική δραστηριότητα της αντίδρασης  $\text{CO}_2\text{-ODP}$  είναι συχνά αντιφατικά και φαίνεται να εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη [48]. Οι Al-Shafei κ.ά. [53] διαπίστωσαν ότι παρόλο που η μετατροπή προπανίου μειώθηκε όταν ο μοριακός λόγος  $\text{CO}_2:\text{C}_3\text{H}_8$  αυξήθηκε από 1.4:1 σε 12.2:1 σε καταλύτη  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ , η απόδοση προπυλενίου ενισχύθηκε, συνοδευόμενη από αύξηση του παραγόμενου λόγου προπυλενίου/αιθυλενίου

και ενίσχυση της αντίδρασης RWGS έναντι της αναμόρφωσης ξηρού προπανίου. Σύμφωνα με την μελέτη, τα ευρήματα αυτά έδειξαν ότι η διάσπαση του δεσμού C-H διευκολύνθηκε σε σύγκριση με εκείνη του δεσμού C-C, παρέχοντας σαφές πλεονέκτημα στην αποτελεσματικότητα της διεργασίας. Μια αύξηση του λόγου  $S_{C_3H_6}/S_{C_2H_4}$  τόσο στους 600 °C όσο και στους 700 °C παρατηρήθηκε επίσης στα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης με την αύξηση της μοριακής αναλογίας CO<sub>2</sub>:C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> από 1:1 έως 5:1, η οποία ωστόσο, μειώθηκε για CO<sub>2</sub>:C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>=10:1. Αυτό υποδηλώνει ότι ο ρυθμός διάσπασης του δεσμού C-H σε σχέση με αυτόν του δεσμού C-C μπορεί να βελτιστοποιηθεί με την κατάλληλη επιλογή των μερικών πιέσεων CO<sub>2</sub> και C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> στο ρεύμα αερίου. Επιπλέον, οι Tian κ.ά. [54] δήλωσαν ότι ο ρυθμός της RWGS μειώθηκε με τη μείωση της αναλογίας CO<sub>2</sub>:C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> στην τροφοδοσία από 4:1 σε 1:4 σε καταλύτη In/HZSM-5, η οποία ακολουθήθηκε από ενίσχυση της πυρόλυσης προπανίου όταν χρησιμοποιήθηκε προπάνιο σε περίσσεια. Θα πρέπει να σημειωθεί ωστόσο, ότι για αναλογίες CO<sub>2</sub>:C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> μεταξύ 1:1 και 4:1, η μεταβολή της εκλεκτικότητας του προϊόντος δεν ήταν σημαντική. Σε άλλη μελέτη των Liu et al. [55] βρέθηκε ότι παρόλο που η καταλυτική δραστηριότητα και η σταθερότητα βελτιώθηκαν σημαντικά με την εισαγωγή CO<sub>2</sub> στην τροφοδοσία, η μετατροπή προπανίου μειώθηκε ελαφρώς με την αύξηση της αναλογίας CO<sub>2</sub>:C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> από 0.5:1 σε 3:1, γεγονός που οδήγησε τους ερευνητές στο συμπέρασμα ότι οι χαμηλές συγκεντρώσεις CO<sub>2</sub> ήταν επαρκείς για αυτές τις βελτιώσεις.

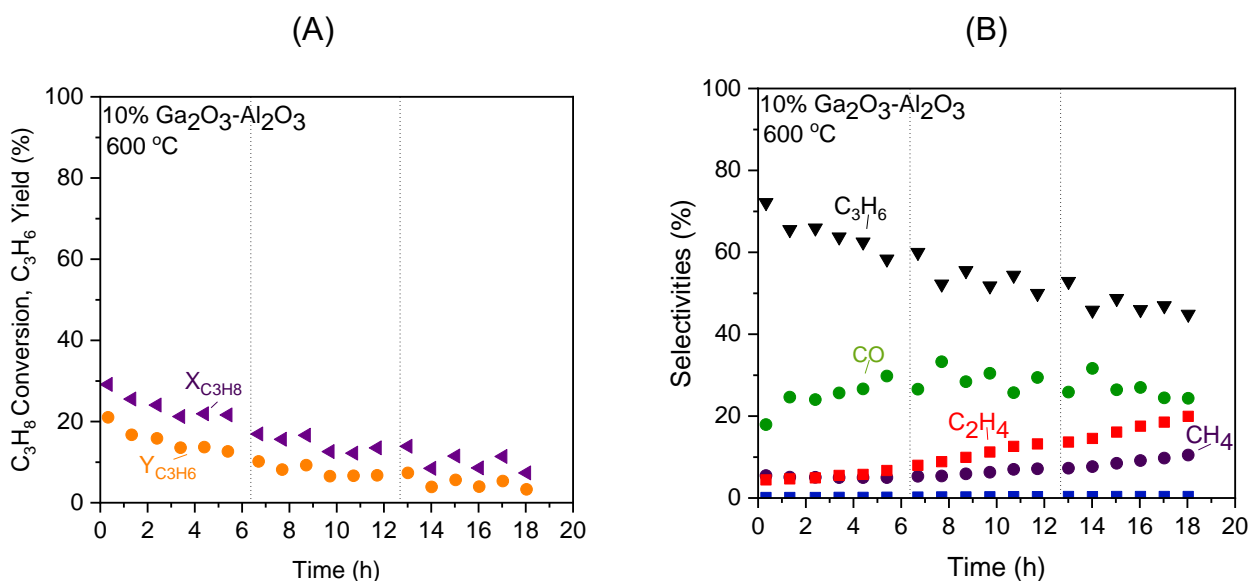
#### 5.4 Πειράματα μακροχρόνιας σταθερότητας

Η καταλυτική σταθερότητα είναι μια σημαντική παράμετρος που εξετάζει την ανθεκτικότητα του καταλυτικού συστήματος με την πάροδο του χρόνου στις συνθήκες της αντίδρασης. Στο Κεφάλαιο αυτό εξετάστηκε η σταθερότητα των καταλυτών 10% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> και 10% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> σε σταθερή θερμοκρασία ως προς την μετατροπή του προπανίου, την απόδοση του προπυλενίου και την εκλεκτικότητα των προϊόντων για την αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου με CO<sub>2</sub>. Οι συνθήκες πειράματος ήταν ίδιες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στο Ενότητα 5.1, δηλαδή μοριακή αναλογία CO<sub>2</sub>:C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> =5:1 και συνολική ροή αντιδρώντων  $F_{total}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

