

ΠΑΡΑΓΩΓΗ C₃H₆ ΜΕΣΩ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΑΦΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΟΥ C₃H₈ ΜΕ CO₂ ΣΕ ΣΥΝΘΕΤΑ ΟΞΕΙΔΙΑ M_xO_y-TiO₂

Α. Φλώρου¹, Γ. Μπάμπος², Π. Νάτση², Α. Κόκκα¹, Π. Παναγιωτοπούλου^{1,*}

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

²Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

(* ppanagiotoπούλου@tuc.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετάται η ενεργότητα σύνθετων οξειδίων μετάλλων με βάση το TiO₂, 10%M_xO_y-TiO₂ (M: Zr, Ce, Ca, Cr, Ga), για την αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου (C₃H₈) με διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) (Oxidative Dehydrogenation of Propane-CO₂, ODP-CO₂). Βρέθηκε ότι η επιφανειακή βασικότητα των σύνθετων οξειδίων μετάλλων είναι σημαντικά υψηλότερη από εκείνη του σκέτου TiO₂ και μεταβάλλεται με τρόπο που εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του M_xO_y. Η προσθήκη του M_xO_y στην επιφάνεια του TiO₂ οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς, λόγω συνεργιστικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των M_xO_y και TiO₂. Υψηλότερη μετατροπή C₃H₈ και απόδοση ως προς προπυλένιο (C₃H₆) παρουσίασαν οι καταλύτες Cr₂O₃-TiO₂ και Ga₂O₃-TiO₂, οι οποίοι χαρακτηρίζονται από μέτρια βασικότητα. Η ενίσχυση της αναγωγιμότητας των δύο αυτών καταλυτών καθώς και της επιφανειακής οξύτητας του καταλύτη Ga₂O₃-TiO₂ συνέβαλαν στη βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς. Επίσης, παρατηρήθηκε μια γενική τάση αύξησης της καταλυτικής ενεργότητας με μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του TiO₂. Πειράματα *in-situ* DRIFTS που πραγματοποιήθηκαν υπό συνθήκες αντίδρασης έδειξαν ότι η ρόφηση του CO₂ ευνοείται στην επιφάνεια των σύνθετων οξειδίων, πιθανόν λόγω της αυξημένης επιφανειακής βασικότητας που παρατηρήθηκε με την προσθήκη M_xO_y στο TiO₂. Τέλος, ο καταλύτης Ga₂O₃-TiO₂ παρουσίασε εξαιρετική σταθερότητα για 30 ώρες αντίδρασης, υποδεικνύοντας ότι είναι κατάλληλος για την παραγωγή C₃H₆ μέσω της αντίδρασης ODP-CO₂.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Οξειδωτική αφυδρογόνωση του C₃H₈ με CO₂, παραγωγή C₃H₆, σύνθετα οξείδια, TiO₂

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το προπυλένιο (C₃H₆) αποτελεί πρόδρομη ένωση διαφόρων παραγώγων (π.χ. πολυπροπυλένιο, ακρυλικό οξύ, ακρυλονιτρίλιο κλπ.) που χρησιμοποιούνται στην καθημερινότητα μας και για αυτό, θεωρείται βασικό συστατικό της χημικής βιομηχανίας ^[1]. Μία από τις παραδοσιακές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή C₃H₆ είναι η αντίδραση αφυδρογόνωσης του προπανίου (C₃H₈), η οποία είναι ισχυρά ενδόθερμη και υπόκειται σε θερμοδυναμικούς περιορισμούς. Ως εναλλακτική μέθοδος παραγωγής C₃H₆ έχει προταθεί η οξειδωτική αφυδρογόνωση του C₃H₈ παρουσία μοριακού οξυγόνου, η οποία είναι εξώθερμη αντίδραση και λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες χωρίς θερμοδυναμικούς περιορισμούς. Το κύριο μειονέκτημα της διεργασίας αυτής είναι η πλήρης οξείδωση του C₃H₈ προς CO και CO₂, με αποτέλεσμα χαμηλές αποδόσεις σε C₃H₆. Για τον λόγο αυτόν, η αντικατάσταση του μοριακού O₂ από ένα πιο ήπιο οξειδωτικό, όπως το CO₂, έχει αποκτήσει πρόσφατα ενδιαφέρον ως μια εναλλακτική προσέγγιση εκλεκτικής παραγωγής C₃H₆ ^[2]. Το πλεονέκτημα αυτής της διεργασίας είναι ότι το CO₂ συμμετέχει τόσο στη μετατροπή του C₃H₈ σε C₃H₆ όσο και στην αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (RWGS) καταναλώνοντας το H₂ που παράγεται από την αφυδρογόνωση του C₃H₈, υπερνικώντας με αυτό τον τρόπο τους περιορισμούς ισορροπίας της τελευταίας αντίδρασης και ενισχύοντας την απόδοση σε C₃H₆ ^[3]. Ωστόσο, ανάλογα με τον καταλύτη που χρησιμοποιείται και τις συνθήκες αντίδρα-

