



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος

Κατεύθυνση: Μηχανικών Περιβάλλοντος

Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Κατάλυσης

**Θέμα: «ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ
ΑΦΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΟΥ ΠΡΟΠΑΝΙΟΥ ΜΕ CO_2 ΣΕ ΤΡΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥΣ
ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

ΑΝΤΩΝΑΚΟΥ ΓΕΩΡΓΙΟΥ

Χανιά, Οκτώβριος, 2025



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος

Κατεύθυνση: Μηχανικών Περιβάλλοντος

Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Κατάλυσης

**Θέμα: «ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ
ΑΦΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΟΥ ΠΡΟΠΑΝΙΟΥ ΜΕ CO_2 ΣΕ ΤΡΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥΣ
ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

ΑΝΤΩΝΑΚΟΥ ΓΕΩΡΓΙΟΥ

Επιβλέπων καθηγητής:

Παναγιωτοπούλου Παρασκευή

Τριμελής επιτροπή:

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια: Παναγιωτοπούλου Παρασκευή

Καθηγητής: Γεντεκάκης Ιωάννης

Καθηγητής: Γουρνής Δημήτριος

«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.»

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Παρασκευή Παναγιωτοπούλου για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, καθώς και για την καθοδήγηση και την πολύτιμη βοήθειά της από την αρχή έως το τέλος της διεξαγωγής της πειραματικής διαδικασίας, που διεξήχθη στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Κατάλυσης της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Παράλληλα, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής για την αξιολόγηση της διπλωματικής μου εργασίας, τον Καθηγητή Ιωάννη Γεντεκάκη και τον Καθηγητή Δημήτριο Γουρνή.

Ευχαριστώ ιδιαιτέρως την υποψήφια Διδάκτορα Αλεξάνδρα Φλώρου της οποίας η βοήθεια ήταν σπουδαία και η συνεργασία μας άψογη καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου και στους φίλους μου για την στήριξη και την συμπαράστασή τους που μου παρείχαν σε όλη την πορεία των σπουδών μου.

Περίληψη

Το προπυλένιο (C_3H_6) κατατάσσεται μεταξύ των σημαντικότερων προϊόντων με εκτεταμένες εφαρμογές στη χημική βιομηχανία, ενώ η ζήτησή του παρουσιάζει συνεχώς αύξηση. Η παραγωγή του μέσω της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου (C_3H_8) με CO_2 (Oxidative Dehydrogenation of propane- CO_2 , ODP- CO_2), αποτελεί μια αποδοτική μέθοδο, η οποία μπορεί να ανταποκριθεί στη διαρκώς αυξανόμενη ζήτηση του προπυλενίου και ταυτόχρονα να συμβάλει στην αξιοποίηση του CO_2 προσφέροντας ποικίλα οφέλη. Στη συγκεκριμένη διεργασία, το CO_2 (α) λειτουργεί ως ήπιο οξειδωτικό περιορίζοντας την υπεροξείδωση του προπανίου, (β) καταναλώνει το παραγόμενο H_2 μέσω της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης του CO με ατμό (Reverse Water-Gas Shift, RWGS) μετατοπίζοντας την ισορροπία της αντίδρασης προς τη παραγωγή προπυλενίου και (γ) συμβάλει στην απομάκρυνση του άνθρακα, που ενδεχομένως εναποτίθεται στην επιφάνεια του καταλύτη υπό συνθήκες αντίδρασης, μέσω της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard. Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν, χαρακτηρίστηκαν και αξιολογήθηκαν ως προς την δραστηρότητά τους για την αντίδρασης CO_2 – ODP μια σειρά ενισχυμένων καταλυτών TiO_2 με αλκάλια (Na, K, Cs, Rb, Li) και αλκαλικές γαίες (Ca, Ba, Mg, Sr), καθώς και σύνθετα οξείδια $x\%Ga_2O_3 - Al_2O_3$ ($x = 0 - 100$ wt. %). Η παρασκευή τους πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, ενώ για τον χαρακτηρισμό των καταλυτών χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές BET, XRD και CO_2 – TPD με σκοπό τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας, της κρυσταλλικής δομής και της επιφανειακής βασικότητας, αντίστοιχα. Το δίκτυο των αντιδράσεων που λαμβάνει χώρα υπό συνθήκες αντίδρασης μελετήθηκε περαιτέρω με πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αντίδρασης (TPSR) με τη τεχνική της φασματομετρίας μάζας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ενίσχυση του TiO_2 με αλκάλια και αλκαλικές γαίες οδηγεί σε σημαντική αύξηση της επιφανειακής βασικότητας και βελτίωση της μετατροπής του προπανίου σε προπυλένιο σε σύγκριση με το μη ενισχυμένο TiO_2 με τρόπο που εξαρτάται από τη φύση και την περιεκτικότητα του ενισχυτή. Βέλτιστη συμπεριφορά εμφάνισαν οι καταλύτες $0.2\%Cs - TiO_2$ και $0.2\%Ca - TiO_2$, οι οποίοι χαρακτηρίζονται από ενδιάμεση επιφανειακή βασικότητα. Η εκλεκτικότητα ως προς CO αυξάνεται σημαντικά παρουσία αλκαλίων και αλκαλικών γαίων υποδεικνύοντας ότι ενισχύονται οι αντίστροφες αντιδράσεις WGS και Boudouard. Η αύξηση αυτή συνοδεύεται, και στις δύο περιπτώσεις, από (α) μείωση των εκλεκτικοτήτων ως προς τα ανεπιθύμητα προϊόντα αιθυλένιο (C_2H_4), μεθάνιο (CH_4) και αιθάνιο (C_2H_6) που σχηματίζονται μέσω παράπλευρων αντιδράσεων και (β) μείωση της εναπόθεσης άνθρακα. Η εκλεκτικότητα ως προς προπυλένιο μειώνεται παρουσία αλκαλίων και παραμένει πρακτικά ανεπηρέαστη από την παρουσία αλκαλικών γαίων, καθιστώντας τις αλκαλικές γαίες ιδανικότερη επιλογή ενισχυτών σε σχέση με τα αλκάλια. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τη μελέτη της επίδρασης της περιεκτικότητας του Ga_2O_3 στην επιφάνεια του Al_2O_3 έδειξαν ότι τόσο η μετατροπή του προπανίου όσο και η απόδοση σε προπυλένιο επηρεάζονται σημαντικά από την περιεκτικότητα του Ga_2O_3 . Βρέθηκε μία συσχέτιση ηφαιστειακού τύπου μεταξύ της καταλυτικής ενεργότητας και της βασικότητας, σύμφωνα με την οποία η μετατροπή προπανίου και η απόδοση προπυλενίου παρουσίασαν βέλτιστες τιμές για ενδιάμεση τιμή της επιφανειακής βασικότητας, οι οποίες αντιστοιχούν στο δείγμα που περιείχε 30 % Ga_2O_3 . Συγκεκριμένα, η μετατροπή του προπανίου στους 600 °C αυξάνεται από 4 σε 58% με αύξηση της περιεκτικότητας σε Ga_2O_3 από 0 έως 30 wt.%, ενώ η απόδοση σε προπυλένιο αυξάνεται από 1.5 σε 39%, αντίστοιχα, η οποία είναι από τις υψηλότερες τιμές που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα στη βιβλιογραφία. Ο καταλύτης 30% Ga_2O_3 - Al_2O_3 είναι σε θέση όχι μόνο να ενισχύσει τη μετατροπή του C_3H_8 σε C_3H_6 , αλλά και να περιορίσει τις ανεπιθύμητες

αντιδράσεις της υδρογονόλυσης του C_3H_8 και της διάσπασης C_3H_8/C_3H_6 , οι οποίες ευθύνονται για το σχηματισμό C_2H_4 , CH_4 , C_2H_6 και την εναπόθεση άνθρακα. Τέλος, πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη στον καταλύτη $10\%Ga_2O_3-Al_2O_3$ σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 550, 600 και 650 °C και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο ρυθμός μετατροπής του προπανίου αυξάνεται σημαντικά με αύξηση της μερικής πίεσης του C_3H_8 και μειώνεται ελαφρώς με αύξηση της μερικής πίεσης του CO_2 . Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό των τάξεων της αντίδρασης $ODP - CO_2$ και την ανάπτυξη ενός κινητικού μοντέλου που να περιγράφει ικανοποιητικά τον μηχανισμό της.

Abstract

Propylene (C_3H_6) is ranked among the most important products with extensive applications in the chemical industry, while its demand is continuously increasing. Propylene production through the oxidative dehydrogenation of propane (C_3H_8) with CO_2 (Oxidative Dehydrogenation of propane- CO_2 , $ODP - CO_2$) constitutes an efficient method that can meet the continuously increasing demand for propylene and simultaneously contribute to the utilization of CO_2 , offering various benefits. In this process, CO_2 (a) acts as a mild oxidant, limiting the over-oxidation of propane, (b) consumes the produced H_2 via the reverse water-gas shift reaction (RWGS), shifting the reaction equilibrium towards propylene production, and (c) contributes to the removal of carbon, that may be deposited on the catalyst surface under reaction conditions, via the reverse Boudouard reaction. In the present work, a series of promoted TiO_2 catalysts with alkali (Na, K, Cs, Rb, Li) and alkaline earth (Ca, Ba, Mg, Sr) metals, as well as composite $x\%Ga_2O_3-Al_2O_3$ ($x=0-100$ wt.%) oxides, were prepared, characterized, and evaluated with respect to their activity for the $ODP - CO_2$ reaction. Catalysts preparation was carried out using the wet impregnation method, while their characterization was employed using the BET, XRD, and CO_2 -TPD techniques to determine their specific surface area, crystalline structure and surface basicity, respectively. The reactions network taking place under $ODP - CO_2$ conditions was further studied by temperature-programmed surface reaction (TPSR) experiments using mass spectrometry. The results showed that promoting TiO_2 with alkali and alkaline earth metals leads to a significant increase in surface basicity and an improvement in propane conversion to propylene compared to the unpromoted TiO_2 , in a manner dependent on the nature and content of the promoter. The catalysts $0.2\%Cs-TiO_2$ and $0.2\%Ca-TiO_2$, characterized by intermediate surface basicity, exhibited optimal performance. The selectivity towards CO increases significantly in the presence of alkali and alkaline earth metals, indicating that the reverse WGS and Boudouard reactions are enhanced. This increase is accompanied, in both cases, by a decrease in the selectivity towards the undesirable products ethylene (C_2H_4), methane (CH_4), and ethane (C_2H_6), which are formed via side reactions, and by a reduction in carbon deposition. The selectivity towards propylene decreases in the presence of alkali metals and remains practically unaffected by the presence of alkaline earth metals, making alkaline earth metals a more ideal promoter choice compared to alkali metals. Results obtained from the investigation of the effect of Ga_2O_3 content on the Al_2O_3 surface showed that both propane conversion and propylene yield are significantly influenced by the Ga_2O_3 content. A volcano-type correlation was found between the catalytic activity and basicity, according to which propane conversion and propylene yield presented optimal values for an intermediate value of surface basicity, which corresponds to the sample containing 30% Ga_2O_3 . Specifically, propane conversion at 600 °C increases from 4% to 58% with an increase in Ga_2O_3 content from 0 to 30 wt.%, while the propylene yield increases from 1.5% to 39%, respectively, which is among the highest values reported so far in the literature. The 30% $Ga_2O_3-Al_2O_3$ catalyst is able not only to enhance the conversion of C_3H_8 to C_3H_6 but also to limit the undesired reactions of C_3H_8 hydrogenolysis and C_3H_8/C_3H_6 cracking, which are responsible for the formation of C_2H_4 , CH_4 , C_2H_6 , and carbon deposition. Finally, a kinetic study was performed over the 10% $Ga_2O_3-Al_2O_3$ catalyst at three different temperatures (550, 600, and 650°C). The results showed that the propane conversion rate increases significantly with increasing the partial pressure of C_3H_8 and decreases slightly with increasing the partial pressure of CO_2 . These results can be used to

determine the reaction orders of the CO_2 – ODP reaction and to develop a detailed kinetic model able to describe the mechanism of the reaction.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	4
Περίληψη.....	5
Abstract	7
Κεφάλαιο 1: Προπυλένιο και διεργασίες παραγωγής του.....	16
1.1 Προπυλένιο.....	16
1.2 Διεργασίες παραγωγής προπυλενίου	16
1.2.1 Ατμοσφαιρική πυρόλυση	17
1.2.2 Καταλυτική πυρόλυση (Fluid Catalytic Cracking, FCC)	17
1.2.3 Καταλυτική πυρόλυση ολεφινών (Olefin Catalytic Cracking,OCC).....	18
1.2.4 Καταλυτική αφυδρογόνωση προπανίου.....	18
1.2.5 Οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου με οξυγόνο	19
Κεφάλαιο 2: Οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου με CO₂	21
2.1 Περιγραφή διεργασίας, μηχανισμός και καταλύτες	21
Κεφάλαιο 3: Κατάλυση	26
3.1 Κατάλυση	26
3.2 Καταλύτης.....	26
3.2.1 Ετερογενής κατάλυση.....	27
3.2.2 Ομογενής κατάλυση	28
3.3 Μηχανισμοί απενεργοποίησης καταλυτών	28
3.4 Καταλυτική αντίδραση	30
Κεφάλαιο 4: Πειραματικό μέρος.....	32
4.1 Παρασκευή καταλυτών	32
4.1.1 Παρασκευή καταλυτών TiO₂ ενισχυμένων με αλκάλια και αλκαλικές γαίες	32
4.1.2 Παρασκευή σύνθετων οξειδίων x%Ga₂O₃ – Al₂O₃	33
4.2 Χαρακτηρισμός καταλυτών	34
4.3 Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας	36
4.4 Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αντίδρασης (Temperature programmed surface reaction, TPSR)	39
4.5 Μελέτη της εναπόθεσης άνθρακα στη καταλυτική επιφάνεια	39
Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα	40

5.1	Επίδραση της ενίσχυσης TiO₂ με αλκάλια και αλκαλικές γαίες στην καταλυτική ενεργότητα για την αντίδραση (ODP – CO₂).....	40
5.1.1	Αλκάλια.....	40
5.1.1.1	Αποτελέσματα χαρακτηρισμού καταλυτών	40
5.1.1.2	Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας σε ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες 0.2%A – TiO₂ (A: Na, K, Cs, Rb, Li)	48
5.1.2	Αλκαλικές γαίες	57
5.1.2.1	Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας σε ενισχυμένους με αλκαλικές γαίες καταλύτες x%AE – TiO₂ , (M: Sr, Mg, Ca, Ba).	64
5.1.2.2	Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αντίδρασης με την τεχνική της φασματομετρίας μάζας	73
5.2	Επίδραση της περιεκτικότητας του Ga₂O₃ στην επιφάνεια του Al₂O₃ στην καταλυτική ενεργότητα για την αντίδραση του ODP – CO₂	76
5.2.1	Αποτελέσματα χαρακτηρισμού καταλυτών	76
5.2.2	Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας σε καταλύτες Ga₂O₃, Al₂O₃ και x%Ga₂O₃ – Al₂O₃	80
5.3	Κινητική μελέτη της αντίδρασης μελέτης της αντίδρασης ODP – CO₂ σε καταλύτη 10%Ga₂O₃ – Al₂O₃	89
	Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα	92
	Κεφάλαιο 7: Βιβλιογραφία.....	94

Πίνακας Εικόνων

Εικόνα 1: Εργαστηριακή ζυγαριά.....	33
Εικόνες 2 και 3: Αριστερά βρίσκεται ο ηλεκτρικός φούρνος και δεξιά ο αέριος χρωματογράφος (GC-2014, Shimadzu).	38

Πίνακας Πινάκων

Πίνακας 1.1: Παραγωγή προπυλενίου με βάση τις πρώτες ύλες υδρογονανθράκων [5].	17
Πίνακας 1.2: Διεργασίες αφυδρογόνωσης στην βιομηχανία [13],[15].	19
Πίνακας 3.1: Ιδιότητες και διαφορές μεταξύ ετερογενών και ομογενών καταλυτών [24].	28
Πίνακας 4.1: Οι πρόδρομες ενώσεις και οι φορείς TiO ₂ που δημιουργήθηκαν.	32
Πίνακας 4.2: Πρόδρομες ενώσεις και φορείς μικτών οξειδίων που κατασκευάστηκαν.	33
Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα μετρήσεων της ειδικής επιφάνειας με τη μέθοδο BET σε καταλύτες x%A – TiO ₂ , (A: Na, K, Rb, Cs).	40
Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα πειραμάτων περίθλασης ακτίνων X σε καταλύτες x%A – TiO ₂ , (A: Na, K, Rb, Cs).	41
Πίνακας 5.3: Ποσότητα του CO ₂ που εκροφάται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων CO ₂ – TPD για το μη ενισχυμένο καταλύτη TiO ₂ και τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες 0.2%A – TiO ₂ , A: Na, K, Rb, Cs.	45
Πίνακας 5.4: Ποσότητα του CO ₂ που εκροφάται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων CO ₂ – TPD για το μη ενισχυμένο TiO ₂ και τους ενισχυμένους καταλύτες με διάφορες περιεκτικότητες Cs, x%Cs – TiO ₂ , όπου x = 0.1 – 1.0 wt. %.	47
Πίνακας 5.5: Αποτελέσματα μετρήσεων της ειδικής επιφάνειας με τη μέθοδο BET σε καταλύτες (Alkaline Earth, AE: Ba, Mg, Sr, Ca).	57
Πίνακας 5.6: Αποτελέσματα πειραμάτων περίθλασης ακτίνων X (XRD) σε καταλύτες x%AE – TiO ₂ (AE: Ba, Mg, Sr, Ca).	58
Πίνακας 5.7: Ποσότητα του CO ₂ που εκροφάται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων CO ₂ – TPD για το σκέτο TiO ₂ και τους ενισχυμένους με αλκαλικές γαίες καταλύτες x%AE – TiO ₂ , (M: Sr, Mg, Ca, Ba)..	61
0.2%Ba – TiO ₂	61
Πίνακας 5.8: Ποσότητα του CO ₂ που εκροφάται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων CO ₂ – TPD για το σκέτο TiO ₂ και τους ενισχυμένους με διάφορες περιεκτικότητες Ca καταλύτες x%Ca – TiO ₂ , όπου x = 0.1 – 1.0 wt. %.	63
Πίνακας 5.9: Αποτελέσματα μετρήσεων ειδικής επιφάνειας BET για τους καταλύτες x%Ga ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃ (x = 0 – 100%).	76
Πίνακας 5.10: Ποσότητα προσροφημένου CO ₂ σε πειράματα CO ₂ – TPD.	79

Πίνακας σχημάτων

Σχήμα 1.1: Τα κύρια χημικά προϊόντα προπυλενίου [11].	16
Σχήμα 1.2: Διεργασία παραγωγής προπυλενίου με μετάθεση [8].	18
Σχήμα 1.3: Αντίδραση μη οξειδωτικής αφυδρογόνωσης [15].	19
Σχήμα 1.4: Αντίδραση οξειδωτικής αφυδρογόνωσης [15].	20
Σχήμα 1.5: Οι κύριες καταλύτες της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης προπανίου [17].	20
Σχήμα 2.1: Το φαινόμενο του θερμοκηπίου [20].	25
Σχήμα 3.1: Ο κύκλος της κατάλυσης [22].	26
Σχήμα 3.2: Η συνεισφορά της ετερογενούς κατάλυσης [25].	27
Σχήμα 5.1: Περιθλασιογράμματα XRD οξειδίων μετάλλων με βάση το TiO_2 με σταθερή περιεκτικότητα	43
Σχήμα 5.2: Περιθλασιογράμματα XRD οξειδίων μετάλλων με βάση το TiO_2 με $x\%\text{Cs} - \text{TiO}_2$.	43
Σχήμα 5.3: Προφίλ $\text{CO}_2 - \text{TPD}$ που ελήφθη από το μη ενισχυμένο TiO_2 και τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες $0.2\%\text{A} - \text{TiO}_2$, A: Na, K, Rb, Cs.	44
Σχήμα 5.4: Προφίλ $\text{CO}_2 - \text{TPD}$ που λαμβάνεται από το μη ενισχυμένο TiO_2 και τους ενισχυμένους καταλύτες με διάφορες περιεκτικότητες Cs, $x\%\text{Cs} - \text{TiO}_2$, όπου $x = 0.1 - 1.0 \text{ wt. \%}$.	46
Σχήμα 5.5: Μετατροπή C_3H_8 συνάρτηση της θερμοκρασίας για τους καταλύτες ($0.2\%\text{A} - \text{TiO}_2$, A: Na, K, Cs, Rb, Li) και TiO_2 .	48
Σχήμα 5.6: Απόδοση C_3H_6 εν συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες ($0.2\%\text{A} - \text{TiO}_2$, N: Na, K, Cs, Rb, Li) και TiO_2 .	49
Σχήμα 5.7: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη TiO_2 .	50
Σχήμα 5.8: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη $0.2\%\text{K} - \text{TiO}_2$.	50
Σχήμα 5.9: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη $0.2\%\text{Na} - \text{TiO}_2$.	51
Σχήμα 5.10: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη $0.2\%\text{Rb} - \text{TiO}_2$.	51
Σχήμα 5.11: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη $0.2\%\text{Cs} - \text{TiO}_2$.	52
Σχήμα 5.12: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη $0.2\%\text{Li} - \text{TiO}_2$.	52
Σχήμα 5.13: Μετατροπή C_3H_8 συνάρτηση της θερμοκρασίας για τους καταλύτες $x\%\text{Cs} - \text{TiO}_2$ και σκέτη TiO_2 .	53
Σχήμα 5.14: Απόδοση C_3H_6 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες $x\%\text{Cs} - \text{TiO}_2$ και της TiO_2 .	54
Σχήμα 5.15: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη TiO_2 .	55
Σχήμα 5.16: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη $0.05\%\text{Cs} - \text{TiO}_2$.	55
Σχήμα 5.17: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη $0.1\%\text{Cs} - \text{TiO}_2$.	56
Σχήμα 5.18: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη $0.2\%\text{Cs} - \text{TiO}_2$.	56
Σχήμα 5.19: Περιθλασιογράμματα XR.	59
Σχήμα 5.20: Περιθλασιογράμματα XRD των ενισχυμένων καταλυτών TiO_2 με διαφορετικές περιεκτικότητες $x\%\text{Ca}$ ($x = 0.1-1.0$).	59
Σχήμα 5.21: Προφίλ $\text{CO}_2 - \text{TPD}$ που ελήφθη από το σκέτο TiO_2 και τους ενισχυμένους με αλκαλικές γαίες καταλύτες $x\%\text{AE} - \text{TiO}_2$ (AE: Ba, Mg, Sr, Ca).	60

Σχήμα 5.22: Προφίλ CO ₂ – TPD που ελήφθησαν από το σκέτο TiO ₂ και τους ενισχυμένους καταλύτες με διάφορες περιεκτικότητες Ca, x%Ca – TiO ₂ , όπου x= 0.1-1.0 wt.%.	62
Σχήμα 5.23: Μετατροπή C ₃ H ₈ συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για καταλύτες TiO ₂ και 0.2%AE – TiO ₂ (AE: Ca, Ba, Mg, Sr).	64
Σχήμα 5.24: Απόδοση C ₃ H ₆ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες TiO ₂ και 0.2%AE – TiO ₂ (AE: Ca, Ba, Mg, Sr).	65
Σχήμα 5.25: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη TiO ₂	66
Σχήμα 5.26: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.2%Ca – TiO ₂	66
Σχήμα 5.27: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.2%Ba – TiO ₂	67
Σχήμα 5.28: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.2%Mg – TiO ₂	67
Σχήμα 5.29: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.2%Sr – TiO ₂	68
Σχήμα 5.30: Μετατροπή C ₃ H ₈ συνάρτησε της θερμοκρασίας για τους καταλύτες x%Ca – TiO ₂ και TiO ₂	69
Σχήμα 5.31: Απόδοση C ₃ H ₆ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες x%Ca – TiO ₂ και TiO ₂	69
Σχήμα 5.32: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη TiO ₂	70
Σχήμα 5.33: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.1%Ca – TiO ₂	71
Σχήμα 5.34: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.2%Ca – TiO ₂	71
Σχήμα 5.35: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.4%Ca – TiO ₂	72
Σχήμα 5.36: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 1%Ca – TiO ₂	72
Σχήματα 5.37: Φάσματα (MS) θερμοπρογραμματιζόμενης αντίδρασης που ελήφθησαν από τους καταλύτες (A) TiO ₂ , (B) 0.2% Ba – TiO ₂ , (C) 0.2% Ca – TiO ₂ και (D) 0.2% Cs – TiO ₂ μετά από αλληλεπίδραση τους με το μείγμα της αντίδρασης 1%C ₃ H ₈ + 5%CO ₂ (σε He) στους 25°C και επακόλουθη γραμμική θέρμανση στους 750°C (β = 10 °C/min).	73
Σχήμα 5.38 Μεταβολή της συγκέντρωσης του CO ₂ που παράγεται κατά την θερμοπρογραμματιζόμενη οξείδωση με 1%O ₂ /He μετά από τα πειράματα TPSR στους καταλύτες TiO ₂ , 0.2% Ba – TiO ₂ , 0.2% Ca – TiO ₂ και 0.2% Cs – TiO ₂	74
Σχήμα 5.39: (A) Μεταβολή της συγκέντρωσης των C ₃ H ₈ , CO ₂ , C ₃ H ₆ , H ₂ , CO, CH ₄ , C ₂ H ₄ και C ₂ H ₆ με το χρόνο που ελήφθη μετά από έκθεση του καταλύτη 0.2% Ca – TiO ₂ σε μίγμα 1%C ₃ H ₈ + 5%CO ₂ (σε He) στους 640°C (B) Μεταβολή της συγκέντρωσης του CO ₂ που παράγεται κατά την θερμοπρογραμματιζόμενη οξείδωση με 1%O ₂ /He μετά από το πείραμα που παρουσιάζεται στο (A).	75
Σχήμα 5.40: (A) Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X που ελήφθησαν από καταλύτες Ga ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ και x%Ga ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃ . (B) Μεγέθυνση των φασμάτων περίθλασης των Al ₂ O ₃ και x%Ga ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃ στην περιοχή 64° < 2θ < 70°.	77
Σχήμα 5.41: Προφίλ CO ₂ – TPD που λαμβάνεται από καταλύτες Ga ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ και x%Ga ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃	78
Σχήμα 5.42: Τα πειράματα CO ₂ – TPD αφορούν την επίδραση της περιεκτικότητας Ga ₂ O ₃ στην επιφανειακή βασικότητα και την πυκνότητα των όξινων θέσεων που εκτιμάται από τα πειράματα της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης των συντιθέμενων καταλυτών.	80
Σχήμα 5.43: Μετατροπή C ₃ H ₈ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες x%Ga ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ και Al ₂ O ₃	81

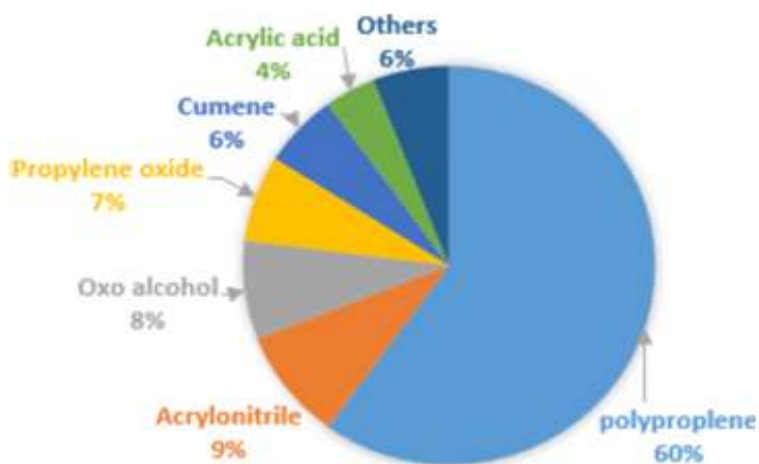
Σχήμα 5.44: Απόδοση C_3H_6 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες $x\%Ga_2O_3 - Al_2O_3$, Ga_2O_3 και Al_2O_3 .	81
Σχήμα 5.45: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη Al_2O_3 .	83
Σχήμα 5.46: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη $10\%Ga_2O_3 - Al_2O_3$.	83
Σχήμα 5.47: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη $20\%Ga_2O_3 - Al_2O_3$.	84
Σχήμα 5.48: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη $30\%Ga_2O_3 - Al_2O_3$.	84
Σχήμα 5.49: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη $40\%Ga_2O_3 - Al_2O_3$.	85
Σχήμα 5.50: Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη Ga_2O_3 .	85
Σχήμα 5.51: Επίδραση της περιεκτικότητας σε Ga_2O_3 στην (Α) μετατροπή του προπανίου και απόδοση προπυλενίου και (Β) στην εκλεκτικότητα προς τα προϊόντα της αντίδρασης στους $600^\circ C$ για την αντίδραση $ODP - CO_2$.	86
Σχήμα 5.52: Λόγος εκλεκτικότητας προπανίου προς αιθυλένιο που παράγονται σε θερμοκρασίες $600^\circ C$ και $700^\circ C$ (Α) ως συνάρτηση της συνολικής ποσότητας του εκροφημένου CO_2 (σε $\mu mol/m^2$) κατά την διάρκεια των πειραμάτων $CO_2 - TPD$ και (Β) της περιεκτικότητας σε Ga_2O_3 .	87
Σχήμα 5.53 Μετατροπή προπανίου και απόδοση προπυλενίου στους $600^\circ C$ για την αντίδραση $ODP - CO_2$ συναρτήσει της συνολικής ποσότητας του εκροφημένου CO_2 σε ($\mu mol/g$ και $\mu mol/m^2$) κατά την διάρκεια των πειραμάτων $CO_2 - TPD$ που πραγματοποιήθηκαν σε καταλύτες $x\%Ga_2O_3 - Al_2O_3$.	88
Σχήμα 5.54: (Α) Ρυθμός μετατροπής C_3H_8 , (Β) ρυθμός παραγωγής C_3H_6 , και (C) ρυθμός παραγωγής CO συναρτήσει της μερικής πίεσης του C_3H_8 σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν διατηρώντας σταθερή τη μερική πίεση του CO_2 ($0.25 atm$) για τον καταλύτη $10\%Ga_2O_3 - Al_2O_3$.	90
Σχήμα 5.55: (Α) Ρυθμός μετατροπής C_3H_8 , (Β) ρυθμός παραγωγής C_3H_6 , και (C) ρυθμός παραγωγής CO συναρτήσει της μερικής πίεσης του CO_2 σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν διατηρώντας σταθερή τη μερική πίεση του C_3H_8 ($0.05 atm$) για τον καταλύτη $10\%Ga_2O_3 - Al_2O_3$.	91

Κεφάλαιο 1: Προπυλένιο και διεργασίες παραγωγής του

1.1 Προπυλένιο

Το προπυλένιο ή αλλιώς προπένιο (C_3H_6) αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα χημικά προϊόντα στην σύγχρονη χημική βιομηχανία. Συγκεκριμένα, διαδραματίζει κεντρικό ρόλο στην παγκόσμια οικονομία και στην καθημερινότητα, καθώς η ζήτηση για προπυλένιο διαρκώς μεγαλώνει τα τελευταία χρόνια, ενώ γίνεται λόγος για την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών παραγωγής του με πιο βιώσιμες λύσεις, διευρύνοντας έτσι τις δυνατότητες εφαρμογής του.

Το προπυλένιο είναι ένας ακόρεστος υδρογονάνθρακας του οποίου το μόριο περιέχει ένα διπλό δεσμό μεταξύ του πρώτου και του δεύτερου άνθρακα και μια μεθυλομάδα συνδεδεμένη σε έναν από τους άνθρακες του διπλού δεσμού. Στην χημική βιομηχανία η χρήση του προπυλενίου έχει ευρύ φάσμα εφαρμογών συμπεριλαμβανομένης της παραγωγής πολυπροπυλενίου, ακρυλονιτριλίου, κουμενίου, ακρολίνης, οξειδίου του προπυλενίου και γλυκολών, ακρυλικού οξέος, ισοπροπυλικής αλκοόλης και ακετόνης [2]. Παράλληλα, χρησιμοποιείται στην βιομηχανία παραγωγής αυτοκινήτων, σε ιατρικά είδη και εργαλεία, σε συσκευασίες τροφίμων, σε υφάσματα, σε ηλεκτρικές συσκευές καθώς και σε καύσιμα. Τα τελευταία χρόνια οι ανάγκες για προπυλένιο έχουν αυξηθεί ραγδαία. Κάθε χρόνο η ζήτηση για προπυλένιο ανέρχεται περίπου στους 100 εκατομμύρια τόνους παγκοσμίως ενώ το 2025 αναμένεται να ξεπεράσει τους 135 εκατομμύρια τόνους. [3],[4]



Σχήμα 1.1: Τα κύρια χημικά προϊόντα προπυλενίου [11].

1.2 Διεργασίες παραγωγής προπυλενίου

Στην σημερινή πετροχημική βιομηχανία το προπυλένιο αποτελεί μια από τις κύριες βασικές πρώτες ύλες, καθώς σε μεγάλο ποσοστό παράγεται ως παραπροϊόν από τις διεργασίες που σχετίζονται με το αιθυλένιο, μέσω ατμοσφαιρικής πυρόλυσης, καταλυτικής πυρόλυσης (FCC) και με πυρόλυση ολεφινών, ενώ σε μικρότερα ποσοστά πραγματοποιείται με αφυδρογόνωση του προπάνιου και με ολεφινική μετάθεση. Οι κυριότερες από αυτές τις διεργασίες περιγράφονται αναλυτικά στις ενότητες που ακολουθούν.

Πίνακας 1.1: Παραγωγή προπυλενίου με βάση τις πρώτες ύλες υδρογονανθράκων [5].

Πρώτες ύλες	Διαδικασία	Απόδοση προπυλενίου με βάση τις πρώτες ύλες, %.
Μεθάνιο	Μεθανόλη σε ολεφίνες Μεθανόλη σε προπυλένιο	25-40 έως 70
Αιθυλένιο + βουτένιο	Μετάθεση	90-95
Προπάνιο	Αφυδρογόνωση	80-85
Προπάνιο, βουτάνιο, Βενζίνη, πετρέλαιο κίνησης	Πυρόλυση	13-16
Αλκένια $C_3 - C_4$	Καταλυτική πυρόλυση	12-46
Βενζίνη	Καταλυτική πυρόλυση	20-30
Πετρέλαιο	Καταλυτική πυρόλυση	4-6
Πετρέλαιο, υπολείμματα πετρελαίου	Καταλυτική πυρόλυση υψηλής ακαμψίας	12-25

1.2.1 Ατμοσφαιρική πυρόλυση

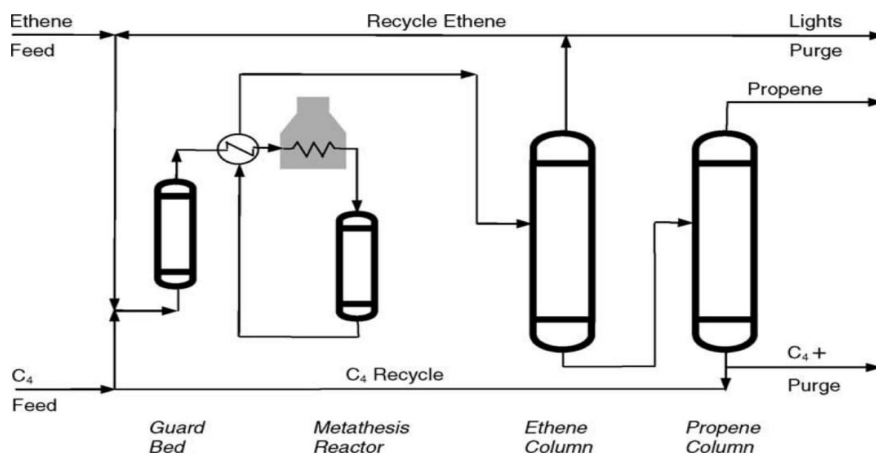
Η ατμοσφαιρική πυρόλυση παραμένει η βασική πετροχημική διεργασία παραγωγής προπυλενίου, στην οποία κορεσμένοι υδρογονάνθρακες διασπώνται σε μικρότερους ακόρεστους. Στην συγκεκριμένη βιομηχανική μέθοδο πραγματοποιείται η παραγωγή των ελαφρύτερων αλκενίων. Το κύριο προϊόν της διεργασίας είναι το αιθυλένιο ενώ το βασικό παραπροϊόν που προκύπτει είναι το προπυλένιο. Επιπλέον, στις εγκαταστάσεις της ατμοσφαιρικής πυρόλυσης η τροφοδοσία επιτυγχάνεται είτε με υγραέριο, είτε με αιθάνιο, είτε με νάφθα, αναμιγνύεται με ατμό και στην συνέχεια τοποθετείται σε φούρνο πυρόλυσης, στον οποίον θερμαίνεται απουσία οξυγόνου ώστε να παραχθούν ελαφρύτεροι υδρογονάνθρακες. Η απόδοση του προπυλενίου κυμαίνεται περίπου από 15 έως 20%, η οποία εξαρτάται από την πρώτη ύλη υδρογονανθράκων, τον λόγο υδρογονάνθρακα προς ατμό, τη θερμοκρασία πυρόλυσης, καθώς και τον χρόνο παραμονής στον αντιδραστήρα. Ως βιομηχανική διεργασία έχει μεγάλη εμπορική σημασία και παρέχει υψηλή παραγωγική ικανότητα αιθυλενίου. Ωστόσο, η απόδοση ως προς τη παραγωγή προπυλενίου είναι χαμηλή και απαιτεί υψηλή κατανάλωση ενέργειας.

1.2.2 Καταλυτική πυρόλυση (Fluid Catalytic Cracking, FCC)

Η δεύτερη μεγαλύτερη πηγή παραγωγής προπυλενίου μετά την πυρόλυση με ατμό που πραγματοποιείται και εκείνη στην πετροχημική βιομηχανία, είναι η καταλυτική πυρόλυση υδρογονανθράκων (FCC). Συγκεκριμένα, ο βασικός σκοπός μιας μονάδας FCC είναι η παραγωγή βενζίνης, η οποία γίνεται μέσω της διάσπασης βαρέων κλασμάτων πετρελαίου σε ελαφρύτερα χρησιμοποιώντας ζεόλιθους ως καταλύτες. Με την χρήση των κατάλληλων ζεολιθών, όπως είναι ο ζεόλιθος ZSM-5 και με βελτιστοποίηση των λειτουργικών συνθηκών μπορεί να επιτευχθεί η αύξηση της απόδοσης του προπυλενίου, καθώς και βελτιωθεί η ποιότητας της βενζίνης ως προς τον αριθμό οκτανίων. Γενικά, η καταλυτική πυρόλυση αποτελεί μια από τις πιο ευέλικτες διεργασίες σε ένα διυλιστήριο και υπάρχει η δυνατότητα να προσαρμοστεί ευκολότερα σε αλλαγές στην σύσταση της τροφοδοσίας μέσω τροποποιήσεων του καταλύτη και των συνθηκών λειτουργίας [6],[7].