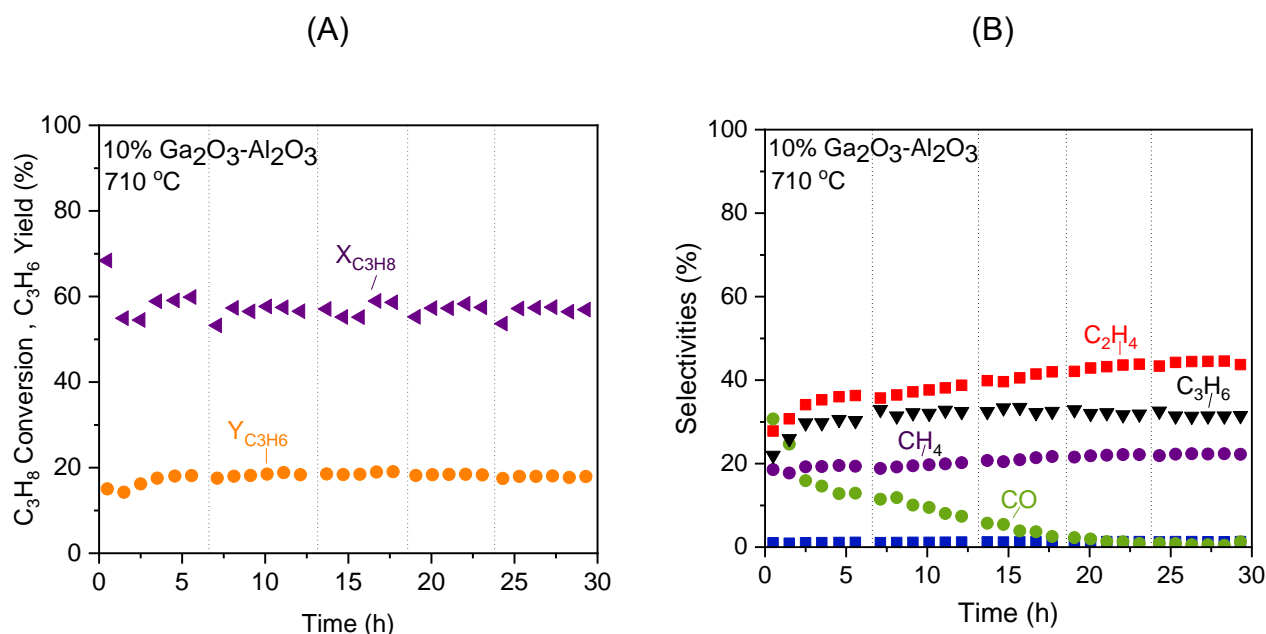
##### 5.4.1: Μελέτη σταθερότητας του καταλύτη 10% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Στο Σχήματα 5.32 και 5.33 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων μακροχρόνιας σταθερότητας που ελήφθησαν για τον καταλύτη 10% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στους 600 °C και 710 °C. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν στους 600 °C έδειξαν ότι ο καταλύτης χάνει την ενεργότητα του με το χρόνο αντίδρασης, καθώς παρατηρείται μείωση της απόδοσης ως προς προπυλένιο από 21% σε 5% και της μετατροπής του προπανίου από 29% σε 11% σε διάστημα 20 h. Παράλληλα, όπως ήταν αναμενόμενο, παρατηρήθηκε μείωση της εκλεκτικότητας του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> από 72 σε 47%, ενώ για το S<sub>CO</sub> παρουσιάζεται αύξηση από 18-25%. Αυτή η αύξηση του S<sub>CO</sub> ίσως οφείλεται στην πραγματοποίηση της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard (4.11) η οποία μετέτρεψε μέρος του σχηματιζόμενου κωκ σε CO [50]. Επιπλέον, προκύπτει άνοδος για τα S<sub>CH<sub>4</sub></sub> και S<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> που κυμαίνονταν στο εύρος 5-10% και 4-19%, αντίστοιχα. Η αύξηση των S<sub>CH<sub>4</sub></sub> και S<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> μπορεί να αποδοθεί στην ενίσχυση της αντίδρασης RWGS (4.3), όπως και των αντιδράσεων διάσπασης του προπανίου και προπυλενίου ((4.6),(4.7),(4.8),(4.9)) και υδρογονόλυσης του προπανίου ((4.4),(4.5)) [50]. Αντίθετα, όταν η αντίδραση διεξάγεται στους 710 °C ο καταλύτης παρουσιάζει ικανοποιητική σταθερότητα για 30 h αντίδρασης. Τόσο στην απόδοση του προπυλενίου όσο και στην

μετατροπή οι μεταβολές είναι ελάχιστες. Έκτος από μία πτώση από 68 σε 55% κατά τις πρώτες 1-2 ώρες αντίδρασης, η μετατροπή σταθεροποιείται στο εύρος 55-58% μέχρι το τέλος του πειράματος, τιμές αρκετά μεγαλύτερες συγκριτικά με την αντίστοιχες στους 600 °C. Η απόδοση σε προπυλένιο λαμβάνει τιμές μεταξύ 15 και 18% σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Όσον αφορά τις εκλεκτικότητες των προϊόντων, παρατηρείται σταθερή παραγωγή  $C_3H_6$  μετά τις πρώτες 2 h με τιμή που κυμαίνεται στο εύρος 30-32%, καθώς και του  $CH_4$  με τιμή 19-22%. Σταθερή είναι και η τιμή της  $S_{C_2H_6}$  (~1%) όπως ισχύει και για τους 600 °C, με τον σχηματισμό του να παραμένει ελάχιστος για όλες τις συνθήκες πειράματος. Οι μεταβολές που παρουσιάστηκαν αφορούν τα  $S_{CO}$  και  $S_{C_2H_4}$  με την πρώτη περίπτωση να διακρίνεται σημαντική ελάττωση από 30-1%. Δηλαδή μετά από 30 h παρατηρείται σχεδόν μηδενικός σχηματισμός CO, ενώ παράλληλα προκύπτει αύξηση της παραγωγής  $C_2H_4$  από 28-42%. Από το γεγονός αυτό συμπεραίνουμε πως ίσως ευνοούνται οι αντιδράσεις διάσπασης του προπανίου και του προπυλενίου, ενώ η αντίδραση RWGS που είναι και η κύρια αντίδραση παραγωγής CO καταστέλλεται [50]. Αυτό μπορεί να υποδηλώνει ότι το προπυλένιο παράχθηκε κυρίως μέσω της μη οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου και όχι με τη βοήθεια  $CO_2$ , δείχνοντας πως το  $CO_2$  συμμετείχε λιγότερο στην μετατροπή του προπανίου κατά την αύξηση του χρόνου, όταν η αντίδραση πραγματοποιούνταν στους 710° C. Σε αυτήν την περίπτωση είναι αναμενόμενη η καταστολή της παραγωγής  $H_2O$  μέσω της αντίδρασης (4.2). Επομένως, το γεγονός αυτό θα μπορούσε να αποτελέσει μια εξήγηση για την σταθερότητα του καταλύτη στους 710°C, καθώς έχει διαπιστωθεί πως η παρουσία μορίων νερού είναι ένας από τους λόγους απενεργοποίησης του καταλύτη στην οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου με  $CO_2$  [50],[51].



