

Κινητική μελέτη της αντίδρασης οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου με CO₂ σε καταλύτη 10% Ga₂O₃-Al₂O₃

Εισαγωγή

Το προπυλένιο (C₃H₆) αποτελεί βασικό δομικό συστατικό για τη βιομηχανική παραγωγή πολυάριθμων χημικών ενώσεων, με την παγκόσμια ζήτησή του να αυξάνεται συνεχώς. Η οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου (C₃H₈) με CO₂ (Oxidative Dehydrogenation of Propane-CO₂, ODP-CO₂) παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως εναλλακτική μέθοδος για την παραγωγή C₃H₆. Η χρήση του CO₂ στη διεργασία, εκτός από αυτή του ήπιου οξειδωτικού, συμβάλλει και στην άμεση αξιοποίησή του με στόχο τη μείωση των αερίων του θερμοκηπίου και κατ' επέκταση τον μετριασμό της κλιματικής αλλαγής. Βασικό πλεονέκτημα της αντίδρασης ODP-CO₂ είναι η συμμετοχή του CO₂ τόσο στη μετατροπή του C₃H₈ σε C₃H₆ όσο και στην κατανάλωση του H₂ μέσω της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης του CO με ατμό (RWGS) οδηγώντας σε υψηλές αποδόσεις C₃H₆. Ανάλογα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες του καταλύτη και τις λειτουργικές συνθήκες αντίδρασης, οι παράπλευρες αντιδράσεις υδρογονόλυσης του C₃H₈ και διάσπασης των C₃H₈ και C₃H₆ είναι πιθανό να λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα οδηγώντας σε χαμηλές αποδόσεις και εναπόθεση άνθρακα. Επομένως, η ανάπτυξη ενεργών, εκλεκτικών και σταθερών καταλυτών καθώς και η βελτιστοποίηση των λειτουργικών παραμέτρων κρίνονται απαραίτητες για την επίτευξη υψηλών αποδόσεων C₃H₆ μέσω της αντίδρασης ODP-CO₂.