1.2.3 Καταλυτική πυρόλυση ολεφινών (Olefin Catalytic Cracking, OCC)

Η διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης ολεφινών (OCC), είναι μια διεργασία κατάλληλη για ενσωμάτωση με μονάδες μετατροπής μεθανόλης σε ολεφίνες, αλλά και με μονάδες ατμοπυρόλυσης ή διυλιστήρια. Ως διεργασία μετατρέπει ρεύματα δευτερευόντων προϊόντων C_4/C_5 χαμηλής αξίας σε αιθυλένιο και προπυλένιο ποιότητας πολυμερούς. Η απόδοση του προπυλενίου ανέρχεται περίπου στα 55-60%, ενώ η απόδοση του αιθυλενίου είναι περίπου 15-20%. Αξίζει να αναφερθεί ότι ο καταλύτης ο οποίος χρησιμοποιείται είναι ο κρυσταλλικός ζεόλιθος ZSM-5 [6]. Επιπλέον, η χρονική περίοδος του κύκλου αναγέννησης μπορεί να ρυθμιστεί από δυο έως επτά ημέρες [6].



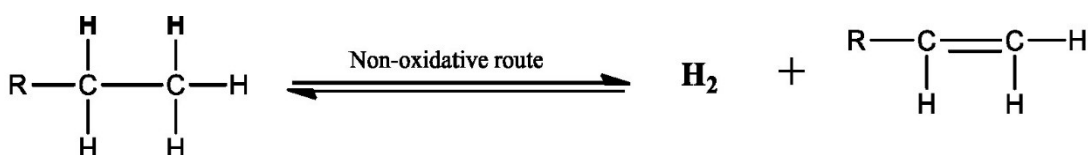
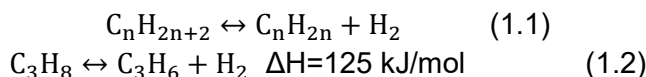
Σχήμα 1.2: Διεργασία παραγωγής προπυλενίου με μετάθεση [8].

1.2.4 Καταλυτική αφυδρογόνωση προπανίου

Τα τελευταία χρόνια, η αφυδρογόνωση των ελαφρών αλκανίων σε ολεφίνες και κυρίως η αφυδρογόνωση του προπανίου παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της αυξανόμενης παγκόσμιας ζήτησης σε προπυλένιο. Ως αντίδραση είναι ενδόθερμη και αμφίδρομη, ενώ πραγματοποιείται σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες και ατμοσφαιρική πίεση. Επιπλέον, η ισορροπία της μετατοπίζεται προς τα δεξιά, όταν η θερμοκρασία αυξάνεται και έτσι επιτυγχάνεται η μετατροπή του προπανίου [13]. Η καταλυτική αφυδρογόνωση του προπανίου αποτελεί την μόνη διεργασία με την οποία παράγεται το προπένιο ως κύριο προϊόν. Γενικά, η στοιχειομετρία της μη οξειδωτικής αφυδρογόνωσης των αλκανίων αποτελεί μια απλή αντίδραση (Εξίσωση 1.1). Ωστόσο, η διεργασία της αφυδρογόνωσης του προπανίου (Εξ. 1.2) παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα, όπως το γεγονός ότι τα θεμελιώδη στάδια της αντίδρασης συνοδεύονται από θερμοδυναμικά εμπόδια και κινητικές δυσλειτουργίες, τα οποία επηρεάζουν την απόδοση σε προπυλένιο. Επίσης, υπάρχει δυσκολία στο διαχωρισμό του αλκενίου από το αλκάνιο. Ο σχηματισμός οπτάνθρακα (κωκ) στην συγκεκριμένη διεργασία επιτυγχάνεται αρκετά γρήγορα και διαφέρει ανάλογα με τον καταλύτη που χρησιμοποιείται, με αποτέλεσμα να απαιτείται συχνά αναγέννηση του καταλύτη. Οι συνηθέστεροι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι διμεταλλικοί καταλύτες πλατίνας (Pt)-κασσίτερου (Sn) και το οξείδιο του χρωμίου (Cr_2O_3) σε αλούμινα. Οι καταλύτες Pt-Sn παρουσιάζουν υψηλή καταλυτική ενεργότητα, η οποία οφείλεται κυρίως στο ευγενές μέταλλο (Pt) που ενισχύει ταυτόχρονα και την εκλεκτικότητα ως προς τη παραγωγή προπυλενίου. Επιπροσθέτως, οι καταλύτες Pt-Sn παρέχουν αρκετά καλή θερμική σταθερότητα και προσαρμοστικότητα σε ένα μεγάλο φάσμα συνθηκών αντίδρασης, και για αυτό θεωρούνται βιομηχανικά βιώσιμοι καταλύτες.[16] Αντιθέτως, οι καταλύτες με βάση τα

οξειδία του χρωμίου είναι οικονομικοί και εύκολα διαθέσιμοι, αλλά λόγω της παρουσίας του χρωμίου (Cr) η εφαρμογή τους είναι περιορισμένη δεδομένου ότι το Cr είναι τοξικό για το περιβάλλον [16]. Εκτός από την διεργασία της αφυδρογόνωσης του προπανίου, υπάρχουν κάποιες ακόμα διεργασίες αφυδρογόνωσης, οι οποίες χρησιμοποιούνται σήμερα βιομηχανικά και είναι οι CATOFIN, OLEFLEX και STAR οι οποίες διαφέρουν μεταξύ τους [13],[15].

Γενική μορφή εξίσωσης της αντίδρασης ισορροπίας αλκανίων:



Σχήμα 1.3: Αντίδραση μη οξειδωτικής αφυδρογόνωσης [15].

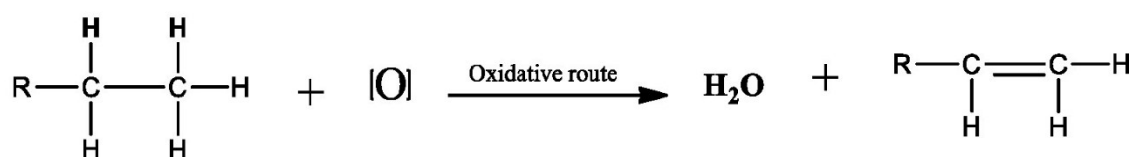
Πίνακας 1.2: Διεργασίες αφυδρογόνωσης στην βιομηχανία [13],[15].

Διεργασία	Τύπος Αντιδραστήρα	Καταλυτής	T ⁰ (C)	Μετατροπή (%)	Εκλεκτικότητα (%)
Catofin	Αδιαβατική σταθερή κλίνη	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	590-650	48-65	82-87
FBD	Ρευστοποιημένης κλίνης	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	550-600	40	89
Linde PDH	Ισοθερμική σταθερή κλίνη	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ Pt/Sn σε Ζιρκόνιο	-	30	30
(UOP) Oleflex	Αδιαβατική κινούμενη κλίνη	Pt/Sn/Al ₂ O ₃	550-620	25	89-91
STAR	Αυλωτός αντιδραστήρας	Pt – Sn/Zn – Al ₂ O ₃	480-630	30-40	80-90

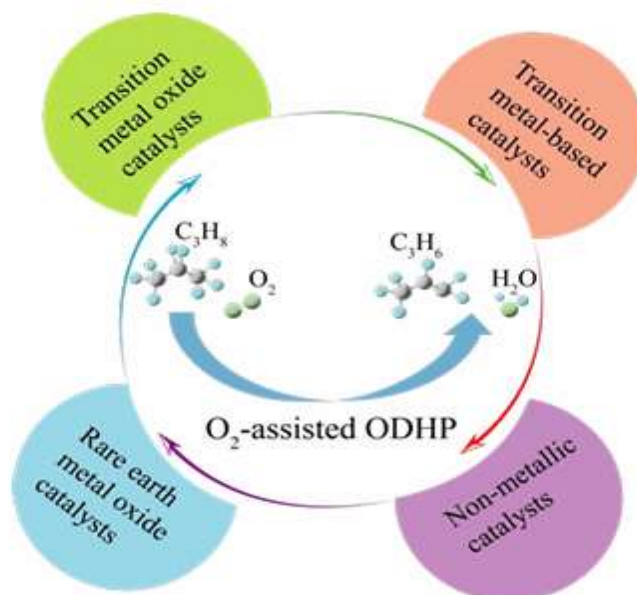
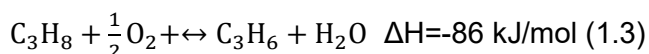
1.2.5 Οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου με οξυγόνο

Η οξειδωτική αφυδρογόνωση (ODH) των ελαφρών αλκανίων είναι αρκετά ενδιαφέρουσα, τόσο σε επιστημονικό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο διότι μπορεί να ανοίξει μια δυνητικά αποδοτική πορεία για την παραγωγή ολεφινών από σχετικά οικονομικές και πλούσιες πρώτες ύλες. Συγκεκριμένα, η οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου επιτυγχάνεται παρουσία μοριακού οξυγόνου (O₂) ώστε να παραχθεί προπυλένιο (εξίσωση 1.2). Η αντίδραση είναι εξώθερμη, χωρίς θερμοδυναμικούς περιορισμούς και έχει την δυνατότητα να λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, υπάρχει η δυνατότητα να εξαλειφθούν μέσω της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου μερικά από τα μειονεκτήματα της αφυδρογόνωσης του προπανίου. Η οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου είναι μια αντιστρεπτή και εξώθερμη αντίδραση και δεν οδηγεί στη παραγωγή βαρύτερων προϊόντων με μεγάλο λόγο $\frac{C}{H}$, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την άμεση

απενεργοποίηση του καταλύτη [13]. Παράλληλα, η δημιουργία του προπυλενίου πραγματοποιείται σε σχετικά ήπιες συνθήκες και δεν χρειάζεται συχνά αναγέννηση του καταλύτη. Ωστόσο, αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην πλήρη οξείδωση του προπανίου σε μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα, με αποτέλεσμα μικρές αποδόσεις ως προς τη παραγωγή προπυλενίου. Για την αποφυγή της πλήρους οξείδωσης απαιτείται η δημιουργία καλά σχεδιασμένων καταλυτών με υψηλή εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή του επιθυμητού προϊόντος σε μέτριες έως χαμηλές θερμοκρασίες. Πέρα από την υπερ-οξείδωση, υπάρχουν ακόμα κάποια μειονεκτήματα όπως, το μεγάλο κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας λόγω του εξοπλισμού διαχωρισμού του προπυλενίου και η πιθανότητα έκρηξης του προπανίου από λανθασμένους χειρισμούς [17]. Γενικώς, στην αντίδραση χρησιμοποιούνται οι καταλύτες οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης συμπεριλαμβανομένων των καταλυτών με βάση το μολυβδαίνιο, το κοβάλτιο, το νικέλιο, το βανάδιο και των μεικτών μεταλλικών οξειδίων [17].



Σχήμα 1.4: Αντίδραση οξειδωτικής αφυδρογόνωσης [15].



Σχήμα 1.5: Οι κύριες καταλύτες της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης προπανίου [17].

Κεφάλαιο 2: Οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου με CO₂

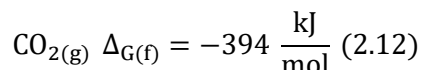
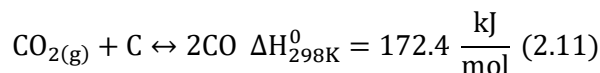
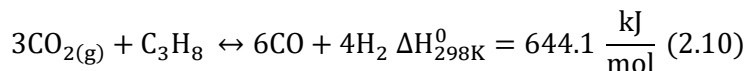
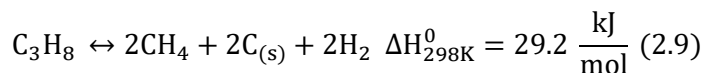
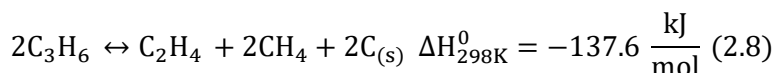
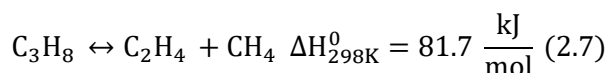
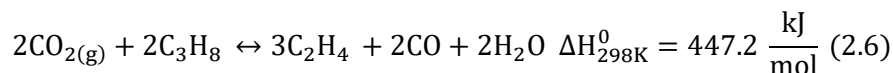
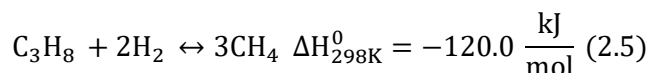
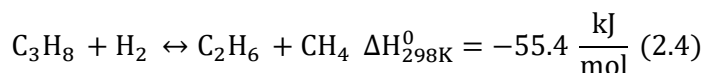
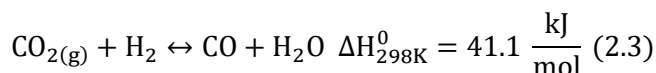
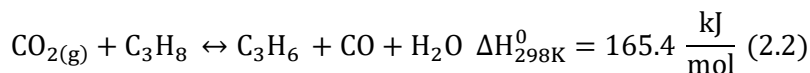
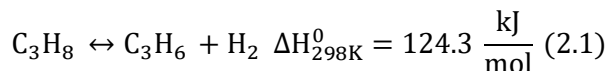
2.1 Περιγραφή διεργασίας, μηχανισμός και καταλύτες

Τα τελευταία χρόνια η οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου με χρήση διοξειδίου του άνθρακα έχει προσελκύσει αρκετά το ενδιαφέρον στην πετροχημική βιομηχανία λόγω της μεγάλης ζήτησης σε προπυλένιο. Ως εμπορική διεργασία έχει τεράστιες δυνατότητες ανάπτυξης και παραμένει μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για την παραγωγή του προπυλενίου, διότι έχει σημαντικό θερμοδυναμικό πλεονέκτημα ώστε ανταπεξέλθει στους περιορισμούς της αντίδρασης ισορροπίας. Επιπλέον, αποτελεί μια εναλλακτικά βιώσιμη προσέγγιση, έχοντας και χαμηλότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα συγκριτικά με τη οξειδωτική αφυδρογόνωση με μοριακού οξυγόνου. Το CO₂ είναι ένα ήπιο οξειδωτικό το οποίο μπορεί να αποφύγει την υπεροξείδωση του προπανίου σε αντίθεση με το O₂, καθώς και αυξάνει την επιλεκτικότητα του προπυλενίου [32]. Λόγω του εξώθερμου χαρακτήρα της διεργασίας του O₂, παράγεται μεγάλη ποσότητα ενέργειας η οποία χρειάζεται να απομακρυνθεί. Ένα ακόμα πλεονέκτημα της διεργασίας είναι ότι το διοξείδιο του άνθρακα έχει διττή λειτουργία, συμμετέχει τόσο στην μετατροπή του προπανίου σε προπυλένιο όσο στη κατανάλωση του υδρογόνου μέσω της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης του CO με ατμό (Reverse water-gas shift, RWGS) [33,34]. Έτσι, με την απομάκρυνση του υδρογόνου επιτυγχάνεται η αποφυγή των θερμοδυναμικών περιορισμών στην αντίδραση της αφυδρογόνωσης του προπανίου και παράγονται υψηλές αποδόσεις προπυλενίου [33]. Επιπρόσθετα, η αντίδραση RWGS αυξάνει τον σχηματισμό των προϊόντων αφυδρογόνωσης, μετατρέποντας το υδρογόνο με το διοξείδιο του άνθρακα σε μονοξείδιο και νερό, ενώ προωθεί την εκρόφηση του αιθυλενίου (C₂H₄), από την επιφάνεια του καταλύτη. Το διοξείδιο του άνθρακα έχει την δυνατότητα να απομακρύνει τον σχηματιζόμενο άνθρακα από την επιφάνεια του καταλύτη μέσω της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard, βελτιώνοντας έτσι την σταθερότητα του καταλύτη. Ωστόσο, αξίζει να προστεθεί ότι ανάλογα με τον καταλύτη και τις συνθήκες αντίδρασης που επικρατούν, μπορεί να λάβουν χώρα ταυτόχρονα οι αντιδράσεις υδρογονόλυσης του προπανίου και διάσπασης του προπανίου ή/και του προπυλενίου, με αποτέλεσμα να μειωθεί η απόδοση του προπυλενίου και να εναποτεθεί άνθρακας στην επιφάνεια του καταλύτη [33].

Ένα επιπρόσθετο όφελος που προκύπτει μέσω της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου είναι η αξιοποίηση του CO₂, του οποίου οι εκπομπές έχουν αυξηθεί σε μεγάλο ποσοστό από την βιομηχανική επανάσταση έως σήμερα (Σχ.2.1). Αποτελεί ένα από τα βασικά αέρια του φαινομένου του θερμοκηπίου, το οποίο συμβάλει στην υπερθέρμανση του πλανήτη και την κλιματική αλλαγή. Το CO₂ ως μόριο είναι αρκετά σταθερό θερμοδυναμικά με αποτέλεσμα οι αντιδράσεις του να πρέπει να συνδυάζονται καταλλήλως με αντιδραστήρια υψηλής ενέργειας, βέλτιστες συνθήκες αντιδράσεις και καλά σχεδιασμένους καταλύτες ώστε να επιτευχθεί η θερμοδυναμική κινητήρια δύναμη για την ενεργοποίηση και τη μετατροπή του [33]. Για να μπορέσει η αντίδραση ODP – CO₂ να είναι αποδοτική, πρέπει να χρησιμοποιηθεί ο ανάλογος καταλύτης που να προάγει επιλεκτικά τόσο τις αντιδράσεις της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης προπανίου με διοξείδιο του άνθρακα όσο και την αντίδραση RWGS, καθώς και να μπορεί να παρεμποδίσει τις αντιδράσεις διάσπασης και υδρογονόλυσης του προπανίου ή/και του προπυλενίου και να βελτιώσει της συνθήκες λειτουργίας [33]. Τέλος, η ανάπτυξη λειτουργικών στρατηγικών που να μπορούν να αξιοποιήσουν και να μετατρέψουν τις εκπομπές του CO₂ σε χρήσιμες χημικές ενώσεις, ενέργεια και καύσιμα είναι εξίσου σημαντικές επειδή προσφέρουν τη δυνατότητα

κατασκευής καινούργιων εμπορικά βιώσιμων προϊόντων από ανανεώσιμες πρώτες ύλες άνθρακα με οικολογικό τρόπο.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην συγκεκριμένη διεργασία αναγράφονται παρακάτω:



Όσον αφορά τον μηχανισμό της αντίδρασης $\text{ODP} - \text{CO}_2$ έχουν προταθεί δύο γενικά σχήματα, με τον ρόλο του CO_2 να ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο του καταλύτη που χρησιμοποιείται. Σύμφωνα με την οξειδωτική οδός ενός σταδίου, το οποίο κυριαρχεί όταν χρησιμοποιούνται αναγωγίμα οξείδια μετάλλων, όπως το Cr_2O_3 , το CO_2 συμμετέχει στην αντίδραση μέσω του μηχανισμού Mars-Van Krevelen. Συγκεκριμένα, το υδρογόνο που προέρχεται από την αφυδρογόνωση του C_3H_8 αλληλοεπιδρά με το πλεγματικό οξυγόνο των οξειδίων μετάλλων, παράγοντας νερό και κενές θέσεις οξυγόνου, με τις τελευταίες να αναπληρώνονται στη συνέχεια από το οξυγόνο που παράγεται μέσω της διάσπασης του CO_2 για να ολοκληρωθεί ο κύκλος της οξειδοαναγωγής [54-57]. Σύμφωνα με το δεύτερο σχήμα (οξειδωτική οδός δύο σταδίων), το οποίο ευνοείται σε μη αναγωγίμα οξείδια μετάλλων, όπως το Ca_2O_3 , το υδρογόνο που παράγεται από την αφυδρογόνωση του

C_3H_8 απομακρύνεται από το CO_2 μέσω της αντίδρασης RWGS, μετατοπίζοντας έτσι τη θερμοδυναμική ισορροπία προς την παραγωγή προπυλενίου [54].

Στην σημερινή εποχή, μια από τις κύριες προκλήσεις στην παραγωγή προπυλενίου μέσω της διεργασίας της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου με διοξείδιο του άνθρακα είναι η ταυτόχρονη επίτευξη υψηλής μετατροπής προπανίου και εκλεκτικότητας προς προπυλένιο. Στην διεργασία ODP – CO_2 συχνά χρησιμοποιούνται οξειδία μετάλλων ως καταλύτες διότι μπορούν να μετατρέψουν εκλεκτικά το προπάνιο σε προπυλένιο σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες [34,36,46,54]. Πιο συγκεκριμένα, το πεντοξείδιο του βαναδίου (V_2O_5) είναι μια όξινη χημική ένωση η οποία παρουσιάζει υψηλή δραστηριότητα, αλλά έχει χαμηλή εκλεκτικότητα σε προπυλένιο. Όμως, τοποθετώντας το σε διάφορα υποστρώματα όπως, Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 και MgO , μπορεί να ελαχιστοποιήσει την ικανότητα βαθιάς αφυδρογόνωσης του V_2O_5 και να παραχθεί προπυλένιο με υψηλή εκλεκτικότητα [37]. Επιπλέον, άλλα μεταλλικά οξειδία όπως τα CrO_x , GaO_x και InO_x διεσπαρμένα στην επιφάνεια των υποστρωμάτων SiO_2 και Al_2O_3 έχουν βρεθεί ότι καταλύουν αποτελεσματικά την αντίδραση οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου [35]. Γενικά, η ανάπτυξη καταλυτών υψηλής απόδοσης για την διεργασία ODP – CO_2 αποτελεί κρίσιμο και ωφέλιμο στάδιο τόσο για τη χημική βιομηχανία όσο για την επίτευξη μηδενικών εκπομπών. Εκτός από τη σημαντική έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί γύρω από καταλύτες σε μεταλλικά οξειδία, συνεχίζουν να υπάρχουν ακόμα εμπόδια, όπως η ταχεία απενεργοποίησή τους και η περιορισμένη εκλεκτικότητά τους. Τα τελευταία χρόνια, ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει στραφεί προς τους καταλύτες που περιέχουν μεταλλικά νανοσωματίδια, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων που έχουν σε μοριακό επίπεδο [38].

Η καταλυτική ενεργότητα εξαρτάται σημαντικά από τη σύνθεση του καταλύτη και τα φυσικοχημικά του χαρακτηριστικά του, όπως η περιεκτικότητα σε μεταλλικά οξειδία, οι βασικές/όξινες ιδιότητες και η αναγωγιμότητα. Όσον αφορά την επίδραση της φύσης του υποστρώματος στην καταλυτική δραστηριότητα καταλυτών με βάση το Ga, έχει βρεθεί ότι το $Ga_2O_3 - Al_2O_3$ παρουσιάζει μεγαλύτερη καταλυτική ενεργότητα έναντι του $Ga_2O_3 - SiO_2$ [36]. Αυτό οφείλεται στην αφθονία θέσεων μέτριας-ισχυρής οξύτητας που αναπτύσσεται στην επιφάνεια της αλούμινας. Επιπλέον, ο καταλύτης $In_2O_3 - Al_2O_3$ εμφάνισε μεγαλύτερη καταλυτική απόδοση σε σχέση με τους καταλύτες $In_2O_3 - SiO_2$ και $In_2O_3 - ZrO_2$ για την αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης με CO_2 , το οποίο οφείλεται στον συνδυασμό της υψηλής διασποράς In_2O_3 και των ισορροπημένων οξέων/βασικών ιδιοτήτων [36]. Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι καταλύτης $CrO_x - SiO_2$, ο οποίος παρασκευάστηκε με την μέθοδο της εναπόθεσης ατομικών στρωμάτων, παρουσίασε την μεγαλύτερη διασπορά σωματιδίων CrO_x και αυξημένη παρουσία πολυχρωμικών ειδών συγκριτικά με τον καταλύτη που παρασκευάστηκε με εμποτισμό, οδηγώντας σε υψηλή οξύτητα, αναγωγιμότητα και βελτιωμένη απόδοση για την αντίδραση ODP – CO_2 [36].

Γενικά, στην διεργασία της ODP – CO_2 έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς καταλύτες με βάση το γάλλιο και το χρώμιο. Οι καταλύτες με βάση το χρώμιο εμφανίζουν μεγάλη καταλυτική απόδοση [54], όμως η τοξικότητά τους αναστέλλει τη χρήση τους στην παραγωγή προπυλενίου [54]. Αντιθέτως, το γάλλιο θεωρείται λιγότερο τοξικό συγκριτικά με το χρώμιο και ιδίως με το εξασθενές χρώμιο (Cr^{6+}). Έτσι, οι καταλύτες με βάση το γάλλιο παρέχουν σημαντικά πλεονεκτήματα ως προς την ασφάλεια κατά τη παρασκευή, τον χειρισμό και την απόρριψή τους. Παρά το γεγονός ότι το αρχικό κόστος των καταλυτών γαλλίου είναι μεγαλύτερο λόγω της τιμής των πρώτων υλών, σε βάθος χρόνου μπορούν να αποδειχθούν πιο συμφέροντες καταλύτες χάρη στην καλύτερη εκλεκτικότητα, σταθερότητα και

συμμόρφωση με τις περιβαλλοντικές απαιτήσεις [36]. Από την άλλη πλευρά, οι καταλύτες με βάση το χρώμιο, παρότι πιο προσιτοί οικονομικά και ευρέως διαθέσιμοι, συνεπάγονται με πρόσθετα κόστη που απορρέουν από την τοξικότητά και τη μειωμένη διάρκεια ζωής τους.

Όσον αφορά τους υποστηριγμένους καταλύτες Ga_2O_3 , είναι ιδιαίτερα αποδοτικοί για την αφυδρογόνωση ελαφρών αλκανίων, τόσο σε οξειδωτικές όσο και σε μη οξειδωτικές συνθήκες [54]. Πιο συγκεκριμένα, η απόδοσή τους εξαρτάται κυρίως από τον αριθμό και τον τύπο των όξινων/βασικών θέσεων, την οξειδωτική κατάσταση, το περιβάλλον του γαλλίου, τη φύση και τη μέθοδο παρασκευής. Έχει βρεθεί ότι η αυξημένη μέτρια οξύτητα, το υψηλό ποσοστό δεσμών $\text{Ga} - \text{O} - \text{Al}$ και η μεγαλύτερη διασπορά του Ga_2O_3 στο Al_2O_3 που συντέθηκαν με την μέθοδο εναπόθεσης ατομικών στρωμάτων, οδήγησαν σε ανώτερη μετατροπή προπανίου (38% στους 600°C) και μεγαλύτερη εκλεκτικότητα προπυλενίου (82% στους 600°C), σε σχέση με τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη τεχνική εμποτισμού [58]. Επίσης, είδη (Ga^{3+}) χαμηλού συντονισμού, όπως τα αλκύλια και τα υβρίδια βρέθηκαν να αποτελούν ενεργά είδη τα οποία μπορούν να ενεργοποιήσουν τον δεσμό $\text{C} - \text{H}$ στην αφυδρογόνωση του προπανίου σε καταλύτες $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ και $\text{Ga} - \text{H} - \text{BEA}$, δείχνοντας τη σημασία του περιβάλλοντος του γαλλίου [54]. Παράλληλα, η οξειδωτική κατάσταση του Ga_2O_3 στην επιφάνεια διαφορετικών υποστρωμάτων (SiO_2 , Al_2O_3 , HZSM - 5, $\text{H} - \text{BEA}$) έχει αποτελέσει αντικείμενο μελετών με συχνά αντιφατικά αποτελέσματα, που αφορούν κυρίως τη φύση του υποστρώματος [54]. Η αγωγιμότητα των καταλυτών με Ga_2O_3 έχει μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό, καθώς σχετίζεται με τον ρόλο του CO_2 στην πορεία της αντίδρασης [54,59]. Επιπλέον, η φύση του υποστρώματος επηρεάζει καθοριστικά τη συμπεριφορά των καταλυτών. Μελέτες έδειξαν ότι η μεγάλη διασπορά Ga_2O_3 σε υπόστρωμα SiO_2 με μικρή οξύτητα βελτιώνει την απόδοση, ενώ άλλες έρευνες τόνισαν ότι περισσότερες όξινες θέσεις διευκολύνουν την ενεργοποίηση του δεσμού $\text{C} - \text{H}$ και τον σχηματισμό προπυλενίου [54]. Επιπλέον, κάποιες ακόμα μελέτες υπέδειξαν επίσης ότι η δραστηριότητα εξαρτάται από τον τύπο της ενεργής επιφάνειας, το υπόστρωμα και την ισορροπία όξινων/βασικών θέσεων [35,54,59]. Στα πλαίσια της έρευνας που διεξάγεται στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Κατάλυσης, έχει βρεθεί ότι η προσθήκη 10% wt. μεταλλικών οξειδίων (ZrO_2 , CeO_2 , Cr_2O_3 , Ga_2O_3 , CaO , SnO_2) σε TiO_2 ή SiO_2 αυξάνει σημαντικά τη μετατροπή προπανίου και την απόδοση προπυλενίου, με τα Ga_2O_3 και Cr_2O_3 να παρουσιάζουν καλύτερα αποτελέσματα [54]. Τα οξείδια Ga_2O_3 και Cr_2O_3 υποστηριγμένα σε TiO_2 εμφάνισαν ανώτερη απόδοση λόγω της μέτριας βασικότητας, της αυξημένης οξύτητας, της βελτιωμένης αναγωγιμότητας και των μικρότερων κρυσταλλινών TiO_2 , ενώ η μέτρια οξύτητα και βασικότητα του καταλύτη $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ευνόησαν την εκλεκτική μετατροπή σε προπυλένιο περιορίζοντας τις ανεπιθύμητες αντιδράσεις [59]. Παράλληλα, η διασπορά Ga_2O_3 σε Al_2O_3 εμφάνισε ακόμη μεγαλύτερη απόδοση λόγω της υψηλής πυκνότητας όξινων θέσεων και της μέτριας βασικότητας [54].

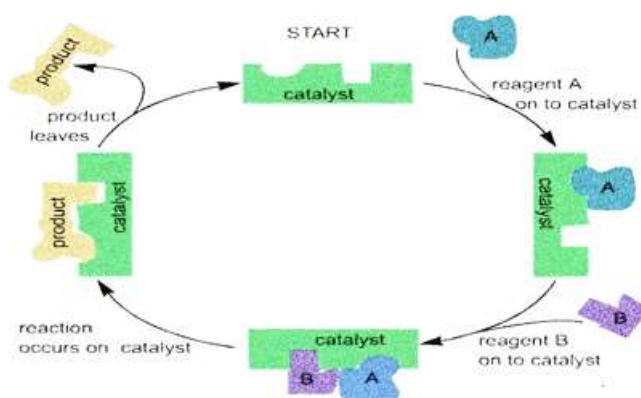


Σχήμα 2.1: Το φαινόμενο του θερμοκηπίου [20].

Κεφάλαιο 3: Κατάλυση

3.1 Κατάλυση

Κατάλυση είναι η διεργασία με την οποία μια χημική ουσία, που ονομάζεται καταλύτης, έχει την δυνατότητα να αλλάξει το ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης [21]. Ο ρυθμός της χημικής αντίδρασης κατά κύριο λόγο επιταχύνεται, ενώ ταυτόχρονα μειώνεται η ενέργεια ενεργοποίησής της, χωρίς ο καταλύτης να καταναλώνεται και χωρίς να τροποποιείται το σημείο της χημικής ισορροπίας το οποίο είναι ορισμένο σύμφωνα με την θερμοδυναμική κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Η κατάλυση ξεκίνησε να έχει καθοριστικό ρόλο στην πετροχημική βιομηχανία από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα μέχρι και σήμερα [22]. Επιπλέον, το 95% από τα χημικά τα οποία παράγονται στη χημική και πετροχημική βιομηχανία χρησιμοποιούν καταλύτες. Η καταλυτική χημεία χωρίζεται σε δυο κατηγορίες, την ομογενή και ετερογενή κατάλυση. Ο ρόλος της **κατάλυσης** στη σημερινή εποχή είναι θεμελιώδης και πολυδιάστατος, με εφαρμογές που επηρεάζουν άμεσα τη βιομηχανία (π.χ. παραγωγή λιπασμάτων (αμμωνία), φαρμάκων, πλαστικών και καυσίμων), τη παραγωγή ενέργειας (π.χ. παραγωγή υδρογόνου, κυψέλες καυσίμου, αποθήκευση ενέργειας κλπ) και την προστασία του περιβάλλοντος (π.χ. τριοδικόι καταλυτικοί μετατροπείς στα αυτοκίνητα). [23].



Σχήμα 3.1: Ο κύκλος της κατάλυσης [22].

3.2 Καταλύτης

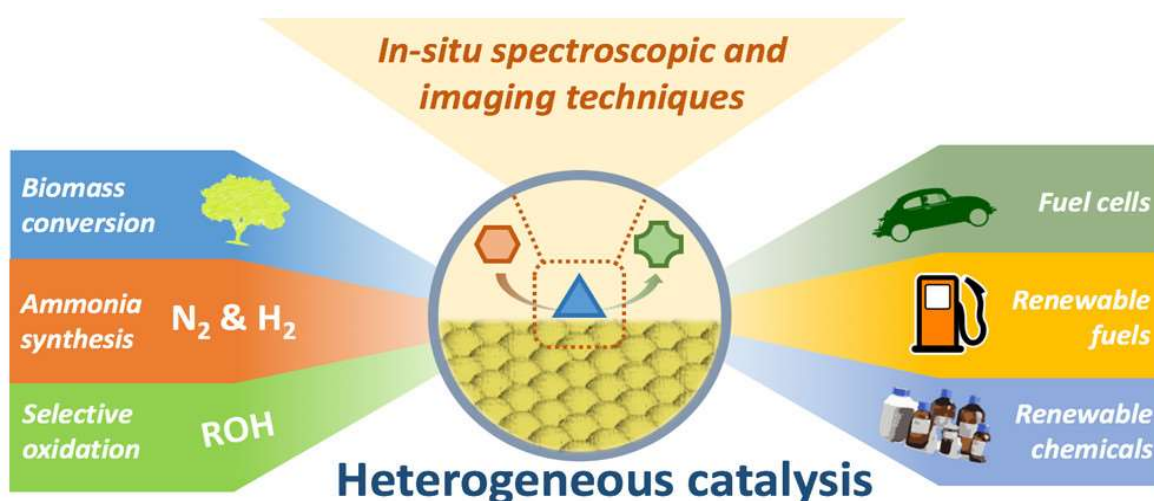
Ο καταλύτης είναι μια χημική ουσία η οποία επιταχύνει μια αντίδραση, χωρίς να μεταβάλλει την θερμοδυναμική της και μπορεί να ανακτηθεί αναλλοίωτος στο τέλος της αντίδρασης. Επίσης, μπορεί να κατευθύνει την αντίδραση προς ένα επιθυμητό προϊόν υπό συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας [24]. Όσον αφορά την δομή των καταλυτών, μπορούν να υποστούν σημαντικές αλλαγές ως αποτέλεσμα της συμμετοχής τους σε μια χημική αντίδραση, όπως η τροποποίηση της κρυσταλλικής δομής, η μείωση της ειδικής επιφάνειας του καταλύτη μέσω της καταστροφής των πόρων του υποστρώματος ή μέσω της εναπόθεσης άνθρακα [22]. Τέλος, οι καταλύτες έχουν διάφορες μορφολογίες (π.χ. σφαιρικά σωματίδια, νανοράβδοι, νανοκύβοι κλπ.) και μπορεί να είναι απλά ή σύμπλοκα ιόντα, μεγάλα μόρια, αλλά και ανόργανα στερεά.

Γενικώς, ένας καταλύτης αποτελείται από τα εξής μέρη:

- Τον φορέα ή υπόστρωμα (π.χ. Al_2O_3). Ο φορέας έχει υψηλή ειδική επιφάνεια για τη διασπορά της ενεργού φάσης. Για τον λόγο αυτόν, η ειδική επιφάνεια ανά μονάδα βάρους του καταλύτη ισούται συνήθως με τη συνολική επιφάνεια του καταλύτη με αποτέλεσμα όσο πιο πορώδης είναι ένας καταλύτης τόσο μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια να έχει.
- Την ενεργό φάση (π.χ. Pt, Ni) η οποία αποτελεί τα ενεργά κέντρα ώστε να πραγματοποιείται η επιφανειακή αντίδραση.
- Τους προωθητές, οι οποίοι είναι συνήθως μέταλλα που προστίθενται σε πολύ μικρή περιεκτικότητα με σκοπό την αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης ή την εκλεκτικότητα του καταλύτη ή τη βελτίωση της σταθερότητάς του.

3.2.1 Ετερογενής κατάλυση

Στην ετερογενή κατάλυση ο καταλύτης βρίσκεται σε διαφορετική φάση από τα αντιδρώντα. Συνήθως, ο καταλύτης είναι στερεός, ενώ τα αντιδρώντα είναι αέρια ή υγρά. Η αντίδραση πραγματοποιείται στην επιφάνεια του στερεού και για αυτό η ετερογενής κατάλυση ονομάζεται και επιφανειακή κατάλυση [21]. Οι ετερογενείς καταλύτες είναι συνήθως μέταλλα ή οξείδια μετάλλων υποστηριγμένοι σε κατάλληλους φορείς (π.χ. οξείδια μετάλλων, ενεργό άνθρακα, ζεόλιθους κλπ.) [24]. Όσον αφορά τις βιομηχανικές εφαρμογές, οι ετερογενείς καταλύτες εύκολα ανακυκλώσιμοι, πιο αποδοτικοί και έχουν χαμηλό κόστος παραγωγής σε σχέση με τους ομογενείς καταλύτες. Από την άλλη πλευρά, υπάρχουν κάποια μειονεκτήματα τα οποία αφορούν την χαμηλή εκλεκτικότητά τους και την ελάχιστη δραστική συγκέντρωση του καταλύτη, διότι η αντίδραση πραγματοποιείται μόνο στα ενεργά κέντρα του ετερογενούς καταλύτη με αποτέλεσμα να απαιτούνται μεγαλύτερες ποσότητες καταλύτη συγκριτικά με τους ομογενούς.



Σχήμα 3.2: Η συνεισφορά της ετερογενής κατάλυσης [25].