Σχήματα 5.32. Επίδραση του χρόνου αντίδρασης (A) στην μετατροπή του προπανίου και την απόδοση ως προς προπυλένιο και (B) στις εκλεκτικότητες των προϊόντων για την αντίδραση οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου με  $CO_2$  στους 600 °C για τον καταλύτη 10% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

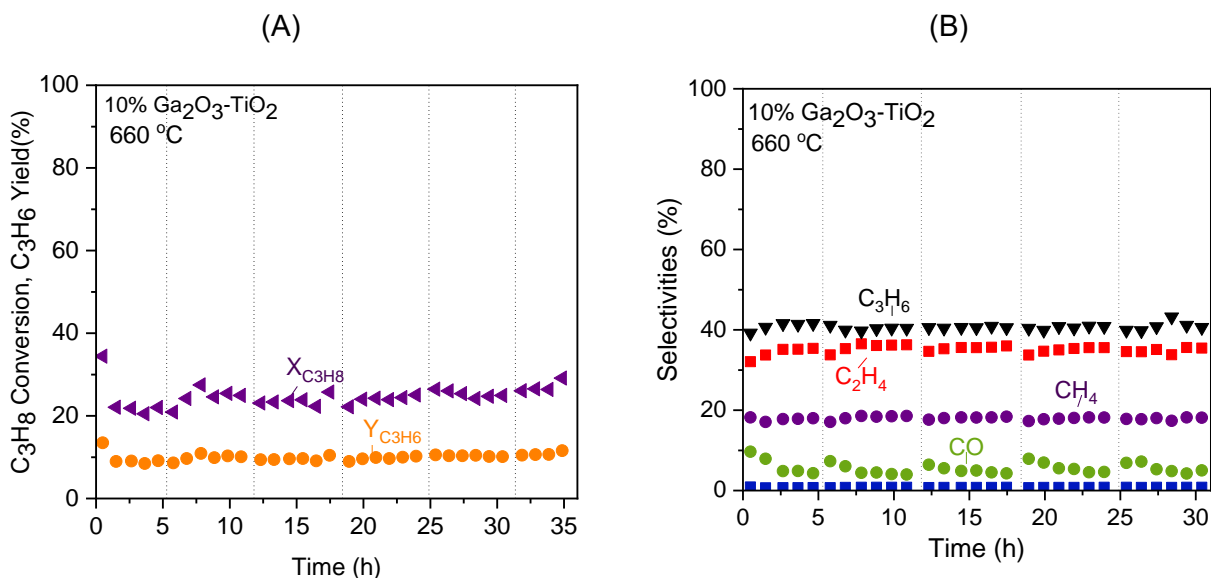


Σχήματα 5.33. Επίδραση του χρόνου αντίδρασης (Α) στην μετατροπή του προπανίου και την απόδοση ως προς προπυλένιο και (Β) στις εκλεκτικότητες των προϊόντων για την αντίδραση οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου με CO<sub>2</sub> στους 710 °C για τον καταλύτη 10% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

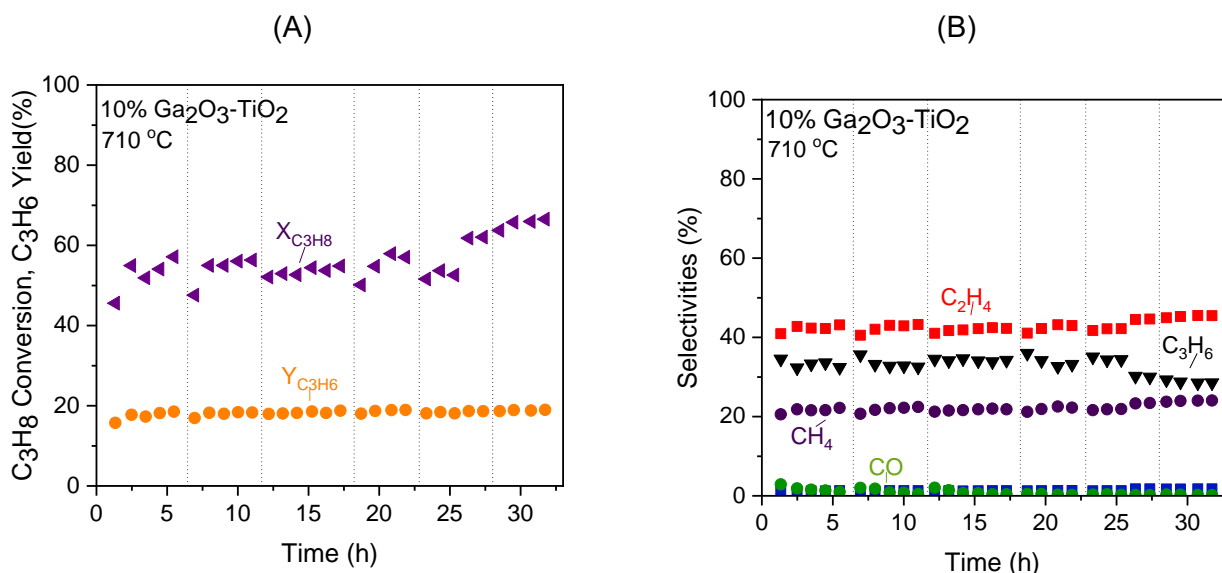
#### 5.4.2 Μελέτη σταθερότητας του καταλύτη 10% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>