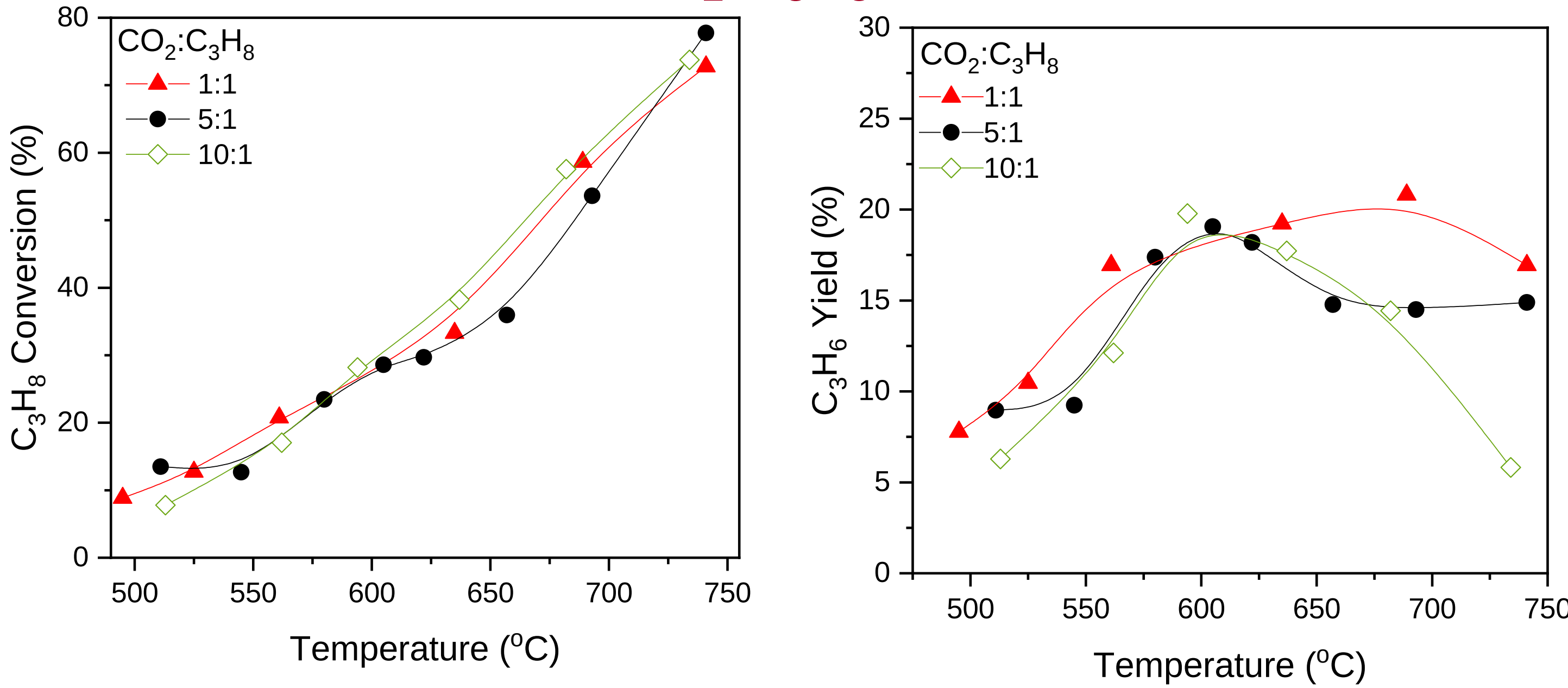
Αποτελέσματα

Χαρακτηρισμός καταλύτη

10% Ga ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	
SSA ^(a) (m ² /g)	73.1
Επιφανειακή βασικότητα ^(b) (μmol/m ²)	0.546
Επιφανειακή οξύτητα ^(c) (μmol/m ²)	14.80

^(a)Ειδική επιφάνεια (Specific Surface Area) όπως υπολογίστηκε με τη μέθοδο BET, ^(b)Συνολική ποσότητα εκροφημένου CO₂ όπως υπολογίστηκε από τα πειράματα CO₂-TPD, ^(c) Πυκνότητα όξινων θέσεων όπως υπολογίστηκε από τα πειράματα TGA έπειτα από ρόφηση NH₃.

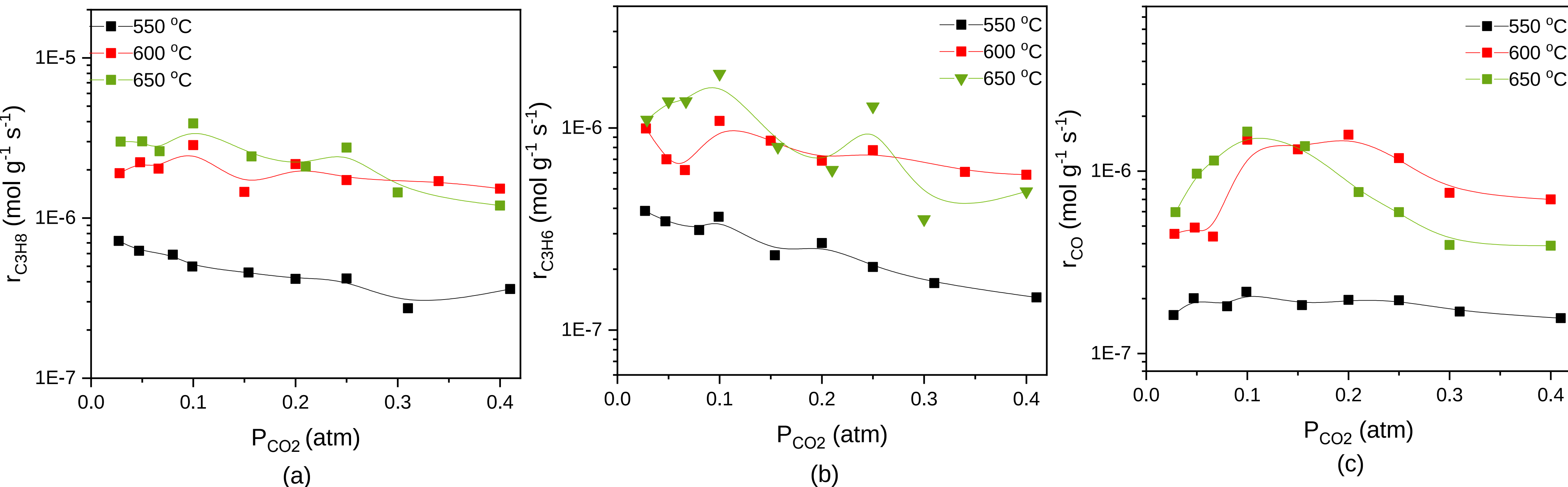
Επίδραση του λόγου CO₂:C₃H₈ στην καταλυτική ενεργότητα