σης είναι πιθανό να λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα οι αντιδράσεις υδρογονόλυσης του C_3H_8 , καθώς και οι αντιδράσεις διάσπασης του C_3H_8 ή/και του C_3H_6 οδηγώντας σε χαμηλές αποδόσεις προπυλενίου και εναπόθεση άνθρακα^[3]. Είναι λοιπόν σημαντικό να προσδιοριστούν οι λειτουργικές συνθήκες αντίδρασης και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των καταλυτικών υλικών που οδηγούν σε βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά. Επιπρόσθετα, το CO_2 είναι πιθανό να λαμβάνει μέρος ταυτόχρονα και στην αντίστροφη αντίδραση Boudouard, απομακρύνοντας τον άνθρακα από την επιφάνεια του καταλύτη και βελτιώνοντας με τον τρόπο αυτό τη σταθερότητα του.

Σημαντικό πλεονέκτημα της συγκεκριμένης διεργασίας αποτελεί η αξιοποίηση του CO_2 , οι εκπομπές του οποίου έχουν αυξηθεί ραγδαία στην ατμόσφαιρα τις τελευταίες δεκαετίες και, στις μέρες μας, θεωρείται ως ένα από τα κύρια αέρια του θερμοκηπίου, με αποτέλεσμα την υπερθέρμανση του πλανήτη, και κατ' επέκταση σημαντικές κλιματικές αλλαγές^[4]. Ωστόσο, το CO_2 αποτελεί μία θερμοδυναμικά σταθερή ένωση, για τη μετατροπή της οποίας απαιτούνται αντιδρώντα υψηλής ενέργειας σε συνδυασμό με ενεργούς και εκλεκτικούς καταλύτες, καθώς και βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης. Συνεπώς, προκειμένου η διεργασία να είναι αποτελεσματική απαιτείται η επιλογή (α) κατάλληλων καταλυτών, οι οποίοι θα ενισχύουν την αντίδραση ODP- CO_2 και την RWGS, αλλά και θα καταστέλλουν τις αντιδράσεις διάσπασης και υδρογονόλυσης των C_3H_8 ή/και C_3H_6 και (β) κατάλληλων συνθηκών αντίδρασης.

Στην παρούσα μελέτη, μελετήθηκε η αντίδραση ODP- CO_2 σε σύνθετα οξειδία μετάλλων $M_xO_y-TiO_2$ (M: Ce, Zr, Ca, Cr, Ga). Διερευνήθηκε η επίδραση της φύσης του M_xO_y στις φυσικοχημικές ιδιότητες του TiO_2 μέσω λεπτομερούς χαρακτηρισμού των καταλυτών με σκοπό τη συσχέτιση των ιδιοτήτων αυτών με την καταλυτική συμπεριφορά, προκειμένου να αναπτυχθούν ενεργοί και εκλεκτικοί καταλύτες για την παραγωγή C_3H_6 . Επίσης, πραγματοποιήθηκαν *in-situ* πειράματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας (DRIFTS) με στόχο τον προσδιορισμό των επιφανειακών ενδιάμεσων ειδών που σχηματίζονται κατά την αντίδραση και τον προσδιορισμό της επίδρασης του M_xO_y στην ενεργοποίηση των αντιδρώντων.

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Οι καταλύτες 10% $M_xO_y-TiO_2$ παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιώντας σαν πρόδρομες ενώσεις άλατα μετάλλων ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Ga(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Cr(NO_3)_3$) και εμπορικό φορέα TiO_2 . Μετά τον εμποτισμό ακολούθησε ξήρανση των στερεών στους 120 °C για 12 h και πύρωση στους 600 °C για 3 h. Ο χαρακτηρισμός των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με τις τεχνικές B.E.T, XRD, CO_2 -TPD, FTIR μετά από ρόφηση CO_2 , TGA μετά από ρόφηση NH_3 και H_2 -TPR. Η καταλυτική συμπεριφορά μελετήθηκε στο θερμοκρασιακό εύρος 570-750 °C, χρησιμοποιώντας σύσταση τροφοδοσίας 5% C_3H_8 + 25% CO_2/He και συνολική ροή 50 cm^3/min . Πριν από κάθε πείραμα ο καταλύτης υφίσταται προκατεργασία με θέρμανση στους 450 °C για 1 h υπό ροή He. Η αλληλεπίδραση καταλυτών με το μίγμα της αντίδρασης διερευνήθηκε, επίσης, με την τεχνική της *in-situ* φασματοσκοπίας FTIR στο θερμοκρασιακό εύρος 100-500 °C με σύσταση τροφοδοσίας αποτελούμενη από 1% C_3H_8 +5% CO_2 (σε He).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