3.2.2 Ομογενής κατάλυση

Στην ομογενή κατάλυση ο καταλύτης και τα αντιδρώντα είναι στην ίδια φάση και κυρίως στην υγρή. Οι καταλύτες της συγκεκριμένης διεργασίας βρίσκονται συνήθως ως χημικές ενώσεις με καθορισμένη σύσταση, οι οποίες μπορούν να αναμιχθούν με ένα ή περισσότερα αντιδρώντα. Επίσης, οι καταλύτες μπορεί να είναι σύμπλοκα μετάλλων μεταπτώσεως, τα οποία αποτελούνται από ένα μεταλλικό κέντρο που περικλείεται από οργανικά μόρια. Αυτά τα μόρια παρέχουν διαλυτότητα και σταθερότητα στο μεταλλικό σύμπλοκο, και επιπλέον μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ρυθμιστές της εκλεκτικότητας ενός καταλύτη για την παραγωγή του επιθυμητού προϊόντος [24]. Οι ομογενείς συγκριτικά με τους ετερογενείς καταλύτες διαλύονται στο αντιδρών μείγμα, αλλά ως διεργασία απαιτεί αρκετό χρόνο και καταναλώνει μεγάλα ποσά ενέργειας. Σπάνιες είναι οι περιπτώσεις που οι ομογενείς καταλυτικές αντιδράσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν σε συνθήκες συνεχούς ροής. Γενικά, η ομοιογενής κατάλυση χρησιμοποιείται μόνο όταν δεν υπάρχει ικανός ετερογενής καταλύτης για μια αντίδραση ή σε περιπτώσεις που η εκλεκτικότητα σε ένα προϊόν είναι υψηλότερης προστιθέμενης αξίας. Με τον κατάλληλο σχεδιασμό ενός καταλύτη μπορεί να επιτευχθεί υψηλή εκλεκτικότητα στις διαδικασίες που καταλύονται, καθώς η ανάπτυξη της υψηλής εκλεκτικότητας ομογενών καταλυτών αποτελεί ένα σημαντικό βιομηχανικό επίτευγμα. Εκτός από όλα αυτά, η ανακύκλωση ενός ομογενούς καταλύτη είναι αρκετά δύσκολη και ως διεργασία έχει μεγάλο κόστος συγκριτικά με αυτή του ετερογενούς καταλύτη.

Πίνακας 3.1: Ιδιότητες και διαφορές μεταξύ ετερογενών και ομογενών καταλυτών [24].

Καταλύτες	Ετερογενής	Ομογενής
Μορφή καταλύτη	Στερεός, μέταλλο ή οξείδιο του μετάλλου	Σύμπλοκο μετάλλων
Τρόπος χρήσης	Σταθερή κλίνη ή πολτός	Διαλυμένος στο αντιδρών μείγμα
Διαλύτης	Συνήθως δεν χρειάζεται	Απαιτείται ή μπορεί να παραχθεί
Επιλεκτικότητα	Ελάχιστη	Μπορεί να ρυθμιστεί
Σταθερότητα	Σταθερό σε υψηλή θερμοκρασία	Αποσύνθεση $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$
Ανακυκλωσιμότητα	Εύκολη	Δύσκολη
Ειδικές αντιδράσεις	Διαδικασία Haber, καθαρισμός καυσαερίων	Υδροφορμυλίωση αλκενίων, καρβονυλίωση μεθανόλης

3.3 Μηχανισμοί απενεργοποίησης καταλυτών

Η απενεργοποίηση των καταλυτών είναι μια εγγενής διαδικασία με την οποία ένας καταλύτης χάνει την ενεργότητα ή την εκλεκτικότητα του με την πάροδο του χρόνου και ποικίλει από κάποια δευτερόλεπτα έως μερικά χρόνια. Η διάρκεια ζωής ενός καταλυτικού συστήματος αποτελεί σημαντικό οικονομικό παράγοντα για τον σχεδιασμό μιας καταλυτικής διαδικασίας [22]. Γενικά, το κόστος είναι μεγάλο και αποτελεί μείζων πρόβλημα, διότι πραγματοποιείται συνεχής διακοπή λειτουργίας των αντιδραστών ώστε να επιτευχθεί η αναγέννηση ή αντικατάσταση ενός καταλύτη. Ο χρόνος απενεργοποίησης του καταλύτη διαφοροποιείται ανάλογα με την διεργασία στην οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθεί. Σε μια καλά οργανωμένη και ελεγχόμενη διεργασία η απώλεια δραστηριότητας πραγματοποιείται με χαμηλούς ρυθμούς. Αν και σε κάποιες διεργασίες η απενεργοποίηση του καταλύτη δεν

μπορεί να αποφευχθεί, υπάρχει η δυνατότητα να αντιμετωπιστεί, να περιοριστεί ή ακόμα και να αντιστραφεί [31]. Συνεπώς, τα θέματα απενεργοποίησης επηρεάζουν άμεσα την ανάπτυξη, την έρευνα, το σχεδιασμό και τις εμπορικές διαδικασίες. Η απενεργοποίηση ενός καταλυτικού συστήματος διακρίνεται σε δυο κατηγορίες, την αργή και τη γρήγορη απενεργοποίηση [22]. Η πρώτη οφείλεται στην χημειορόφηση αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη, ενώ η δεύτερη πραγματοποιείται συνήθως με φυσική εναπόθεση στερεών ουσιών στην επιφάνεια του καταλύτη επηρεάζοντας το πορώδες του φορέα. Τέλος, οι βασικές αιτίες απενεργοποίησης είναι χημικές, μηχανικές και θερμικές. Οι εγγενείς μηχανισμοί απενεργοποίησης καταλυτών διακρίνονται στα εξής είδη: δηλητηρίαση, θερμική σύντηξη, φυσική ρύπανσης, χημική αποικοδόμηση και μηχανική βλάβη.

- Δηλητηρίαση: Η δηλητηρίαση είναι η χημειορόφηση αντιδρώντων, προϊόντων ή ακαθαρσιών σε καταλυτικά ενεργές θέσεις. Τα δηλητήρια υπάρχουν συνήθως στο ρεύμα της διεργασίας [31]. Η δηλητηρίαση μπορεί να πραγματοποιείται αργά ή γρήγορα και εξαρτάται από την συγκέντρωση και την προσρόφηση του δηλητηρίου στις καταλυτικές θέσεις. Η δηλητηρίαση ως διαδικασία είναι δύσκολα αναστρέψιμη. Όσον αφορά τον μηχανισμό της δηλητηρίασης, αυτός είναι πολύπλοκος και περιλαμβάνει αρκετά στάδια όπως είναι ο φυσικός αποκλεισμός των ενεργών κέντρων, η ηλεκτρονιακή μεταβολή ατόμων, η αναμόρφωση της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού και η παρεμπόδιση της επιφανειακής διάχυσης [31]. Με τον καθαρισμό του αντιδρώντος ρεύματος μπορεί να αποφευχθεί η δηλητηρίαση. Επίσης, το ποσοστό της δηλητηρίασης μπορεί να μειωθεί χρησιμοποιώντας οξυγόνο, υδρογόνο ή νερό στο ρεύμα των αντιδρώντων [31].
- Φυσική ρύπανση: Είναι η εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη φράζοντας τους ενεργούς πόρους και προκαλώντας απώλεια της δραστηρότητάς του. Επίσης, σε προχωρημένα στάδια μπορεί να πραγματοποιηθεί καταστροφή μερών του καταλύτη και απόφραξη του αντιδραστήρα [31]. Ο άνθρακας προέρχεται από τη διάσπαση οργανικών ενώσεων (είτε αντιδρώντων είτε προϊόντων) στην επιφάνεια του καταλύτη. Η φυσική ρύπανση αποτελεί μια αντιστρέψιμη διεργασία και η αναγέννησή της επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας οξυγόνο ή υδρογόνο [31].
- Θερμική σύντηξη κρυσταλλινών: Η θερμική σύντηξη κρυσταλλινών είναι μια διεργασία κατά την οποία το μέγεθος των κρυσταλλινών της ενεργού φάσης αυξάνεται γεγονός που συνοδεύεται από μείωση της ενεργούς επιφάνειας του καταλύτη καθιστώντας τις καταλυτικά ενεργές θέσεις μη ενεργές. Ως φυσική διεργασία είναι μη αντιστρεπτή και αργή.
- Διαλύση ή απώλεια ενεργών συστατικών (Leaching): Με βάση αυτό το μηχανισμό απενεργοποίησης τα ενεργά μέταλλα διαλύονται ή απομακρύνονται, ιδιαίτερα σε αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην υγρή φάση (υδατικά διαλύματα). Παρατηρείται κυρίως σε υγροφασικούς καταλύτες (π.χ. ομογενείς καταλύτες ή καταλύτες που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανίες φαρμάκων).
- Μηχανική καταστροφή (Mechanical Degradation): Η διεργασία αυτή περιλαμβάνει φθορά λόγω θραύσης ή καταστροφής της δομής του καταλύτη (π.χ. λόγω πίεσης, τριβής ή δονήσεων), η οποία μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της διαπερατότητας ή αύξηση της πίεσης στον αντιδραστήρα. [31].

3.4 Καταλυτική αντίδραση

Η καταλυτική ενεργότητα (ή δραστικότητα) είναι ένα μέτρο του πόσο αποτελεσματικός είναι ένας καταλύτης στο να επιταχύνει μια χημική αντίδραση. Η ενεργότητα ενός καταλύτη μετριέται συνήθως με τον ρυθμό μετατροπής των αντιδρώντων σε προϊόντα ανά μονάδα μάζας καταλύτη (σε mol/g·s). Για τον υπολογισμό του ρυθμού της αντίδρασης είναι απαραίτητος ο βαθμός μετατροπής των αντιδρώντων ή η συγκέντρωση των αντιδρώντων στην έξοδο του αντιδραστήρα. Αν A είναι ένα αντιδρών μιας χημικής αντίδρασης, ο βαθμός μετατροπής του υπολογίζεται ως εξής:

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

- n_{A0} : Είναι ο αρχικός αριθμός των mol της ουσίας A σε χρόνο $t=0$,
- n_A : Είναι ο αριθμός των mol του αντιδρώντος A τη χρονική στιγμή t .

Αν ο όγκος κατά τη διάρκεια της αντίδρασης παραμένει σταθερός, τότε ο βαθμός μετατροπής μπορεί να υπολογιστεί συναρτήσει των συγκεντρώσεων ως εξής:

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

Ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος A μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$r_A = \frac{C_{A,in} \times F_{in} - C_{A,out} \times F_{out}}{W} \quad (3.3)$$

Όπου $C_{A,in}$ και $C_{A,out}$ η συγκέντρωση του A στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα, αντίστοιχα, F_{in} και F_{out} η συνολική ροή στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα, αντίστοιχα, και W η μάζα του καταλύτη.

Η εκλεκτικότητα ενός καταλύτη αναφέρεται στην ικανότητά του να προάγει την παραγωγή ενός επιθυμητού προϊόντος, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα πιθανώς παραγόμενα προϊόντα. Για μια αντίδραση $A \rightarrow C$, η εκλεκτικότητας ως προς την παραγωγή του C δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$S_C = \frac{C_C}{C_{A0} - C_A} \quad (3.4)$$

Η απόδοση ενός καταλύτη αναφέρεται στο ποσοστό του αρχικού αντιδρώντος που μετατρέπεται στο επιθυμητό προϊόν και μπορεί να υπολογιστεί ως το γινόμενο της εκλεκτικότητας του επιθυμητού προϊόντος επί το βαθμό μετατροπής τους αντιδρώντος

$$Y_C = S_C \times X_A \quad (3.5)$$

Για την αναπαράσταση μιας καταλυτικής διεργασίας εργαζόμαστε ως εξής :

Έστω η αντίδραση $A + B \leftrightarrow C + D$

- A, B: αντιδρώντα,
- Γ, Δ: προϊόντα.

Θεωρούμε ότι τα αντιδρώντα A και B καταλύονται από 2 διαφορετικά είδη ενεργών κέντρων X_1 και X_2 , τα οποία σχηματίζουν σύμπλοκα μαζί τους. Επιπλέον, υποθέτουμε ότι ο καταλύτης δηλητηριάζεται και απενεργοποιείται [21]. Ο μηχανισμός της αντίδρασης μπορεί να περιγραφεί από τα παρακάτω στοιχειώδη βήματα:

- Χημειορόφηση: $A + X_1 \leftrightarrow A \times X_1$
- Χημειορόφηση: $B + X_2 \leftrightarrow B \times X_2$
- Επιφανειακή αντίδραση: $A \times X_1 + B \times X_2 \leftrightarrow C \times X_1 + D \times X_2$
- Εκρόφηση: $C \times X_1 \leftrightarrow C + X_1$
- Εκρόφηση: $D \times X_2 \leftrightarrow D + X_2$
- Δηλητηρίαση: $P + f_{X_1} \leftrightarrow 0$
- Απενεργοποίηση: $f'_{X_{1,2}} \leftrightarrow X_{1,2}$

Όπου f , είναι το ποσοστό των ενεργών κέντρων που υπέστησαν δηλητηρίαση και f' το ποσοστό των ενεργών κέντρων που απενεργοποιήθηκαν.

Κεφάλαιο 4: Πειραματικό μέρος

4.1 Παρασκευή καταλυτών

Η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός καταλυτών για την αντίδραση οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου με CO_2 αποτελεί βασικό κομμάτι της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Σκοπός είναι η ανάπτυξη ενεργών και εκλεκτικών καταλυτών για την παραγωγή προπυλενίου μέσω της αφυδρογόνωσης του προπανίου με ταυτόχρονη αξιοποίηση του CO_2 .

Στην μελέτη αυτή παρασκευάστηκαν τροποποιημένοι καταλύτες TiO_2 ενισχυμένοι με αλκάλια $0.2\% \text{A} - \text{TiO}_2$ (Alkali, A: Na, K, Cs, Rb, Li) και αλκαλικές γαίες (Alkaline Earth, AE: Ca, Ba, Mg, Sr) καθώς και καταλύτες $x\% \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0-100\%$). Όλοι οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομες ενώσεις άλατα των αλκαλίων, των αλκαλικών γαιών και του γαλλίου και τους εμπορικούς φορείς Al_2O_3 και TiO_2 . Όλοι οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν ήταν σε μορφή σκόνης.

Η μέθοδος του υγρού εμποτισμού που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα μελέτη αποτελεί μια από τις ευκολότερες και ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές σύνθεσης καταλυτών. Βασίζεται στην ανάμιξη του στερεού φορέα με το διάλυμα της πρόδρομης ένωσης του μετάλλου ακολουθούμενη από ξήρανση και πύρωση του υλικού που προκύπτει. Η μέθοδος περιγράφεται αναλυτικά στις επόμενες ενότητες για κάθε σειρά καταλυτών που παρασκευάστηκε.

4.1.1 Παρασκευή καταλυτών TiO_2 ενισχυμένων με αλκάλια και αλκαλικές γαίες

Αρχικά, ζυγίστηκε σε ζυγό ακριβείας (Εικόνα 1) η απαιτούμενη ποσότητα του εμπορικού φορέα TiO_2 (Aeroxide P25) και στη συνέχεια προστέθηκε σε υδατικό διάλυμα κατάλληλης περιεκτικότητας της πρόδρομης ένωσης του προωθητή (Πίνακας 4) υπό συνεχή ανάδευση. Το αιώρημα το οποίο προέκυψε αφέθηκε υπό συνεχή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 20 min. Ακολούθησε αύξηση της θερμοκρασίας στους 50°C και παραμονή για 20 min, και τέλος, στους 70°C μέχρι να εξατμιστεί το νερό. Τέλος, έγινε ξήρανση του υλικού στους 100°C για 12 ώρες και πύρωση σε φούρνο στους 600°C για 3 ώρες με βήμα $3\frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$. Παρόμοια διαδικασία ακολουθήθηκε για τον μη ενισχυμένο φορέα για λόγους σύγκρισης. Οι καταλύτες $\text{Ca} - \text{TiO}_2$ και $\text{Cs} - \text{TiO}_2$ παρασκευάστηκαν επίσης, μεταβάλλοντας την περιεκτικότητα των Ca και Cs από 0.05-1.00 wt.%, αντίστοιχα.

Πίνακας 4.1: Οι πρόδρομες ενώσεις και οι φορείς TiO_2 που χρησιμοποιήθηκαν.

Φορέας	Πρόδρομη χημική ένωση του προωθητή
Αλκαλικές γαίες	
$\text{Ca} - \text{TiO}_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
$\text{Ba} - \text{TiO}_2$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
$\text{Mg} - \text{TiO}_2$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
$\text{Sr} - \text{TiO}_2$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
Αλκάλια	
$\text{Na} - \text{TiO}_2$	NaNO_3

K – TiO ₂	KNO ₃
Cs – TiO ₂	CsNO ₃
Rb – TiO ₂	RbNO ₃
Li – TiO ₂	LiNO ₃

4.1.2 Παρασκευή σύνθετων οξειδίων x%Ga₂O₃ – Al₂O₃

Παρόμοια διαδικασία εφαρμόστηκε για την παρασκευή των σύνθετων οξειδίων x%Ga₂O₃ – Al₂O₃. Συγκεκριμένα, κατάλληλη ποσότητα Al₂O₃ ζυγίστηκε και προστέθηκε σε υδατικό διάλυμα κατάλληλης περιεκτικότητας της πρόδρομης ένωσης του γαλλίου υπό συνεχή ανάδευση. Το αιώρημα το οποίο προέκυψε, αφέθηκε υπό συνθήκες συνεχούς ανάδευσης σε θερμοκρασία δωματίου για 20 min και ακολούθησε σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας στους 70°C όπως παραπάνω και παραμονή μέχρι να εξατμιστεί το νερό. Τέλος, ακολούθησε ξήρανση του υλικού στους 100°C για 12 ώρες και πύρωση σε φούρνο στους 600°C για 3 ώρες με βήμα 3 $\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για τα σκέτα Al₂O₃ και Ga₂O₃.

Πίνακας 4.2: Πρόδρομες ενώσεις και φορείς μικτών οξειδίων που κατασκευάστηκαν.

Καταλύτης x%Ga ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃	Πρόδρομη χημική ένωση του γαλλίου
10%Ga ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃	Ga(NO ₃) ₃ × 6H ₂ O
20%Ga ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃	
30%Ga ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃	
40%Ga ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃	



Εικόνα 1: Εργαστηριακή ζυγαριά.

4.2 Χαρακτηρισμός καταλυτών

Ο χαρακτηρισμός των φρέσκων καταλυτών πραγματοποιήθηκε με τις τεχνικές φυσικής ρόφησης αζώτου σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (BET), περίθλασης ακτίνων Χ (X-ray Diffraction, XRD) και θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης του CO₂ (CO₂ – TPD), οι οποίες περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω

Μέθοδος φυσικής ρόφησης υγρού αζώτου(BET)

Η μέθοδος BET (Brunauer, Emmet και Teller) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας (SSA) των μεταλλικών - οργανικών υλικών, η οποία προκύπτει με φυσική προσρόφηση αδρανούς αερίου σε $\frac{m^2}{g}$ [40]. Τα αδρανή αέρια που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι το άζωτο, το κρυπτό και το αργό. Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε το άζωτο, διότι η ευρεία διαθεσιμότητά του το καθιστά οικονομικά αποδοτικό συγκριτικά με τα υπόλοιπα αέρια ενώ ταυτόχρονα η βιομηχανική του παραγωγή είναι σχετικά απλή και φθηνή. Η ρόφηση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία υγρού αζώτου δηλαδή στους 77K (−196.15°C). Η μέθοδος BET επεκτείνει τη θεωρία μονοστρωματικής προσρόφησης του Langmuir ώστε να περιγράψει πολύστρωματική προσρόφηση. Δηλαδή, λαμβάνει υπόψη ότι μόρια αερίου μπορούν να προσροφηθούν όχι μόνο σε άμεση επαφή με την επιφάνεια του στερεού (πρώτο στρώμα), αλλά και σε στρώματα πάνω από αυτό (δεύτερο, τρίτο, κ.ο.κ.). Η εξίσωση BET είναι η εξής:

$$\frac{P}{V \times (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{(C-1) \times P}{V_m \times C \times P_0} \quad (4.1)$$

Όπου,

- C: Σταθερά η οποία εξαρτάται από τις θερμότητες ρόφησης Q_1 και υγροποίησης Q_2 του αερίου ($C = \exp\left(\frac{Q_1 - Q_2}{R \times T}\right)$),
- V: Ο όγκος του ροφημένου αερίου σε συγκεκριμένη σχετική πίεση P,
- V_m: Ο ροφημένος όγκος του αερίου που αντιστοιχεί σε μονοστιβαδική κάλυψη,
- P: Η πίεση ισορροπίας του αερίου,
- P₀: Η πίεση κορεσμού του αερίου.

Όταν η εξίσωση BET ικανοποιείται, το διάγραμμα του $P/(V \times (P_0 - P))$ σε συνάρτηση του P/P_0 παρέχει μια ευθεία γραμμή, της μορφής $Y = s \cdot X + I$ της οποίας η κλίση s ισοδυναμεί με $(C-1)/V_m \cdot C$ και η τεταγμένη επί την αρχή I ισοδυναμεί με $1/V_m \cdot C$.

Ο όγκος V_m υπολογίζεται από την αποτέμνουσα I και από την κλίση s της ευθείας με βάση την παρακάτω εξίσωση:

$$V_m = \frac{1}{I + s} \left(\frac{cm^3}{g} \right) \quad (4.2)$$

Η ειδική επιφάνεια προκύπτει από τον παρακάτω τύπο [42]:

$$SSA = \frac{\sigma \times V_m \times N_A}{V_m \times m} \left(\frac{cm^2}{gr \text{ στερεού προσοφητή}} \right) \quad (4.3)$$

Όπου,

- N_A : Παριστάνει τον αριθμό Avogadro (6.02×10^{23}) $\frac{\text{μόρια}}{\text{mol}}$,
- V : Ο γραμμοριακός όγκος του αερίου στις συνθήκες που υπολογίστηκε το V_m ,
- σ : Η προβολική επιφάνεια του μορίου του αερίου
- m : Η μάζα του στερεού.

Μέθοδος περίθλασης ακτίνων Χ (XRD)

Για την κατανόηση των καταλυτικών φαινομένων απαιτούνται λεπτομερείς πληροφορίες για τα δομικά χαρακτηριστικά των καταλυτών [43]. Ως πληροφορίες είναι κρίσιμες για τη συσχέτιση της δομής με τη καταλυτική ενεργότητα. Για τον σκοπό αυτόν, χρησιμοποιείται η τεχνική περίθλαση ακτίνων Χ η οποία αποτελεί μία από τις πιο διαδεδομένες και αξιόπιστες μεθόδους. Ένα βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η δυνατότητα εκτέλεσης μετρήσεων *in situ*, δηλαδή ο καταλύτης να λειτουργεί υπό πραγματικές συνθήκες [44]. Πιο συγκεκριμένα, οι *in situ* μελέτες επιτρέπουν την απευθείας σύνδεση των δομικών χαρακτηριστικών με την δραστικότητα του καταλύτη, παρέχοντας αξιόπιστες πληροφορίες για την δομή του κατά την διάρκεια της καταλυτικής αντίδρασης. Με αυτόν τον τρόπο, γίνεται η σύγκριση μεταξύ των χημικών και δομικών χαρακτηριστικών και της απόδοσης ενός καταλύτη, ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας. Αυτές οι σχέσεις αναφέρονται ως σχέσεις δομής-δραστικότητας και αποτελούν θεμελιώδες εργαλείο για την κατανόηση και τη βελτιστοποίηση των καταλυτικών ιδιοτήτων. Γενικώς, η τεχνική XRD αποτελεί μια βασική τεχνική για τη μελέτη κρυσταλλικών δομών διότι τα κρυσταλλικά υλικά μπορούν να διαθλούν την ακτινοβολία Χ [46]. Η μέθοδος XRD βασίζεται στην περίθλαση ακτίνων Χ από τα κρυσταλλικά επίπεδα ενός υλικού. Η τεχνική βασίζεται σε βομβαρδισμό του υπό εξέταση δείγματος με ακτίνες Χ, οι οποίες διαχέονται από τα ατομικά επίπεδα του κρυστάλλου. Όταν η γωνία πρόσπτωσης ικανοποιεί τη συνθήκη Bragg, παρατηρείται ενίσχυση του σήματος (περίθλαση). Καταγράφοντας την ένταση του διαχεόμενου σήματος ως προς τη γωνία (2θ), προκύπτει ένα περιθλασιόγραμμα (XRD pattern). Το περιθλασιόγραμμα είναι χαρακτηριστικό για κάθε φάση/ένωση και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ποιοτική ανάλυση (ταυτοποίηση φάσεων), ποσοτική ανάλυση (συγκέντρωση φάσεων) και τον υπολογισμό του μεγέθους των κρυσταλλιτών των υπό εξέταση υλικών

Ο προσδιορισμός του μεγέθους των κρυσταλλιτών των οξειδίων μετάλλων γίνεται με την εξίσωση Scherrer [45]:

$$d_{M_xO_y} = \frac{0.9 \times \lambda}{B \cos \theta} \quad (4.5)$$

Όπου,

- $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ είναι το μήκος κύματος των ακτίνων Χ που αντιστοιχεί την ακτινοβολία CuK_α ,
- B : είναι το πλάτος της κορυφής στο ήμισυ του ύψους της σε ακτίνια,
- θ : είναι η γωνία περίθλασης που αντιστοιχεί στη διεύθυνση της κορυφής.

Η περιεκτικότητα x_A σε ανατάση του Ti υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση [33]:

$$x_A = \frac{1}{1+1.26 \times \left(\frac{I_R}{I_A}\right)} \quad (4.6)$$

Τα I_A και I_R είναι οι εντάσεις των κορυφών που αντιστοιχούν στις (1 0 1) και (1 1 0) ανακλάσεις Miller του ανατάση και του ρουτιλίου, αντίστοιχα [33].

Μέθοδος CO₂ – TPD

Η μέθοδος CO₂ – TPD (Temperature-Programmed Desorption with CO₂) αποτελεί μια τεχνική χαρακτηρισμού καταλυτών η οποία χρησιμοποιείται για τη μελέτη της βασικότητας τους. Η μέθοδος βασίζεται στην προσρόφηση διοξειδίου του άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη ακολουθούμενη από θερμική εκρόφηση του με γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας. Αναλυτικότερα, χρησιμοποιείται ένα σύστημα ελέγχου ροής αερίων και μέτρησης, ηλεκτρικός φούρνος, αντιδραστήρας και φασματογράφος μάζας. Τα αέρια (CO₂, He) εισέρχονται από φιάλες υψηλής πίεσης στο σύστημα μέσα από σωλήνες ανοξειδωτού χάλυβα και εισάγονται σε αντιδραστήρα σταθεράς κλίνης ο οποίος είναι κατασκευασμένος από χαλαζία. Η συνολική ροή του μίγματος αντιδρώντων αερίων ήταν $40 \frac{cm^3}{min}$. Πριν το πείραμα CO₂ – TPD, συγκεκριμένη ποσότητα (0.5 g) καταλύτη τοποθετείται στον αντιδραστήρα, στο κέντρο του οποίου έχει τοποθετηθεί υαλοβάμβακας ώστε ο καταλύτης να παραμένει σταθερός. Στη συνέχεια, ο αντιδραστήρας τοποθετείται σε έναν ηλεκτρικό φούρνο, όπου η θερμοκρασία του καταλύτη ελέγχεται με την χρήση ενός θερμοστοιχείου τύπου K που είναι τοποθετημένο στο εσωτερικό της καταλυτικής κλίνης. Η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε την θέρμανση του καταλύτη στους 450°C για 15min υπό ροή He ακολουθούμενη από ψύξη στους 25°C. Στη συνέχεια η ροή άλλαζε από He σε μίγμα 5%CO₂/He ($40 \frac{cm^3}{min}$) και ο καταλύτης παρέμενε υπό αυτές τις συνθήκες για 30 min. Μετά το πέρας των 30min, η ροή άλλαζε και πάλι σε He για 30 min και ακολουθούσε γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας στους 750°C με ρυθμό θέρμανσης $10 \frac{^\circ C}{min}$. Το σήμα του CO₂ σε m/z=44 καταγράφονταν συνεχώς με τη χρήση φασματογράφου μάζας. Οι θερμοκρασίες εκρόφησης υποδεικνύουν το πόσο ισχυρά έχει προσροφηθεί το CO₂, καθώς οι χαμηλές θερμοκρασίες αντιστοιχούν σε ασθενώς βασικές θέσεις ενώ οι υψηλότερες θερμοκρασίες σε ισχυρές βασικές θέσεις [47]. Η ποσότητα του CO₂ που εκροφάται αντιστοιχεί στον πληθυσμό των βασικών θέσεων στην επιφάνεια του καταλύτη.

4.3 Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας

Τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας εκτελέστηκαν σε μια ειδικά σχεδιασμένη πειραματική διάταξη, η οποία περιλάμβανε: ένα σύστημα ροής εξοπλισμένο με μετρητές ροής μάζας αερίων, το σύστημα ανάλυσης και τον αντιδραστήρα. Τα αέρια (H₂, Air, He, CO₂, C₃H₈) εισέρχονται από τις φιάλες υψηλής πίεσης στο σύστημα και εν συνεχεία στον αντιδραστήρα μέσα από σωλήνες ανοξειδωτού χάλυβα. Η συνολική ροή του μίγματος αντιδρώντων αερίων ήταν $50 \frac{cm^3}{min}$. Σε ένα τυπικό πείραμα, τοποθετήθηκε καταλύτης συγκεκριμένης ποσότητας (500 mg) σε αντιδραστήρα σταθεράς κλίνης, ο οποίος ήταν ένας κυλινδρικός σωλήνας από χαλαζία (quartz), ανθεκτικός σε μεγάλες θερμοκρασίες (500 –

750°C). Ο καταλύτης παρέμεινε σταθερός στον αντιδραστήρα με τη βοήθεια υαλοβάμβακα που ήταν τοποθετημένος στο κέντρο του αντιδραστήρα. Στην συνέχεια, ο αντιδραστήρας τοποθετήθηκε σε έναν ηλεκτρικό φούρνο όπου η θερμοκρασία του καταλύτη ελεγχόταν συνεχώς με την χρήση ενός θερμοστοιχείου τύπου K που ήταν τοποθετημένο στο εσωτερικό της καταλυτικής κλίνης. Πριν την έναρξη της αντίδρασης, ο καταλύτης θερμάνθηκε υπό συνεχόμενη ροή ηλίου στους 450 °C με βήμα $10 \frac{cm^3}{min}$ για 1h. Στη συνέχεια, ο καταλύτης εκτέθηκε σε ροή μίγματος 5% C_3H_8 + 25% CO_2 /He και μετά από 30 min σταθεροποίησης σε αυτές τις συνθήκες ελήφθησαν μετρήσεις στον αέριο χρωματογράφο για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και των προϊόντων στην έξοδο του αντιδραστήρα. Παρόμοιες μετρήσεις ελήφθησαν σε επιλεγμένες θερμοκρασίες και συγκεκριμένα ανά 50°C μέχρι τους 750°C. Ο αέριος χρωματογράφος (GC-2014, Shimadzu) λειτουργούσε με φέρον αέριο το ήλιο και ήταν εξοπλισμένος με δυο στήλες, Porapak-Q και Carboxen, και δύο ανιχνευτές, έναν ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) και έναν θερμικής αγωγιμότητας (TCD). Μέσω της στήλης Porapak-Q και του ανιχνευτή FID διαχωρίζονται και αναλύονται τα αέρια CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 και C_3H_8 , ενώ με την στήλη Carboxen και τον ανιχνευτή TCD τα αέρια Ar, CO, CH_4 και CO_2 . Η καταγραφή των αποτελεσμάτων έγινε μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή που ήταν συνδεδεμένος με τον αέριο χρωματογράφο. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των αερίων πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση στον αέριο χρωματογράφο με αέρια μίγματα γνωστής σύστασης.

Η μετατροπή του προπανίου (C_3H_8) υπολογίστηκε με την παρακάτω εξίσωση:

$$X_{C_3H_8} = \frac{[C_3H_8]_{in} \times F_{in} - [C_3H_8]_{out} \times F_{out}}{[C_3H_8]_{in} \times F_{in}} \times 100\% \quad (4.7)$$

Όπου,

- $[C_3H_8]_{in}$, $[C_3H_8]_{out}$: Οι συγκεντρώσεις κατά όγκο (v/v) του προπανίου στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα,
- F_{in} , F_{out} : Η συνολική ροή του μίγματος αερίων στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα.

Με παρόμοιο τρόπο υπολογίστηκε η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα (X_{CO_2}):

$$X_{CO_2} = \frac{[CO_2]_{in} \times F_{in} - [CO_2]_{out} \times F_{out}}{[CO_2]_{in} \times F_{in}} \times 100\% \quad (4.8)$$

Όπου,

- $[CO_2]_{in}$, $[CO_2]_{out}$: Οι συγκεντρώσεις κατά όγκο (v/v) του διοξειδίου του άνθρακα στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα,
- F_{in} , F_{out} : Η συνολική ροή του μίγματος αερίων στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα.

Ο υπολογισμός του ολικού άνθρακα των προϊόντων της αντίδρασης έγινε χρησιμοποιώντας την παρακάτω εξίσωση:

$$[\text{ολικός άνθρακας}]_{\text{προϊόντα}} = \frac{[CO] + [CH_4]}{3} + 2 \times \frac{[C_2H_4] + [C_2H_6]}{3} + [C_3H_6] \quad (4.9)$$

Η εκλεκτικότητα των προϊόντων ορίστηκε ως ο λόγος της συγκέντρωσης του προϊόντος προς την συγκέντρωση του ολικού άνθρακα πολλαπλασιασμένος με τον αντίστοιχο συντελεστή:

$$1. S_{CO}(\%) = \frac{[CO]}{3 \times [\text{ολικός άνθρακας}]} \times 100\% \quad (4.10)$$

$$2. S_{CH_4}(\%) = \frac{[CH_4]}{3 \times [\text{ολικός άνθρακας}]} \times 100\% \quad (4.11)$$

$$3. S_{C_2H_6}(\%) = \frac{[C_2H_6] \times 2}{3 \times [\text{ολικός άνθρακας}]} \times 100\% \quad (4.12)$$

$$4. S_{C_2H_4}(\%) = \frac{[C_2H_4] \times 2}{3 \times [\text{ολικός άνθρακας}]} \times 100\% \quad (4.13)$$

$$5. S_{C_3H_6}(\%) = \frac{[C_3H_6]}{[\text{ολικός άνθρακας}]} \times 100\% \quad (4.14)$$

Επίσης, μέσω των μετρήσεων της μετατροπής προπανίου, υπολογίστηκε ο ρυθμός κατανάλωσης του προπανίου ($r_{C_3H_8}$) με τον παρακάτω τύπο:

$$r_{C_3H_8} = \frac{\left(\frac{X_{C_3H_8}}{100}\right) \times \left(\frac{[C_3H_8]_{in}}{100}\right) \times F_{in}}{W} \left(\frac{mol}{g \times s}\right) \quad (4.15)$$

Όπου,

- W: Είναι η μάζα του καταλυτή σε γραμμάρια.

Ο υπολογισμός του ρυθμού κατανάλωσης του προπανίου πραγματοποιείται σε ξεχωριστά πειράματα και σε διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης, δηλαδή για μετατροπές προπανίου μικρότερες από 10-15%.

Η απόδοση του προπυλενίου ($Y_{C_3H_6}$) υπολογίστηκε μέσω του γινομένου της εκλεκτικότητας ($S_{C_3H_6}$) με την μετατροπή του προπανίου ($X_{C_3H_8}$) χρησιμοποιώντας την παρακάτω εξίσωση:

$$Y_{C_3H_6}(\%) = S_{C_3H_6} \times X_{C_3H_8} \quad (4.16)$$



Εικόνες 2 και 3: Αριστερά φαίνεται ο ηλεκτρικός φούρνος και δεξιά ο αέριος χρωματογράφος (GC-2014, Shimadzu).

4.4 Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αντίδρασης (Temperature programmed surface reaction, TPSR)

Τα πειράματα TPSR πραγματοποιήθηκαν σε ατμοσφαιρική πίεση χρησιμοποιώντας έναν αντιδραστήρα σταθεράς κλίνης από χαλαζία και μάζα καταλύτη ίση με 0.5 g. Αρχικά, ο καταλύτης θερμάνθηκε στους 450°C για 15 min υπό ροή He ($40 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$) και στη συνέχεια ψύχθηκε στους 25°C υπό ροή He. Η τροφοδοσία στη συνέχεια άλλαξε σε 1% C₃H₈ + 5% CO₂ (σε He). Ο καταλύτης παρέμεινε στους 25°C για 15 min και ακολούθησε γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας ($\beta = 10 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$) έως τους 750°C. Η σύσταση του αερίου μείγματος στην έξοδο του αντιδραστήρα παρακολουθούνταν on-line χρησιμοποιώντας ένα φασματογράφο μάζας καταγράφοντας τα σήματα MS σε m/z=2 (H₂), 15 (CH₄), 18 (H₂O), 28 (CO), 29 (C₃H₈), 41 (C₃H₆), 27 (C₂H₄), 30 (C₂H₆), και 44 (CO₂). Οι αποκρίσεις MS βαθμονομήθηκαν χρησιμοποιώντας μείγματα αερίων γνωστής σύστασης. Σε ορισμένες περιπτώσεις (π.χ. σήματα CO₂ – CO, C₃H₈ – C₂H₄), ο συντελεστής διάσπασης λήφθηκε υπόψη κατά την εκτίμηση της συγκέντρωσης των αερίων στην έξοδο του αντιδραστήρα.

4.5 Μελέτη της εναπόθεσης άνθρακα στη καταλυτική επιφάνεια

Μέθοδος θερμοπρογραμματιζόμενης οξειδωσης (Temperature programmed desorption, TPO)

Η μέθοδος θερμοπρογραμματιζόμενης οξειδωσης χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της ενδεχόμενης εναπόθεσης άνθρακα στη επιφάνεια του καταλύτη μετά τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας και θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής. Η πειραματική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε περιλαμβάνει το σύστημα ροής των αερίων, έναν ηλεκτρικό φούρνο, έναν αντιδραστήρα από χαλαζία, στον οποίο τοποθετείται το δείγμα, και το σύστημα ανάλυσης [6]. Ο αντιδραστήρας τοποθετείται μέσα στον ηλεκτρικό φούρνο, η θερμοκρασία του οποίου ελέγχεται με ένα θερμοστοιχείο τύπου K το οποίο βρίσκεται ανάμεσα στον αντιδραστήρα και τα τοιχώματα του φούρνου. Η θερμοκρασία του δείγματος μετρείται στο μέσο της καταλυτικής κλίνης με τη χρήση ενός δεύτερου θερμοστοιχείου τύπου K. Ο ηλεκτρικός φούρνος είναι συνδεδεμένος με θερμοπρογραμματιζόμενο ρυθμιστή θερμοκρασίας (Omega CN 2010) με δυνατότητα γραμμικής αύξησης της θερμοκρασίας. Για την απότομη αλλαγή της τροφοδοσίας από το ένα μείγμα στο άλλο, η πειραματική συσκευή είναι εφοδιασμένη με κατάλληλες βαλβίδες (electric actuators). Το σύστημα ανάλυσης αποτελείται από ένα τετραπολικό φασματογράφο μάζας (Pfeiffer Vacuum), ο οποίος είναι συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή για την καταγραφή των αποτελεσμάτων.