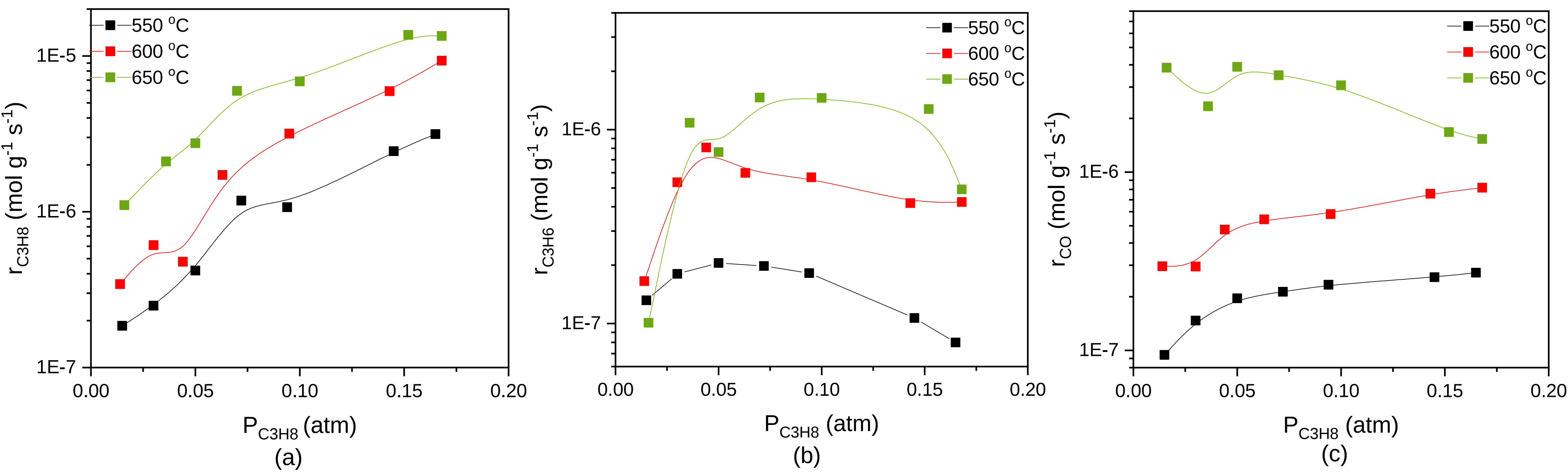
Επίδραση του λόγου CO₂:C₃H₈ (a) στη μετατροπή του C₃H₈ και (b) στην απόδοση ως προς C₃H₆

Η μεταβολή του μοριακού λόγου CO₂:C₃H₈ από 1:1 σε 10:1 δεν επηρεάζει πρακτικά την καταλυτική ενεργότητα.

Κινητική μελέτη



Εξάρτηση του ρυθμού (a) μετατροπής του C₃H₈, (b) παραγωγής C₃H₆ και (c) παραγωγής CO από τη μερική πίεση του CO₂ για τον καταλύτη 10%Ga₂O₃-Al₂O₃.