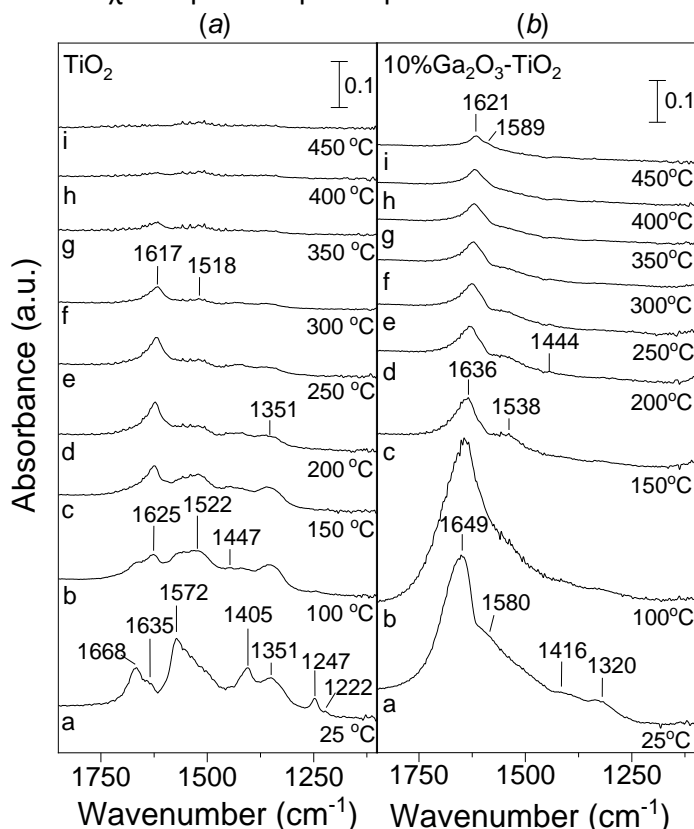
Τα αποτελέσματα από τον χαρακτηρισμό των υλικών με τη μέθοδο B.E.T παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Η προσθήκη ενός οξειδίου μετάλλου στην επιφάνεια του TiO_2 οδηγεί γενικά σε μικρή μείωση της ειδικής επιφάνειας (Specific Surface Area, SSA), με εξαίρεση τους καταλύτες ZrO_2-TiO_2 και $Ga_2O_3-TiO_2$ που παρουσίασαν αύξηση της SSA. Η μείωση της SSA οφείλεται πιθανότατα στη μερική απόφραξη των πόρων του TiO_2 που προκαλείται από την παρουσία M_xO_y στην επιφάνειά του, ενώ η παρατηρούμενη αύξηση της SSA σχετίζεται με το πρόσθετο πορώδες των σωματιδίων του οξειδίου μετάλλου^[2]. Από τον χαρακτηρισμό των καταλυτών με τη τεχνική XRD διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη οξειδίων μετάλλων στην επιφάνεια του TiO_2 οδηγεί γενικά στη μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του TiO_2 καθώς και στην αύξηση της περιεκτικότητας του σε anatase.

Πίνακας 1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των σύνθετων οξειδίων μετάλλων.

Catalyst	SSA ¹ (m ² g ⁻¹)	Crystallite size ² (nm)		Anatase Content ³ (%)
		Anatase	Rutile	
		$d_{\text{TiO}_2,\text{A}}$	$d_{\text{TiO}_2,\text{R}}$	
TiO ₂	36.9	22.5	36.8	59
10% CeO ₂ -TiO ₂	33.8	22.7	34.2	66
10% CaO-TiO ₂	33.9	19.9	28.2	79
10% ZrO ₂ -TiO ₂	41.7	19.9	23.9	83
10% Cr ₂ O ₃ -TiO ₂	36.4	22.7	21.8	83
10% Ga ₂ O ₃ -TiO ₂	47.9	18.3	14.9	78

¹Ειδική επιφάνεια όπως υπολογίστηκε από τη μέθοδο BET, ²Μέγεθος κρυσταλλιτών του TiO₂ υπολογισμένο από τα περιθλασιογράμματα XRD, ³Περιεκτικότητα σε anatase, που εκτιμάται από τις χαρακτηριστικές κορυφές στα περιθλασιογράμματα XRD, στη φάση anatase (101) και rutile (110).