Στα Σχήματα 5.34 και 5.35 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων μακροχρόνιας σταθερότητας που ελήφθησαν για τον καταλύτη 10% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> στους 660 °C και 710 °C. Όταν η αντίδραση διεξάγεται στους 660 °C παρατηρείται ελάχιστη μεταβολή της απόδοσης με την τιμή της να κυμαίνεται στο εύρος 9-12% σχεδόν σε όλο το διάστημα των 35 h του πειράματος. Σχετικά με την μετατροπή, παρατηρούνται διακυμάνσεις με μικρή άνοδο της τιμής της με αύξηση του χρόνου αντίδρασης. Πιο συγκεκριμένα, από τα αποτελέσματα που προέκυψαν, παρατηρείται μετατροπή της τάξης 20-23% στις πρώτες 20 h, ενώ στην συνέχεια μικρή αύξηση σε 24-29%. Πρακτικά σταθερές θεωρούνται οι εκλεκτικότητες των περισσότερων προϊόντων της αντίδρασης, με τις τιμές των S<sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub>, S<sub>CH<sub>4</sub></sub>, S<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> και S<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> να παραμένουν ουσιαστικά αμετάβλητες λαμβάνοντας τιμές περίπου 1%, 18%, 39-41% και 32-36 %, αντίστοιχα. Όσον αφορά το S<sub>CO</sub>, παρουσιάζει σημαντική πτώση από 10% σε 5% τις πρώτες 2 h, ώσπου τελικά σταθεροποιείται στο 4-5%. Παρόμοια αποτελέσματα, παρατηρούνται και για τους 710 °C με την απόδοση να κυμαίνεται σταθερά μεταξύ 16-19%. Η μετατροπή, και σε αυτή τη θερμοκρασία, παρουσιάζει διακυμάνσεις εμφανίζοντας μικρή τάση ανόδου με τον πέρασμα του χρόνου. Κατά τις πρώτες 22 h λαμβάνει τιμές 55-58%, ενώ στην συνέχεια παρατηρείται αύξηση από 62 σε 67%. Οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης παραμένουν πρακτικά σταθερές με τις τιμές των S<sub>CO</sub>, S<sub>CH<sub>4</sub></sub>, S<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>, S<sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> να κυμαίνονται στο εύρος 1-3%, 21-24%, 43-45% και 1-2%, αντίστοιχα (Σχήμα 5.35B). Το S<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> ακολουθεί παρόμοια τάση με την μετατροπή του προπανίου, καθώς η τιμή του είναι 32-35% τις πρώτες 22 h και εν συνεχεία μειώνεται ελαφρώς στο 28-30%. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι δευτερεύουσες αντιδράσεις ((4.4),(4.5),(4.6),(4.7),(4.8),(4.9),(4.11)) που προωθούν την περαιτέρω παραγωγή C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> και CH<sub>4</sub> διευκολύνθηκαν μετά την εκτεταμένη αλληλεπίδραση Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> με το μείγμα 5% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+25% CO<sub>2</sub>/He [50].

Συμπερασματικά, τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι ο καταλύτης 10% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> παρουσιάζει ικανοποιητική σταθερότητα τόσο στους 660 °C όσο και στους 710 °C για 30 και 35 h, αντίστοιχα, χωρίς να λαμβάνουν χώρα σημαντικές μεταβολές στις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα υπό συνθήκες αντίδρασης.



Σχήμα 5.34 Επίδραση του χρόνου αντίδρασης (A) στην μετατροπή του προπανίου και την απόδοση ως προς προπυλένιο και (B) στις εκλεκτικότητες των προϊόντων για την αντίδραση οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου με CO<sub>2</sub> στους 660 °C για τον καταλύτη 10% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- TiO<sub>2</sub>.



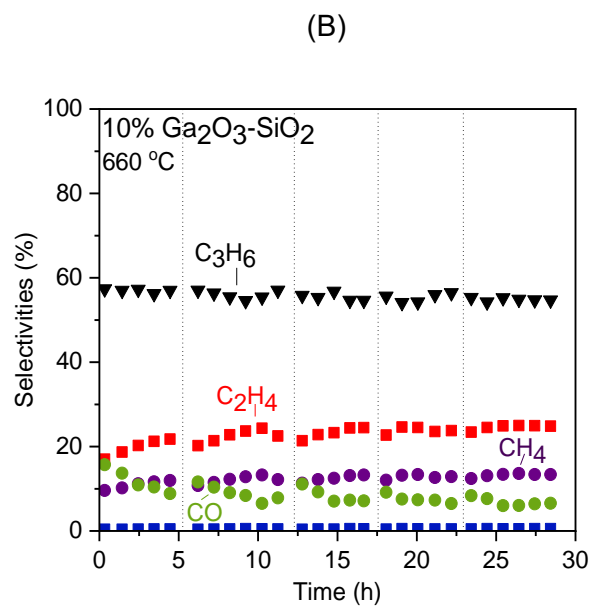
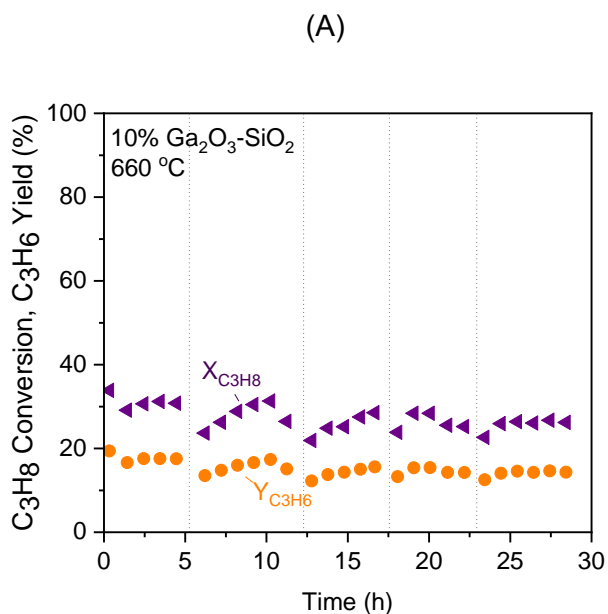
Σχήμα 5.35 Επίδραση του χρόνου αντίδρασης (A) στην μετατροπή του προπανίου και την απόδοση ως προς προπυλένιο και (B) στις εκλεκτικότητες των προϊόντων για την αντίδραση οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου με CO<sub>2</sub> στους 710 °C για τον καταλύτη 10% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- TiO<sub>2</sub>.