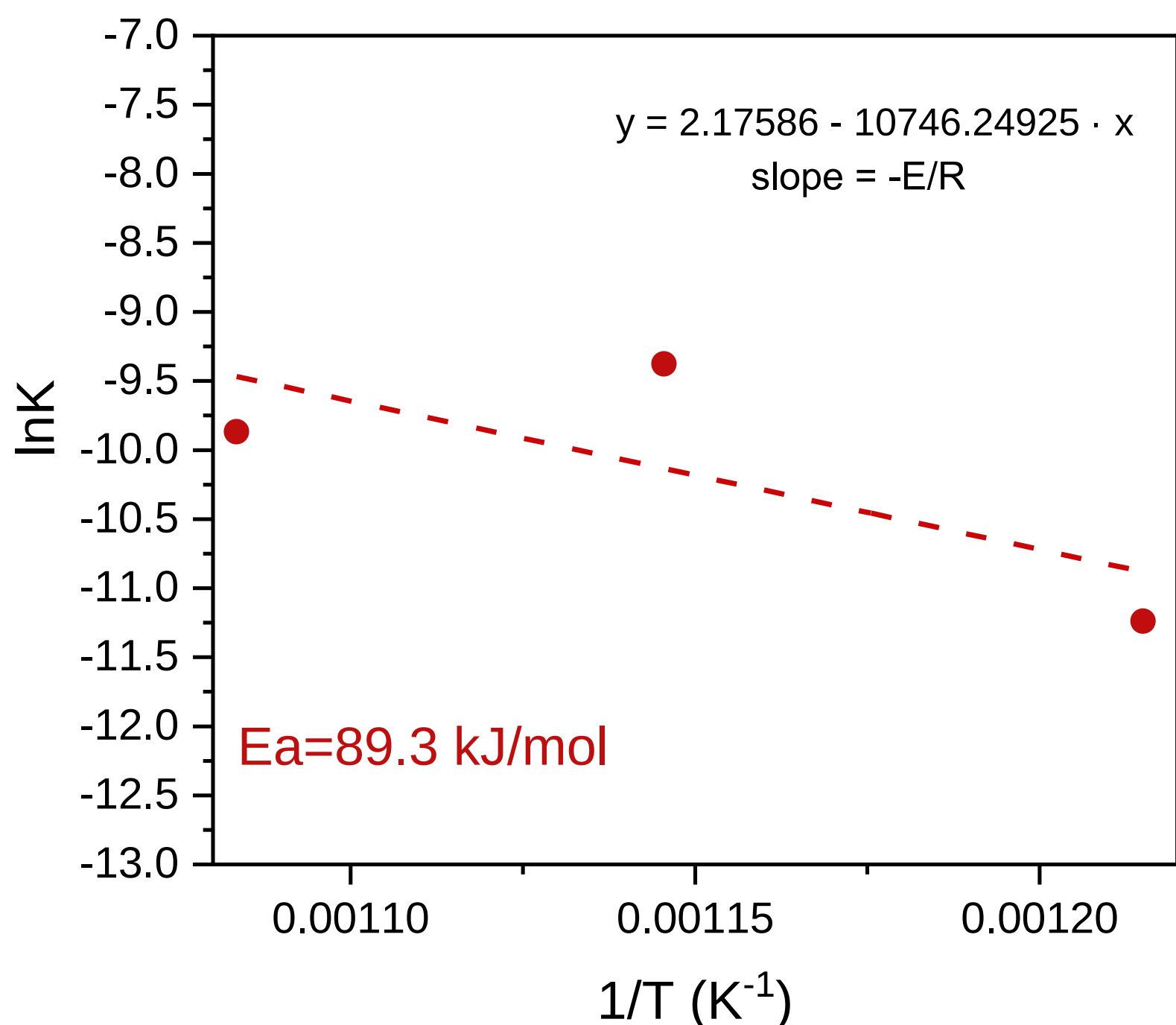
Εξάρτηση του ρυθμού (a) μετατροπής του C₃H₈, (b) παραγωγής C₃H₆ και (c) παραγωγής CO από τη μερική πίεση του C₃H₈ για τον καταλύτη 10%Ga₂O₃-Al₂O₃.

Προσαρμογή των κινητικών αποτελεσμάτων σε **εμπειρική εκθετική εξίσωση Power-Law**

$$r = k \cdot P_{C_3H_8}^a \cdot P_{CO_2}^b$$

όπου k : η σταθερά ρυθμού της αντίδρασης
k = k₀ · e^{-E/RT} (Εξίσωση Arrhenius)
a: η τάξη αντίδρασης ως προς το C₃H₈
b: η τάξη αντίδρασης ως προς το CO₂

Βρέθηκε ότι η αντίδραση είναι τάξης ~ -0.2 ως προς το CO₂ και 1 ως προς το C₃H₈.



Διάγραμμα Arrhenius της σταθεράς του ρυθμού της αντίδρασης

Τελική εξίσωση του ρυθμού της αντίδρασης

$$r = (8.81 \cdot e^{-\frac{10745.98}{T}}) \cdot P_{C_3H_8} \cdot P_{CO_2}^{-0.2}$$

Συμπεράσματα

- Αύξηση του λόγου CO₂:C₃H₈ από 1 σε 10 δεν επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική συμπεριφορά.
- Η αύξηση της μερικής πίεσης του CO₂ οδηγεί γενικά σε ελαφρά μείωση του ρυθμού της αντίδρασης. Αντίθετα, αύξηση της μερικής πίεσης του C₃H₈ οδηγεί σε σημαντική αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης σε όλες τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν.
- Βρέθηκε ότι η αντίδραση είναι τάξης ~ -0.2 ως προς το CO₂ και 1 ως προς το C₃H₈.
- Η Ενέργεια Ενεργοποίησης (E_a) είναι ίση με 89.3 kJ/mol.
- Τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης, σε συνδυασμό με λεπτομερή μηχανιστικά πειράματα, θα χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη λεπτομερούς εξίσωσης ρυθμού που θα περιγράφει τον μηχανισμό της αντίδρασης ODP-CO₂.

Ευχαριστίες



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