Τα χαρακτηριστικά ρόφησης/εκρόφησης του CO₂ σε καταλύτες TiO₂ και M_xO_y-TiO₂ μελετήθηκαν με την τεχνική FTIR. Τυπικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 1 για το σκέτο TiO₂ και το Ga₂O₃-TiO₂. Συνοπτικά, τα ροφημένα είδη που ανιχνεύτηκαν στην επιφάνεια των καταλυτών αποδόθηκαν σε καρβοξυλικά (1668 και 1222 cm⁻¹), διττανθρακικά (1649-1617, 1444-1405 και 1222 cm⁻¹), διδοντικά ανθρακικά (1580-1572 και 1351 cm⁻¹) και μονοδοντικά ανθρακικά (1538-1522 και 1320 cm⁻¹) είδη^[2]. Αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε όλες τις περιπτώσεις σε σταδιακή εκρόφηση των ροφημένων ειδών από την καταλυτική επιφάνεια. Η σύγκριση μεταξύ των φασμάτων DRIFT των υπό εξέταση καταλυτών έδειξε ότι τόσο ο πληθυσμός, όσο και η θερμοκρασία εκρόφησης των επιφανειακών ειδών που σχηματίζονται μέσω αλληλεπίδρασης του καταλύτη με το CO₂, αυξάνονται ακολουθώντας τη σειρά TiO₂ (σκέτο) ~ ZrO₂ < Cr₂O₃ < CeO₂ < Ga₂O₃ < CaO. Λαμβάνοντας υπόψη τον όξινο χαρακτήρα του CO₂, είναι αναμενόμενο να ροφάται στις βασικές θέσεις των μεταλλικών οξειδίων. Ως εκ τούτου, η βασικότητα των υπό εξέταση καταλυτών φαίνεται να ακολουθεί την παραπάνω σειρά. Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων CO₂-TRPD που πραγματοποιήθηκαν με τη τεχνική της φασματομετρίας μάζας (δεν παρουσιάζονται εδώ) παρατηρείται ότι σε όλες τις περιπτώσεις καταλυτών εμφανίζονται δύο κορυφές, μία σε χαμηλές θερμοκρασίες, η οποία αποδίδεται σε ασθενείς βασικές θέσεις και μία σε υψηλές θερμοκρασίες, η οποία οφείλεται στην εκρόφηση του CO₂ από ισχυρά ή/και μέτρια βασικές θέσεις. Η προσθήκη οξειδίου του μετάλλου στην επιφάνεια

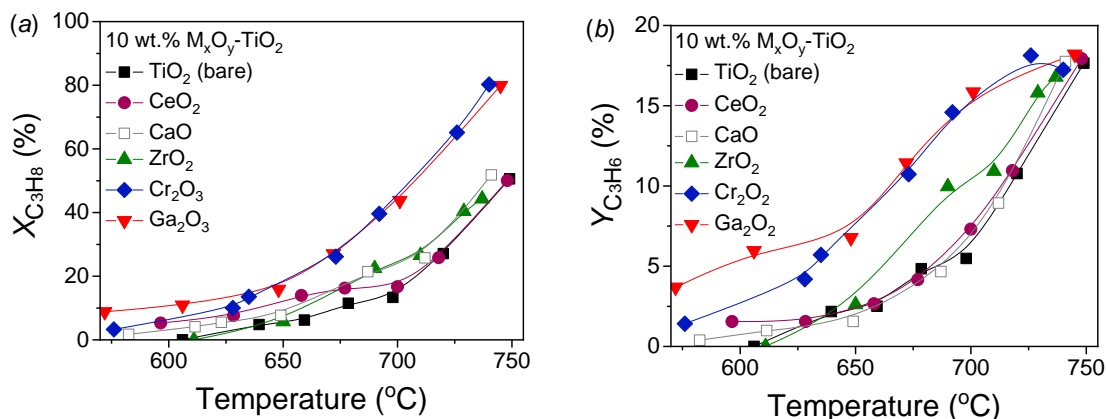


Σχήμα 1: Φάσματα DRIFT που ελήφθησαν έπειτα από αλληλεπίδραση των καταλυτών (a) TiO₂ και (b) 10%Ga₂O₃-TiO₂ με 5%CO₂/He στους 25 °C για 30 min και σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας στους 450 °C υπό ροή He.