Η πειραματική διαδικασία των πειραμάτων της θερμοπρογραμματιζόμενης οξειδωσης ήταν η εξής: Αμέσως μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων σταθερότητας, η ροή αλλάζει σε He και η θερμοκρασία μειώνεται στους 25°C. Στη συνέχεια ο χρησιμοποιημένος καταλύτης εκτίθεται σε ρεύμα 1% O₂/He ($40 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 10 min και ακολουθεί γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 750°C με ρυθμό $10 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$. Το CO₂ ή/και το CO που παράγεται κατά την οξείδωση του άνθρακα παρακολουθείται συνεχώς καταγράφοντας τα σήματα MS σε m/z = 44 (CO₂) και 28 (CO) χρησιμοποιώντας τον φασματογράφο μάζας που περιεγράφηκε παραπάνω. Η ποσότητα του παραγόμενου CO₂ ή/και το CO ισοδυναμεί με την ποσότητα του εναποτιθέμενου άνθρακα.

Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα

5.1 Επίδραση της ενίσχυσης TiO_2 με αλκάλια και αλκαλικές γαίες στην καταλυτική ενεργότητα για την αντίδραση ($\text{ODP} - \text{CO}_2$).

5.1.1 Αλκάλια

Τα αλκάλια μέταλλα ανήκουν στα στοιχεία της πρώτης ομάδας του Περιοδικού Πίνακα και απαρτίζονται από το Λίθιο (Li), το Νάτριο (Na), το Κάλιο (K), το Ρουβίδιο (Rb) και το Καίσιο (Cs). Τα μέταλλα αυτά χαρακτηρίζονται από την υψηλή ηλεκτροθετικότητα, με το καίσιο να εμφανίζει την μεγαλύτερη τιμή συγκριτικά με τα υπόλοιπα [50]. Τα αλκάλια είναι ιδιαίτερα μαλακά μέταλλα και χαρακτηρίζονται από χαμηλά σημεία τήξης και σχετικά μικρή πυκνότητα [51]. Επιπλέον, παρουσιάζουν έντονη χημική δραστηριότητα. Όταν αντιδρούν με το νερό σχηματίζουν υδροξείδια ελευθερώνοντας υδρογόνο, ενώ όταν αντιδρούν με το οξυγόνο σχηματίζουν οξείδια [51]. Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν τα εξής μέταλλα: Λίθιο (Li), Νάτριο (Na), Κάλιο (K), Ρουβίδιο (Rb) και Καίσιο (Cs), τα οποία προστέθηκαν σε μικρές ποσότητες στο οξείδιο του τιτανίου προκειμένου να διερευνηθεί η πιθανή ενίσχυση της ενεργότητάς του για την παραγωγή προπυλενίου μέσω της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου με CO_2 .

5.1.1.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού καταλυτών

Αποτελέσματα μετρήσεων ειδικής επιφάνειας (Specific Surface Area, SSA) με την μέθοδο BET

Στην παρούσα μελέτη ο χαρακτηρισμός των καταλυτών προσδιορίστηκε με τις τεχνικές BET, XRD και $\text{CO}_2 - \text{TPD}$. Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται οι μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας των τροποποιημένων με αλκάλια καταλυτών TiO_2 όπως υπολογίστηκαν με την μέθοδο BET. Όσον αφορά την ειδική επιφάνεια του μη ενισχυμένου TiO_2 υπολογίστηκε ίση με $37 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$. Η προσθήκη αλκαλίων περιεκτικότητας 0.2 wt.% στο TiO_2 οδήγησε σε μείωση της SSA η οποία κυμαίνεται από $30 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ για τον καταλύτη 0.2%K – TiO_2 έως $10 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ για τον καταλύτη 0.2%Li – TiO_2 . Η μείωση αυτή της SSA πιθανό να οφείλεται σε μερικό φράξιμο των πόρων του TiO_2 . Αύξηση της περιεκτικότητας του Cs από 0.05 σε 0.2 wt.% δεν επηρεάζει πρακτικά την ειδική επιφάνεια η οποία κυμαίνεται στο εύρος $27 - 29 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$.

Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα μετρήσεων της ειδικής επιφάνειας με τη μέθοδο BET σε καταλύτες $x\%A - \text{TiO}_2$, (A: Na, K, Rb, Cs).

Καταλύτης	Ειδική επιφάνεια ($\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$)
TiO_2	37
0.2%Na – TiO_2	19
0.2%Li – TiO_2	10
0.2%Rb – TiO_2	30

0.2%K – TiO ₂	29
0.05%Cs – TiO ₂	29
0.1%Cs – TiO ₂	29
0.2%Cs – TiO ₂	27

Αποτελέσματα πειραμάτων περίθλασης ακτίνων Χ (XRD)

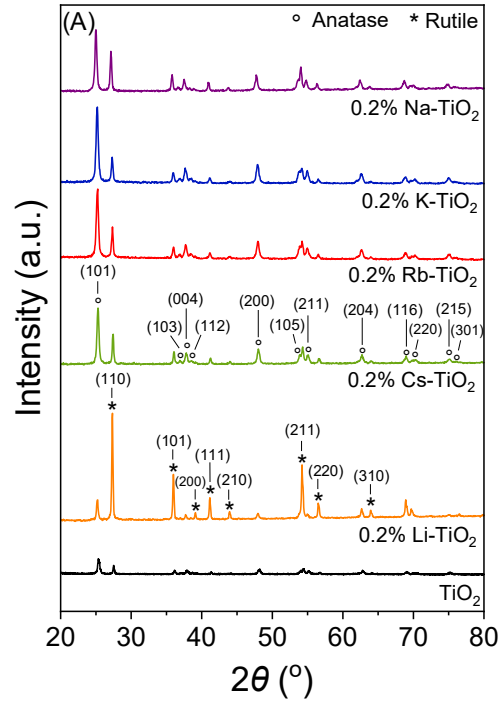
Τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν με την βοήθεια της μεθόδου περίθλασης ακτίνων Χ στους καταλύτες 0.2%A – TiO₂ (A: Na, K, Rb, Li, Cs) παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.1. Το μέσο μέγεθος κρυσταλλινών του TiO₂ (d_{TiO_2}) υπολογίστηκε με την τεχνική XRD, χρησιμοποιώντας την εξίσωση Scherrer και η περιεκτικότητα σε ανατάση υπολογίστηκε με βάση τις εντάσεις των κορυφών XRD των φάσεων του ανατάση (101) και του ρουτιλίου (110). Στη περίπτωση του μη ενισχυμένου TiO₂ το περιθλασσιόγραμμα XRD αποτελείται από κορυφές σε 2θ ίσα με 25.36°, 36.95°, 37.81°, 38.51°, 48.09°, 53.93°, 55.14°, 62.75°, 70.36°, 75.15° και 76.16°, οι οποίες αποδίδονται στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (1 0 1), (1 0 3), (0 0 4), (1 1 2), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4), (2 2 0), (2 1 5) και (3 0 1), αντίστοιχα, της φάσης του ανατάση (anatase) (JCPDS Card No. 4-477) καθώς και κορυφές σε 2θ ίσα με 27.42°, 36.09°, 39.21°, 41.28°, 44.15°, 54.38°, 56.70°, 62.80°, 64.11°, 69.0° και 69.86° που αντιστοιχούν στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (1 1 0), (1 0 1), (2 0 0), (1 1 1), (2 1 0) (2 1 1), (2 2 0), (0 0 2), (3 1 0), (3 0 1) και (1 1 2), αντίστοιχα, της φάσης του ρουτιλίου (rutile) (JCPDS Card No. 21-1276). Οι ίδιες κορυφές ανιχνεύτηκαν και για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες γεγονός που φανερώνει ότι και οι δύο φάσεις, anatase και rutile, εξακολουθούν να συνυπάρχουν μετά τη προσθήκη αλκαλίων. Ωστόσο, η αναλογία των δύο φάσεων βρέθηκε να διαφέρει με τρόπο που εξαρτάται από τη φύση του αλκαλίου (Πίνακας 6.1). Συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα σε anatase κυμαίνεται από 13% για τον καταλύτη 0.2%Li – TiO₂ έως 71% για τον καταλύτη 0.2%K – TiO₂. Επίσης, τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.2. δείχνουν ότι η προσθήκη των Rb και K δεν επηρεάζει πρακτικά το μέγεθος των κρυσταλλινών του TiO₂ στη φάση του anatase ($d_{\text{TiO}_2\text{anatase}}$). Ωστόσο, η προσθήκη των Cs, Na και Li οδηγεί στην αύξηση του $d_{\text{TiO}_2\text{anatase}}$. Το $d_{\text{TiO}_2\text{anatase}}$ βρέθηκε να αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά Rb, K (22.0 nm) < TiO₂ (22.5 nm) < Cs (24.0 nm) < Na (25.5 nm) < Li (29.8 nm). Από την άλλη πλευρά η προσθήκη τόσο των Rb και K όσο και του Na βρέθηκε να μειώνει το μέγεθος των κρυσταλλινών του TiO₂ στη φάση του rutile ($d_{\text{TiO}_2\text{rutile}}$), η προσθήκη του Cs δεν το επηρέασε, ενώ αυτή του Li αύξησε σημαντικά το $d_{\text{TiO}_2\text{rutile}}$. Συνοπτικά, το $d_{\text{TiO}_2\text{rutile}}$ βρέθηκε να αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά Rb, K, Na (31.5 nm) < TiO₂, Cs (36.8 nm) < Li (44.1 nm).

Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα πειραμάτων περίθλασης ακτίνων Χ σε καταλύτες x%A – TiO₂, (A: Na, K, Rb, Cs)..

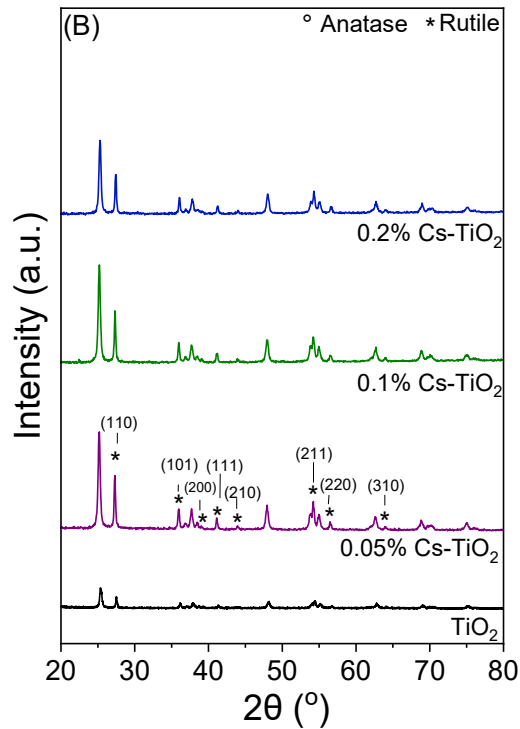
Καταλύτες	Μέγεθος κρυσταλλινών (nm)		Περιεκτικότητα σε Anatase(%)
	Anatase	Rutile	
TiO ₂	22.5	36.8	59
0.2%Na – TiO ₂	25.5	31.5	55

0.2%K – TiO ₂	22.0	31.5	71
0.2%Rb – TiO ₂	22.0	31.5	64
0.2%Li – TiO ₂	29.8	44.1	13
0.05%Cs – TiO ₂	24.4	36.8	59
0.1%Cs – TiO ₂	23.4	44.1	60
0.2%Cs – TiO ₂	24.0	36.8	60

Στο Σχήμα 5.2 παρουσιάζονται τα περιθλασιογράμματα XRD των ενισχυμένων καταλυτών TiO₂ με διαφορετικές περιεκτικότητες Cs. Βρέθηκε ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του Cs από 0 σε 0.2 wt.% στην επιφάνεια του TiO₂ είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της περιεκτικότητας σε anatase από 59 σε 75%, αντίστοιχα (Πίνακας 6.2). Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του Cs από 0 σε 0.05 wt.% στην επιφάνεια του TiO₂ οδήγησε σε μια μικρή αύξηση του $d_{\text{TiO}_2\text{anatase}}$ από 22.5 σε 24.4 nm, ενώ η περαιτέρω αύξηση σε 0.2 wt.% Cs δεν αύξησε περαιτέρω το $d_{\text{TiO}_2\text{anatase}}$ το οποίο κυμάνθηκε στο εύρος 23.4-24.0 nm. Η ενίσχυση του TiO₂ με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα Cs (1.0 wt.% Cs) δεν επηρέασε το $d_{\text{TiO}_2\text{anatase}}$ παρουσιάζοντας παρόμοια τιμή ($d_{\text{TiO}_2\text{anatase}}$ = 22.0 nm) με αυτή του σκέτου TiO₂. Αντίστοιχες διακυμάνσεις παρατηρήθηκαν και για το $d_{\text{TiO}_2\text{rutile}}$ το οποίο λαμβάνει τιμές στο εύρος 31.5-44.1 nm χωρίς να παρουσιάζει κάποια μονότονη τάση σε σχέση με την περιεκτικότητα του Cs.



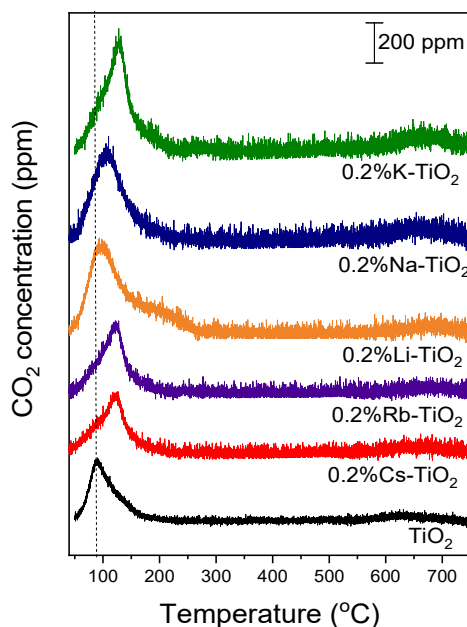
Σχήμα 5.1: Περιθλασιογράμματα XRD ενισχυμένων με αλκάλια καταλυτών TiO_2 , 0.2%A – TiO_2 (A: Na, K, Rb, Li, Cs)



Σχήμα 5.2: Περιθλασιογράμματα XRD ενισχυμένων με διάφορες περιεκτικότητες Cs καταλυτών TiO_2 , x%Cs – TiO_2 .

Αποτελέσματα πειραμάτων CO₂ – TPD

Στους καταλύτες 0.2%A – TiO₂, (A: Na, K, Rb, Cs) πραγματοποιήθηκαν πειράματα CO₂-TPD με σκοπό να εξεταστεί η επίδραση της προσθήκης αλκαλίων στην επιφανειακή βασικότητα του TiO₂. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.3.



Σχήμα 5.3: Προφίλ CO₂ – TPD που ελήφθη από το μη ενισχυμένο TiO₂ και τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες 0.2%A – TiO₂, (A: Na, K, Rb, Cs).

Παρατηρείται ότι σε όλες τις περιπτώσεις αναπτύσσεται μια κορυφή εκρόφησης CO₂ σε χαμηλές θερμοκρασίες (LT) με μέγιστο περίπου στους 89 – 128°C, λόγω εκρόφησης CO₂ από ασθενείς βασικές θέσεις και μια ασθενής κορυφή σε υψηλές θερμοκρασίες (HT) με μέγιστο περίπου στους 631 – 682°C, η οποία αποδίδεται σε εκροφημένο CO₂ από ισχυρές βασικές θέσεις. Αξίζει να σημειωθεί, ότι κάποιες μελέτες έχουν προτείνει ότι η εκρόφηση του CO₂ από ισχυρές βασικές θέσεις λαμβάνει χώρα πάνω από τους 700°C, ενώ οι μεσαίες βασικές θέσεις είναι υπεύθυνες για την εκρόφηση του CO₂ μεταξύ 300 – 700°C. Επομένως, η εκρόφηση του CO₂ στο θερμοκρασιακό εύρος 631 – 682°C μπορεί επίσης να οφείλεται σε μέτριες βασικές θέσεις.

Η ενίσχυση του TiO₂ με μικρή ποσότητα αλκαλίων οδηγεί σε σημαντική αύξηση της έντασης της κορυφής LT, υποδεικνύοντας ότι ο πληθυσμός των ασθενών βασικών θέσεων αυξάνεται υπό την παρουσία του αλκαλίου στην επιφάνεια του TiO₂ και διαφοροποιείται ανάλογα με τη φύση του ενισχυτή που χρησιμοποιείται. Επιπλέον, η ποσότητα του CO₂ που εκροφάται (σε $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$) εκτιμήθηκε με την ολοκλήρωση της περιοχής κάτω από την κορυφή LT (Πίνακας 5.3). Με σκοπό να εξαλειφθεί ο παράγοντας που σχετίζεται με την ειδική επιφάνεια των καταλυτών, η οποία βρέθηκε να διαφέρει σημαντικά από 10 έως 37 ($\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$), οι εκτιμώμενες τιμές του CO₂ που εκροφάται κανονικοποιήθηκαν σε σχέση με το SSA και τα αποτελέσματα που ελήφθησαν (σε $\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}$) παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3. Όπως προκύπτει από τα

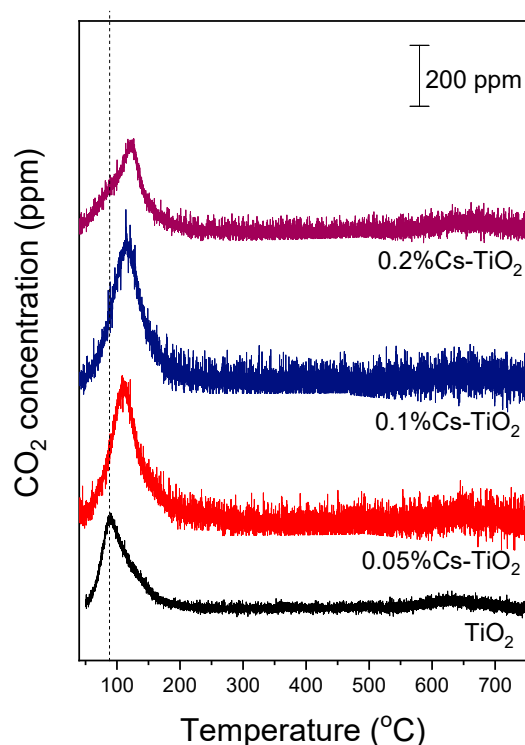
αποτελέσματα, η ποσότητα του CO₂ που εκροφάται σε χαμηλές θερμοκρασίες (LT), και κατ' επέκταση ο πληθυσμός των ασθενών βασικών θέσεων, αυξάνεται από 0.28 σε 2.76 $\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}$ ακολουθώντας τη σειρά TiO₂ (μη ενισχυμένη) < Rb~Cs < K < Na < Li. Η κορυφή LT βρέθηκε να μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες (κατά ~39°C) με την προσθήκη των αλκαλίων ακολουθώντας τη σειρά TiO₂ (χωρίς πρόσθετα) < Li < Na < Cs~Rb < K. Η συμπεριφορά αυτή δείχνει ότι η ισχύς των ασθενών βασικών θέσεων επηρεάζεται από την παρουσία και τη φύση του αλκαλίου που χρησιμοποιείται και αυξάνεται ακολουθώντας την παραπάνω σειρά.

Πίνακας 5.3: Ποσότητα του CO₂ που εκροφάται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων CO₂ – TPD για το μη ενισχυμένο καταλύτη TiO₂ και τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες 0.2%A – TiO₂, (A: Na, K, Rb, Cs).

Καταλύτης	LT κορυφή		HT κορυφή		Συνολική ποσότητα CO ₂ που εκροφάται	
	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}\right)$	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}\right)$	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}\right)$	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}\right)$	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}\right)$	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}\right)$
TiO ₂	10.5	0.28	5.2	0.14	15.7	0.42
0.2%Rb – TiO ₂	16.0	0.53	10.8	0.36	26.8	0.89
0.2%Cs – TiO ₂	14.5	0.54	13.0	0.48	27.5	1.02
0.2%Li – TiO ₂	27.6	2.76	10.3	1.03	37.9	3.79
0.2%Na – TiO ₂	23.1	1.22	20.8	1.09	43.9	2.31
0.2%K – TiO ₂	22.9	0.79	26.0	0.90	48.9	1.69

Όσον αφορά την κορυφή HT γίνεται περισσότερο διακριτή έπειτα από την προσθήκη των αλκαλίων στην επιφάνεια του TiO₂, γεγονός που δηλώνει ότι ο πληθυσμός των μέτριας ισχύος ή/και ισχυρών βασικών θέσεων, είναι υψηλότερος για τους ενισχυμένους καταλύτες. Η ποσότητα του CO₂ που εκροφάται σε υψηλές θερμοκρασίες βρέθηκε να αυξάνεται σημαντικά από 0.14 $\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}\right)$ για το TiO₂ σε 1.09 $\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}\right)$ για το 0.2%Na – TiO₂ (Πίνακας 5.3). Η κορυφή HT έπειτα από την προσθήκη των αλκαλίων βρέθηκε να μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες (κατά ~51°C), ακολουθώντας τη σειρά TiO₂ (σκέτο) < Na~Cs < K < Li~Rb, υποδεικνύοντας ότι η ισχύς των μετρίων ή/και ισχυρών βασικών θέσεων αυξάνεται ακολουθώντας την προαναφερθείσα σειρά. Η συνολική ποσότητα του CO₂ που εκροφάται και κατά συνέπεια η συνολική επιφανειακή βασικότητα, υπολογίστηκε με την ολοκλήρωση της συνολικής επιφάνειας κάτω από την καμπύλη απόκρισης του CO₂ και βρέθηκε να αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά TiO₂ $\left(0.42 \frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}\right)$ < Rb $\left(0.89 \frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}\right)$ < Cs $\left(1.02 \frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}\right)$ < K $\left(1.69 \frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}\right)$ < Na $\left(2.31 \frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}\right)$ < Li $\left(3.79 \frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}\right)$.

Πειράματα CO₂ – TPD πραγματοποιήθηκαν επίσης σε καταλύτες x% Cs – TiO₂, μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του Cs, με σκοπό να εξεταστεί η επίδραση της περιεκτικότητας των αλκαλίων στην επιφανειακή βασικότητα του TiO₂. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.4.



Σχήμα 5.4: Προφίλ CO_2 – TPD που ελήφθη από το μη ενισχυμένο TiO_2 και τους ενισχυμένους καταλύτες με διάφορες περιεκτικότητες Cs, $x\%\text{Cs} - \text{TiO}_2$, όπου $x = 0.05 - 0.2$ wt. %.

Η αύξηση της περιεκτικότητας σε Cs από 0.0 έως 0.2 wt. % στην επιφάνεια του TiO_2 εμφανίζει σταδιακή ενίσχυση της έντασης της κορυφής LT, ενώ περαιτέρω αύξηση σε 0.2 wt. % εμφανίζει αντίθετες τάσεις. Επίσης, παρατηρήθηκε μετατόπιση της κορυφής LT προς υψηλότερες θερμοκρασίες (κατά $\sim 32^\circ\text{C}$) με την αύξηση της περιεκτικότητας του Cs από 0.0 – 0.2 wt. %. Τα συγκεκριμένα δεδομένα υποδεικνύουν ότι η μέγιστη συγκέντρωση ασθενών βασικών θέσεων σημειώνεται στο δείγμα με 0.1 wt. % Cs, ενώ η ισχύς των εν λόγω θέσεων αυξάνεται καθώς η περιεκτικότητα σε Cs αυξάνεται από 0.0% και 0.2 wt. % TiO_2 .

Αναφορικά με την κορυφή HT, αυτή γίνεται περισσότερο ευδιάκριτη στα δείγματα που είναι ενισχυμένα με Cs, γεγονός που οδηγεί σε αύξηση στον αριθμό των μετρίως ισχυρών ή/και ισχυρών βασικών θέσεων στους ενισχυμένους καταλύτες. Επιπλέον, η ποσότητα του CO_2 που εκροφάται (σε $\frac{\mu\text{mo}}{\text{m}^2}$) εκτιμήθηκε μέσω ολοκλήρωσης της περιοχής κάτω από τις κορυφές που ανιχνεύτηκαν σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες, με τα αποτελέσματα να παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.4. Η συνολική ποσότητα του CO_2 που εκροφάται και κατά συνέπεια η συνολική επιφανειακή βασικότητα, υπολογίστηκε με την ολοκλήρωση της συνολικής επιφάνειας κάτω από την καμπύλη απόκρισης του CO_2 και βρέθηκε να αυξάνεται

ακολουθώντας τη σειρά TiO_2 (σκέτο) ($0.42 \frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}$) < 0.05%Cs ($0.91 \frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}$) < 0.2%Cs ($1.02 \frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}$) < 0.1%Cs ($1.15 \frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}$) (Πίνακας 5.4).

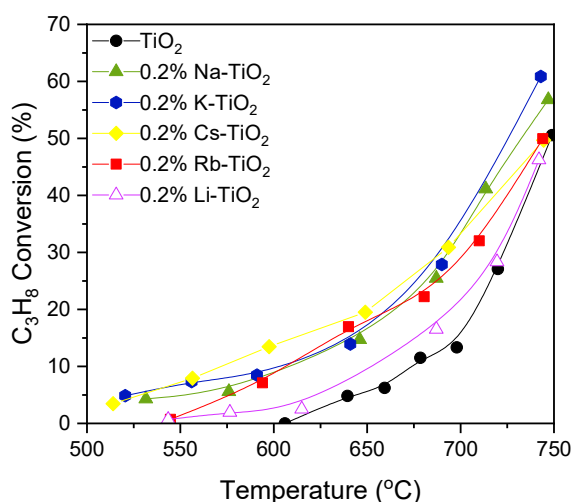
Πίνακας 5.4: Ποσότητες του CO_2 που εκροφάται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων CO_2 – TPD για το μη ενισχυμένο TiO_2 και τους ενισχυμένους καταλύτες με διάφορες περιεκτικότητες Cs, x%Cs – TiO_2 , όπου x = 0.05 – 0.2 wt. %.

Καταλύτης	LT κορυφή		HT κορυφή		Συνολική ποσότητα CO_2 που εκροφάται	
	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}\right)$	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}\right)$	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}\right)$	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}\right)$	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}\right)$	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}\right)$
TiO_2	10.5	0.28	5.2	0.14	15.7	0.42
0.05%Cs- TiO_2	18.5	0.64	7.7	0.27	26.3	0.91
0.1%Cs- TiO_2	19.2	0.66	14.1	0.49	33.4	1.15
0.2%Cs- TiO_2	14.5	0.54	13	0.48	27.5	1.02

5.1.1.2 Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας σε ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες 0.2%A – TiO₂ (A: Na, K, Cs, Rb, Li)

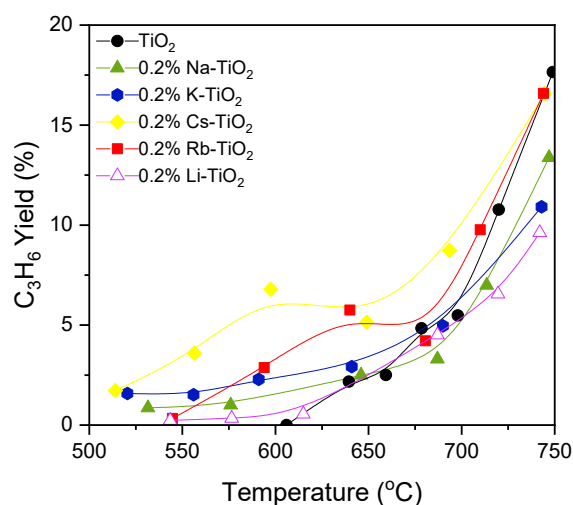
Στα συγκεκριμένα πειράματα, μελετήθηκε η ενεργότητα σε ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες TiO₂ (0.2%A – TiO₂, A: Na, K, Cs, Rb, Li) για την αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου με CO₂.

Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 5.5 στο οποίο παρουσιάζεται η μετατροπή του C₃H₈ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για τους καταλύτες που εξετάστηκαν. Στο ίδιο διάγραμμα παρουσιάζονται και τα αντίστοιχα αποτελέσματα που ελήφθησαν για το μη ενισχυμένο TiO₂ για σύγκριση. Παρατηρείται ότι για όλους τους καταλύτες που εξετάστηκαν η μετατροπή αυξάνεται προοδευτικά με αύξηση της θερμοκρασίας. Όλοι οι ενισχυμένοι με αλκάλια καταλύτες εμφανίζουν υψηλότερη μετατροπή προπανίου σε σχέση με το μη ενισχυμένο TiO₂, με τους καταλύτες 0.2%Cs – TiO₂, 0.2%Na – TiO₂ και 0.2%K – TiO₂ να παρουσιάζουν μεγαλύτερη μετατροπή προπανίου σε όλο το εύρος θερμοκρασιών που εξετάστηκε, η οποία φτάνει το 60% στους 740°C.



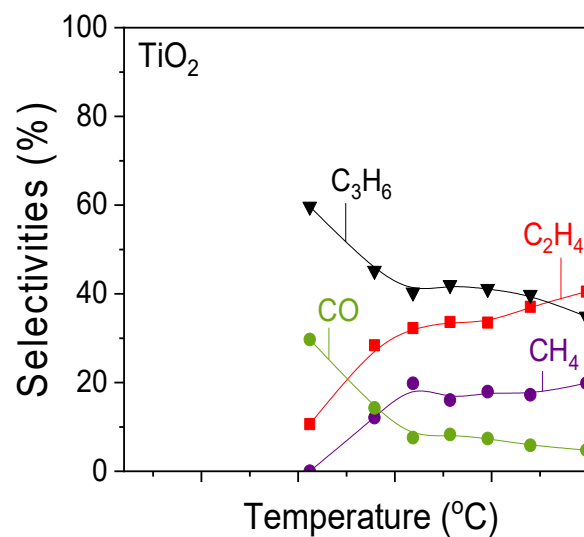
Σχήμα 5.5: Μετατροπή C₃H₈ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες (0.2%A – TiO₂, A: Na, K, Cs, Rb, Li) και TiO₂.

Η απόδοση ως προς τη παραγωγή προπυλενίου συναρτήσει της θερμοκρασίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.6 για όλους τους καταλύτες που εξετάστηκαν. Η απόδοση του C₃H₆ αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας με τρόπο που εξαρτάται από τη φύση του αλκαλίου. Συγκεκριμένα, για T < 650°C όλοι οι ενισχυμένοι καταλύτες παρουσιάζουν μεγαλύτερη απόδοση προπυλενίου σε σχέση με το μη ενισχυμένο TiO₂. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες μόνο οι ενισχυμένοι με Cs και Rb καταλύτες οδηγούν σε υψηλότερες αποδόσεις C₃H₆, ενώ οι καταλύτες 0.2%Na – TiO₂, 0.2%K – TiO₂ και 0.2%Li – TiO₂, είναι λιγότερο αποδοτικοί σε σχέση με το μη ενισχυμένο δείγμα.

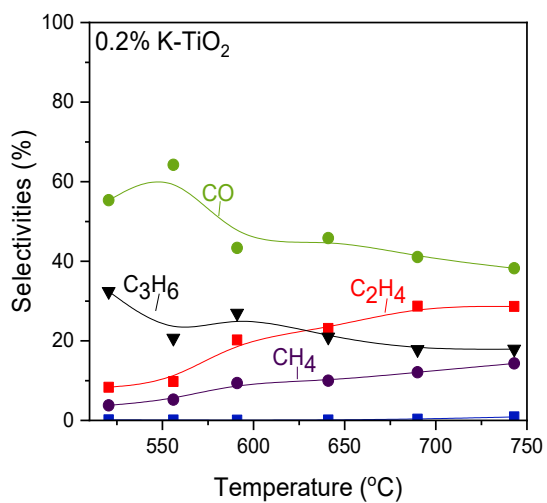


Σχήμα 5.6: Απόδοση C_3H_6 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες ($0.2\%A - TiO_2$, N: Na, K, Cs, Rb, Li) και TiO_2 .

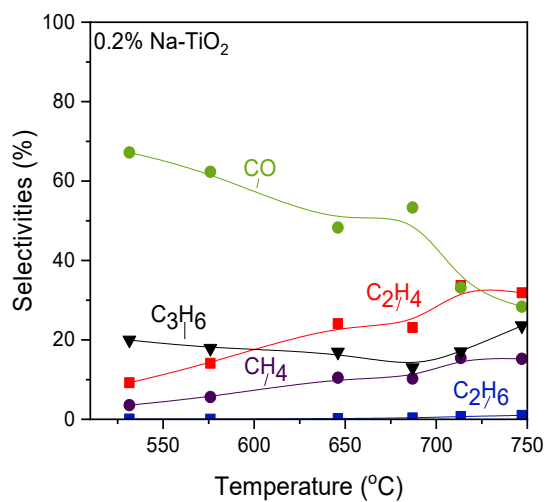
Οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες $0.2\%A - TiO_2$ παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.7-5.12. Τα προϊόντα τα οποία ανιχνεύθηκαν σε όλες τις περιπτώσεις ήταν τα C_3H_6 , C_2H_4 , CH_4 , CO και ίχνη C_2H_6 . Παρατηρείται ότι η εκλεκτικότητα ως προς προπυλένιο παρουσιάζει μια φθίνουσα τάση με αύξηση της θερμοκρασίας για όλους τους καταλύτες και ήταν μικρότερη από εκείνη που μετρήθηκε για το σκέτο TiO_2 (~62%). Μένιστη εκλεκτικότητα C_3H_6 εμφάνισαν οι καταλύτες $0.2\%Cs - TiO_2$ (~50%) και $0.2\%Rb - TiO_2$ (~48%) σε θερμοκρασίες μικρότερες από 600°C. Ακολουθεί, ο ενισχυμένος με K καταλύτης, ο οποίος εμφάνισε εκλεκτικότητα ως προς προπυλένιο περίπου ίση με 32% στους 520°C ενώ οι ενισχυμένοι με Li και Na καταλύτες παρουσίασαν τις χαμηλότερες εκλεκτικότητες σε προπυλένιο (<20%). Σε όλους τους καταλύτες παρατηρήθηκε σταδιακή αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς C_2H_4 και CH_4 με αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός που αποδίδεται στην παράλληλη διεξαγωγή των αντιδράσεων διάσπασης του προπανίου και του προπυλενίου((2.6), (2.7), (2.8), (2.9)), καθώς και υδρογονόλυσης του προπανίου ((2.4) και (2.5)). Αξίζει να σημειωθεί ότι οι εκλεκτικότητες ως προς C_2H_4 και CH_4 για τους ενισχυμένους καταλύτες είναι σημαντικά μικρότερες από εκείνες του μη ενισχυμένου TiO_2 υποδεικνύοντας ότι η παρουσία των αλκαλίων καταστέλει σε κάποιο βαθμό τις ανεπιθύμητες αντιδράσεις. Επιπλέον, η παραγωγή του μονοξειδίου του άνθρακα παρουσιάζει υψηλές τιμές για όλους τους καταλύτες, οι οποίες είναι ιδιαίτερα αυξημένες για τους ενισχυμένους με Na και K καταλύτες και σημαντικά υψηλότερες από εκείνες του μη ενισχυμένου TiO_2 . Αυτό μπορεί να οφείλεται στη συνεισφορά των διαφόρων αντιδράσεων παραγωγής CO (2.2, 2.3, 2.10, 2.11), κάθε μια από τις οποίες επηρεάζεται σε διαφορετικό βαθμό από τη φύση του αλκαλίου οδηγώντας σε διακυμάνσεις της εκλεκτικότητας ως προς CO. Για όλους τους καταλύτες η παραγωγή αιθανίου είναι σημαντικά μικρότερη σε σχέση με τα υπόλοιπα προϊόντα.



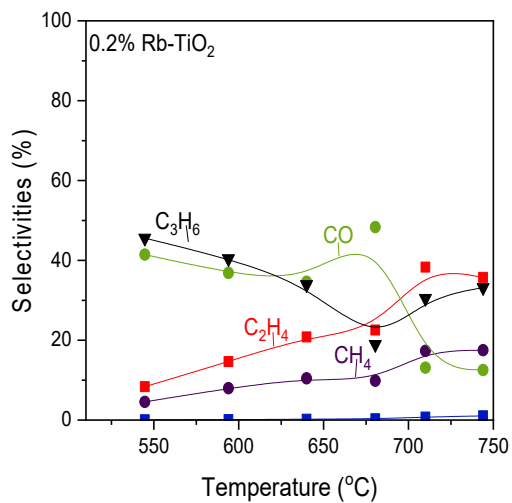
Σχήμα 5.7: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη TiO₂.



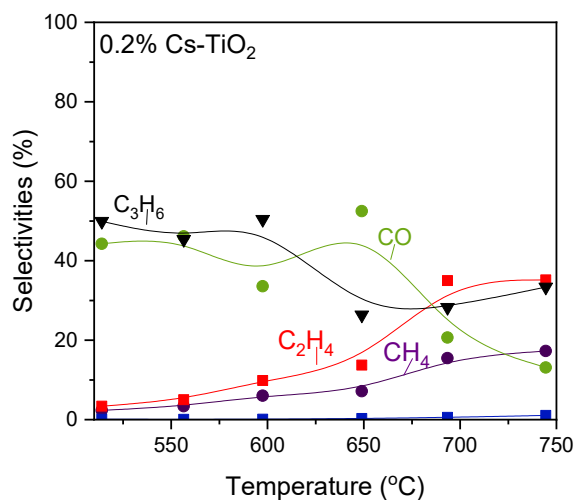
Σχήμα 5.8: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.2%K – TiO₂.



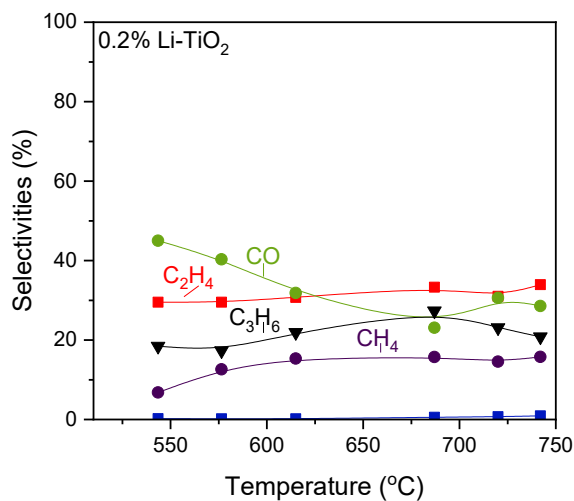
Σχήμα 5.9: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.2%Na – TiO₂.



Σχήμα 5.10: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.2%Rb – TiO₂.