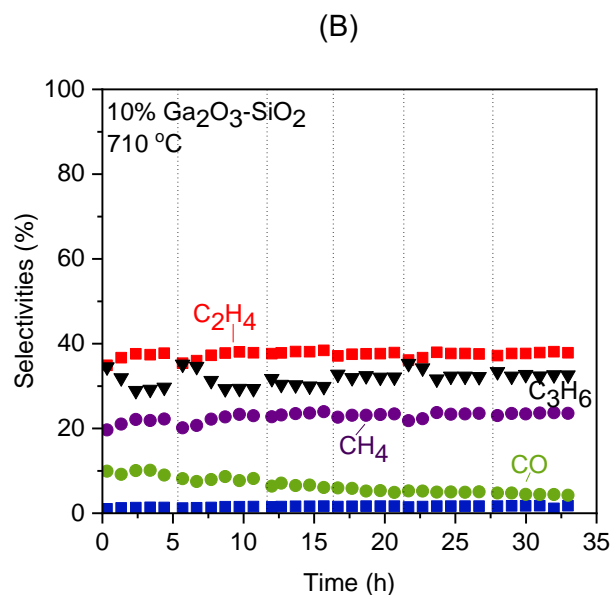
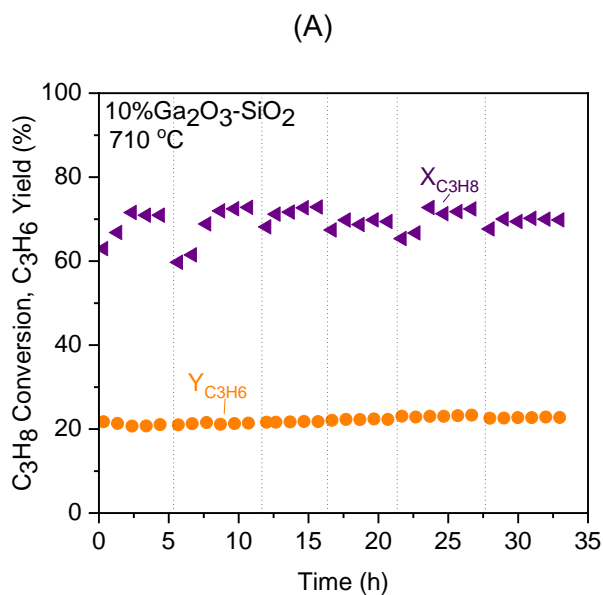
#### 5.4.3 Μελέτη σταθερότητας του καταλύτη 10% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub>

Στα Σχήματα 5.36 και 5.37 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων μακροχρόνιας σταθερότητας που ελήφθησαν για τον καταλύτη 10% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> στους 660 °C και 710 °C. Βρέθηκε ότι η μετατροπή του προπανίου και η απόδοση ως προς C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> στους 660 °C κυμαίνονται στα εύρη 30-34% και 16.6-19.4%, αντίστοιχα, κατά τις πρώτες 5h αντίδρασης (Σχήμα 5.36A). Οι μετρήσεις που ελήφθησαν έπειτα από τη διακοπή του πειράματος κατά τη διάρκεια της νύχτας έδειξαν ότι τόσο η μετατροπή όσο και η απόδοση είναι ελαφρώς χαμηλότερες. Ωστόσο, αυξάνονται με την πάροδο του χρόνου ανακτώντας τις αρχικές τους τιμές. Αυτό υποδεικνύει ότι ο καταλύτης 10%Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> χάνει μέρος της αρχικής του ενεργότητας κατά τη διακοπή του πειράματος, η οποία μπορεί, ωστόσο, να ανακτηθεί με επακόλουθη έκθεση του καταλύτη στο μείγμα αντίδρασης. Η ίδια τάση παρατηρείται με περαιτέρω αύξηση του χρόνου, η οποία, ωστόσο εξομαλύνεται μετά τις 17h, οδηγώντας σε σταθεροποίηση της μετατροπής και της απόδοσης στο 26 και 14.5%, αντίστοιχα, μετά από 30 h αντίδρασης. Τα αποτελέσματα της κατανομής των προϊόντων (Σχήμα 5.36B) έδειξαν ότι η εκλεκτικότητα ως προς C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> παραμένει πρακτικά σταθερή (54.5-57%) κατά τη διάρκεια των 30h σε αντίθεση με την εκλεκτικότητα ως προς CO, η οποία παρουσιάζει μια μικρή μείωση έπειτα από κάθε διακοπή του πειράματος. Από την άλλη πλευρά, η εκλεκτικότητα ως προς C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> και η εκλεκτικότητα ως προς CH<sub>4</sub> αυξάνονται σταδιακά από 17 σε 24.5% και από 9.6 σε 13.4%, αντίστοιχα, έπειτα από 30h αντίδρασης, ενώ η εκλεκτικότητα ως προς C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (είναι πάντα χαμηλότερη από 0.5%).

Ποιοτικά όμοια αποτελέσματα ελήφθησαν στους 710 °C με τα  $X_{C_3H_8}$ ,  $Y_{C_3H_6}$  και  $S_{C_n}$  να παρουσιάζουν τις ίδιες τάσεις με αυτές που παρατηρήθηκαν στους 660 °C. Όπως ήταν αναμενόμενο, τόσο η μετατροπή (60-72%) όσο και η απόδοση προπυλενίου (21-23%) είναι υψηλότερες στους 710 °C (Σχήμα 5.37A). Το ίδιο ισχύει και για τα  $S_{C_2H_4}$  (35-38%),  $S_{CH_4}$  (19.7-23.6%) και  $S_{C_2H_6}$  (1-1.8%), ενώ τα  $S_{C_3H_6}$  (29-35%) και  $S_{CO}$  (4.3-10%) τα οποία εμφάνισαν χαμηλότερες τιμές σε σύγκριση σε αυτά που ελήφθησαν στους 660 °C (Σχήμα 5.37B). Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η παρατεταμένη έκθεση του καταλύτη 10%Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> στο μείγμα αντίδρασης και η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγούν σε μια ελαφριά παρεμπόδιση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου με CO<sub>2</sub> ευνοώντας τις ανεπιθύμητες αντιδράσεις υδρογονόλυσης του C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και διάσπασης του C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ή και του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> [50].