φασματομετρίας μάζας (δεν παρουσιάζονται εδώ) παρατηρείται ότι σε όλες τις περιπτώσεις καταλυτών εμφανίζονται δύο κορυφές, μία σε χαμηλές θερμοκρασίες, η οποία αποδίδεται σε ασθενείς βασικές θέσεις και μία σε υψηλές θερμοκρασίες, η οποία οφείλεται στην εκρόφηση του CO₂ από ισχυρά ή/και μέτρια βασικές θέσεις. Η προσθήκη οξειδίου του μετάλλου στην επιφάνεια

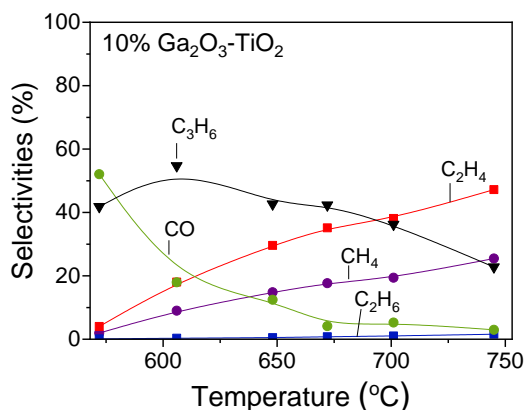
του TiO_2 οδηγεί στην αύξηση της έντασης και των δύο κορυφών. Η συνολική ποσότητα του εκροφημένου CO_2 αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά TiO_2 (σκέτο) < ZrO_2 < $\text{Cr}_2\text{O}_3 \sim \text{CeO}_2$ < Ga_2O_3 < CaO . Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Σχήματος 1, υποδηλώνοντας ότι η βασικότητα των σύνθετων οξειδίων μετάλλων είναι σημαντικά υψηλότερη από εκείνη του σκέτου TiO_2 και μεταβάλλεται με τρόπο που εξαρτάται από τη φύση του M_xO_y .

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων καταλυτικής συμπεριφοράς συνοψίζονται στο Σχήμα 2, στο οποίο παρουσιάζεται η μετατροπή του προπανίου ($\text{X}_{\text{C}_3\text{H}_8}$) και η απόδοση ως προς προπυλένιο ($\text{Y}_{\text{C}_3\text{H}_6}$) συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης. Παρατηρείται ότι η προσθήκη 10% M_xO_y στην επιφάνεια του TiO_2 οδηγεί, σε όλες στις περιπτώσεις, σε σημαντική βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς, με την καμπύλη της $\text{X}_{\text{C}_3\text{H}_8}$ να μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Υψηλότερη ενεργότητα παρουσίασαν τα σύνθετα οξείδια $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ και $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ για τα οποία βρέθηκε ότι η $\text{X}_{\text{C}_3\text{H}_8}$ φτάνει το 80% στους 745 °C, ενώ τα $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ και CaO-TiO_2 εμφάνισαν ενδιάμεση καταλυτική συμπεριφορά. Το $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ αν και βρέθηκε πιο ενεργό σε σχέση με το σκέτο TiO_2 σε θερμοκρασίες < 700 °C, σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρουσίασαν παρόμοιες $\text{X}_{\text{C}_3\text{H}_8}$. Το $\text{Y}_{\text{C}_3\text{H}_6}$ βρέθηκε να επηρεάζεται από τη φύση του M_xO_y και αυξήθηκε από 5.5 σε 16% στους 700 °C ακολουθώντας τη σειρά TiO_2 (σκέτο) < CaO-TiO_2 < $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ < $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ < $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2 \sim \text{Ga}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [2].



Σχήμα 2: (a) Μετατροπή C_3H_8 και (b) απόδοση ως προς C_3H_6 συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για τα σύνθετα οξείδια 10% $\text{M}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$.