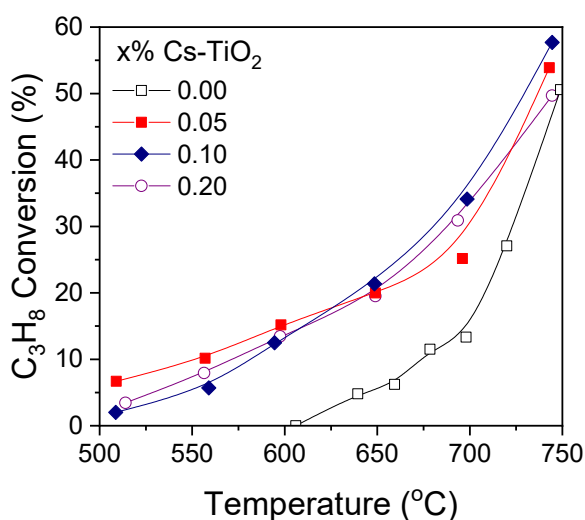
Σχήμα 5.11: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.2%Cs – TiO₂.



Σχήμα 5.12: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.2%Li – TiO₂.

Στη συνέχεια, εξετάστηκε η επίδραση της περιεκτικότητας του Cs στη καταλυτική συμπεριφορά μιας και ήταν ανάμεσα στους καταλύτες που παρουσίασαν υψηλή ενεργότητα για την αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.13-5.19, στα οποία φαίνεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην μετατροπή του προπανίου, την απόδοση του προπυλενίου και τις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης.

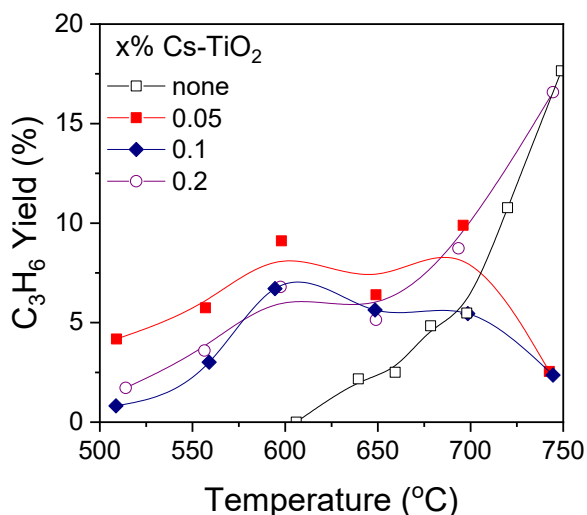
Στο Σχήμα 5.13 φαίνεται η μετατροπή του προπανίου για τους ενισχυμένους καταλύτες TiO_2 με διαφορετικές συγκεντρώσεις Cs και του σκέτου TiO_2 . Όλοι οι καταλύτες εμφανίζουν μια σημαντική σταδιακή αύξηση της μετατροπής του C_3H_8 με αύξηση της θερμοκρασίας. Ωστόσο, η ενεργοποίηση του σκέτου TiO_2 ξεκινάει περίπου στους 610°C και ταυτοχρόνως αυξάνεται η μετατροπή προπανίου όσο αυξάνεται η θερμοκρασία φτάνοντας μέγιστο ποσοστό περίπου ίσο με 49% στους 750°C . Η μέγιστη μετατροπή προπανίου με την προσθήκη Cs είναι περίπου ίση με 55% στους 750°C για τον καταλύτη $0.1\%\text{Cs} - \text{TiO}_2$, ενώ για τους υπόλοιπους καταλύτες κυμαίνεται στο εύρος 44%-54%. Τα αποτελέσματα πιθανόν να σχετίζονται με τη μεταβολή της επιφανειακής βασικότητας, που επιβεβαιώθηκε από τα πειράματα $\text{CO}_2 - \text{TPD}$, η οποία φαίνεται ότι επηρεάζει την καταλυτική ενεργότητα και η οποία βελτιστοποιείται για τους καταλύτες που παρουσιάζουν ενδιάμεσες τιμές επιφανειακής βασικότητας. Συνεπώς, η προσθήκη Cs σε χαμηλές περιεκτικότητες επιφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα μετατροπής προπανίου, ενώ σε μεγαλύτερες μπορεί να επιφέρει αρνητική επίδραση στην καταλυτική συμπεριφορά.



Σχήμα 5.13: Μετατροπή C_3H_8 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες $x\%\text{Cs} - \text{TiO}_2$ και σκέτη TiO_2 .

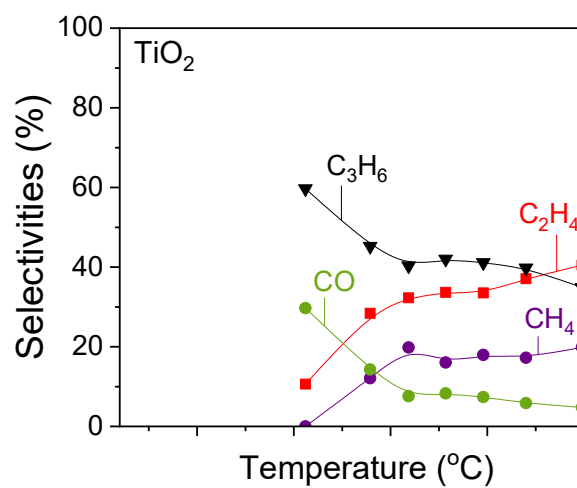
Στο Σχήμα 5.14 παρουσιάζεται η απόδοση του C_3H_6 σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για τους καταλύτες $x\%\text{Cs} - \text{TiO}_2$. Παρατηρείται ότι η απόδοση εξαρτάται σημαντικά από την περιεκτικότητα του Cs που προστίθεται στο TiO_2 καθώς και από τη θερμοκρασία αντίδρασης (Σχ. 5.14). Σε θερμοκρασίες μικρότερες από 700°C όλοι οι ενισχυμένοι με Cs

καταλύτες παρουσιάζουν υψηλότερες αποδόσεις C_3H_6 από αυτές του μη ενισχυμένου TiO_2 με τον καταλύτη που περιέχει 0.05 wt.% Cs να οδηγεί στη βέλτιστη απόδοση. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες από $700^\circ C$ η ενίσχυση του TiO_2 με 0.2% Cs φαίνεται να είναι η μόνη που βελτιώνει την απόδοση.

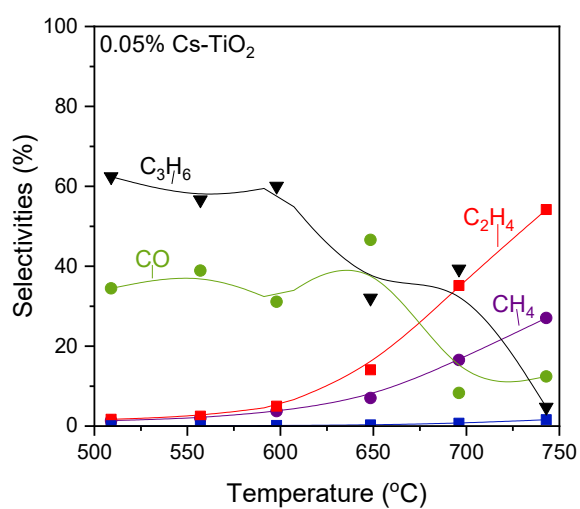


Σχήμα 5.14: Απόδοση C_3H_6 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες x%Cs – TiO_2 και TiO_2 .

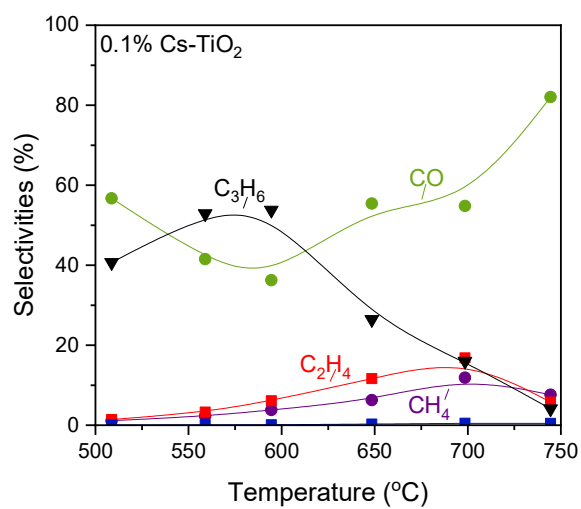
Στα Σχήματα 5.15 έως 5.18 απεικονίζεται η εκλεκτικότητα ως προς τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης, τα οποία ήταν C_3H_6 , $C_2H_4CH_4$, CO καθώς και ίχνη C_2H_6 , συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες x%Cs – TiO_2 (x=0-1 wt.%). Όπως παρατηρείται, η αύξηση της περιεκτικότητας του Cs στην επιφάνεια του TiO_2 οδηγεί σε μείωση της εκλεκτικότητας ως προς C_3H_6 , και αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς CO υποδεικνύοντας ότι καταστέλλεται η αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου και ευνοείται η αντίδραση RWGS ή/και η αντίστροφη αντίδραση Boudouard. Από την άλλη πλευρά οι εκλεκτικότητες ως προς CH_4 και C_2H_4 μειώνονται σε σχέση με το μη ενισχυμένο δείγμα πιθανότατα λόγω της καταστολής της υδρογονόλυσης του C_3H_8 προς παραγωγή CH_4 και της διάσπασης του C_3H_8 ή/και του C_3H_6 . Τα παραπροϊόντα αυτά φαίνεται ότι ελαχιστοποιούνται για περιεκτικότητα Cs ίση με 0.1%.



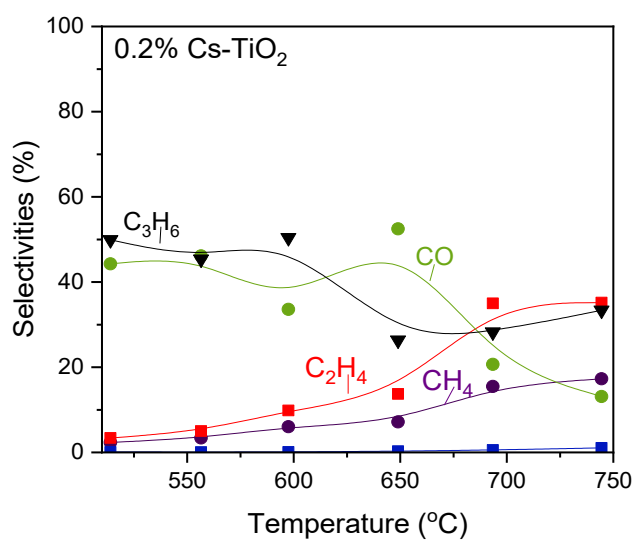
Σχήμα 5.15: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη TiO₂.



Σχήμα 5.16: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.05%Cs – TiO₂.



Σχήμα 5.17: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.1%Cs – TiO₂.



Σχήμα 5.18: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.2%Cs – TiO₂.

5.1.2 Αλκαλικές γαίες

Οι αλκαλικές γαίες είναι μια ομάδα χημικών στοιχείων που βρίσκονται στη δεύτερη ομάδα του Περιοδικού Πίνακα. Αυτά τα στοιχεία είναι: Βηρύλλιο (Be), Μαγνήσιο (Mg), Ασβέστιο (Ca), Στρόντιο (Sr), Βάριο (Ba) και Ράδιο (Ra). Ως μέταλλα είναι αρκετά μαλακά, με χαμηλή πυκνότητα και σχετικά χαμηλά σημεία τήξης και ζέσεως συγκριτικά με τα υπόλοιπα [52]. Επιπρόσθετα, εμφανίζουν καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και παρουσιάζουν έντονη χημική δραστηριότητα, όταν αντιδρούν με το νερό σχηματίζουν υδροξείδια ελευθερώνοντας υδρογόνο, ενώ όταν αντιδρούν με το οξυγόνο σχηματίζουν οξείδια μετάλλων [52].

Αποτελέσματα μετρήσεων ειδικής επιφάνειας με την μέθοδο BET

Οι μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας των ενισχυμένων με αλκαλικές γαίες καταλυτών 0.2%AE – TiO₂ (AE: Ba, Mg, Sr, Ca) όπως υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο BET συνοψίζονται στον Πίνακα 5.5. Η προσθήκη αλκαλικών γαιών σε περιεκτικότητα ίση με 0.2 wt.% στην επιφάνεια του TiO₂ οδηγεί σε μικρή μείωση της ειδικής επιφάνειας από 37 $\frac{m^2}{g}$ για το μη ενισχυμένο δείγμα σε 31 $\frac{m^2}{g}$ για τον ενισχυμένο με Ca καταλύτη. Αύξηση της περιεκτικότητας του Ca από 0.1 σε 1 wt.% οδηγεί σε μικρές μεταβολές της ειδικής επιφάνειας στο εύρος 27 – 33 $\frac{m^2}{g}$ χωρίς, ωστόσο, να ακολουθείται κάποια τάση σε σχέση με την περιεκτικότητα του Ca.

Πίνακας 5.5: Αποτελέσματα μετρήσεων της ειδικής επιφάνειας με τη μέθοδο BET σε καταλύτες (Alkaline Earth, AE: Ba, Mg, Sr, Ca).

Καταλύτης	Ειδική επιφάνεια ($\frac{m^2}{g}$)
TiO ₂	37
0.2%Ba – TiO ₂	33
0.2%Mg – TiO ₂	30
0.2%Sr – TiO ₂	34
0.1%Ca – TiO ₂	27
0.2%Ca – TiO ₂	31
0.4%Ca – TiO ₂	33
1.0%Ca – TiO ₂	32

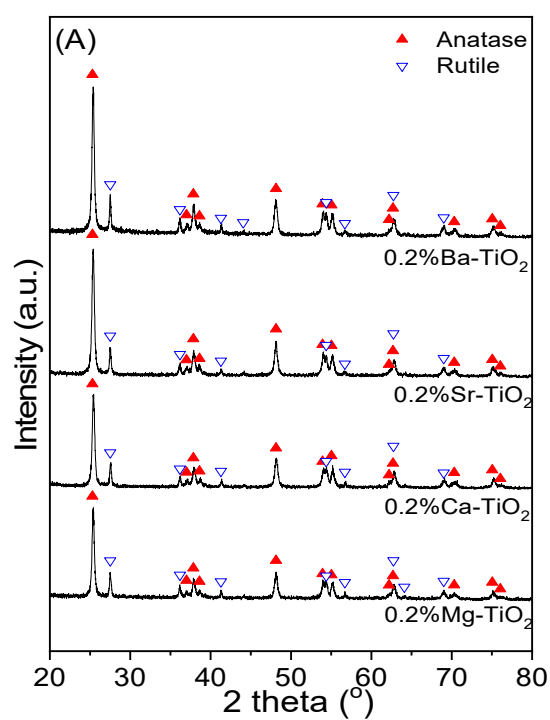
Αποτελέσματα πειραμάτων περίθλασης ακτίνων Χ (XRD)

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν με την βοήθεια της τεχνικής περίθλασης ακτίνων Χ στους καταλύτες $x\%AE - TiO_2$ (AE: Ba, Mg, Sr, Ca) παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.19. Το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών του TiO_2 (d_{TiO_2}) υπολογίστηκε με την τεχνική XRD, χρησιμοποιώντας την εξίσωση Scherrer και η περιεκτικότητα σε ανατάση υπολογίστηκε με βάση τις εντάσεις των κορυφών XRD των φάσεων του ανατάση (101) και του ρουτιλίου (110). Παρατηρείται ότι τα φάσματα XRD των καταλυτών αποτελούνται από TiO_2 στη φάση του anatase και του rutile. Η περιεκτικότητα σε anatase βρέθηκε να αυξάνεται έπειτα από την προσθήκη των αλκαλικών γαιών στο TiO_2 και να ακολουθεί τη σειρά TiO_2 (59%) < Mg (74%) < Ba, Cs (76%) < Sr (78%) (Πίνακας 5.6). Επίσης, η προσθήκη των αλκαλικών γαιών στην επιφάνεια του TiO_2 είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του $d_{TiO_2,anatase}$ ακολουθώντας τη σειρά TiO_2 (22.5 nm) < Ca (23.7 nm) < Sr (24.3 nm) < Mg (25.1 nm) < Ba (25.1 nm). Το μέγεθος των κρυσταλλιτών του TiO_2 στη φάση του rutile ($d_{TiO_2,rutile}$) βρέθηκε να παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά σε σχέση με αυτή του anatase. Συγκεκριμένα, η προσθήκη τόσο του Ca όσο και του Mg βρέθηκε να μειώνει το $d_{TiO_2,rutile}$, η προσθήκη του Sr δεν το επηρέασε, ενώ αυτή του Ba το αύξησε σημαντικά. Συνοπτικά, το $d_{TiO_2,rutile}$ βρέθηκε να αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά Ca (33.1 nm) < Mg (34.9 nm) < Sr (36.7 nm) < TiO_2 (36.8 nm) < Ba (42.6 nm).

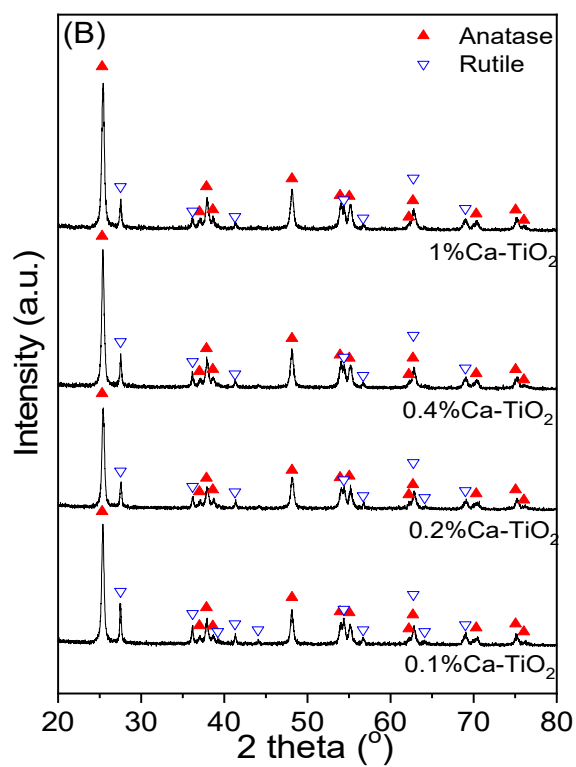
Πίνακας 5.6: Αποτελέσματα πειραμάτων περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) σε καταλύτες $x\%AE - TiO_2$ (AE: Ba, Mg, Sr, Ca).

Καταλύτες	Μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)		Περιεκτικότητα σε Anatase(%)
	Anatase	Rutile	
TiO_2	22.5	36.8	59
0.2%Ba – TiO_2	25.6	42.6	76
0.2%Mg – TiO_2	25.1	34.9	74
0.2%Sr – TiO_2	24.3	36.7	78
0.1%Ca – TiO_2	25.1	39.5	71
0.2%Ca – TiO_2	23.7	33.1	76
0.4%Ca – TiO_2	23.6	33.1	77
1.0%Ca – TiO_2	22.8	31.2	80

Στο Σχήμα 5.20 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα XRD που προέκυψαν στους ενισχυμένους καταλύτες με διάφορες περιεκτικότητες Ca, $x\%Ca - TiO_2$ ($x=0-1\%$). Βρέθηκε ότι η περιεκτικότητα σε anatase αυξάνεται προοδευτικά από 59 σε 80% αυξάνοντας την περιεκτικότητα του Ca από 0 σε 1% (Πίνακας 5.6). Η αύξηση της περιεκτικότητας σε Ca από 0.0 σε 0.1% είχε, επίσης, ως αποτέλεσμα την αύξηση του $d_{TiO_2,anatase}$ από 22.5 σε 25.1 nm ενώ περεταίρω αύξηση του Ca σε 1% είχε τα αντίθετα αποτελέσματα με το $d_{TiO_2,anatase}$ να μειώνεται στα 22.8 nm. Το $d_{TiO_2,rutile}$ βρέθηκε να παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με αυτή του $d_{TiO_2,anatase}$ και συγκεκριμένα να παρουσιάζει μέγιστο $d_{TiO_2,rutile}$ και ίσο με 39.5 nm για το δείγμα 0.1%Ca – TiO_2 .



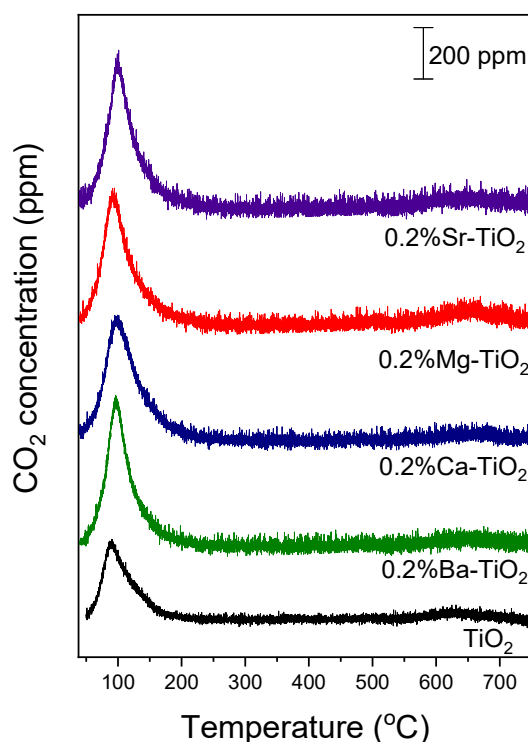
Σχήμα 5.19: Περιθλασιογράμματα XRD των ενισχυμένων καταλυτών TiO_2 με αλκαλικές γαίες (Ba, Ca, Mg, Sr)



Σχήμα 5.20: Περιθλασιογράμματα XRD των ενισχυμένων καταλυτών TiO_2 με διαφορετικές περιεκτικότητες $x\%\text{Ca}$ ($x = 0.1-1.0$).

Αποτελέσματα πειραμάτων CO₂ – TPD

Στους ενισχυμένους καταλύτες με αλκαλικές γαίες x%AE – TiO₂ (AE: Ba, Mg, Sr, Ca) πραγματοποιήθηκαν πειράματα CO₂ – TPD με σκοπό να εξεταστεί η επίδραση της προσθήκης των αλκαλικών γαιών στην επιφανειακή βασικότητα του TiO₂. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.21.



Σχήμα 5.21: Προφίλ CO₂ – TPD που ελήφθη από το σκέτο TiO₂ και τους ενισχυμένους με αλκαλικές γαίες καταλύτες x%AE – TiO₂ (AE: Ba, Mg, Sr, Ca).

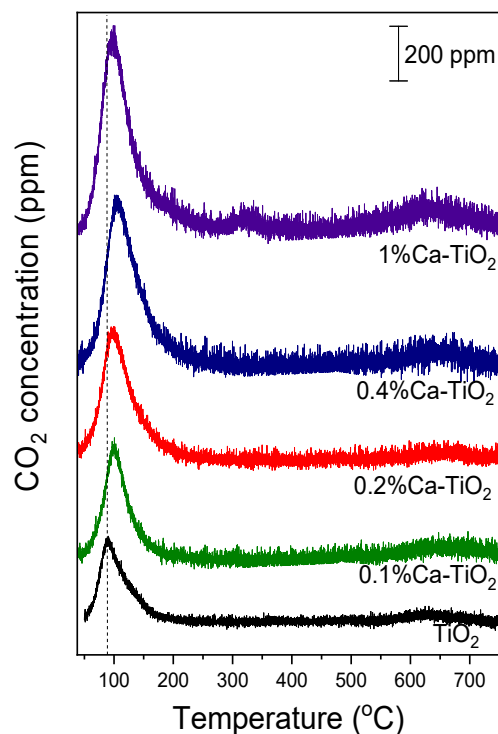
Όπως και στην περίπτωση της ενίσχυση του TiO₂ με μικρή ποσότητα αλκαλίων, η προσθήκη μικρής ποσότητας (0.2 wt.%) αλκαλικών γαιών εμφανίζει σημαντική αύξηση της έντασης της κορυφής χαμηλής θερμοκρασίας (LT), γεγονός που υποδεικνύει ότι ο πληθυσμός των ασθενών βασικών θέσεων αυξάνεται με την προσθήκη των αλκαλικών γαιών στην επιφάνεια του TiO₂ και διαφοροποιείται ανάλογα με τη φύση του ενισχυτή που χρησιμοποιείται. Η ποσότητα του διοξειδίου το άνθρακα που εκροφάται (σε $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$) εκτιμήθηκε με την ολοκλήρωση της περιοχής κάτω από την κορυφή LT. Με σκοπό να εξαλειφθεί ο παράγοντας ο οποίος σχετίζεται με την ειδική επιφάνεια των καταλυτών, η οποία βρέθηκε ότι μεταβάλλεται στο εύρος $30 - 37 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$, οι εκτιμώμενες τιμές του διοξειδίου του άνθρακα που εκροφάται κανονικοποιήθηκαν σε σχέση με την ειδική επιφάνεια και τα αποτελέσματα που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.7. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά, η ποσότητα του CO₂ που εκροφάται σε μικρές θερμοκρασίες (LT), και κατ' επέκταση ο πληθυσμός των ασθενών βασικών θέσεων, αυξάνεται από 0.28 σε $0.62 \frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}$ ακολουθώντας την παρακάτω σειρά TiO₂ < Ba < Sr < Mg < Ca. Επιπλέον, η κορυφή LT βρέθηκε ότι

μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες (κατά $\sim 10^{\circ}\text{C}$) με την προσθήκη των αλκαλικών γαιών ακολουθώντας την εξής σειρά $\text{TiO}_2 < \text{Mg} < \text{Ba} \sim \text{Ca} < \text{Sr}$, υποδηλώνοντας ότι η ενίσχυση με αλκαλικές γαίες οδηγεί σε ελαφριά αύξηση της ισχύος των ασθενών βασικών θέσεων ακολουθώντας την παραπάνω σειρά. Ωστόσο, η ένταση της κορυφής υψηλής θερμοκρασίας (HT) φαίνεται να εξαρτάται σημαντικά από τη φύση της αλκαλικής γαίας που χρησιμοποιείται, καθώς για τους ενισχυμένους με Ba και Ca καταλύτες η ένταση μειώνεται, ενώ για τους ενισχυμένους με Mg και Sr εμφανίζεται περισσότερο διακριτή συγκριτικά με αυτή του καθαρού TiO_2 . Συνεπώς, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η προσθήκη των Ba και Ca στην επιφάνεια του φορέα TiO_2 ελαχιστοποιεί τον αριθμό των μεσαίων ή/ και ισχυρών βασικών θέσεων, ενώ με τη προσθήκη των Mg και Sr συμβαίνει το αντίθετο. Η συνολική ποσότητα CO_2 που εκροφάται και κατά συνέπεια η συνολική επιφανειακή βασικότητα, υπολογίστηκε με την ολοκλήρωση της συνολικής επιφάνειας κάτω από την καμπύλη απόκρισης του διοξειδίου του άνθρακα και βρέθηκε να αυξάνεται με την εξής σειρά $\text{TiO}_2 < \text{Ba} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Mg}$.

Πίνακας 5.7: Ποσότητα του CO_2 που εκροφάται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων CO_2 – TPD για το σκέτο TiO_2 και τους ενισχυμένους με αλκαλικές γαίες καταλύτες x%AE – TiO_2 , (M: Sr, Mg, Ca, Ba).

Καταλύτης	LT κορυφή		HT κορυφή		Συνολική ποσότητα CO_2 που εκροφάται	
	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}\right)$	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}\right)$	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}\right)$	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}\right)$	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}\right)$	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}\right)$
TiO_2	10.5	0.28	5.2	0.14	15.7	0.42
0.2%Ba – TiO_2	16.5	0.50	3.6	0.11	20.1	0.61
0.2%Ca – TiO_2	19.2	0.62	3.3	0.11	22.5	0.73
0.2%Mg – TiO_2	18.0	0.60	10.6	0.35	28.6	0.95
0.2%Sr – TiO_2	19.8	0.58	10.9	0.32	30.7	0.90

Πειράματα CO_2 – TPD πραγματοποιήθηκαν επίσης στους καταλύτες x% Ca – TiO_2 με σκοπό να εξεταστεί η επίδραση της περιεκτικότητας του Ca στην επιφανειακή βασικότητα του TiO_2 . Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.22



Σχήμα 5.22: Προφίλ CO_2 – TPD που ελήφθησαν από το σκέτο TiO_2 και τους ενισχυμένους καταλύτες με διάφορες περιεκτικότητες Ca, $x\%\text{Ca} - \text{TiO}_2$, όπου $x = 0.1-1.0$ wt.%.

Παρατηρείται ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του Ca από 0.0 σε 1.0 wt. % στην επιφάνεια του TiO_2 συμβάλει στην προοδευτική αύξηση της έντασης της κορυφής LT. Η ποσότητα του CO_2 που εκροφάται εκτιμήθηκε με την ολοκλήρωση της περιοχής κάτω από την κορυφή LT. Με σκοπό να εξαιρεθεί ο παράγοντας που σχετίζεται με την ειδική επιφάνεια των καταλυτών (Πίνακας 5.5), η οποία βρέθηκε να διαφέρει αρκετά από 27 έως 37 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, οι εκτιμώμενες τιμές του CO_2 που εκροφάται κανονικοποιήθηκαν σε σχέση με το SSA και τα αποτελέσματα που ελήφθησαν (σε $\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}$) παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.8 Βρέθηκε ότι η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που εκροφάται σε χαμηλές θερμοκρασίες (LT), και κατ' επέκταση ο πληθυσμός των ασθενών βασικών θέσεων, αυξάνεται από 0.28 σε 1.01 $\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}$ με αύξηση της περιεκτικότητας του Ca από 0.0 σε 1.0 wt. %. επίσης, η κορυφή LT μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες (κατά $\sim 16^\circ\text{C}$) με αύξηση της περιεκτικότητας του Ca από 0.0 σε 0.4 wt. %, ενώ η περαιτέρω αύξηση σε 1 wt. % Ca οδηγεί σε αντίθετα αποτελέσματα, υποδεικνύοντας ότι η ισχύς των ασθενών βασικών θέσεων αυξάνεται με αύξηση της περιεκτικότητας του Ca παρουσιάζοντας μέγιστο για 0.4 wt. % Ca. Η κορυφή HT γίνεται περισσότερο διακριτή καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα του Ca στην επιφάνεια του TiO_2 , γεγονός που υποδηλώνει ότι ο αριθμός των μετρίως ισχυρών ή/και ισχυρών βασικών θέσεων είναι υψηλότερος για τους ενισχυμένους καταλύτες. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα 0.2%Ca – TiO_2 για το οποίο η ένταση της κορυφής HT είναι σημαντικά μικρότερη από το σκέτο TiO_2 . Αξίζει να σημειωθεί πως το δείγμα με τη μεγαλύτερη

περιεκτικότητα σε Ca εμφανίζει μια επιπλέον κορυφή σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες (MT) με το μέγιστό της να βρίσκεται περίπου στους 323°C πιθανό λόγω εκρόφησης του CO₂ από μέτριες βασικές θέσεις. Η συνολική ποσότητα του CO₂ που εκροφάται και κατά συνέπεια η συνολική επιφανειακή βασικότητα, υπολογίστηκε με την ολοκλήρωση της συνολικής επιφάνειας κάτω από την καμπύλη απόκρισης του CO₂ και βρέθηκε να αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά TiO₂ < 0.2%Ca – TiO₂ < 0.1%Ca – TiO₂ < 0.4%Ca – TiO₂ < 1%Ca – TiO₂.

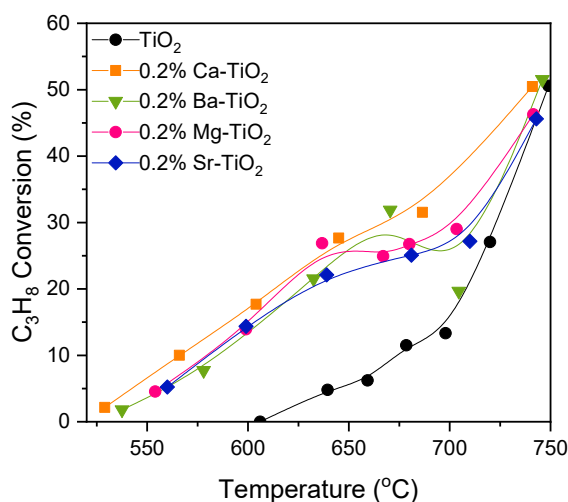
Πίνακας 5.8: Ποσότητα του CO₂ που εκροφάται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων CO₂ – TPD για το σκέτο TiO₂ και τους ενισχυμένους με διάφορες περιεκτικότητες Ca καταλύτες x%Ca – TiO₂, όπου x = 0.1 – 1.0 wt. %.

Καταλύτης	LT κορυφή		MT κορυφή		HT κορυφή		Συνολική ποσότητα CO ₂ που εκροφάται	
	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}\right)$	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}\right)$	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}\right)$	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}\right)$	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}\right)$	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}\right)$	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}\right)$	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}\right)$
TiO ₂	10.5	0.28	-	-	5.2	0.14	15.7	0.42
0.1%Ca – TiO ₂	13.6	0.50	-	-	14.8	0.55	28.4	1.05
0.2%Ca – TiO ₂	19.2	0.62	-	-	3.3	0.11	22.5	0.73
0.4%Ca – TiO ₂	28.6	0.87	-	-	17.6	0.53	46.2	1.40
1%Ca – TiO ₂	32.2	1.01	3.2	0.1	24.3	0.76	59.7	1.87

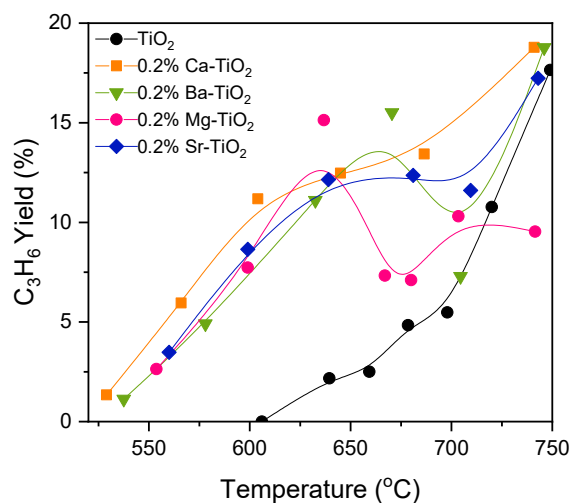
5.1.2.1 Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας σε ενισχυμένους με αλκαλικές γαίες καταλύτες $x\%AE - TiO_2$, (M: Sr, Mg, Ca, Ba).

Η επίδραση της ενίσχυσης του TiO_2 με αλκαλικές γαίες (Ca, Ba, Mg, Sr) στην καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση $ODP - CO_2$ μελετήθηκε για περιεκτικότητα ενισχυτή ίση με 0.2 wt.%. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 5.23, όπου παρουσιάζεται η μετατροπή του προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας για κάθε καταλύτη.

Οι ενισχυμένοι καταλύτες με αλκαλικές γαίες παρουσιάζουν υψηλότερες μετατροπές προπανίου σε σχέση με το μη ενισχυμένο TiO_2 σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε. Βέλτιστη συμπεριφορά παρουσιάζει ο καταλύτης που είναι ενισχυμένος με Ca και ακολουθούν οι ενισχυμένοι καταλύτες με Mg, Ba και Sr, οι οποίοι παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές μετατροπής προπανίου σε όλο το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος. Όσον αφορά την απόδοση ως προς προπυλένιο η προσθήκη των αλκαλικών γαιών οδηγεί σε όλες τις περιπτώσεις σε βελτίωση του $Y_{C_3H_6}$ με τον ενισχυμένο καταλύτη με Ca να παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε (Σχ. 5.23). Τα αποτελέσματα των Σχημάτων 5.23 και 5.24 σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα των πειραμάτων $CO_2 - TPD$ φανερώνουν ότι η καταλυτική ενεργότητα βελτιώνεται για μέτρια επιφανειακή βασικότητα.

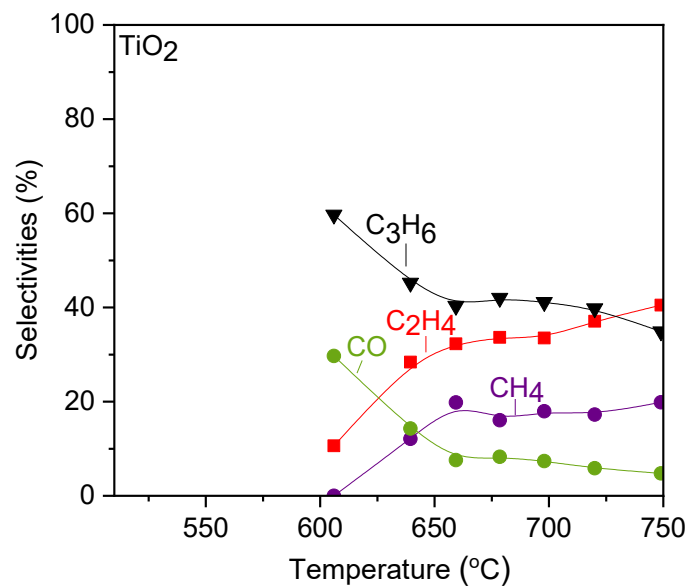


Σχήμα 5.23: Μετατροπή C_3H_8 συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για καταλύτες TiO_2 και 0.2%AE – TiO_2 (AE: Ca, Ba, Mg, Sr).

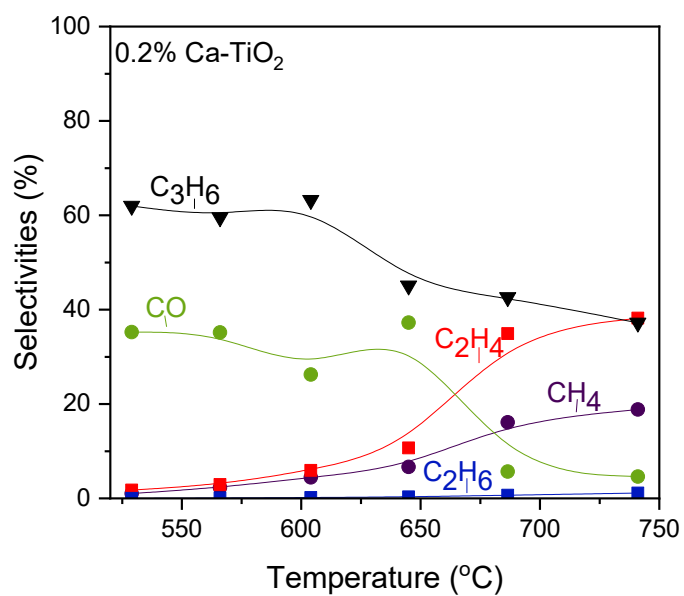


Σχήμα 5.24: Απόδοση C_3H_6 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες TiO_2 και 0.2%AE – TiO_2 (AE: Ca, Ba, Mg, Sr).