Σχήμα 5.36. Επίδραση του χρόνου αντίδρασης (A) στην μετατροπή του προπανίου και την απόδοση ως προς προπυλένιο και (B) στις εκλεκτικότητες των προϊόντων για την αντίδραση οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου με  $\text{CO}_2$  στους 660 °C για τον καταλύτη 10%  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .



Σχήματα (A) και 5.37 (B). Μελέτη σταθερότητας για τον καταλύτη 10%  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  σε θερμοκρασία 710 °C. Τροποποιήσεις στην μετατροπή(%), την απόδοση(%) και την εκλεκτικότητα(%) των προϊόντων συναρτήσει του χρόνου.

## Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα

Τα βασικά συμπεράσματα που προέκυψαν από την μελέτη της αντίδρασης της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου με  $\text{CO}_2$  σε σύνθετα οξείδια μετάλλων παρουσιάζονται παρακάτω:

- Η μετατροπή του προπανίου, η απόδοση ως προς προπυλένιο και η κατανομή των προϊόντων επηρεάζονται από τη θερμοκρασία αντίδρασης.
- Σε όλες τις περιπτώσεις, χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης ευνοούν την οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου, την αντίστροφη αντίδραση WGS και πιθανόν την αντίστροφη αντίδραση Boudouard οδηγώντας σε υψηλή εκλεκτικότητα ως προς  $\text{C}_3\text{H}_6$  και παραγωγή  $\text{CO}$ . Υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης ενισχύουν τις ανεπιθύμητες αντιδράσεις διάσπασης των  $\text{C}_3\text{H}_8$  και  $\text{C}_3\text{H}_6$  καθώς και την αντίδραση υδρογονόλυσης του  $\text{C}_3\text{H}_8$  με αποτέλεσμα την παραγωγή  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  και ιχνών  $\text{C}_2\text{H}_6$ .
- Η προσθήκη  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  και  $\text{CaO}$  στον φορέα  $\text{TiO}_2$  οδηγεί σε βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς, με τους καταλύτες 10% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  και 10% $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  να εμφανίζουν τα βέλτιστα αποτελέσματα σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε. Αντιθέτως, η προσθήκη  $\text{CaO}$  και  $\text{SnO}_2$  στον φορέα  $\text{TiO}_2$  οδηγεί σε παρόμοια συμπεριφορά με αυτή του σκέτου  $\text{TiO}_2$ .
- Η προσθήκη  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  και  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  στον φορέα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  οδηγεί σε σημαντική αύξηση τόσο της μετατροπής του προπανίου όσο και της απόδοσης προπυλενίου, σε αντίθεση με την προσθήκη  $\text{CaO}$  και  $\text{SnO}_2$  η οποία φαίνεται να μην επηρεάζουν την καταλυτική συμπεριφορά.
- Η προσθήκη οξειδίων μετάλλων ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  και  $\text{SnO}_2$ ) στον φορέα  $\text{SiO}_2$  οδηγεί σε όλες τις περιπτώσεις σε σημαντική βελτίωση τόσο της μετατροπής όσο και της απόδοσης ως προς προπυλένιο, με τον καταλύτη που περιέχει  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  να παρουσιάζει την υψηλότερη ενεργότητα.
- Η μεταβολή της μοριακής αναλογίας  $\text{CO}_2$ : $\text{C}_3\text{H}_8$  στην τροφοδοσία από 1:1 σε 10:1 αφήνει τη καταλυτική συμπεριφορά πρακτικά ανεπηρέαστη τόσο για τον καταλύτη 10%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  όσο και για τον 10%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- Οι καταλύτες 10%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  και 10%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  παρουσιάζουν ικανοποιητική σταθερότητα στους 660 °C και 710 °C για περίπου 30 και 35 h αντίδρασης.
- Ο 10%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  χάνει προοδευτικά την ενεργότητα του σε διάστημα 20 h όταν η αντίδραση πραγματοποιείται στους 600 °C, ενώ παρουσιάζει ικανοποιητική σταθερότητα όταν η αντίδραση πραγματοποιείται στους 710 °C.

## Κεφάλαιο 7: Προτάσεις μελλοντικής έρευνας

- Μελέτη της επίδρασης της προσθήκης και άλλων οξειδίων όπως π.χ.  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  και  $\text{MnO}$  στους φορείς  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  με σκοπό την ανάδειξη κάποιου καταλύτη που θα παρουσιάζει παρόμοια ή και καλύτερη συμπεριφορά από τους πλέον βέλτιστους που προέκυψαν στη παρούσα διπλωματική εργασία.
- Περαιτέρω χαρακτηρισμός των καταλυτών για τον προσδιορισμό της επιφανειακής οξύτητας και βασικότητας οι οποίες βάσει βιβλιογραφικών μελετών φαίνεται να επηρεάζουν την καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου.
- Εξέταση της επίδρασης της μοριακής αναλογίας  $\text{CO}_2:\text{C}_3\text{H}_8$  στην τροφοδοσία στους καταλύτες  $10\%\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ,  $10\%\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  και  $10\%\text{Cr}_2\text{O}_2\text{-SiO}_2$  που ήταν ανάμεσα σε αυτούς που παρουσίασαν βέλτιστη ενεργότητα καθώς και μελέτη της σταθερότητάς τους.
- Σύνθεση των καταλυτών που παρουσίασαν ικανοποιητική ενεργότητα ( $10\%\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ,  $10\%\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ,  $10\%\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $10\%\text{Cr}_2\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $10\%\text{Cr}_2\text{O}_2\text{-SiO}_2$ ) χρησιμοποιώντας εναλλακτικές τεχνικές σύνθεσης με σκοπό να εξεταστεί η δυνατότητα περαιτέρω βελτίωσης της καταλυτικής συμπεριφοράς.
- Σύνθεση των πλέον υποσχόμενων καταλυτών σε μορφή πελλετών, ώστε να μελετηθεί η συμπεριφορά τους σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης για την αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου με  $\text{CO}_2$ .
- Μηχανιστική μελέτη της αντίδρασης με τις τεχνικές υπέρυθρης φασματοσκοπίας και φασματομετρίας μάζας με σκοπό την εύρεση των ενδιάμεσων ειδών και των βημάτων που διέπουν το μηχανιστικό μονοπάτι της αντίδρασης.