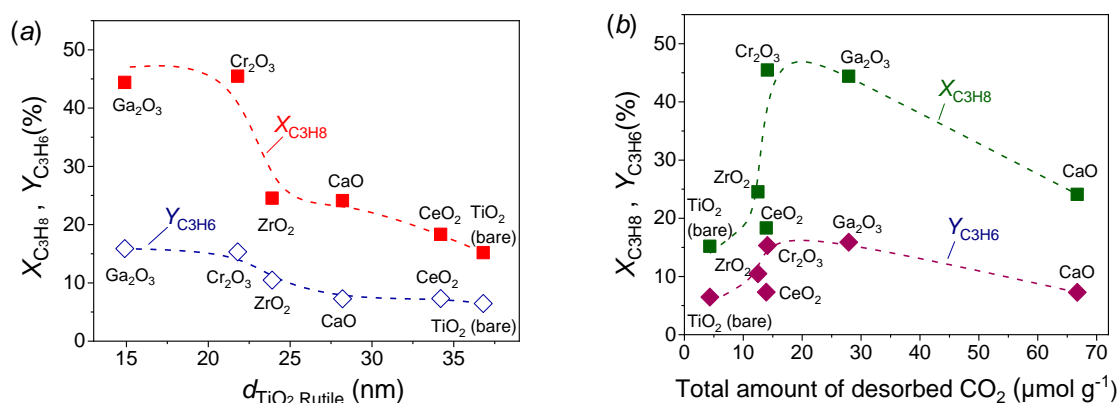
Τα κύρια προϊόντα που ανιχνεύθηκαν σε όλους τους καταλύτες ήταν C_3H_6 , CO , C_2H_4 και CH_4 , ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις ανιχνεύθηκαν και ίχνη C_2H_6 . Τυπικά αποτελέσματα από την κατανομή των προϊόντων παρουσιάζονται στο Σχήμα 3 για τον καταλύτη $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Η ταυτόχρονη παραγωγή CO και C_3H_6 υποδεικνύει ότι λαμβάνει χώρα η επιθυμητή αντίδραση οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου, ενώ μέρος του παραγόμενου CO πιθανό να οφείλεται στην αντίδραση RWGS ή/και στην αντίστροφη αντίδραση Boudouard. Οι εκλεκτικότητες ως προς C_2H_4 και CH_4 αυξάνονται με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης, φανερώνοντας ότι λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις υδρογονόλυσης του C_3H_8 και διάσπασης του C_3H_8 ή/και του C_3H_6 .



Σχήμα 3: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 10% $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του Σχήματος 2 με τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των καταλυτών (Πίνακας 1), υπάρχει μια συσχέτιση μεταξύ της καταλυτικής συμπεριφοράς και του μεγέθους των κρυσταλλιτών του TiO_2 . Αυτό φαίνεται καθαρά στο Σχήμα 4a, στο οποίο απεικονίζονται οι $\text{X}_{\text{C}_3\text{H}_8}$ και $\text{Y}_{\text{C}_3\text{H}_6}$ στους 700 °C συναρτήσει του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών

του TiO_2 στη φάση rutile ($d_{\text{TiO}_2,\text{R}}$). Παρατηρείται ότι τόσο η $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$ όσο και η $Y_{\text{C}_3\text{H}_6}$ αυξάνονται από 15 σε 45% και από 6.5 σε 16%, αντίστοιχα, με μείωση του $d_{\text{TiO}_2,\text{R}}$ από 36.8 σε 14.9 nm. Μια παρόμοια γενική τάση αλλά σε μικρότερο βαθμό βρέθηκε επίσης να ισχύει μεταξύ των $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$ και $Y_{\text{C}_3\text{H}_6}$, και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του TiO_2 στη φάση του anatase ($d_{\text{TiO}_2,\text{A}}$). Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η παραγωγή C_3H_6 μέσω της αντίδρασης ODP-CO_2 ευνοείται σε μικρούς κρυσταλλίτες TiO_2 . Επιπλέον, με βάση τα αποτελέσματα του Σχήματος 1 καθώς και των πειραμάτων CO_2 -TPD, η επιφανειακή βασικότητα βελτιώνεται με την προσθήκη του M_xO_y στην επιφάνεια του TiO_2 , ενώ η καταλυτική ενεργότητα φαίνεται να είναι υψηλότερη σε σύνθετα οξειδία τα οποία χαρακτηρίζονται από μέτρια βασικότητα. Αυτό απεικονίζεται στο Σχήμα 4b, όπου οι $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$ και $Y_{\text{C}_3\text{H}_6}$ στους 700 °C παρουσιάζονται συναρτήσει της συνολικής ποσότητας του CO_2 που εκροφάται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων CO_2 -TPD. Παρατηρείται ότι τόσο η $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$ όσο και η $Y_{\text{C}_3\text{H}_6}$ αυξάνονται με αύξηση της επιφανειακής βασικότητας, παρουσιάζοντας μέγιστες τιμές για τους καταλύτες Cr_2O_3 - TiO_2 και Ga_2O_3 - TiO_2 , ενώ μειώνονται ραγδαία για τον καταλύτη CaO-TiO_2 , ο οποίος βρέθηκε να περιέχει τον μεγαλύτερο αριθμό βασικών θέσεων.