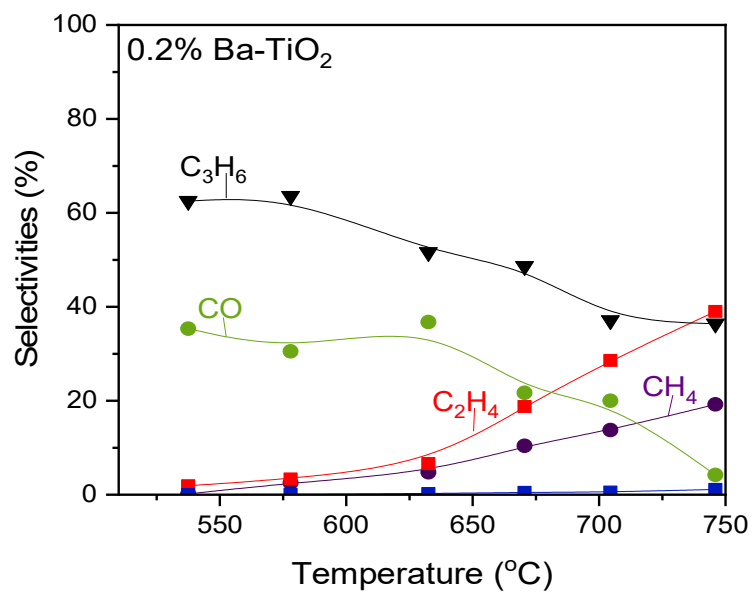
Στα Σχήματα 5.25-5.29 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 0.2%AE – TiO_2 (AE: Ca, Ba, Mg, Sr). Τα κύρια προϊόντα που ανιχνεύτηκαν για όλα τα δείγματα ήταν C_3H_6 , C_2H_4 , CH_4 , CO , ενώ οι ενισχυμένοι καταλύτες με αλκαλικές γαίες εμφάνισαν και ίχνη C_2H_6 . Η ενίσχυση του TiO_2 με αλκαλικές γαίες δεν βρέθηκε να επηρεάζει πρακτικά την εκλεκτικότητα ως προς C_3H_6 . Ωστόσο, για το ενισχυμένο δείγμα με Mg και για θερμοκρασίες υψηλότερες των $650^\circ C$ η εκλεκτικότητα ως προς C_3H_6 βρέθηκε να είναι χαμηλότερη, ενώ για τα ενισχυμένα δείγματα με Sr και Ba παρατηρήθηκαν υψηλότερες τιμές στο θερμοκρασιακό εύρος $600-700^\circ C$. Όσον αφορά την εκλεκτικότητα ως προς CO , βρέθηκε να είναι υψηλότερη για τα ενισχυμένα δείγματα υποδεικνύοντας ότι ευνοείται η αντίδραση RWGS ή/και η αντίστροφη αντίδραση Boudouard. Από την άλλη πλευρά οι εκλεκτικότητες ως προς CH_4 και C_2H_4 μειώνονται πιθανότατα λόγω της καταστολής της υδρογονόλυσης του C_3H_8 προς παραγωγή CH_4 και της διάσπασης του C_3H_8 ή/και του C_3H_6 . Παρόλα αυτά, η αντίδραση της υδρογονόλυσης του C_3H_8 προς παραγωγή C_2H_6 και CH_4 φαίνεται να ενισχύεται ελαφρώς με την προσθήκη των αλκαλικών γαιών στο TiO_2 , καθώς στα ενισχυμένα δείγματα ανιχνεύονται ίχνη C_2H_6 σε αντίθεση με το σκέτο TiO_2 .



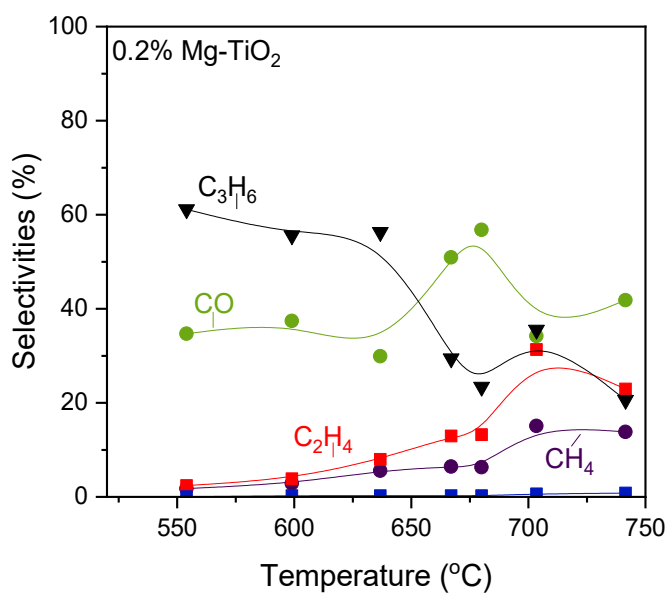
Σχήμα 5.25: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη TiO₂.



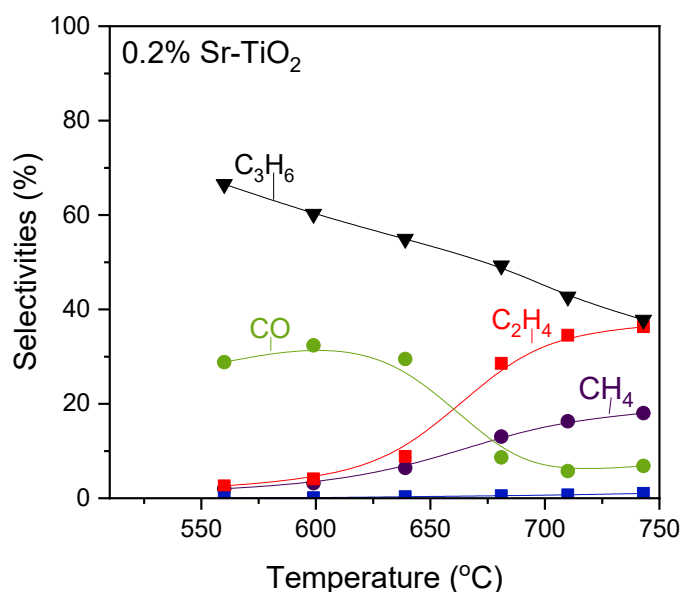
Σχήμα 5.26: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.2%Ca – TiO₂



Σχήμα 5.27: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.2%Ba – TiO₂.

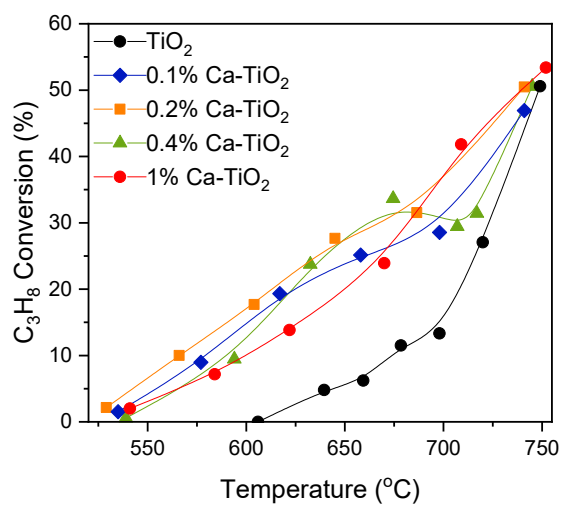


Σχήμα 5.28: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.2%Mg – TiO₂.

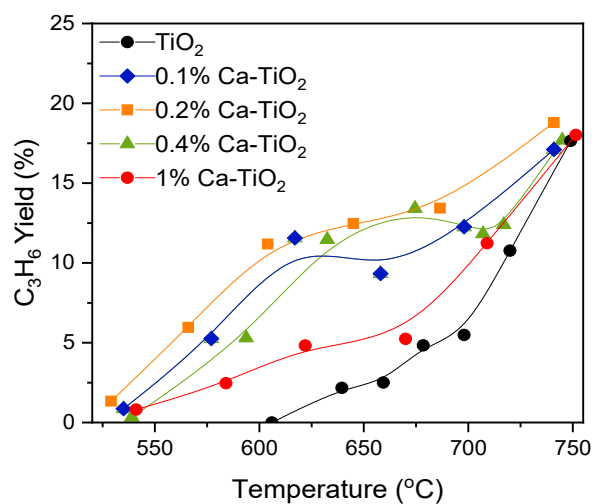


Σχήμα 5.29: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.2%Sr – TiO₂.

Για τον ενισχυμένο καταλύτη Ca – TiO₂, ο οποίος παρουσίασε τα βέλτιστα αποτελέσματα, εξετάστηκε επίσης η επίδραση της περιεκτικότητας του Ca, στο εύρος 0.0-1.0 wt. %, στην καταλυτική συμπεριφορά. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στα Σχήματα 5.30 και 5.31, όπου παρουσιάζεται η μετατροπή του προπανίου και η απόδοση ως προς την παραγωγή προπυλενίου, αντίστοιχα, συναρτήσει της θερμοκρασίας για κάθε καταλύτη. Παρατηρείται ότι η καμπύλη μετατροπής του προπανίου μετατοπίζεται προοδευτικά προς χαμηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση της περιεκτικότητας του Ca από 0 σε 0.2 wt. % (Σχ. 5.30). Η περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας του Ca σε 0.4 και 1 wt. % έχει τα αντίθετα αποτελέσματα με την καμπύλη της μετατροπής του προπανίου να μετατοπίζεται σταδιακά και πάλι προς υψηλότερες θερμοκρασίες. Αξίζει να σημειωθεί πως για το δείγμα που περιέχει 0.4%Ca – TiO₂ η μετατροπή του προπανίου στο θερμοκρασιακό εύρος 625 – 675°C είναι παρόμοια με αυτή του 0.2%Ca – TiO₂. Το ίδιο παρατηρείται και για τον καταλύτη 1%Ca – TiO₂, ο οποίος σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 700°C παρουσιάζει παρόμοιες τιμές με αυτές 0.2%Ca – TiO₂. Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατηρούνται και για την καμπύλη της απόδοσης ως προς προπυλένιο, με τον καταλύτη που ενισχύεται με 0.2% Ca να παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές σε όλο το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος (Σχ. 5.31).



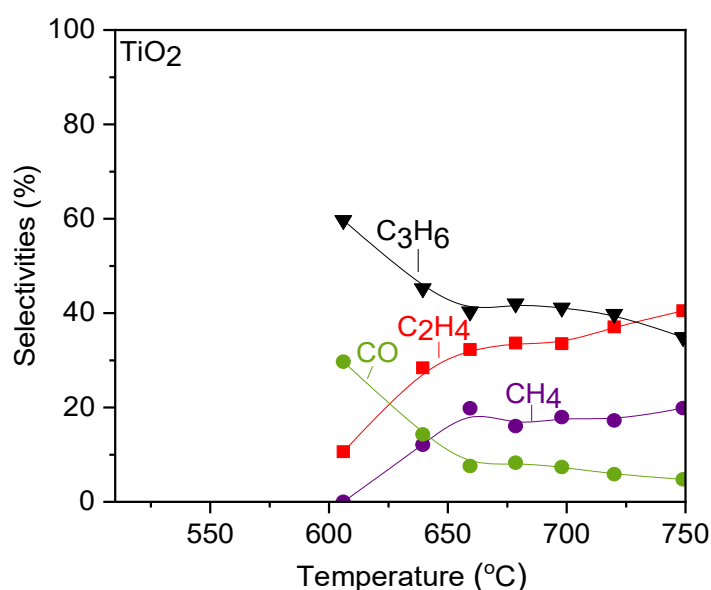
Σχήμα 5.30: Μετατροπή C_3H_8 συνάρτησε της θερμοκρασίας για τους καταλύτες $x\%Ca - TiO_2$ και TiO_2 .



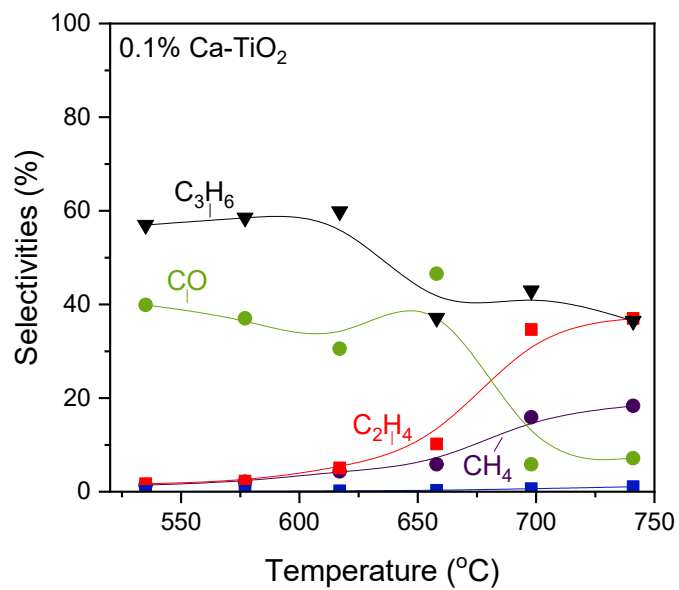
Σχήμα 5.31: Απόδοση C_3H_6 συναρτήσε της θερμοκρασίας για τους καταλύτες $x\%Ca - TiO_2$ και TiO_2 .

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, στις θερμοκρασίες πρακτικού ενδιαφέροντος για την υπό μελέτη αντίδραση, τόσο η μετατροπή του προπανίου όσο και απόδοση ως προς προπυλένιο παρουσιάζουν μέγιστο για περιεκτικότητα Ca ίση με 0.2 wt.% η οποία σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων CO₂ – TPD αντιστοιχεί σε ενδιάμεση επιφανειακή βασικότητα.

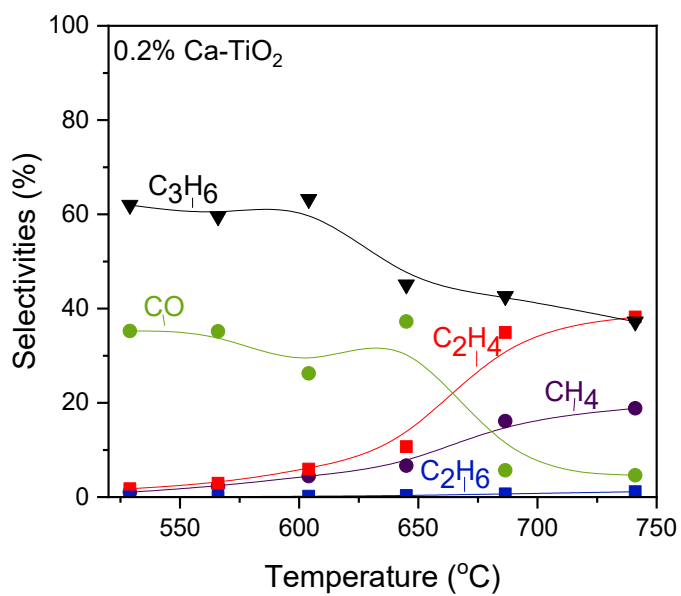
Στα Σχήματα 5.32-5.36 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες x%Ca – TiO₂. Τα κύρια προϊόντα που ανιχνεύτηκαν για όλα τα δείγματα ήταν C₃H₆, CO, CH₄ και C₂H₄, ενώ οι ενισχυμένοι καταλύτες με Ca εμφάνισαν και ίχνη C₂H₆. Η αύξηση της περιεκτικότητας του Ca από 0 σε 0.2% δεν επηρεάζει πρακτικά τα S_{C₃H₆} και S_{CO}. Ωστόσο, η περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε 1.0 wt.% Ca έχει ως αποτέλεσμα τη σταδιακή μείωση του S_{C₃H₆} και την αύξηση του S_{CO} (Σχ. 5.37). Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του Ca από 0.2 σε 1.0 wt.% ενισχύει την αντίδραση RWGS ή/και την αντίστροφη αντίδραση Boudouard. Ειδικότερα, για το δείγμα που ενισχύεται με 1.0 wt.% Ca παρατηρείται ότι το S_{CO} είναι υψηλότερο σε σχέση με το S_{C₃H₆} σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 700°C υποδεικνύοντας ότι σε αυτόν τον καταλύτη ευνοείται κατά κύριο λόγο η αντίδραση RWGS ή/και η αντίστροφη αντίδραση Boudouard. Όσον αφορά τα S_{CH₄} και S_{C₂H₄} βρέθηκαν να μειώνονται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 700°C έπειτα από την προσθήκη 0.1 wt.% Ca στο TiO₂ και να μην επηρεάζονται σημαντικά με την περαιτέρω αύξηση του Ca σε 0.4 wt.% φανερώνοντας ότι η προσθήκη του Ca καταστέλλει την αντίδραση της υδρογονόλυσης του C₃H₈ προς παραγωγή CH₄ και την αντίδραση της διάσπασης του C₃H₈ ή/και του C₃H₆. Παρόλα αυτά, η αύξηση της περιεκτικότητας του Ca από 0.4 σε 1 wt.% οδήγησε σε μια ελαφριά αύξηση των S_{CH₄} και S_{C₂H₄}, οι οποίες, ωστόσο, εξακολουθούν να είναι χαμηλότερες σε σχέση με αυτές του μη ενισχυμένου δείγματος. Η παρουσία του Ca στο TiO₂ είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ιχνών C₂H₆ υποδεικνύοντας ότι η αντίδραση της υδρογονόλυσης του C₃H₈ προς παραγωγή C₂H₆ και CH₄ ενισχύεται σε ένα μικρό βαθμό, χωρίς όμως η περιεκτικότητα του Ca να επηρεάζει τις τιμές του S_{C₂H₆}.



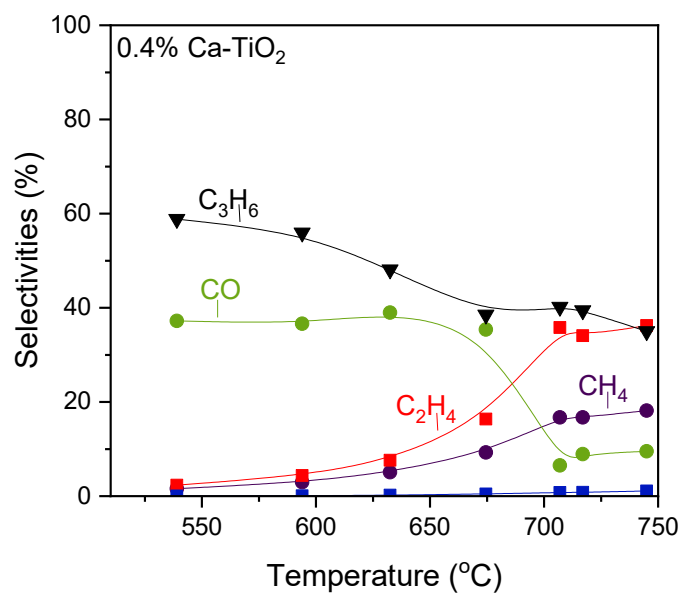
Σχήμα 5.32: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη TiO₂.



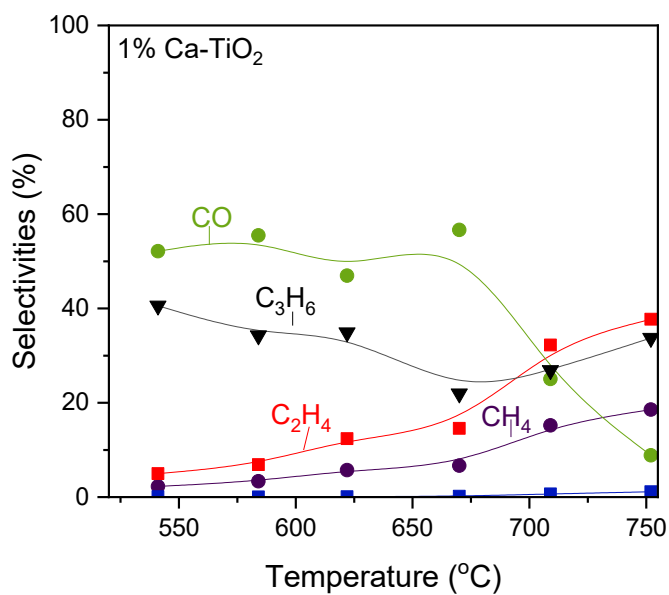
Σχήμα 5.33: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.1%Ca – TiO₂.



Σχήμα 5.34: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.2%Ca – TiO₂.



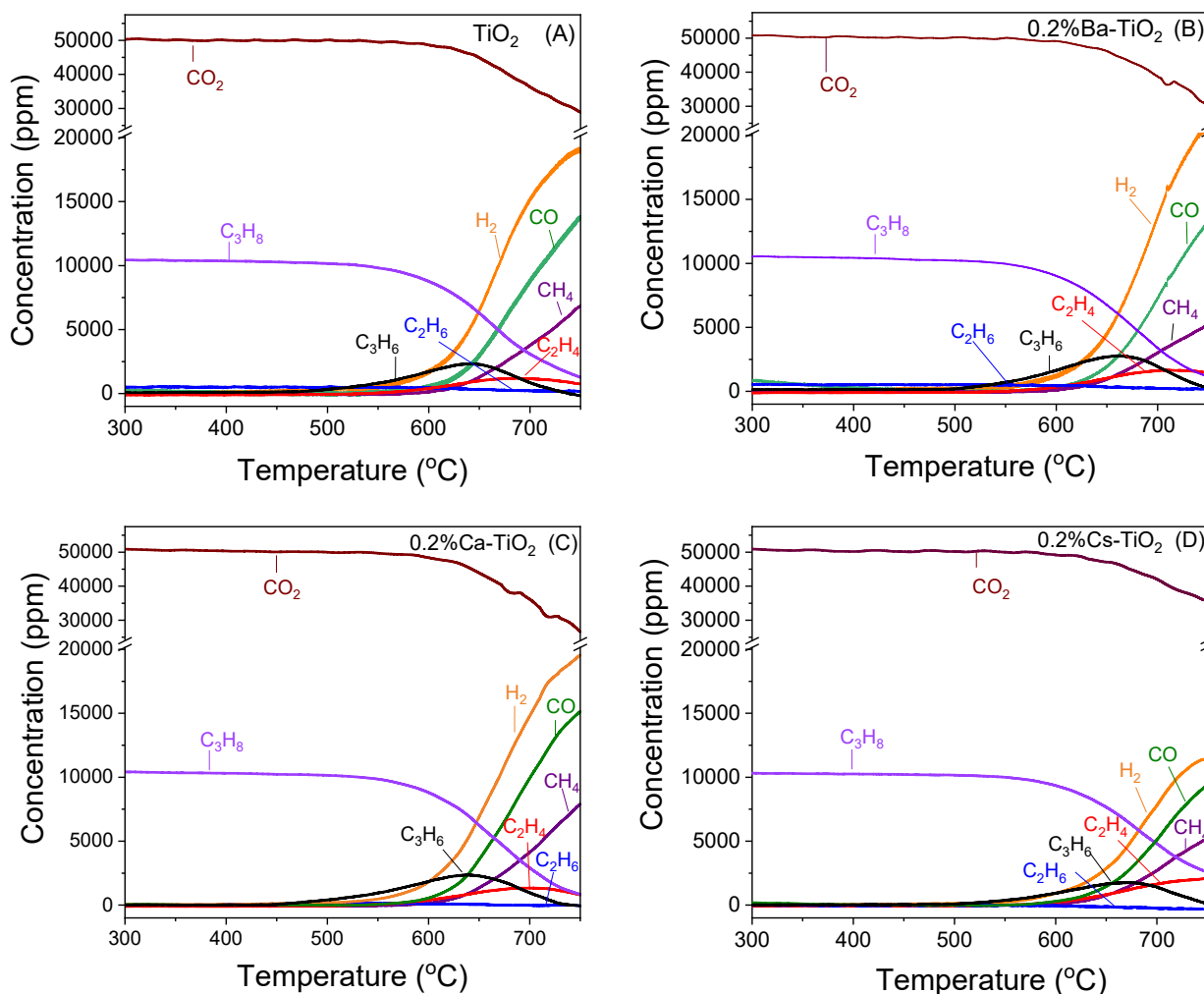
Σχήμα 5.35: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.4%Ca – TiO₂.



Σχήμα 5.36: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 1%Ca – TiO₂.

5.1.2.2 Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αντίδρασης με την τεχνική της φασματομετρίας μάζας

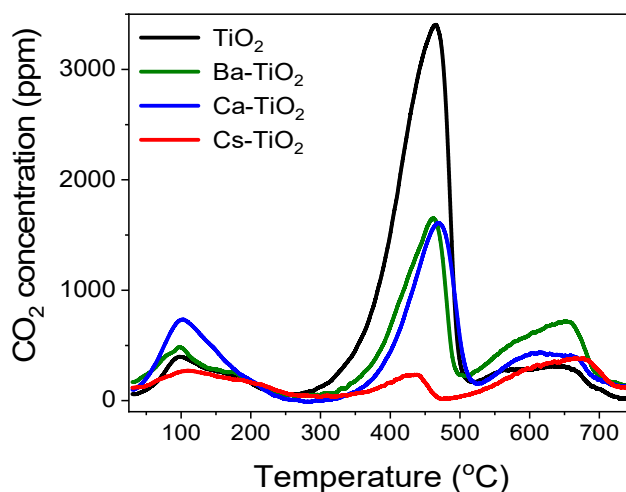
Για τους καταλύτες 0.2% Ca – TiO₂, 0.2% Ba – TiO₂ και 0.2% Cs – TiO₂, οι οποίοι αποτελούν εκείνους που παρουσίασαν την υψηλότερη ενεργότητα πραγματοποιήθηκαν πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αντίδρασης (Temperature programmed surface reaction, TPSR). Αντίστοιχο πείραμα πραγματοποιήθηκε για το μη ενισχυμένο TiO₂ για λόγους σύγκρισης. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο σχήμα 5.37. Παρατηρείται ότι οι ενισχυμένοι με Ca και Ba καταλύτες (Σχ.5.37B) και (Σχ.5.37C) αντίστοιχα, εμφάνισαν την υψηλότερη ενεργότητα, ενώ οδήγησαν σε ελαφρώς μεγαλύτερη παραγωγή C₃H₆ η οποία ξεκίνησε σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης συγκριτικά με το καθαρό TiO₂ (Σχ.5.37A). Επιπλέον, οι τιμές των συγκεντρώσεων των υπόλοιπων προϊόντων σε συγκεκριμένη θερμοκρασία ήταν ίδιες. Η κατανάλωση C₃H₈ και CO₂ για τον ενισχυμένο με Cs καταλύτη (Σχ.5.37D) ξεκίνησε σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με το μη ενισχυμένο TiO₂, οδηγώντας σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις προπυλενίου, συγκρίσιμες συγκεντρώσεις C₂H₄ και CH₄ και σημαντικά μικρότερες συγκεντρώσεις H₂ και CO.



Σχήματα 5.37: Φάσματα (MS) θερμοπρογραμματιζόμενης αντίδρασης που ελήφθησαν από τους καταλύτες (A) TiO₂, (B) 0.2% Ba – TiO₂, (C) 0.2% Ca – TiO₂ και (D) 0.2% Cs – TiO₂ μετά από

αλληλεπίδραση τους με το μείγμα της αντίδρασης $1\%C_3H_8 + 5\%CO_2$ (σε He) στους $25^\circ C$ και επακόλουθη γραμμική θέρμανση στους $750^\circ C$ ($\beta = 10 \frac{^\circ C}{min}$).

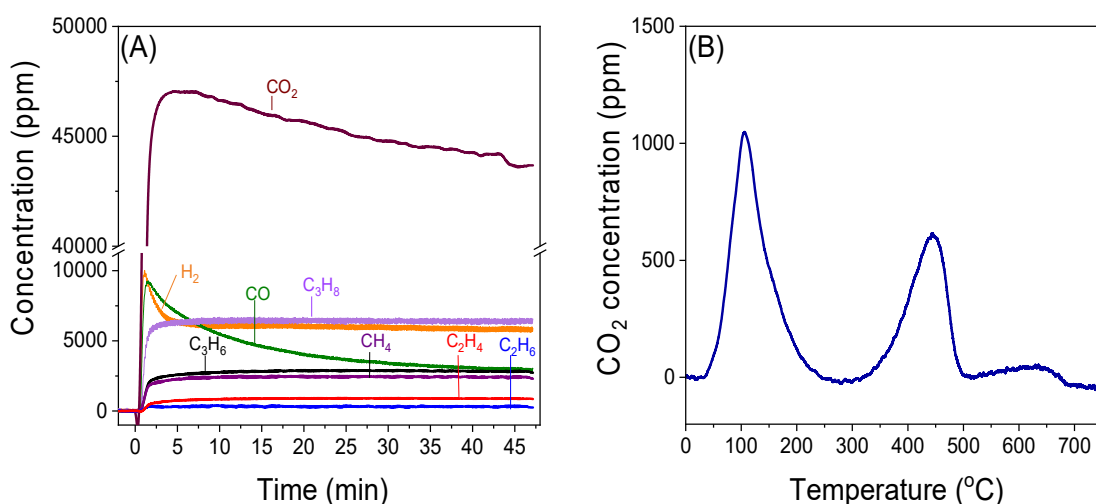
Αμέσως μετά τα πειράματα TPSR πραγματοποιήθηκαν πειράματα TPO με σκοπό τη διερεύνηση της εναπόθεσης άνθρακα υπό συνθήκες αντίδρασης ODP- CO_2 . Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 5.38. Εμφανίστηκαν τρεις κορυφές στα προφίλ TPO για όλους του καταλύτες που εξετάστηκαν, μία σε χαμηλές ($< 200^\circ C$), μία σε ενδιάμεσες ($350 - 500^\circ C$) και μία σε υψηλές ($550 - 700^\circ C$) θερμοκρασίες φανερώοντας το σχηματισμό τριών διαφορετικών ειδών άνθρακα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων θερμοπρογραμματιζόμενης αντίδρασης. Με βάση τη μεταβολή της σχετικής έντασης της κάθε κορυφής, σε σύγκριση με τη φύση του ενισχυτή, διαπιστώνεται ότι ο σχηματισμός ασθενώς και ισχυρά ροφημένου άνθρακα ευνοείται στους ενισχυμένους με Ca και Ba καταλύτες, ενώ ο σχηματισμός μέτριας ισχύος ροφημένου άνθρακα είναι σημαντικά υψηλότερος στο μη ενισχυμένο δείγμα. Επιπλέον, η συνολική ποσότητα άνθρακα υπολογίστηκε ολοκληρώνοντας την περιοχή κάτω από τη καμπύλη απόκρισης CO_2 για κάθε καταλύτη. Βρέθηκε ότι η ενίσχυση του TiO_2 με Ba, Ca και Cs οδηγεί σε αξιοσημείωτη μείωση της εναπόθεσης άνθρακα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων TPSR. Συγκεκριμένα, το CO_2 το οποίο παρήχθη στα πειράματα TPO βρέθηκε ότι μειώνεται κατά 3.5 φορές ακολουθώντας τη σειρά TiO_2 ($195.7 \mu mol\ g^{-1}$) $>$ $0.2\%Ba-TiO_2$ ($141.5 \mu mol\ g^{-1}$) $>$ $0.2\%Ca-TiO_2$ ($124.2 \mu mol\ g^{-1}$) $>$ $0.2\%Cs-TiO_2$ ($55.7 \mu mol\ g^{-1}$) υποδεικνύοντας ότι η ενίσχυση με αλκάλια και αλκαλικές γαίες, εκτός από αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας, οδηγεί και σε περιορισμό της εναπόθεσης άνθρακα. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε εξαιρετική συμφωνία με τα αποτελέσματα καταλυτικής συμπεριφοράς που συζητήθηκαν παραπάνω για αυτούς τους καταλύτες όπου βρέθηκε ότι η ενίσχυση του TiO_2 με Ca, Ba και Cs οδηγεί σε περιορισμό των ανεπιθύμητων αντιδράσεων που οδηγούν στην εναπόθεση άνθρακα και ενίσχυση της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard.



Σχήμα 5.38 Μεταβολή της συγκέντρωσης του CO_2 που παράγεται κατά την θερμοπρογραμματιζόμενη οξείδωση με $1\%O_2/He$ μετά από τα πειράματα TPSR στους καταλύτες TiO_2 , $0.2\% Ba - TiO_2$, $0.2\% Ca - TiO_2$ και $0.2\% Cs - TiO_2$

Για τον καταλύτη $0.2\% Ca - TiO_2$, πραγματοποιήθηκε επιπλέον πείραμα σε δυναμικές συνθήκες με τη τεχνική MS στους $640^\circ C$ και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα

5.39. Παρατηρείται ότι η αλλαγή της ροής από He σε 1% C_3H_8 + 5% CO_2 είχε ως αποτέλεσμα την άμεση εμφάνιση των αντιδρώντων και των προϊόντων, από το πρώτο λεπτό. Οι συγκεντρώσεις των C_3H_8 , C_3H_6 , H_2 , CH_4 και C_2H_4 παραμένουν σταθερές με το χρόνο, ενώ των CO_2 και CO σταθεροποιούνται μετά από 30 min αντίδρασης, υποδηλώνοντας ότι αφενός οι αντιδράσεις που οδηγούν σε κατανάλωση του CO_2 ενισχύονται με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης και αφετέρου οι αντιδράσεις που οδηγούν σε παραγωγή CO περιορίζονται με το χρόνο αντίδρασης. Δεδομένου ότι η παραγωγή του C_3H_6 παραμένει σταθερή σε όλη τη διάρκεια του πειράματος και η συγκέντρωση του CO_2 μειώνεται, η μείωση της συγκέντρωσης του CO πιθανό να οφείλεται σε μείωση του ρυθμού της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard η οποία με βάση τη θερμοδυναμική ευνοείται σε $T > 700^\circ C$.



Σχήμα 5.39: (Α) Μεταβολή της συγκέντρωσης των C_3H_8 , CO_2 , C_3H_6 , H_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 και C_2H_6 με το χρόνο που ελήφθη μετά από έκθεση του καταλύτη 0.2% $Ca - TiO_2$ σε μίγμα 1% C_3H_8 + 5% CO_2 (σε He) στους 640 $^\circ C$ (Β) Μεταβολή της συγκέντρωσης του CO_2 που παράγεται κατά την θερμοπρογραμματιζόμενη οξείδωση με 1% O_2 /He μετά από το πείραμα που παρουσιάζεται στο (Α).

Το πείραμα TPO που εκτελέστηκε αμέσως μετά το πείραμα του Σχ.5.39Α, δείχνει ότι η έκθεση του καταλύτη σε συνθήκες αντίδρασης στους 640 $^\circ C$ για 47 min οδήγησε στο σχηματισμό τριών διακριτών ειδών άνθρακα στη καταλυτική επιφάνεια όπως αποδεικνύεται από την εμφάνιση τριών κορυφών CO_2 (Σχ.5.39Β). Η μεγαλύτερη ποσότητα του άνθρακα οξειδώνεται σε χαμηλές και ενδιάμεσες θερμοκρασίες υποδεικνύοντας ότι υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες ο σχηματιζόμενος άνθρακας δεν είναι ισχυρά ροφημένος στην επιφάνεια του καταλύτη 0.2% $Ca - TiO_2$. Η συνολική ποσότητα του άνθρακα υπολογίσθηκε ίση με $65 \frac{\mu mol}{g}$.

5.2 Επίδραση της περιεκτικότητας του Ga_2O_3 στην επιφάνεια του Al_2O_3 στην καταλυτική ενεργότητα για την αντίδραση του $\text{ODP} - \text{CO}_2$.

5.2.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού καταλυτών

Αποτελέσματα μετρήσεων ειδικής επιφάνειας με την μέθοδο BET

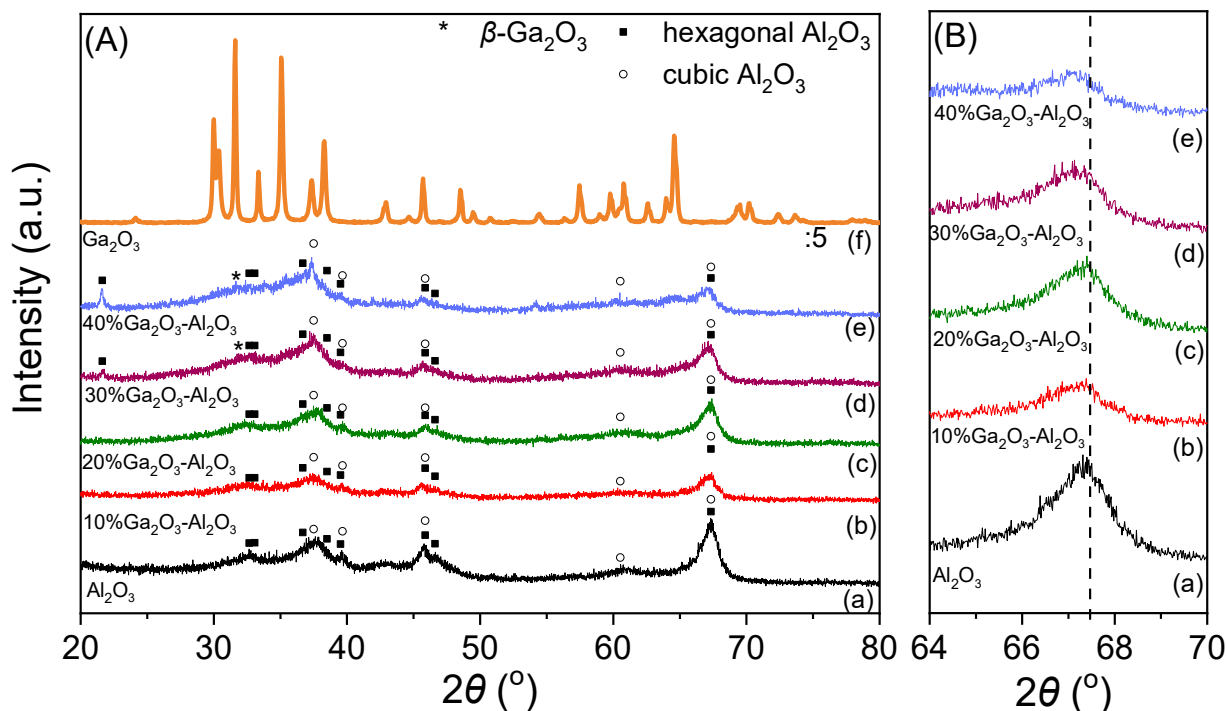
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ειδικής επιφάνειας υπολογίστηκαν με την βοήθεια της τεχνικής BET για τους καταλύτες $x\%\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0-100\%$) και παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.9. Όσον αφορά την ειδική επιφάνεια του σκέτου Al_2O_3 υπολογίστηκε ίση με $64.4 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$, ενώ αυτή του σκέτου Ga_2O_3 βρέθηκε εξαιρετικά χαμηλή και ίση με $4 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$. Η προσθήκη Ga_2O_3 στην επιφάνεια του Al_2O_3 οδήγησε σε μείωση της ειδικής επιφάνειας. Συγκεκριμένα, η αύξηση της περιεκτικότητας του Ga_2O_3 από 0 σε 40 wt.% στους καταλύτες $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ είχε ως αποτέλεσμα την προοδευτική μείωση της ειδικής επιφάνειας από 64.4 σε $46.2 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$, αντίστοιχα, Η μείωση αυτή πιθανό να οφείλεται σε φράξιμο των πόρων του Al_2O_3 από την παρουσία του Ga_2O_3 στην επιφάνεια του ή στη συσσωμάτωση των σωματιδίων του Ga_2O_3 .