## Κεφάλαιο 8: Βιβλιογραφία

- [1] Ιωάννα Παπακωνσταντίνου, «Η ρύπανση της ατμόσφαιρας από πρωτογενείς και δευτερογενείς ρύπους σε αστικές περιοχές της Ευρωπαϊκής Ένωσης και οι επιπτώσεις της στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον», ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΑΝΟΙΚΤΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ, 2022
- [2] Ιωάννης Γεντεκάκης, Ατμοσφαιρική ρύπανση, Επιπτώσεις, έλεγχος & Εναλλακτικές Τεχνολογίες, 2<sup>η</sup> Έκδοση, Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2010
- [3] Niall Mac Dowell et al., The role of CO<sub>2</sub> capture and utilization in mitigating climate change, Nature climate change 7 (2017) 243–249
- [4] Ευάγγελος Παπαδάκης, ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΠΡΟΣ ΧΡΗΣΙΜΑ ΧΗΜΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΚΑΙ ΚΑΥΣΙΜΑ, ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΑΝΟΙΚΤΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ, Μ.Π.Σ.:ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ(ΔΙΑ), 2020
- [5] Μιχάλης Λαζαρίδης, Ατμοσφαιρική Ρύπανση με στοιχεία Μετεωρολογίας, 2<sup>η</sup> Έκδοση, ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΤΖΙΟΛΑ, 2020
- [6] Θανάσης Βαλαβανίδης, Κωνσταντίνος Ευσταθίου, Η χημική ένωση του Μήνα, 2014 [http://195.134.76.37/chemicals/chem\\_carbondioxide.htm](http://195.134.76.37/chemicals/chem_carbondioxide.htm)
- [7] Δημήτριος Δάγκας, Η σημασία του διοξειδίου του άνθρακα στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και την κλιματική αλλαγή, ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΑΝΟΙΚΤΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ, ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ, 2019
- [8] Κίμων Χατζημπίρος, Οικολογία Οικοσυστήματα Και Προστασία Του Περιβάλλοντος, 2014
- [9] Βασιλική Γλετζάκη, ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ «Ανάλυση των εξελίξεων των τελευταίων 20 ετών, οι στόχοι για το μέλλον, και η ελληνική κοινή γνώμη», ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΑΝΟΙΚΤΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ, ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ, 2021
- [10] Γεώργιος Αραμπατζής, Η σύγκλιση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα και ο ρόλος της οικονομικής ανάπτυξης και των θεσμών στις αναπτυσσόμενες χώρες, ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ, ΤΜΗΜΑ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ, 2018
- [11] M.M Bhasin et al., Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins, Applied Catalysis A: General 221 (2001) 397–419
- [12] Bipin V. Vora, Development of Dehydrogenation Catalysts and Processes, top catal 55 (2012) 1297–1308
- [13] Harold H. Kung., Oxidative Dehydrogenation of Light (C<sub>2</sub> to C<sub>4</sub>) Alkanes, ADVANCES IN CATALYSIS, 40 (1994) 1-38
- [14] James H. Carter et al., Direct and Oxidative Dehydrogenation of Propane: from catalyst design to industrial application, Green Chemistry (2021) 23, 9747–9799
- [15] M.L Kaliya et al., Kinetics of Oxidative Dehydrogenation of LPG to Olefins on Dy-Li-Cl-Zr-O Catalyst, Elsevier Science B.V. 133 (2001) 113-121
- [16] Thanh Khoa Pung, et al., (Bio)Propylene production processes: A critical review, Journal of Environmental Chemical Engineering 9 (2021) 105673, 1-14

- [17] Μαρία Μάχλη, Μελέτη της δομής και της δραστικότητας νέων καταλυτικών υλικών στην οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου, Αριστοτέλειο πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2006
- [18] Vassiliki Zaharopoulou & Angeliki A. Lemonidou, Olefins from Biomass intermediates: A review, *Catalysts* (2018), 8,2, 1-19
- [19] Michael Bender, An overview of industrial processes for the production of olefins -C<sub>4</sub> Hydrocarbons, *ChemBioEnv Reviews* (2014), 1, No.4, 136-147
- [20] Διονυσία Κουράνου, Ανακύκλωση Πολυπροπυλενίου (PP) Με Την Χρήση Αντιοξειδωτικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2022
- [21] Χαρίκλεια Χουρδάκη, Ανακύκλωση για παραγωγή υψηλής ποιότητας πολυπροπυλενίου από υπόλειμμα βιομηχανικής παραγωγής, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2013
- [22] Bingjun Xu et al., Support effect in dehydrogenation of propane in the presence of CO<sub>2</sub> over supported gallium oxide catalysts, *Journal of Catalysis* 239 (2006) 470–477
- [23] Ismaël Amghizar et al., New Trends in Olefin Production, Laboratory for Chemical Technology, Ghent University, *Engineering* 3 (2017) 171–178
- [24] F.C. Meunier et al., Oxidative dehydrogenation of propane over molybdenum-containing catalysts, *Catalysis Today* 37 (1997) 33-42
- [25] Joseph T. Grant, Improved Supported Metal Oxides for the Oxidative Dehydrogenation of Propane, *Top Catal* (2016) 59:1545–1553
- [26] Anne M. Gaffney & Olivia M. Mason, Ethylene production via Oxidative Dehydrogenation of Ethane using M1 catalyst, *catalysts today* 285 (2017) 159-165
- [27] Deboshree Mukherjeea, Sang-Eon Parkb , Benjaram M. Reddy, CO<sub>2</sub> as a soft oxidant for oxidative dehydrogenation reaction: An eco benign process for industry, *Journal of CO2 Utilization* 16 (2016) 301–312
- [28] Yahya Gambo et al., CO<sub>2</sub>-mediated oxidative dehydrogenation of light alkanes to olefins: Advances and perspectives in catalyst design and process improvement, *Applied Catalysis A, General* 623 (2021) 118273
- [29] Feilong Xing et al., High-entropy intermetallics on ceria as efficient catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane using CO<sub>2</sub>, *nature communications* (2022) 13:5065, 1-10
- [30] Alexandra florou et al., Propylene Production via Oxidative Dehydrogenation of Propane with Carbon Dioxide over Composite M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-TiO<sub>2</sub> Catalysts, *Nanomaterials* 14, 86 (2024) 1-25
- [31] Sheikh Tareq Rahman et al., The Role of CO<sub>2</sub> as a Mild Oxidant in Oxidation and Dehydrogenation over Catalysts: *Catalysts* (2020), 10, 1075, 1-25
- [32] Bingjun Xu et al., Support effect in dehydrogenation of propane in the presence of CO<sub>2</sub> over supported gallium oxide catalysts, *Journal of Catalysis* 239 (2006) 470–477
- [33] Xiao Jiang et al., Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propylene with Soft Oxidants via Heterogeneous Catalysis, 2020