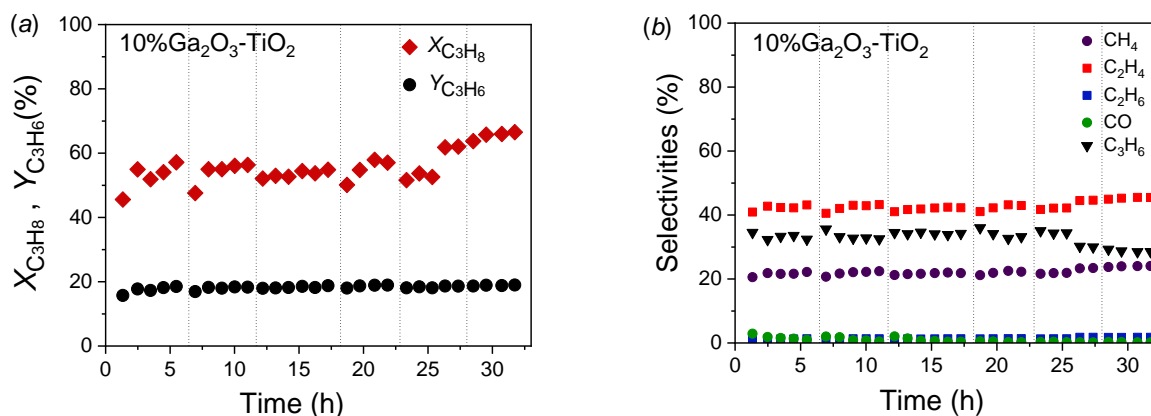


Σχήμα 4: Μετατροπή C_3H_8 και απόδοση ως προς C_3H_6 στους 700 °C συναρτήσει (a) του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του TiO_2 στη φάση rutile και (b) της συνολικής ποσότητας CO_2 που εκροφάται κατά τη διάρκεια πειραμάτων CO_2 -TPD.

Για τα δείγματα TiO_2 , Cr_2O_3 - TiO_2 και Ga_2O_3 - TiO_2 , εξετάστηκε επίσης η επιφανειακή οξύτητά τους πραγματοποιώντας πειράματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA) έπειτα από ρόφηση NH_3 στους 25 °C. Βρέθηκε ότι η πυκνότητα των όξινων θέσεων είναι ίση με 310.1 $\mu\text{mol/g}$ για το TiO_2 , 318.8 $\mu\text{mol/g}$ για το Cr_2O_3 - TiO_2 και 510.3 $\mu\text{mol/g}$ για το Ga_2O_3 - TiO_2 , υποδεικνύοντας ότι η συνολική επιφανειακή οξύτητα αυξάνεται με την προσθήκη του Ga_2O_3 στο TiO_2 αλλά δεν επηρεάζεται πρακτικά από την τροποποίηση του TiO_2 με το Cr_2O_3 . Επιπλέον, η αναγωγιμότητα των παραπάνω καταλυτών εξετάστηκε πραγματοποιώντας πειράματα H_2 -TPR. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα βρέθηκε ότι η συνολική ποσότητα H_2 που καταναλώνεται αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά TiO_2 (31.1 $\mu\text{mol/g}$) < Cr_2O_3 - TiO_2 (51.2 $\mu\text{mol/g}$) < Ga_2O_3 - TiO_2 (106.5 $\mu\text{mol/g}$), φανερώνοντας ότι η αναγωγιμότητα ενισχύεται με την προσθήκη του Cr_2O_3 και πολύ περισσότερο με την προσθήκη του Ga_2O_3 στο TiO_2 . Συμπερασματικά, η συνεργιστική επίδραση μεταξύ των M_xO_y και TiO_2 φαίνεται να περιλαμβάνει την τροποποίηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των καταλυτών, συμπεριλαμβανομένης της επιφανειακής οξύτητας/βασικότητας, της αναγωγιμότητας, καθώς και της περιεκτικότητας σε anatase/rutile και του μεγέθους των κρυσταλλιτών του TiO_2 , οι οποίες επηρεάζουν την καταλυτική ενεργότητα και την απόδοση ως προς προπυλένιο^[3].