Πίνακας 5.9: Αποτελέσματα μετρήσεων ειδικής επιφάνειας BET για τους καταλύτες $x\%\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ($x = 0 - 100\%$).

Καταλύτης	Ειδική επιφάνεια ($\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$)
Al_2O_3	64.4
10% $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	47.9
20% $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	53.0
30% $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	51.6
40% $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	46.2
Ga_2O_3	4.0

Αποτελέσματα πειραμάτων περίθλασης ακτίνων Χ (XRD)

Στο Σχήμα 5.40 παρουσιάζονται τα φάσματα περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) που ελήφθησαν για τους καταλύτες $10\% \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0-100\%$). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, τα φάσματα XRD τόσο για το σκέτο Al_2O_3 όσο και για τα μικτά οξειδια $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ αποτελούνται από τις χαρακτηριστικές κορυφές της εξαγωνικής και της κυβικής φάσης του Al_2O_3 .



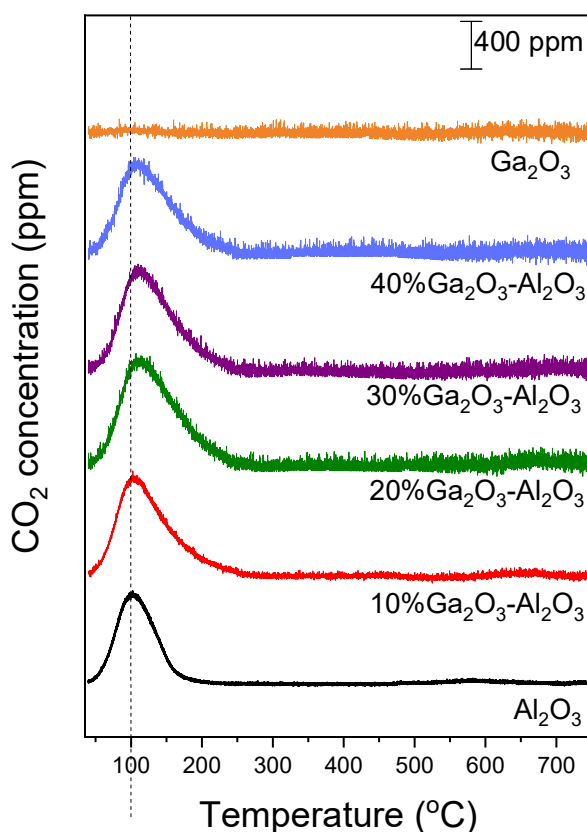
Σχήμα 5.40: (Α) Περιθλασιογράμματα ακτίνων Χ που ελήφθησαν από καταλύτες Ga_2O_3 , Al_2O_3 και $x\% \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. (Β) Μεγέθυνση των φασμάτων περίθλασης των Al_2O_3 και $x\% \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ στην περιοχή $64^\circ < 2\theta < 70^\circ$.

Έχει ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι η θέση της γωνίας περίθλασης που αντιστοιχεί στο επίπεδο (440) της κυβικής φάσης του Al_2O_3 βρέθηκε να μετατοπίζεται ελαφρώς προς χαμηλότερες γωνίες καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε Ga_2O_3 (Σχήμα 5.40B). Παρόμοια μετατόπιση έχει προηγουμένως αποδοθεί στον σχηματισμό ενός στερεού μείγματος, ο οποίος προκαλείται από την ενσωμάτωση ιόντων Ga^{3+} , τα οποία έχουν μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα από τα ιόντα Al^{3+} , στη δομή του Al_2O_3 [54].

Δεν παρατηρήθηκαν κορυφές περίθλασης που να συσχετίζονται με το Ga_2O_3 στα δείγματα 10% και 20% γεγονός που φανερώνει ότι είτε το Ga_2O_3 ήταν πολύ καλά διεσπαρμένο στην επιφάνεια της αλούμινας ή ότι το Ga_2O_3 ήταν άμορφο οξείδιο στην επιφάνεια του Al_2O_3 [53]. Ωστόσο, στους καταλύτες με περιεκτικότητες 30% και 40% Ga_2O_3 εμφανίστηκε μία επιπλέον κορυφή περίθλασης σε $2\theta=21.63^\circ$ που αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) της $\beta - \text{Ga}_2\text{O}_3$ υποδεικνύοντας την εμφάνιση διακριτής κρυσταλλικής φάσης για υψηλότερες περιεκτικότητες Ga_2O_3 (Σχήμα 5.40A) [53].

Αποτελέσματα πειραμάτων CO₂-TPD

Στο Σχήμα 5.41 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων CO₂ – TPD τα οποία πραγματοποιήθηκαν με την τεχνική της φασματομετρίας μάζας (MS). Στο σχήμα αυτό απεικονίζεται η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα (ppm) που εκροφάται κατά τη διάρκεια του πειράματος CO₂ – TPD σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Τόσο το Al₂O₃ όσο και οι τροποποιημένοι καταλύτες x%Ga₂O₃ – Al₂O₃ παρουσίασαν μια κορυφή εκρόφησης σε χαμηλή θερμοκρασία (LT), η οποία συσχετίζεται με την εκρόφηση του CO₂ από ασθενείς βασικές θέσεις. Η συγκεκριμένη κορυφή μετατοπίστηκε από τους 100°C περίπου για το σκέτο Al₂O₃ στους 111°C για τα τους καταλύτες που περιείχαν 20, 30 και 40% Ga₂O₃, γεγονός που υποδηλώνει ότι με την προσθήκη του Ga₂O₃, αυξήθηκε η ισχύς προσρόφησης του CO₂. Παράλληλα, μεταξύ 500 – 700°C καταγράφηκε μια ακόμα κορυφή υψηλής θερμοκρασίας (HT) η οποία διακρίνεται δύσκολα για όλους το καταλύτες και αποδίδεται στην εκρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα από μέτριες έως ισχυρές βασικές θέσεις. Η ένταση τόσο της κορυφής LT όσο και της κορυφής HT είναι πολύ χαμηλή για το δείγμα Ga₂O₃ (το αντίστοιχο σήμα στο Σχήμα 10 πολλαπλασιάστηκε επί 3) πιθανότατα λόγω της χαμηλής βασικότητας σε συνδυασμό με τη χαμηλή ειδική επιφάνεια αυτού του δείγματος.



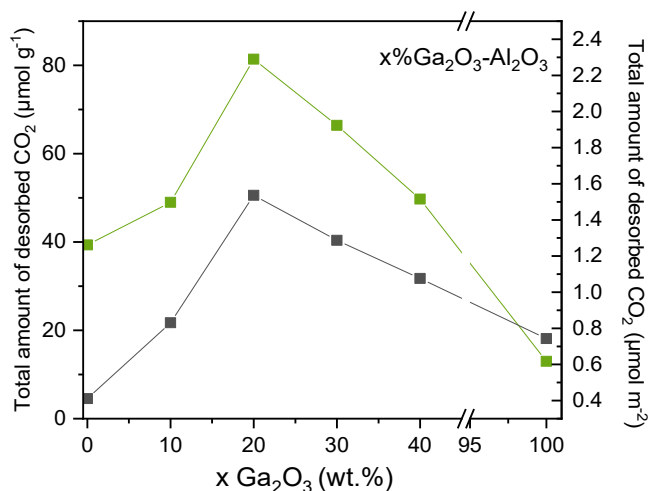
Σχήμα 5.41: Προφίλ CO₂ – TPD που ελήφθη από καταλύτες Ga₂O₃, Al₂O₃ και x%Ga₂O₃ – Al₂O₃.

Ολοκληρώνοντας την περιοχή κάτω από τις κορυφές (LT) και (HT), έγινε ποσοτική εκτίμηση του CO₂ που εκλύεται από τις ασθενείς, μέτριες και ισχυρές βασικές θέσεις και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.10. Δεδομένου ότι η ειδική επιφάνεια των καταλυτών που μελετήθηκαν παρουσίαζε σημαντικές διαφορές από 4 – 64 $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$ τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.10 έχουν κανονικοποιηθεί ως προς την ειδική επιφάνεια. Διαπιστώθηκε ότι η ποσότητα CO₂ που εκροφάται (σε $\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}$) τόσο από τις ασθενείς όσο και από τις μέτριες ισχύος/ισχυρές βασικές θέσεις μεγιστοποιείται για το δείγμα που περιέχει 20 wt.% Ga₂O₃.

Πίνακας 5.10: Ποσότητα προσροφημένου CO₂ σε πειράματα CO₂ – TPD.

Καταλύτης	LT κορυφή	HT κορυφή	Συνολική ποσότητα CO ₂ που εκροφάται
	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}\right)$	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}\right)$	$\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}\right)$
Al ₂ O ₃	0.48	0.06	0.54
10%Ga ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃	0.82	0.01	0.83
20%Ga ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃	1.09	0.45	1.54
30%Ga ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃	1.03	0.26	1.29
40%Ga ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃	0.90	0.18	1.08
Ga ₂ O ₃	0.03	0.72	0.75

Τα αποτελέσματα φανερώνουν ότι η επιφανειακή βασικότητα των καταλυτών Ga₂O₃ – Al₂O₃ εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την συγκέντρωση του Ga₂O₃ σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες [53]. Αυτό φαίνεται ξεκάθαρα στο Σχήμα 5.40, το οποίο απεικονίζει την συνολική ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που εκροφάται κατά τη διάρκεια του πειράματος TPD σε συνάρτηση της περιεκτικότητας σε Ga₂O₃. Συγκεκριμένα, η ποσότητα CO₂ βρέθηκε να αυξάνεται από 0.54 $\mu\text{mol m}^{-2}$ για το σκέτο Al₂O₃ σε 1.54 $\mu\text{mol m}^{-2}$ για τον καταλύτη 20%Ga₂O₃ – Al₂O₃ και στη συνέχεια να μειώνεται σε 1.08 $\mu\text{mol m}^{-2}$ με τη σταδιακή αύξηση της περιεκτικότητας σε Ga₂O₃ έως 40 wt.%, ενώ μειώνεται περαιτέρω για το σκέτο Ga₂O₃ (0.75 $\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}$).

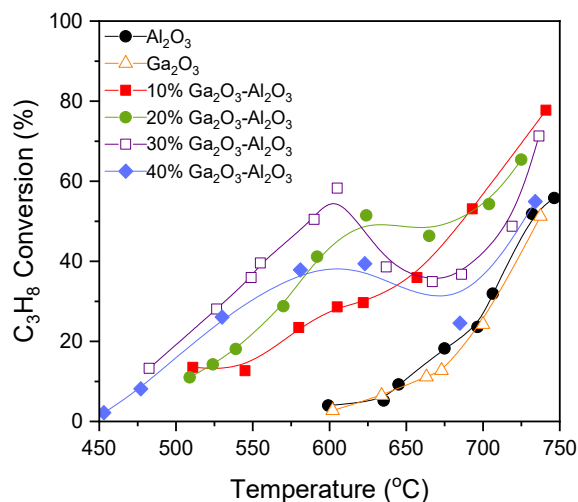


Σχήμα 5.42: Επίδραση της περιεκτικότητας Ga_2O_3 στην επιφανειακή βασικότητα που εκτιμήθηκε από τα πειράματα CO_2 -TPD.

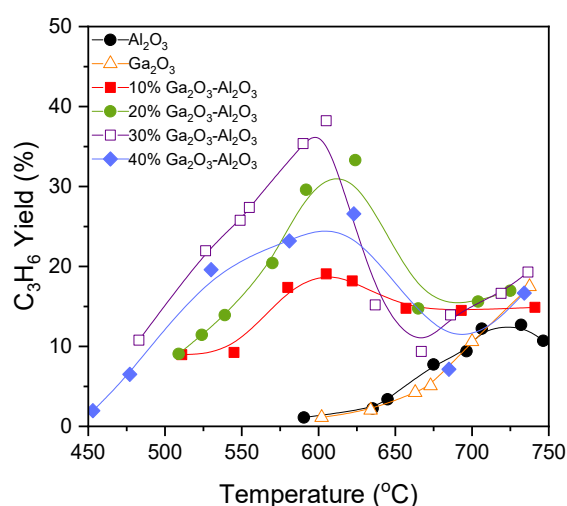
5.2.2 Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας σε καταλύτες Ga_2O_3 , Al_2O_3 και $x\%\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Στα πειράματα αυτά, μελετήθηκε η ενεργότητα του τροποποιημένου καταλύτη αλούμινας με διαφορετικές περιεκτικότητες $x\%\text{Ga}_2\text{O}_3$, καθώς και των σκέτων Ga_2O_3 και Al_2O_3 για την αντίδραση $\text{ODP} - \text{CO}_2$. Τα αποτελέσματα φαίνονται στα Σχήματα 5.43 και 5.44, στα οποία απεικονίζονται η μετατροπή (%) του προπανίου και η απόδοση του προπυλενίου συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης.

Παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα του Ga_2O_3 έχει σημαντική επίδραση στην καταλυτική μετατροπή του προπανίου και την απόδοση του παραγόμενου προπυλενίου. Τα σκέτα Al_2O_3 και Ga_2O_3 εμφανίζουν τα χαμηλότερα ποσοστά μετατροπής και απόδοσης προπυλενίου σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε, γεγονός που φανερώνει ότι οι καταλύτες αυτοί δεν είναι ιδιαίτερα ενεργοί για την αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του C_3H_8 . Αντίθετα οι τροποποιημένοι καταλύτες με διαφορετικές περιεκτικότητες $x\%\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ εμφανίζουν σημαντικά αυξημένες μετατροπές. Συγκεκριμένα, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τους 600°C , τα $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$ και $Y_{\text{C}_3\text{H}_6}$ αυξάνονται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Ga_2O_3 από 0 σε 30 wt.%, ενώ μειώνονται με την προσθήκη 40 wt.% Ga_2O_3 καθώς και για το σκέτο Ga_2O_3 , το οποίο παρουσιάζει παρόμοια απόδοση με αυτή του σκέτου Al_2O_3 . Ο πιο ενεργός καταλύτης 30% $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ενεργοποιείται πάνω από τους 475°C και παρουσιάζει μέγιστη τιμή $X_{\text{C}_3\text{H}_8} = 58\%$ και $Y_{\text{C}_3\text{H}_6} = 39\%$ στους 605°C . Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι τα δείγματα που περιείχαν 20, 30 και 40 wt.% Ga_2O_3 παρουσίασαν μείωση τόσο στο $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$ όσο και στο $Y_{\text{C}_3\text{H}_6}$ στη θερμοκρασιακή περιοχή των $\sim 600 - 670^\circ\text{C}$ η οποία στη συνέχεια αυξήθηκε ξανά με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης στους 750°C . Αυτή η συμπεριφορά, η οποία δεν παρατηρείται για τα δείγματα 10 wt.% $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 και Ga_2O_3 , είναι πιο έντονη καθώς η περιεκτικότητα σε Ga_2O_3 αυξάνεται και, όπως θα συζητηθεί παρακάτω, μπορεί να αποδοθεί σε παράπλευρες αντιδράσεις που συμβαίνουν παράλληλα και εμποδίζουν την παραγωγή προπυλενίου.



Σχήμα 5.43: Μετατροπή C_3H_8 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες $x\%Ga_2O_3 - Al_2O_3$, Ga_2O_3 και Al_2O_3 .

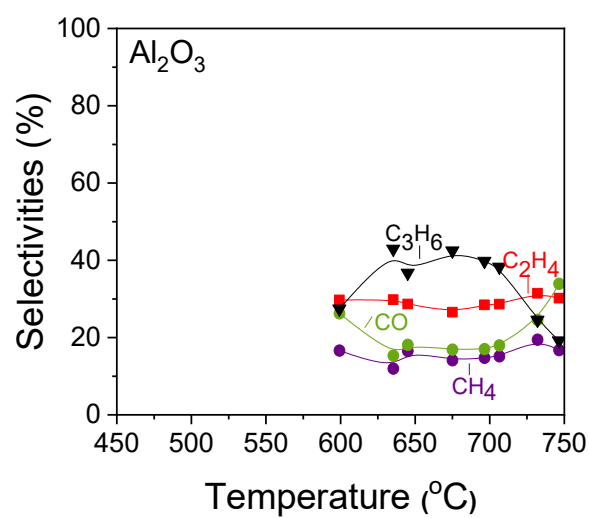


Σχήμα 5.44: Απόδοση C_3H_6 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες $x\%Ga_2O_3 - Al_2O_3$, Ga_2O_3 και Al_2O_3 .

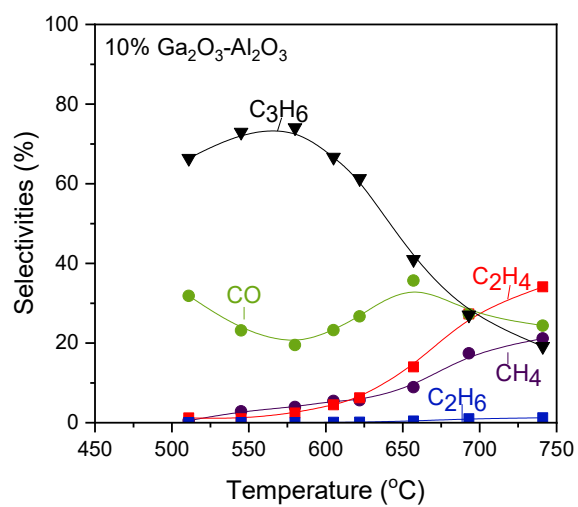
Στα Σχήματα 5.45-5.50 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες $x\%Ga_2O_3 - Al_2O_3$, Ga_2O_3 και Al_2O_3 . Τα προϊόντα τα οποία ανιχνεύθηκαν σε όλες τις περιπτώσεις ήταν τα C_3H_6 , $C_2H_4CH_4$, CO και ίχνη C_2H_6 . Στην περίπτωση του σκέτου Al_2O_3 (Σχήμα 5.45), η εκλεκτικότητα του προπυλενίου ($S_{C_3H_6}$) αυξάνεται από 27 σε 43% με την αύξηση της θερμοκρασίας από 600 σε 635°C αντίστοιχα, παραμένει σχεδόν σταθερή με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 700°C, ενώ στη συνέχεια μειώνεται στο 19% με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας στους 750°C. Η εκλεκτικότητα ως προς το CO (S_{CO}) ακολουθεί την αντίθετη τάση, λαμβάνοντας γενικά χαμηλότερες τιμές οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 17 και 34%. Εκτός από τα C_3H_6 και CO , ανιχνεύθηκαν επίσης και τα C_2H_4 και CH_4 , των οποίων

οι εκλεκτικότητες ($S_{C_2H_4}$ και S_{CH_4}) παρέμειναν σχεδόν σταθερές και ίσες με 27-30% και 14-18%, αντίστοιχα, σε ολόκληρο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε.

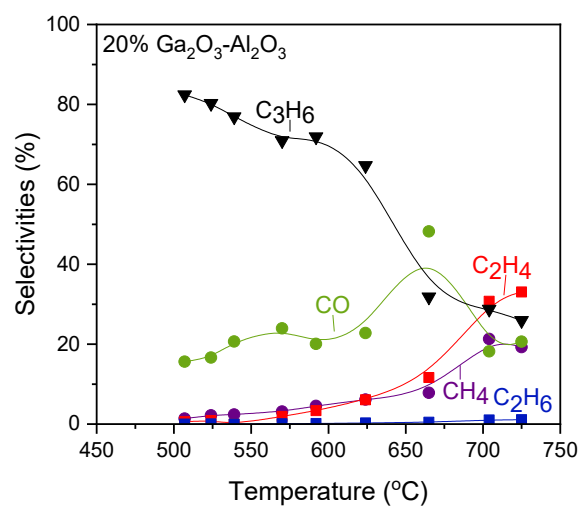
Η προσθήκη του Ga_2O_3 (Σχ. 5.46-5.50) είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση του $S_{C_3H_6}$, το οποίο έφτασε το 90% στους 450°C για το δείγμα που περιείχε 40 wt.%. Η αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης οδήγησε σε προοδευτική μείωση του $S_{C_3H_6}$, η οποία έγινε πιο έντονη στην περιοχή θερμοκρασιών 600 – 670°C όπου, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα $X_{C_3H_8}$ και $Y_{C_3H_6}$ παρουσιάζουν απότομη μείωση για τους καταλύτες 20, 30 και 40% $Ga_2O_3 - Al_2O_3$. Στο ίδιο εύρος θερμοκρασιών, το S_{CO} , το οποίο παρουσιάζει, γενικά, μια ήπια ανοδική τάση με τη θερμοκρασία, παρουσιάζει μια απότομη αύξηση, η οποία ακολουθείται πάντα από μια μείωση στα ίδια επίπεδα με αυτά που επιτεύχθηκαν κάτω από τους 600°C. Είναι ενδιαφέρον ότι ο σχηματισμός των C_2H_4 και CH_4 περιορίζεται κάτω από τους 600°C για όλα τα σύνθετα μεταλλικά οξείδια, ενώ η παραγωγή τους ενισχύεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες με τις αντίστοιχες εκλεκτικότητες να είναι γενικά χαμηλότερες, σε δεδομένη θερμοκρασία, καθώς η περιεκτικότητα σε Ga_2O_3 αυξάνεται από 10 σε 40 wt%. Αντίθετα, το σκέτο Ga_2O_3 εμφανίζει τις υψηλότερες τιμές σε $S_{C_2H_4}$ και S_{CH_4} σε ολόκληρο το εύρος θερμοκρασιών που εξετάστηκε, και το χαμηλότερο S_{CO} σε υψηλές θερμοκρασίες (Σχ. 5.50). Η προσθήκη Ga_2O_3 οδήγησε επίσης στον σχηματισμό ιχνών C_2H_6 λόγω της αντίδρασης της υδρογονόλυσης του προπανίου (Εξ. 2.4,2.5). Η μείωση των $X_{C_3H_8}$ και $Y_{C_3H_6}$ μεταξύ 600 και 670°C μπορεί να αποδοθεί στην αντίδραση της διάσπασης του προπυλενίου (Εξ. 2.1,2.2), η οποία μπορεί να ευθύνεται εν μέρει για την παραγωγή των C_2H_4 και CH_4 . Λαμβάνοντας υπόψη ότι το $S_{C_2H_4}$ είναι πάντα υψηλότερο από το S_{CH_4} , μέρος αυτών των ενώσεων μπορεί επίσης να παραχθεί μέσω της ακόλουθης αντίδρασης. Επιπλέον, οι αντιδράσεις της διάσπασης του προπανίου (Εξ. 2.7 και 2.9) ή/και της υδρογονόλυσης του προπανίου (Εξ. 2.4,2.5) δεν μπορούν να αποκλειστούν. Η αντίδραση της διάσπασης του προπυλενίου σε συνδυασμό με τις αντίστροφες αντιδράσεις WGS (Εξ. 2.10) και Boudouard (Εξ. 2.11) μπορούν επίσης να συμβάλουν στην αξιοσημείωτη αύξηση του S_{CO} μεταξύ 600 και 670°C. Οι υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης είναι επίσης γνωστό ότι ευνοούν την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του προπανίου (Εξ.2.10), η οποία ευνοεί επίσης τον σχηματισμό CO.



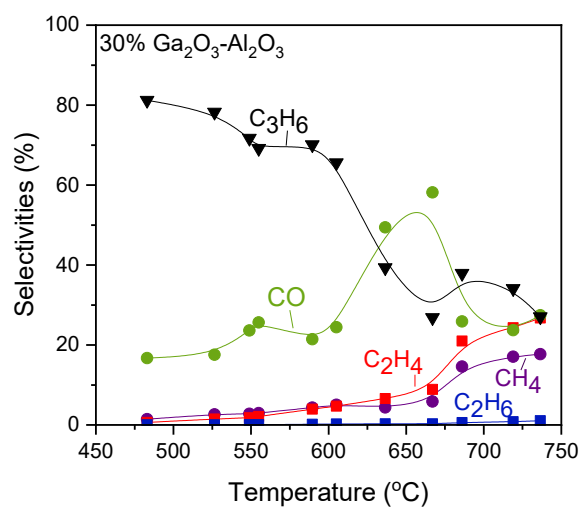
Σχήμα 5.45: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη Al_2O_3 .



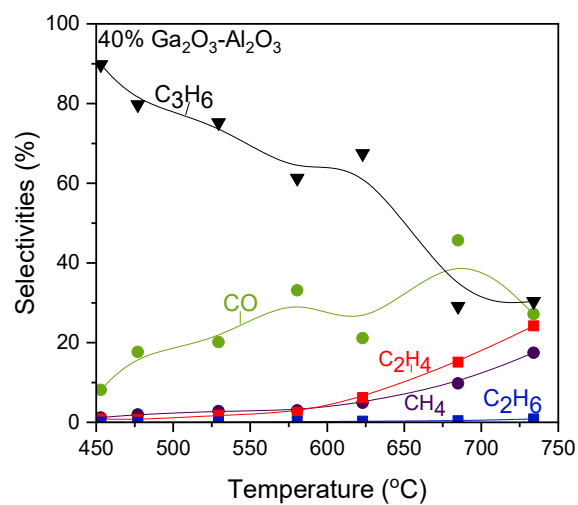
Σχήμα 5.46: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη $10\%\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$.



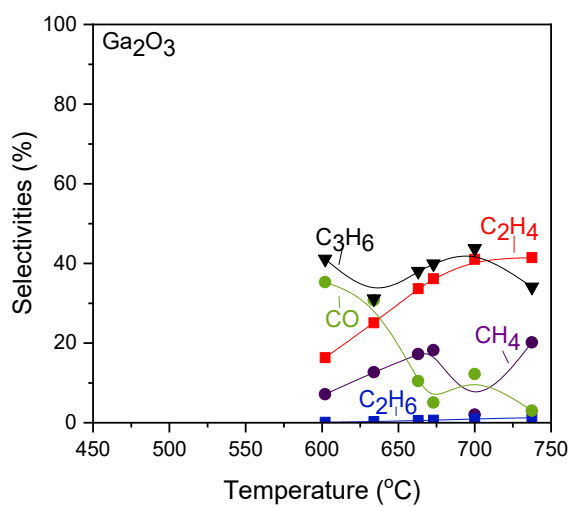
Σχήμα 5.47: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 20%Ga₂O₃ – Al₂O₃.



Σχήμα 5.48: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 30%Ga₂O₃ – Al₂O₃.

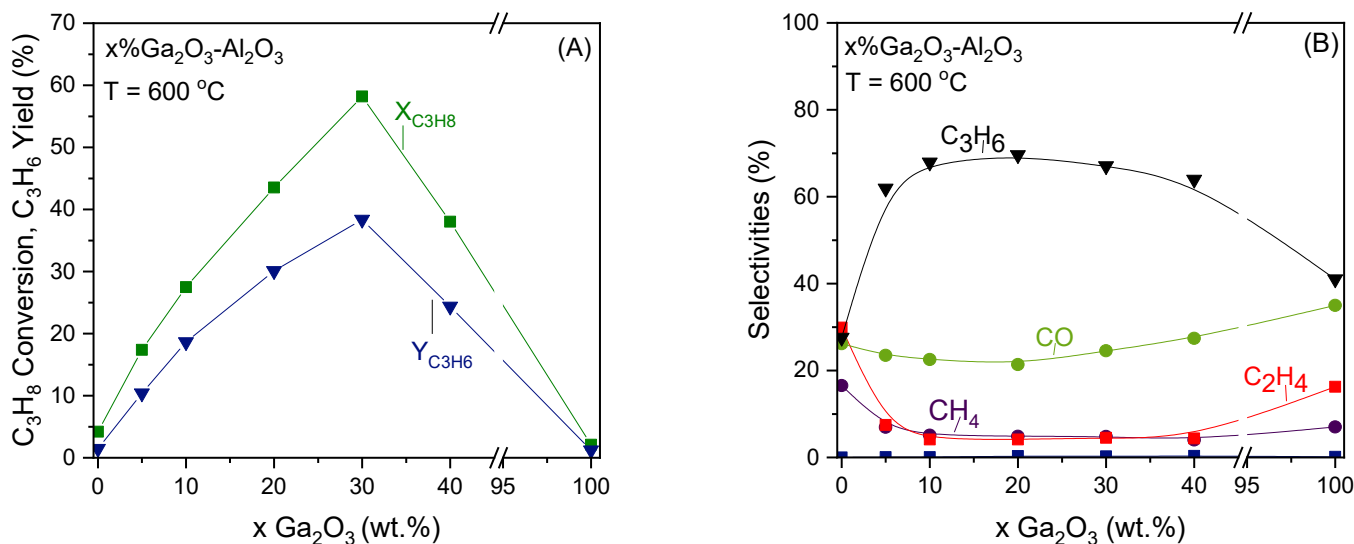


Σχήμα 5.49: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 40%Ga₂O₃ – Al₂O₃.



Σχήμα 5.50: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη Ga₂O₃.

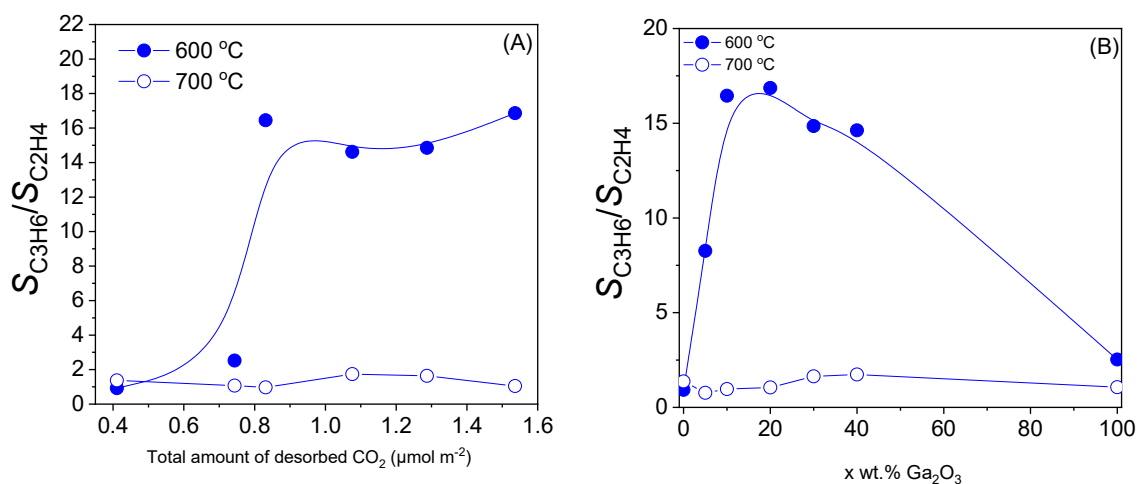
Η επίδραση της περιεκτικότητας του Ga_2O_3 στην μετατροπή του προπανίου, στην απόδοση του προπυλενίου και στις εκλεκτικότητες των προϊόντων φαίνεται καλύτερα στο Σχήμα 5.51, όπου οι αντίστοιχες μετρήσεις ελήφθησαν στους 600°C . Η καταλυτική ενεργότητα βελτιστοποιήθηκε παρουσία 30 wt.% Ga_2O_3 . Συγκεκριμένα, τα $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$ και $Y_{\text{C}_3\text{H}_6}$ αυξήθηκαν αξιοσημείωτα από 4 σε 58% και από 1.5 σε 38.5%, αντίστοιχα, με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Ga_2O_3 από 0 σε 30%, ακολουθούμενη από μια σταδιακή μείωσή τους στις αρχικές τιμές με περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας του Ga_2O_3 σε 40 και 100% (Σχ. 5.51A). Είναι ενδιαφέρον ότι το $S_{\text{C}_3\text{H}_6}$ στους 600°C αυξάνεται σημαντικά από 28% για το σκέτο Al_2O_3 σε ~68% για τα δείγματα που περιέχουν 10, 20 και 30% Ga_2O_3 και μειώνεται σε 64 και 41% για το 40% $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ και το σκέτο Ga_2O_3 , αντίστοιχα (Σχ. 5.51B). Η αντίθετη τάση παρατηρήθηκε για τα $S_{\text{C}_2\text{H}_4}$ και S_{CH_4} που μετρήθηκαν στους 600°C , τα οποία ελαχιστοποιούνται στην ίδια τιμή ~ 4.5% για όλα τα σύνθετα μεταλλικά οξειδία, ενώ υψηλότερες τιμές ελήφθησαν για τα σκέτα μεταλλικά οξειδία ($S_{\text{C}_2\text{H}_4}=17\%$ και $S_{\text{CH}_4}=30\%$ για το Al_2O_3 , $S_{\text{C}_2\text{H}_4}=16.5\%$ και $S_{\text{CH}_4}=7\%$ για το Ga_2O_3). Η επίδραση του Ga_2O_3 στο S_{CO} είναι λιγότερο σημαντική (κυμαίνεται μεταξύ 21 και 35%), πιθανότατα επειδή, όπως συζητήθηκε προηγουμένως, το CO μπορεί να προέρχεται από διάφορες αντιδράσεις υπό συνθήκες $\text{ODP} - \text{CO}_2$, οι οποίες μπορεί να επηρεάζονται με διαφορετικό τρόπο από τη φόρτιση σε Ga_2O_3 . Επομένως, η αύξηση του S_{CO} που προκαλείται από ορισμένες από αυτές τις αντιδράσεις μπορεί να εξισορροπηθεί από τη μείωση του S_{CO} που προκαλείται από άλλες, οδηγώντας έτσι σε σχετικά χαμηλές διακυμάνσεις.



Σχήμα 5.51: Επίδραση της περιεκτικότητας σε Ga_2O_3 στην (A) μετατροπή του προπανίου και απόδοση προπυλενίου και (B) στην εκλεκτικότητα προς τα προϊόντα της αντίδρασης στους 600°C για την αντίδραση $\text{ODP} - \text{CO}_2$.

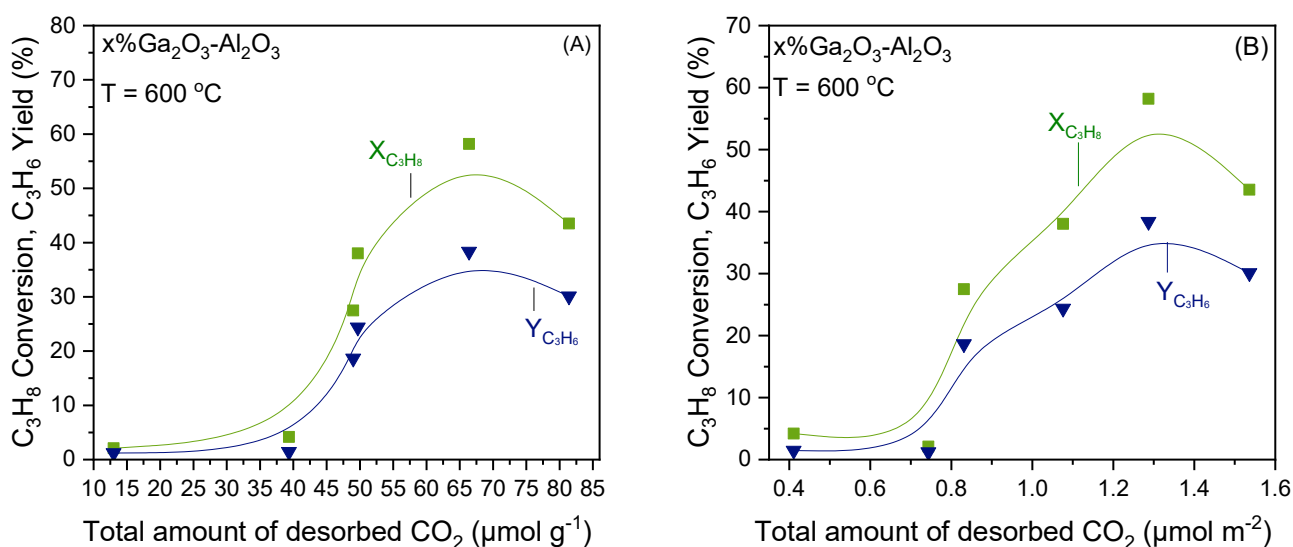
Τα αποτελέσματα δείχνουν σαφώς ότι η καταλυτική ενεργότητα επηρεάζεται έντονα από τη συγκέντρωση του Ga_2O_3 , η οποία όχι μόνο είναι ικανή να αυξήσει τη μετατροπή του προπανίου σε προπυλένιο, αλλά και να καταστείλει τον σχηματισμό παραπροϊόντων σε θερμοκρασίες πρακτικού ενδιαφέροντος ($<600^\circ\text{C}$) [53]. Αυτό φαίνεται, επίσης, στο Σχήμα 5.51B, όπου η αναλογία $S_{\text{C}_3\text{H}_8}/S_{\text{C}_2\text{H}_4}$ στους 600°C απεικονίζεται σε συνάρτηση της περιεκτικότητας του Ga_2O_3 . Όπως φαίνεται, η αναλογία $S_{\text{C}_3\text{H}_8}/S_{\text{C}_2\text{H}_4}$ έχει μέγιστη τιμή 17 για τον καταλύτη 20% $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, η οποία ήταν 18 και ~ 7 φορές υψηλότερη από εκείνες που μετρήθηκαν για το σκέτο Al_2O_3 και Ga_2O_3 , αντίστοιχα. Αυτό δείχνει ότι η διάσπαση του δεσμού C-H έναντι αυτής του δεσμού C-C μπορεί να βελτιστοποιηθεί με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας Ga_2O_3 .

Η επιφανειακή βασικότητα βρέθηκε επίσης να επηρεάζει τον λόγο $S_{\text{C}_3\text{H}_8}/S_{\text{C}_2\text{H}_4}$, ο οποίος ήταν σημαντικά υψηλότερος για όλους τους καταλύτες $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ και βέλτιστος για τους καταλύτες 10% και 20% $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, ($S_{\text{C}_3\text{H}_8}/S_{\text{C}_2\text{H}_4} \cong 17$), σε σύγκριση με τα σκέτα μεταλλικά οξείδια που χαρακτηρίζονται από χαμηλότερη επιφανειακή βασικότητα (Σχ. 5.50B). Παρόλο που οι προαναφερθέντες βέλτιστοι λόγοι $S_{\text{C}_3\text{H}_8}/S_{\text{C}_2\text{H}_4}$ δεν παρατηρήθηκαν για τον πιο ενεργό καταλύτη 30% $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, τα αποτελέσματα δείχνουν σαφώς ότι η διάσπαση του δεσμού C-H διευκολύνεται σε σύγκριση με τη διάσπαση του δεσμού C-C σε δείγματα που χαρακτηρίζονται από μέτρια επιφανειακή βασικότητα.