- [34] Licheng Liu ,Huiquan Li, Yi Zhang, Mesoporous silica-supported chromium catalyst: Characterization and excellent performance in dehydrogenation of propane to propylene with carbon dioxide, *Catalysis Communications* 8 (2007) 565–570
- [35] Kiyoharu Nakagawa et al., Role of Carbon Dioxide in the Dehydrogenation of Ethane over Gallium-Loaded Catalysts, *Journal of Catalysis* 203 (2001) 87–93
- [36] Αλέξης Λυκουργιώτης, Χρήστος Κορδούλης, ΚΑΤΑΛΥΣΗ, ΜΑΘΗΜΑΤΑ ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΕΠΙΠΕΔΟΥ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ, 2010
- [37] J.M.Smith, ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ, 3<sup>η</sup> Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, 2018
- [38] Κωνσταντίνος Δ. Δημάδης & Αντώνιος Κ. Κοκολάκης, ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΗ-ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, 2015
- [39] Παπαστεργίου Μαρία, Ανάπτυξη τροποποιημένων υλικών για καταλυτικές εφαρμογές, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2016
- [40] Μπέση Νεφέλη, Μελέτη της Αντίδρασης Μετατόπισης του CO με Ατμό (WGS) σε Ενισχυμένους Καταλύτες Pt. (Investigation of the Water Gas Shift (WGS) Reaction over Promoted Pt catalysts), ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ, ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ, 2023
- [41] Calvin H Bartholomew, Mechanisms of catalyst deactivation, *Applied Catalysis A: General* 212 (2001) 17–60
- [42] C. V. Satyanarayana, D. Srikant, and H. R. Gurav, “Catalyst Deactivation and Regeneration,” in *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*, Ed. Elsevier 202,208,213,214 (2016) 187–219
- [43] Κυριακή Σιδηρά, ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΤΑΞΕΩΣ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΔΙΠΛΑ ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ ΣΤΗ DeNO<sub>x</sub> ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ CO + NO, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2015
- [44] <https://measurlabs.com/methods/brunauer-emmett-teller-bet-analysis/>
- [45] Τσαβατοπούλου Βασιλική, « Η επίδραση των συνθηκών παρασκευής καταλυτών Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και τη δραστηρότητά τους για τη μετατροπή χρησιμοποιημένων ελαίων σε ανανεώσιμο ντίζελ.», 2016
- [46] <https://www.jove.com/science-education/10446/x-ray-diffraction>
- [47] Barbara L Dutrow, X-ray Powder Diffraction (XRD), Louisiana State University , Christine M. Clark, Eastern Michigan University, 2020
- [48] Alexandra Florou et al., CO<sub>2</sub>-Assisted Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propylene over Modified SiO<sub>2</sub> Based Catalysts, *Catalysts* 14, 933 (2024) 1-24
- [49] Gashoul Daresibi, F.; Khodadadi, A.A.; Mortazavi, Y. Atomic layer deposition of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with higher interactions and improved activity and propylene selectivity in CO<sub>2</sub> -assisted oxidative dehydrogenation of propane, *Appl. Catal. A Gen.* 2023, 655, 119117.
- [50] Alexandra Florou et al., Support induced effects on the activity and stability of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based catalysts for the CO<sub>2</sub>-assisted oxidative dehydrogenation of propane, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 12 (2024) 114603

- [51] H. Wang et al., Dealuminated Beta stabilized bimetallic PtCo nanoparticles for oxidative dehydrogenation of propane with CO<sub>2</sub>, *Fuel* 358 (2024) 180248
- [52] Takehira, K et al., Behavior of Active Sites on Cr-MCM-41 Catalysts during the Dehydrogenation of Propane with CO<sub>2</sub>, *J. Catal.* (2004), 224, 404–416
- [53] Al-Shafei et al., CO<sub>2</sub> -Assisted Propane Dehydrogenation over of Zirconia-Titania Catalysts: Effect of the Carbon Dioxide to Propane Ratios on Olefin Yields, *J. Environ. Chem. Eng.* (2021) 9, 104989
- [54] Tian, H et al., Catalytic Performance of In/HZSM-5 for Coupling Propane with CO<sub>2</sub> to Propylene, *ChemistrySelect* (2020) 5, 3626–3637
- [55] Liu, Y et al., Promoting Propane Dehydrogenation with CO<sub>2</sub> over Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> by Eliminating Ga-Hydrides, *Chin. J. Catal.* (2021) 42, 2225–2233
- [56] Chen, M et al., Enhanced Activity of Spinel-type Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mixed Oxide for the Dehydrogenation of Propane in the Presence of CO<sub>2</sub>. *Catal. Lett.* (2008) 124, 369–375
- [57] Wang, J et al., Molecular-level investigation on supported CrO<sub>x</sub> catalyst for oxidative dehydrogenation of propane with carbon dioxide, *J. Catal.* (2022) 409, 87–97
- [58] Wang, Z.-Y.; He, Z.-H.; Li, L.-Y.; Yang, S.-Y.; He, M.-X.; Sun, Y.-C.; Wang, K.; Chen, J.-G.; Liu, Z.-T. Research progress of CO<sub>2</sub> oxidative dehydrogenation of propane to propylene over Cr-free metal catalysts, *Rare Met.* (2022) 41, 2129–2152