Η επίδραση του χρόνου αντίδρασης στη συμπεριφορά του καταλύτη Ga_2O_3 - TiO_2 , ο οποίος ήταν ανάμεσα σε αυτούς που παρουσίασαν βέλτιστα αποτελέσματα, μελετήθηκε στους 710 °C (Σχ. 5). Βρέθηκε ότι η $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$ κυμαινόταν στο εύρος 52-57% κατά τη διάρκεια των πρώτων 25h αντίδρασης, ενώ αυξήθηκε σταδιακά σε 66.5% στις 32h (Σχ.5a). Από την άλλη πλευρά, το $Y_{\text{C}_3\text{H}_6}$ ήταν σταθερό


καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος λαμβάνοντας τιμές στο εύρος 17-19% (Σχ.5a). Οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης παρέμειναν σταθερές για τις πρώτες 25h (Σχ.5b). Ωστόσο, παρατηρήθηκε μια μικρή και προοδευτική αύξηση των $S_{C_2H_4}$ και S_{CH_4} μετά από 25h, με παράλληλη μείωση της $S_{C_3H_6}$, φανερώνοντας ότι οι ανεπιθύμητες αντιδράσεις διάσπασης ή υδρογονόλυσης του C_3H_8 ενισχύονται μετά από παρατεταμένη αλληλεπίδραση του καταλύτη με το μίγμα της αντίδρασης. Γενικά, ο καταλύτης $Ga_2O_3-TiO_2$ εμφάνισε ικανοποιητική σταθερότητα με το χρόνο, υποδηλώνοντας ότι αποτελεί ένα υποσχόμενο υλικό για την αντίδραση ODP- CO_2 .



Σχήμα 5: Μελέτη της σταθερότητας του καταλύτη 10%Ga₂O₃-TiO₂ στους 710 °C για την αντίδραση ODP- CO_2 . (a) Μετατροπή C_3H_8 και απόδοση ως προς C_3H_6 και (b) εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης.

Ο προσδιορισμός των ενδιάμεσων προϊόντων της αντίδρασης που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη μελετήθηκε πραγματοποιώντας πειράματα *in-situ* DRIFTS χρησιμοποιώντας σύσταση τροφοδοσίας αποτελούμενη από 1% C_3H_8 + 5% CO_2 (σε He). Στην περίπτωση του σκέτου TiO₂ το φάσμα στους 25 °C χαρακτηρίζεται από τρεις αρνητικές κορυφές (3718, 3677 και 3611 cm^{-1}) που αποδίδονται σε επιφανειακές ομάδες OH που προϋπάρχουν στην επιφάνεια του TiO₂ και αρκετές κορυφές σε κυματαριθμούς < 1700 cm^{-1} που οφείλονται σε καρβοξυλικά, διττανθρακικά και διδοντικά ανθρακικά είδη. Επίσης, ανιχνεύτηκαν κορυφές στην περιοχή $\nu(C-H)$ (2980-2873 cm^{-1}), οι οποίες αποδίδονται σε διαφορετικές δονήσεις του προπανίου ή/και των παραγώγων του (είδη CH_x)^[3]. Οι περισσότερες από τις κορυφές που ανιχνεύθηκαν εξαφανίζονται από τα φάσματα που συλλέχθηκαν πάνω από τους 450 °C. Ποιοτικά όμοια αποτελέσματα ελήφθησαν και για τα σύνθετα οξειδία μετάλλων με τη διαφορά ότι η σχετική ένταση των κορυφών σε κυματαριθμούς <1700 cm^{-1} βρέθηκε υψηλότερη σε σχέση με το σκέτο TiO₂, φανερώνοντας ότι η ρόφηση/ενεργοποίηση του CO_2 ενισχύεται με την προσθήκη των M_xO_y στο TiO₂, πιθανότατα λόγω της αυξημένης επιφανειακής βασικότητας.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

 **ΕΛΙΔΕΚ** 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).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Wang Z., He Z., Li L., Yang S., He M., Sun Y., Wang K., Chen J., Liu Z. (2022). *Rare Met.*, 41(7), 2129-2152.
- [2] Atanga, M.A., Rezaei, M., Jawad, A., Fitch, M., Rownaghi, A.A. (2018). *Appl Catal B.*, 220, 429-445.
- [3] Florou, A., Bamos, G., Natsi, P.D., Kokka, A., Panagiotopoulou, P. (2024). *Nanomaterials*, 14 (1), 86.
- [4] M. Jacquemin, A. Beuls, P. Ruiz, *Catal. Today* 157 (2010) 462-466.