Σχήμα 5.52: Λόγος εκλεκτικότητας προπανίου προς αιθυλένιο που παράγονται σε θερμοκρασίες 600°C και 700°C (A) ως συνάρτηση της συνολικής ποσότητας του εκροφημένου CO_2 (σε $\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}$) κατά την διάρκεια των πειραμάτων $\text{CO}_2 - \text{TPD}$ και (B) της περιεκτικότητας σε Ga_2O_3 .

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης έδειξαν μια συμπεριφορά τύπου ηφαιστείου μεταξύ αυτής της περιεκτικότητας του Ga_2O_3 και της επιφανειακής βασικότητας, με τη μέγιστη τιμή να παρατηρείται για τον καταλύτη $20\%\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Σε μια προσπάθεια κατανόησης της επίδρασης της βασικότητας στην καταλυτική ενεργότητα, τα $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$ και $Y_{\text{C}_3\text{H}_6}$ που μετρήθηκαν στους 600°C απεικονίστηκαν γραφικά συναρτήσει της συνολικής ποσότητας CO_2 που εκροφάται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων $\text{CO}_2 - \text{TPD}$. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.53, όπου διαπιστώθηκε μια αξιοσημείωτη συσχέτιση. Συγκεκριμένα, τα $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$ και $Y_{\text{C}_3\text{H}_6}$ εμφανίζουν βέλτιστες τιμές για ενδιάμεσες τιμές της επιφανειακής βασικότητας (εκφρασμένη τόσο σε $\mu\text{mol/g}$ όσο και σε $\mu\text{mol/m}^2$), με τις βέλτιστες τιμές να αντιστοιχούν στο δείγμα που περιέχει $30 \text{ wt.}\% \text{Ga}_2\text{O}_3$. Αυτό συμφωνεί με τα αποτελέσματα που συζητήθηκαν παραπάνω για τους ενισχυμένους με αλκάλια και αλκαλικές γαίες καταλύτες TiO_2 υποδεικνύοντας ότι ο αριθμός των βασικών θέσεων αποτελεί μία από τις βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες που καθορίζουν την ενεργότητα για την αντίδραση $\text{CO}_2 - \text{ODP}$.

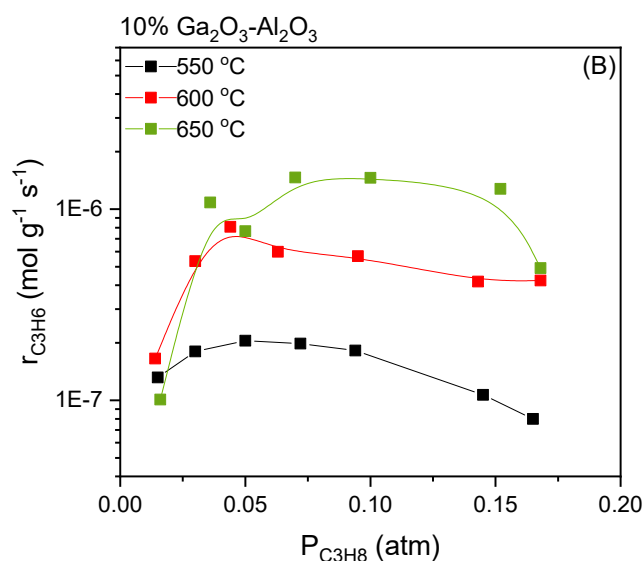
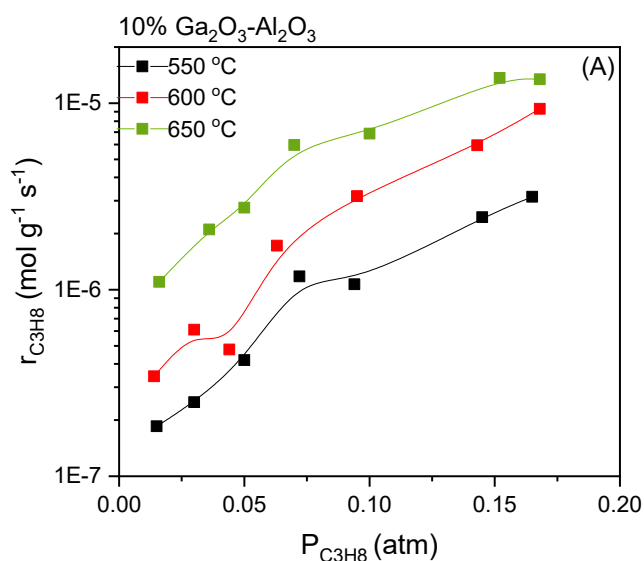


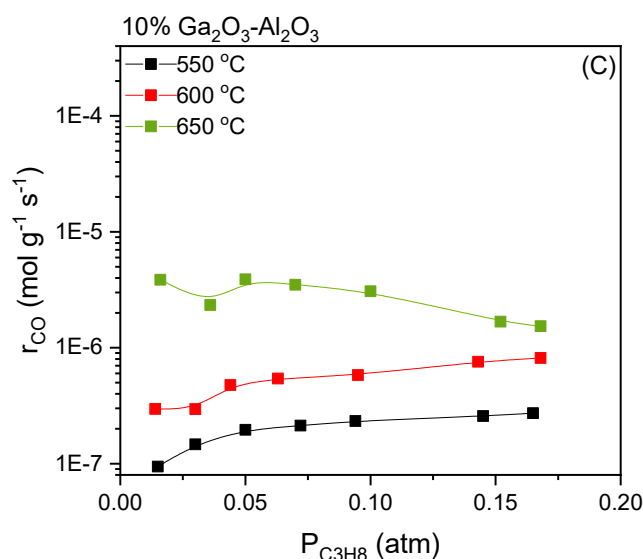
Σχήμα 5.53 Μετατροπή προπανίου και απόδοση προπυλενίου στους 600°C για την αντίδραση $\text{ODP} - \text{CO}_2$ συναρτήσει της συνολικής ποσότητας του εκροφημένου CO_2 σε (A) ($\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$) και (B) ($\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}$) κατά την διάρκεια των πειραμάτων $\text{CO}_2 - \text{TPD}$ που πραγματοποιήθηκαν σε καταλύτες $x\%\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

5.3 Κινητική μελέτη της αντίδρασης μελέτης της αντίδρασης ODP – CO₂ σε καταλύτη 10%Ga₂O₃ – Al₂O₃.

Στο συγκεκριμένο υποκεφάλαιο πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη στον καταλύτη 10%Ga₂O₃ – Al₂O₃. Η εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης ($r_{C_3H_8}$) από τη μερική πίεση των αντιδρώντων (C₃H₈ και CO₂) εξετάστηκε σε επιλεγμένες θερμοκρασίες (550, 600 και 650 °C). Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ατμοσφαιρική πίεση. Αυτό σημαίνει ότι η % συγκέντρωση, όπου αναφέρεται, αντιστοιχεί σε 10⁻² atm (π.χ. 5% C₃H₈ αντιστοιχεί σε 0.05 atm).

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν πειράματα με σύσταση αντιδρώντος μείγματος x%C₃H₈ – 25%CO₂/He (x=1.5-16.5%). Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 5.54A όπου παρουσιάζεται η εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης από τη μερική πίεση του C₃H₈ στους 550, 600 και 650 °C, διατηρώντας σταθερή τη μερική πίεση του CO₂ σε 0.25 atm. Ο ρυθμός είναι εκφρασμένος σε mol προπανίου που μετατρέπονται στη μονάδα του χρόνου ανά γραμμάριο καταλύτη. Παρατηρείται ότι, σε όλες τις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν, ο ρυθμός μετατροπής του C₃H₈ ($r_{C_3H_8}$) αυξάνεται σημαντικά (περισσότερο από μία τάξη μεγέθους) με αύξηση της μερικής πίεσης του C₃H₈ ($P_{C_3H_8}$) από 0.015 σε 0.165 atm. Τα κύρια προϊόντα που ανιχνεύτηκαν ήταν σε όλες τις περιπτώσεις C₃H₆, CO, CH₄ και C₂H₄ και ίχνη C₂H₆. Οι ρυθμοί παραγωγής των επιθυμητών προϊόντων C₃H₆ ($r_{C_3H_6}$) και CO, (r_{CO}) παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.51B και C. Παρατηρείται ότι ο ρυθμός παραγωγής C₃H₆ ($r_{C_3H_6}$) στους 550 και 600 °C αυξάνεται με αύξηση της $P_{C_3H_8}$ από 0.015 σε 0.05 atm και μειώνεται με περαιτέρω αύξηση της $P_{C_3H_8}$ έως 0.165 atm (Σχ.5.54B). Οι κινητικές μετρήσεις που ελήφθησαν στους 650 °C έδειξαν ότι ο $r_{C_3H_6}$ μεγιστοποιείται για μεγαλύτερες $P_{C_3H_8}$ (~0.1 atm). Ας σημειωθεί ότι η αρχική αύξηση του $r_{C_3H_6}$ με αύξηση της $P_{C_3H_8}$ αυξάνεται σημαντικά με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης (Σχ.5.54B). Ο ρυθμός παραγωγής CO (r_{CO}) αυξάνεται με αύξηση της $P_{C_3H_8}$ στις θερμοκρασίες των 550 και 600 °C, ενώ παρουσιάζει ελαφρά μείωση όταν οι κινητικές μετρήσεις ελήφθησαν στους 650 °C (Σχ.5.54C).

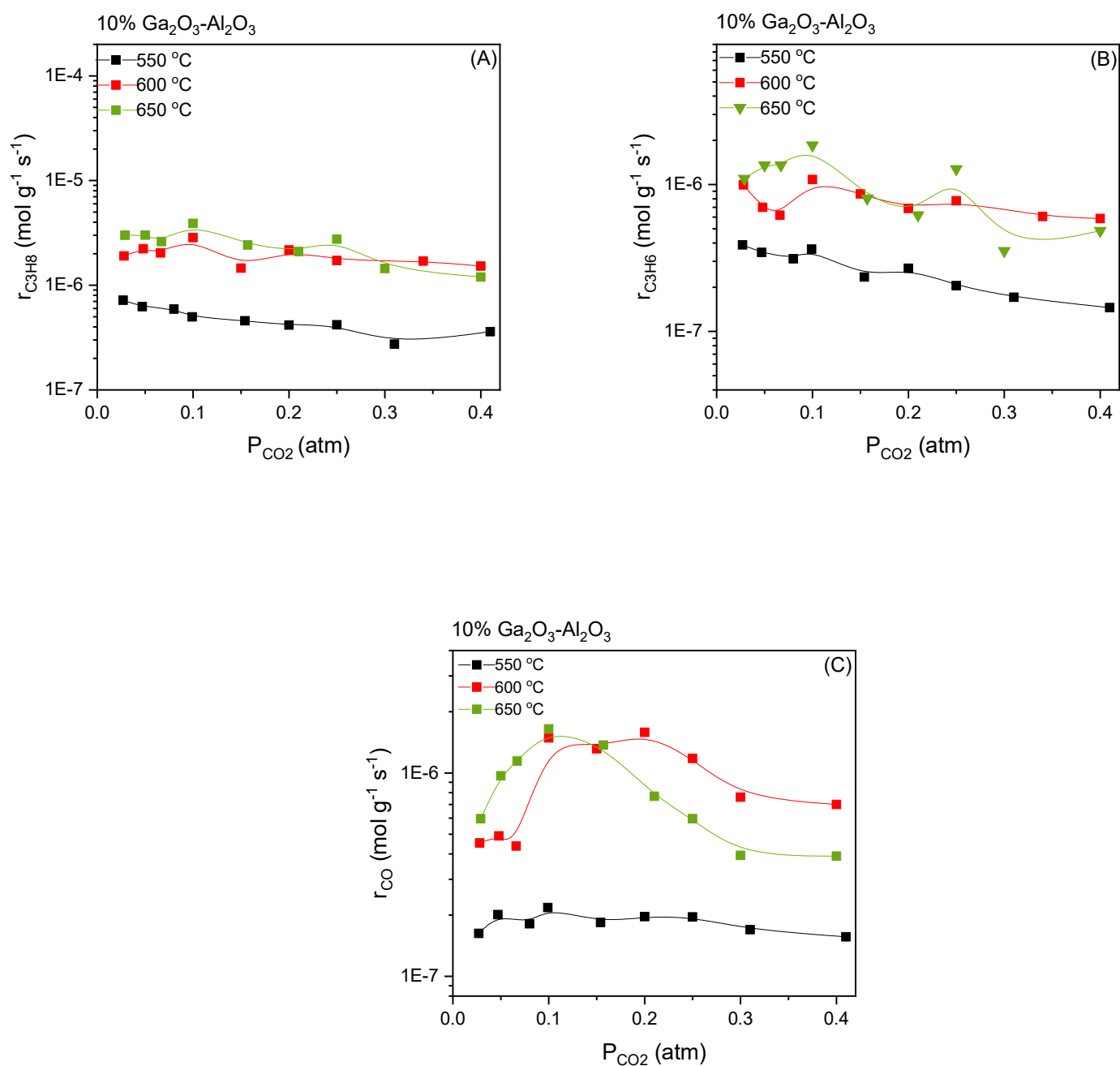




Σχήμα 5.54: (A) Ρυθμός μετατροπής C_3H_8 , (B) ρυθμός παραγωγής C_3H_6 , και (C) ρυθμός παραγωγής CO συναρτήσει της μερικής πίεσης του C_3H_8 σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν διατηρώντας σταθερή τη μερική πίεση του CO_2 (0.25 atm) για τον καταλύτη 10%Ga₂O₃ – Al₂O₃.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα με σύσταση αντιδρώντος μείγματος 5% C_3H_8 – x% CO_2 /He (x=2.7-40.1%). Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 5.55A όπου παρουσιάζεται η εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης από τη μερική πίεση του CO_2 στους 550, 600 και 650°C, διατηρώντας σταθερή τη μερική πίεση του C_3H_8 σε 0.25 atm. Ο ρυθμός είναι εκφρασμένος σε mol προπανίου που μετατρέπονται στη μονάδα του χρόνου ανά γραμμάριο καταλύτη. Παρατηρείται ότι, σε όλες τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν, η αύξηση της μερικής πίεσης του CO_2 (P_{CO_2}) από 0.027 σε 0.401 atm οδηγεί σε ελαφρά μείωση του ρυθμού μετατροπής C_3H_8 .

Τα κύρια προϊόντα που ανιχνεύτηκαν και σε αυτή τη σειρά πειραμάτων ήταν C_3H_6 , CO, CH_4 και C_2H_4 και ίχνη C_2H_6 . Οι ρυθμοί παραγωγής των επιθυμητών προϊόντων C_3H_6 ($r_{C_3H_6}$) και CO (r_{CO}) παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.55B και C. Όπως παρατηρείται, ο ρυθμός $r_{C_3H_6}$ μεγιστοποιείται για $P_{CO_2} \sim 0.1$ atm το οποίο είναι περισσότερο εμφανές καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία αντίδρασης. Ο ρυθμός r_{CO} μεγιστοποιείται, επίσης, για $P_{CO_2} \sim 0.1$ atm όταν η αντίδραση διεξάγεται στους 550 και 650°C, ενώ στους 600 °C η μέγιστη τιμή του r_{CO} μετατοπίζεται προς υψηλότερες P_{CO_2} (~ 0.15 -0.2 atm) και λαμβάνει υψηλότερες τιμές σε σχέση με τους 550 και 650°C γεγονός που φανερώνει ότι οι αντιδράσεις που οδηγούν στη παραγωγή CO (αντίστροφες WGS και Boudouard) ενισχύονται σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες. Σε κάθε περίπτωση, η εμφάνιση του μεγίστου τόσο για το $r_{C_3H_6}$ όσο και για το r_{CO} υποδεικνύει ότι οι αντιδράσεις που οδηγούν στα επιθυμητά προϊόντα, CO και C_3H_6 , ευνοούνται μέχρι κάποια συγκεκριμένη P_{CO_2} (~ 0.1 -0.2 atm) ή διαφορετικά, η ευεργετική επίδραση του CO_2 στην αφυδρογόνωση του C_3H_8 περιορίζεται για υψηλότερες μερικές πιέσεις CO_2 .



Σχήμα 5.55: (Α) Ρυθμός μετατροπής C₃H₈, (Β) ρυθμός παραγωγής C₃H₆, και (C) ρυθμός παραγωγής CO συναρτήσει της μερικής πίεσης του CO₂ σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν διατηρώντας σταθερή τη μερική πίεση του C₃H₈ (0.05 atm) για τον καταλύτη 10%Ga₂O₃ – Al₂O₃.

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η προσθήκη αλκαλίων (Na, K, Cs, Rb, Li), και αλκαλικών γαιών (Ca, Ba, Mg, Sr) στην επιφάνεια του TiO_2 για την παραγωγή προπυλενίου μέσω της αντίδρασης οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου με CO_2 ώστε να προσδιοριστεί η επίδραση της φύσης και της περιεκτικότητας του ενισχυτή τόσο στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του TiO_2 όσο και στην μετατροπή προπανίου και την απόδοση προπυλενίου. Επίσης, εξετάστηκε η επίδραση της περιεκτικότητας του Ca_2O_3 στην επιφάνεια του Al_2O_3 στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και την καταλυτική ενεργότητα για την ίδια αντίδραση, ενώ παράλληλα πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη στον καταλύτη $10\%\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν συνοψίζονται παρακάτω:

- Τα αποτελέσματα των πειραμάτων BET και XRD έδειξαν ότι η προσθήκη μικρής ποσότητας αλκαλίων και αλκαλικών γαιών στην επιφάνεια του TiO_2 οδηγεί σε μείωση της ειδικής επιφάνειας και αύξηση της περιεκτικότητας σε anatase. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών του TiO_2 παρουσιάζει μικρές διακυμάνσεις με την προσθήκη των ενισχυτών χωρίς ωστόσο να παρουσιάζει κάποια τάση σε σχέση με την περιεκτικότητα του ενισχυτή ή την καταλυτική ενεργότητα.
- Τα αποτελέσματα των πειραμάτων CO_2 – TPD έδειξαν ότι η προσθήκη αλκαλίων και αλκαλικών γαιών οδηγεί σε σημαντική αύξηση της επιφανειακής βασικότητας σε σχέση με το σκέτο TiO_2 η οποία ακολουθεί τη σειρά: $\text{TiO}_2 < \text{Rb} \sim \text{Cs} < \text{K} < \text{Na} < \text{Li}$ για την περίπτωση των αλκαλίων, και τη σειρά $\text{TiO}_2 < \text{Ba} < \text{Sr} < \text{Mg} < \text{Ca}$ για την περίπτωση των αλκαλικών γαιών.
- Αύξηση της περιεκτικότητας του Cs από 0 σε 0.4 wt.% και του Ca από 0 σε 1 wt.% οδηγεί σε προοδευτική αύξηση της επιφανειακής βασικότητας.
- Η καταλυτική ενεργότητα για την αντίδραση ODP-CO_2 αυξάνεται σημαντικά με τη προσθήκη αλκαλίων και αλκαλικών γαιών με τους καταλύτες που περιέχουν Cs, Rb, Ca και Ba να παρουσιάζουν τις υψηλότερες μετατροπές C_3H_8 και αποδόσεις C_3H_6 . Οι βέλτιστοι αυτοί καταλύτες χαρακτηρίζονται από μέτρια επιφανειακή βασικότητα, η οποία φαίνεται ότι είναι το επιθυμητό χαρακτηριστικό για την εκλεκτική μετατροπή του C_3H_8 σε C_3H_6 .
- Η εκλεκτικότητα ως προς C_3H_6 μειώνεται παρουσία αλκαλίων και παραμένει πρακτικά ανεπηρέαστη από την παρουσία αλκαλικών γαιών. Αντίθετα, η εκλεκτικότητα ως προς CO αυξάνεται σημαντικά και στις δύο περιπτώσεις υποδεικνύοντας ότι οι επιθυμητές αντιδράσεις RWGS και αντίστροφη αντίδραση Boudouard ευνοούνται παρουσία αλκαλίων και αλκαλικών γαιών. Οι εκλεκτικότητες ως προς τα ανεπιθύμητα προϊόντα C_2H_4 και CH_4 είναι σημαντικά μικρότερες για τους ενισχυμένους καταλύτες από εκείνες του μη ενισχυμένου TiO_2 υποδεικνύοντας ότι η παρουσία των αλκαλίων και κυρίως των αλκαλικών γαιών καταστέλλει σε κάποιο βαθμό τις ανεπιθύμητες αντιδράσεις.
- Τα αποτελέσματα των πειραμάτων TPO έδειξαν ότι η εναπόθεση άνθρακα στη καταλυτική επιφάνεια μειώνεται σημαντικά παρουσία Cs, Ca και Ba σε σχέση με το μη ενισχυμένο TiO_2 υποδεικνύοντας ότι αφενός οι παράπλευρες αντιδράσεις παρεμποδίζονται και αφετέρου η αεριοποίηση του άνθρακα μέσω της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard ευνοείται, επιβεβαιώνοντας τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας.

- Αύξηση της περιεκτικότητας σε Cs ή Ca οδηγεί σε βελτιστοποίηση της καταλυτικής συμπεριφοράς για περιεκτικότητα Cs ίση με 0.05 wt.% και Ca ίση με 0.20 wt.%, οι οποίες αντιστοιχούν σε μέτρια επιφανειακή βασικότητα.
- Η προσθήκη του Ga_2O_3 στην επιφάνεια Al_2O_3 , οδήγησε σε μείωση της ειδικής επιφάνειας και τροποποίηση της επιφανειακής βασικότητας η οποία μεγιστοποιείται για το δείγμα που περιείχε 20 wt.% Ga_2O_3 .
- Η καταλυτική ενεργότητα επηρεάζεται σημαντικά από την περιεκτικότητα του Ga_2O_3 στην επιφάνεια του Al_2O_3 και βελτιστοποιείται για τον καταλύτη 30% Ga_2O_3 - Al_2O_3 , ο οποίος χαρακτηρίζεται από μέτρια επιφανειακή βασικότητα. Ο καταλύτης αυτός δεν ήταν μόνο ικανός να ενισχύσει τη μετατροπή του προπανίου σε προπυλένιο, η οποία έφτασε το 59% στους ~600 °C με αντίστοιχη απόδοση προπυλενίου 39%, αλλά και να περιορίσει τις ανεπιθύμητες αντιδράσεις υδρογονόλυσης του C_3H_8 και αποσύνθεσης των $\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_3\text{H}_6$, οι οποίες ευθύνονται για το σχηματισμό C_2H_4 , CH_4 , C_2H_6 και άνθρακα.
- Η διακύμανση του λόγου $S_{\text{C}_3\text{H}_8}/S_{\text{C}_2\text{H}_4}$ με την επιφανειακή βασικότητα φανερώνει ότι η διάσπαση του δεσμού C–H διευκολύνεται σε σύγκριση με τη διάσπαση του δεσμού C–C σε δείγματα που χαρακτηρίζονται από μέτρια επιφανειακή βασικότητα.
- Τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης που πραγματοποιήθηκε στον καταλύτη 10% Ga_2O_3 - Al_2O_3 σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (550, 600 και 650 °C) έδειξαν ότι ο ρυθμός μετατροπής του προπανίου αυξάνεται σημαντικά με αύξηση της μερικής πίεσης του C_3H_8 και μειώνεται ελαφρώς με αύξηση της μερικής πίεσης του CO_2 .

Προτάσεις μελλοντικής έρευνας

- Δεδομένου ότι οι καταλύτες 0.2%Ba – TiO_2 και 0.2%Rb – TiO_2 παρουσίασαν υψηλή μετατροπή προπανίου και απόδοση προπυλενίου θα μπορούσε να εξεταστεί η επίδραση της περιεκτικότητας των δύο αυτών ενισχυτών στη καταλυτική συμπεριφορά με σκοπό τη βελτιστοποίηση της.
- Μελέτη της σταθερότητας των βέλτιστων ενισχυμένων με αλκάλια και αλκαλικές γαίες καταλυτών (π.χ. 2%Cs – TiO_2 , 0.2% Ca – TiO_2) για την αντίδραση $\text{ODP} - \text{CO}_2$.
- Λεπτομερής μηχανιστική μελέτη της αντίδρασης $\text{ODP} - \text{CO}_2$ στους βέλτιστους καταλύτες (0.2%Cs – TiO_2 , 0.2%Ca – TiO_2 και 30% Ga_2O_3 – Al_2O_3) με τη τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR).
- Μελέτη της επίδρασης της περιεκτικότητας του Ga_2O_3 σε άλλους φορείς (π.χ. TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2) στην καταλυτική ενεργότητα για την αντίδραση $\text{ODP} - \text{CO}_2$.
- Οι καταλύτες με συγκεντρώσεις 20 wt.% και 30 wt.% Ga_2O_3 – Al_2O_3 έδειξαν υψηλή απόδοση. Μια μελλοντική μελέτη θα μπορούσε να εστιάσει στη βελτιστοποίηση της απόδοσης με χρήσεις νέων μεθόδων σύνθεσης καταλυτών.
- Προσαρμογή των δεδομένων που ελήφθησαν από τις κινητικές μετρήσεις στον καταλύτη 10% Ga_2O_3 – Al_2O_3 σε εμπειρική εκθετική εξίσωση (Power-Law) έτσι ώστε να προσδιοριστούν οι τάξεις της αντίδρασης ως προς τα αντιδρώντα και να υπολογισθεί η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης.
- Χρήση των δεδομένων που ελήφθησαν από τις κινητικές μετρήσεις στον καταλύτη 10% Ga_2O_3 – Al_2O_3 για την ανάπτυξη ενός κινητικού μοντέλου που να περιγράφει τον μηχανισμό της αντίδρασης.

Κεφάλαιο 7: Βιβλιογραφία

- 1) <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A0%CF%81%CE%BF%CF%80%CE%AD%CE%BD%CE%B9%CE%BF>
- 2) Thanh Khoa Phung, Thong Le Minh Pahm, Khanh B. Vu, Guido Busca, <<(Bio)Propylene production processes: A critical review>>. “*Journal of Environmental Chemical Engineering*”, August 2021.
- 3) D. Coomb, EVP, Global Olefins & Polyolefins, Chemical Intensity Conference, 2016.
- 4) <https://irpc.listedcompany.com/misc/PRESN/20150515-propylene-market-analyst.pdf>
- 5) A. V. Lavrenov, L. F. Saifulina, E. A. Buluchevskii, and E. N. Bogdanets <<Propylene Production Technology: Today and Tomorrow >>,”*Catalysis in Chemical and Petrochemical Industry* “, pages 175–187, (2015)
- 6) Aaron Akah, Musaed Al-Ghrami <<Maximizing propylene production via FCC technology>>, pages 377–392, (2015)
- 7) Bart de Graaf, Mehdi Allahverdi, Marti Evans and Paul Diddmas <<How ZSM-5 works on FCC gasoline composition>>, October 2015
- 8) J.C. Mol <<Industrial applications of olefin metathesis>>”*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*”, 13 April 2004, Pages 39-45.
- 9) R.L. Banks, D.S. Banasiak, P.S. Hudson, J.R. Norell, << Specialty Chemicals Via Olefin Metathesis>> “*Journal of Molecular Catalysis*”, 1982, **Pages 21-33**
- 10) Hisham A. Maddah, <<Polypropylene as a Promising Plastic: A Review>>, American Journal of Polymer Science 2016, **Pages 1-11.**
- 11) Md. Tanvir Hossain, Md. Abdus Shahid, Nadim Mahmud <<Research and application of polypropylene: review>> “*Discover Nano*”, 02 January 2024.
- 12) <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A6%CE%B1%CE%B9%CE%BD%CF%8C%CE%BC%CE%B5%CE%BD%CE%BF%CF%84%CE%BF%CF%85%CE%B8%CE%B5%CF%81%CE%BC%CE%BF%CE%BA%CE%B7%CF%80%CE%AF%CE%BF%CF%85>
- 13) Μαχλή Μαρία, <<Study of the structure and activity of new catalytic materials for the oxidative dehydrogenation of propane>>, 2006, **Pages 1-12**
- 14) Yahya Gambo, Sagir Adamu, Abdulrahman A. Abdulrasheed, Rahima A. Lucky, Mohammed S. Ba-Shammakh, Mohammad. M. Hossain,<<Catalyst design and tuning for oxidative dehydrogenation of propane – A review>>, Applied Catalysis A: General 5 January 2021.
- 15) Olusa O. James, Sandip Mandal. <<Lower alkanes dehydrogenation Strategies and reaction routes to corresponding alkenes>> August 2016, Pages 239-255
- 16) Cheng Zuo, Qian Su. <<Research Progress on Propylene Preparation by Propane Dehydrogenation>>, 20 April 2023, Page 2.
- 17) Huimin Liu, Shaoyuan Sun.<<Catalysts development for O₂-assisted oxidative dehydrogenation of propane to propylene>>, January 20 Pages 2-3
- 18) Π. Παναγιωτοπούλου, Ανάλυση και Σχεδιασμός Χημικών Διεργασιών II, Εργαστηριακή άσκηση 2^η: <<Κινητική μελέτη της καταλυτικής αντίδρασης οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου με διοξείδιο του άνθρακα>>.
- 19) Deboshree Mukherjee, Sang-Eon Park.<< CO₂ as a soft oxidant for oxidative dehydrogenation reaction: An eco benign process for industry >>, December 2016 Pages 301-312

- 20) Zhong-Yu, Zhen-Hong He. <<Research progress of CO₂ oxidative dehydrogenation of propane to propylene over Cr-free metal catalysts>>
- 21) <https://chem.noesis.edu.gr/to-fainomeno-tou-thermokipiou>.
- 22) Π. Παναγιωτοπούλου, Ανάλυση και Σχεδιασμός Χημικών Διεργασιών II, <<Εισαγωγή-Κατάλυση και Στερεοί Καταλύτες>>, 24 September 2024.
- 23) <https://eclass.uowm.gr/modules/document/file.php/CHEMENG218/01.%20%CE%9A%CE%B1%CF%84%CE%AC%CE%BB%CF%85%CF%83%CE%B7/%CE%A3%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%B9%CF%8E%CF%83%CE%B5%CE%B9%CF%82%2C%20%CE%9A%CE%B5%CF%86%CE%AC%CE%BB%CE%B1%CE%B9%CE%BF%201%CE%BF%2C%20%CE%9A%CE%B1%CF%84%CE%AC%CE%BB%CF%85%CF%83%CE%B7.pdf>
- 24) J.N.Armor << Catalysis Today >>, 24 October 1997, Page 1
- 25) D.J. Cole-Hamilton, R.P. Tooze. <<Hoogeneous catalysis-advantages and problems>>, 2006.
- 26) Cynthia M. Friend, Bingjun Xu. <<Heterogeneous Catalysis: A Central Science for a Sustainable Future >>, 21 March 2017, Page 517.
- 27) M. Campanati, G. Fornasari, <<Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts >>, 2003, Pages 299-314.
- 28) Emil Roduner, <<Understanding catalysis>>, 14 October 2014.
- 29) Αλέξης Λυκουργιώτης, Χρήστος Κορδούλης, <<Κατάλυση >>, 2021.
- 30) Α.Ι. Μαρούλη, Κ. Χαντηανωνίου-Μαρούλη, <<Καταλύτες και πράσινη χημεία >>, Ιανουάριος 2012.
- 31) Jerome O. Nriagu <<Occupational exposure to lead in ancient times>> November 1983, Pages 105-116
- 32) Morris D. Argyle and Clavin H. Bartholomew <<Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration>>. Advances in "Catalyst Deactivation", 26 February 2015
- 33) Πανεπιστήμιο Πατρών :
<https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/CHEM2438/%CE%9A%CE%B1%CF%84%CE%AC%CE%BB%CF%85%CF%83%CE%B7%202021.pdf>
- 34) Alexandra Florou, Georgios Bamos, Panagiota D.Natsi, Aliko Kokka, Paraskevi Panagiotopoulou <<Propylene Production via Oxidative Dehydrogenation of Propane with Carbon Dioxide over Composite M_xO_y – TiO₂ Catalysts>>. Nanomaterials, 28 December 2023.
- 35) Marktus A. Atanga, Fateme Rezaei, Abbas Jawad, Mark Fitch, Ali A. Rownaghi <<Oxidative dehydrogenation of propane to propylene with carbon dioxide>>. Applied Catalysis B: Environmental, January 2018, Pages 429-445.
- 36) Alexandra Florou, Aliko Kokka, Georgios Bamos, Paraskevi Panagiotopoulou <<CO₂-Assisted Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propylene over Modified SiO₂ Based Catalysts>>. "Industrial Catalysis" Section, 2nd Edition, 18 December 2024.
- 37) Xiao Jiang, Lohit Sharma, Victor Fung, Sang Jae Park, Christopher W. Jones, Bobby G. Sumpter, Jonas Baltrusaitis and Zili Wu <<Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propylene with Soft Oxidants via Heterogeneous Catalysis>> February 4, 2021
- 38) Zhong-Yu Wang, Zhen-Hong He, Long-Yao Li, Shao-Yan Yang, Meng-Xin He, Yong-Chang Sun, Kuan Wang, Jian-Gang Chen, Zhao-Tie Liu <<Research

- progress of CO₂ oxidative dehydrogenation of propane to propylene over Cr-free metal catalysts» *"Rare Metals"*, 11 March 2022.
- 39) Feilong Xing <<Metallic Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Propane Using CO₂ >> *"Chemistry A European Journal"*, 02 October 2022.
- 40) Πανεπιστήμιο Πατρών :
<https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/CHEM2081/%CE%9A%CE%B5%CF%81%CE%B1%CE%BC%CE%B9%CE%BA%CE%AC%20%26%20%CE%9A%CE%B1%CF%84%CE%B1%CE%BB%CF%85%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AC%20%CE%A5%CE%BB%CE%B9%CE%BA%CE%AC/%CE%9A%CE%B1%CF%84%CE%B1%CE%BB%CF%85%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AC%20%CE%A0%CE%B1%CF%81%CE%B1%CF%83%CE%BA%CE%B5%CF%85%CE%AE%20%CE%A3%CF%84%CE%B7%CF%81%CE%B9%CE%B3%CE%BC%CE%AD%CE%BD%CF%89%CE%BD%20%CE%9A%CE%B1%CF%84%CE%B1%CE%BB>
- 41) Krista S. Walton and Randall Q. Snurr <<Applicability of the BET Method for Determining Surface Areas of Microporous Metal-Organic Frameworks>> *"Journal of the American Chemical Society"*, 20 June 2007.
- 42) D. Dollimore, P. Spooner, A. Turner <<The bet method of analysis of gas adsorption data and its relevance to the calculation of surface areas>>, *"Surface Technology"*, Marcher 1976, Pages 121-160.
- 43) J.M. SMITH, 2024, *"ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ"*, Εκδόσεις Τζιόλα, 3^η Έκδοση, Pages 383-390.
- 44) Bjerne S. Clausen, Henrik Topsoe, Ronald Franhm <<Application of Combined X-Ray Diffraction and Absorption Techniques for in Situ Catalyst Characterization>>, *"Advances in Catalysis"*, 1998, Pages 315-344.
- 45) Bjerne S. Clausen, Lars Grabaek, Gert Steffensen, Poul L. Hansen and Henrik Topsoe <<A combined QEXAFS/XRD method for on-line, in situ studies of catalysts: examples of dynamic measurements of Cu-based methanol catalysts>>, *"Catalysis Letters"*, 1993, 23-36.
- 46) Paraskevi Panagiotopoulou <<Hydrogenation of CO₂ over supported noble metal catalysts>>, *"Applied Catalysis A: General"*, 25 July 2017, Pages 63-70.
- 47) Kasyah Kazeo <<X-Ray Diffractions>>, 11 May 2020.
- 48) Π. Παναγιωτοπούλου, Ανάλυση και Σχεδιασμός Χημικών Διεργασιών II, Εργαστηριακή άσκηση 1^η: << Μέτρηση της Βασικότητας καταλυτών με τη τεχνική της φασματομετρίας μάζας >>.
- 49) Π. Παναγιωτοπούλου, Ανάλυση και Σχεδιασμός Χημικών Διεργασιών II, Εργαστηριακή άσκηση 3^η: <<Μελέτη της απενεργοποίησης στερεών καταλυτών υπό συνθήκες αντίδρασης>>.
- 50) Antonella Gervasini <<Temperature Programmed Redution/Oxidation (TPR/TPO) Methods>>, *"Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis"*, 01 January 2013, Pages 175-195.
- 51) W. Edward Cowley <<The Alkali Metals>>, *"Molten Salt Techology"*, 1982, Pages 57-60
- 52) <https://chem.noesis.edu.gr/alkalis-summary>
- 53) Dean McClements <<Alkanine Earth Metals: Definition, Properties, Used and Types>>, *"Xometry"*, 05 April 2024.

- 54) Alexandra Florou, Georgios Bamos, Panagiota D. Natsi, Alik Kokka, Paraskevi Panagiotopoulou «Effect Ga_2O_3 Content of Al_2O_3 – Supported Catalysts for the CO_2 – Assisted Oxidative Dehydrogenation of Propane», *“Nanomaterials”*, 2 July 2025.
- 55) Hui Dai, A. Zhang, A. Xiong, S. Xiong, C. Zhou, Yi Pan «The Catalytic Performance of Ga_2O_3 – CeO_2 Composite Oxides over Reverse Water Shift Reaction», *“ChemCatChem”*, 25 January 2022.
- 56) M. Ziemba, J. Weyel, C. Hess «Elucidatin the mechanism of the reverse water-gas shift reaction over Au/CeO_2 catalysts using operando and transient spectroscopies», *“Applied Catalysis B: Environmental”*, February 2022.
- 57) Luis Fbabadilla, Jose L. Santos, Svetlana Ivanova, Jose A. Odriozola, Atsushi Urakawa «Unravelling the Role of Oxygen Vacancies in the Mechanism of the Reverse Water- Gas Shift Reaction by Operando DRIFTS and Ultraviolet-Visible Spectroscopy», *“ACS Catalysis”*, 03 July 2018.
- 58) Anita Toth, Gyula Halasi, Tamas Bansagi, Frigues Solymosi «Reactions of propane with CO_2 over Au catalysts», *“Journal of Catalysis”*, May 2016, Pages 57-64.
- 59) Piotr Michorczyk, Piotr Kustrowski, Agnieszka Kolak «Ordered mesoporous Ga_2O_3 – Al_2O_3 prepared by nanocasting as effective catalysts for propane dehydrogenation in the presence of CO_2 », *Journal of Catalysis*, 05 May 2005, Pages 95-100.
- 60) Bo Zheng, Weiming Hu, Yinghong Yue «Dehydrogenation of propane to propene over different polymorphs of gallium oxide», *Journal of Catalysis*, 15 May 2005, Pages 143-151.