

## Οξειδωτική αφυδρογόνωση προπανίου, με παράλληλη αξιοποίηση CO<sub>2</sub>, προς παραγωγή προπυλενίου

Ε. Κολιαμήτρα<sup>1</sup>, Μ. Τασιούλα<sup>1</sup>, Α. Λεμονίδου<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

<sup>2</sup>Εθνικό Κέντρο Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης, Θέρμη, Ελλάδα

(\*[alemonidou@chem.auth.gr](mailto:alemonidou@chem.auth.gr))

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου για την παραγωγή προπυλενίου, με την παράλληλη αξιοποίηση του CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>-ODHP), είναι μια διεργασία με έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον. Μέχρι σήμερα, οι πλέον χρησιμοποιούμενοι καταλύτες περιέχουν ως ενεργή φάση οξειδία του χρωμίου, τα οποία στην εξασθενή τους μορφή είναι καρκινογόνα. Η παρούσα εργασία στοχεύει στην ανάπτυξη νέων φιλικών προς το περιβάλλον καταλυτικών συστημάτων υψηλής απόδοσης στην CO<sub>2</sub>-ODHP<sup>[1]</sup>. Πιο συγκεκριμένα, συντέθηκαν στηριζόμενοι καταλύτες με ενεργή φάση οξείδιο του Fe και η σύνθεση έλαβε χώρα με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Στο σύνολο μελετήθηκαν καταλύτες οξειδίων με ενεργή φάση οξείδια του σιδήρου, βαναδίου, βολφραμίου και μολυβδαινίου. Η προκαταρκτική αξιολόγηση της ενεργότητας των καταλυτικών υλικών πραγματοποιήθηκε στο θερμοκρασιακό εύρος 550°C-600°C, χρησιμοποιώντας την ίδια ποσότητα καταλύτη και τον ίδιο λόγο των αντιδρώντων στην τροφοδοσία (CO<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 1). Την καλύτερη απόδοση παρουσίασε ο καταλύτης με 5wt% Fe σε φορέα μικτού οξειδίου CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (5Fe/CeZr), επιτυγχάνοντας απόδοση προς προπυλένιο ίση με 14% στους 550°C. Ο καταλύτης 5Fe/CeZr εμφάνισε εκλεκτικότητα σε C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> = 75.2%, για μετατροπή C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 18.4%, ενώ σε αυτές τις συνθήκες η μετατροπή του CO<sub>2</sub> σε CO ήταν ~20%. Με σκοπό την αξιολόγηση της σταθερότητάς του ο καταλύτης υποβλήθηκε σε αντίδραση για 8 ώρες, όπου διατήρησε σταθερή την απόδοση του προς παραγωγή προπυλενίου και ίση με 14%. Επιπλέον, εξετάστηκε η επίδραση που ασκεί η ποσότητα του καταλύτη (W/F<sup>0</sup>), καθώς και ο λόγος των μερικών πιέσεων των αντιδρώντων της τροφοδοσίας, στην απόδοση του καταλύτη. Για το πρώτο, τα καλύτερα αποτελέσματα ήταν σε ποσότητα καταλύτη ίση με 0.5g, W/F<sup>0</sup> = 13.44 kg<sub>cat</sub> · s/mol, καθώς μικρότερες ποσότητες έδωσαν μεγαλύτερη εκλεκτικότητα προπυλενίου ακόμα και 100% (m<sub>cat</sub> = 0.125g, W/F<sup>0</sup> = 3.4 kg<sub>cat</sub> · s/mol), αλλά μείωσαν σε σημαντικό βαθμό την μετατροπή προπανίου. Κατά την διερεύνηση της επίδρασης της μερικής πίεσης στην CO<sub>2</sub>-ODHP υποδεικνύεται πως η μέγιστη απόδοση επιτυγχάνεται για CO<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 1. Αξιολογία αποτελέσματα παρουσίασαν και οι καταλύτες βαναδίου. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε εκλεκτικότητα προς προπυλένιο ίση με 100%, σε επίπεδα μετατροπής προπανίου 5-10%, ωστόσο κατά την αντίδραση η συμμετοχή του οξειδωτικού μέσου παρέμεινε μικρότερη του 5%.

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** Παραγωγή προπυλενίου, Οξειδωτική αφυδρογόνωση, Αξιοποίηση CO<sub>2</sub>, Καταλύτες σιδήρου, Προπάνιο

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το προπυλένιο, αναγνωριζόμενο ως ένα από τα σημαντικότερα προϊόντα της πετροχημικής βιομηχανίας, αποτελεί πυρήνα πολλών εφαρμογών. Η παγκόσμια ζήτηση σε προπυλένιο καλύπτεται κυρίως από μονάδες ατμοπυρόλυσης και καταλυτικής πυρόλυσης, με πρώτη ύλη προϊόντα επεξεργασίας φυσικού αερίου ή κλασμάτων αργού πετρελαίου<sup>[1]</sup>. Ωστόσο οι υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις αυτών, σε συνδυασμό με τις περιβαλλοντικές προκλήσεις, οδηγούν στην ανάγκη για νέες πιο καινοτόμες και φιλικές προς το περιβάλλον προσεγγίσεις. Μία από τις εναλλακτικές τεχνολογίες είναι η καταλυτική οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου προς παραγωγή προπυλενίου, με παράλληλη τροφοδοσία CO<sub>2</sub>. Το CO<sub>2</sub> αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα αέρια του θερμοκηπίου, συνεπώς η αξιοποίηση του προσδίδει στην διεργασία

πράσινο χαρακτήρα. Ουσιαστικά, η εισαγωγή του στην τροφοδοσία αίρει τον περιορισμό της ισορροπίας μετατοπίζοντας την αντίδραση (1) προς την πλευρά των προϊόντων, καθώς αντιδρά με το H<sub>2</sub> μέσω της αντίστροφης αντίδρασης μετάθεσης νερού (Reverse Water Gas Shift-RWGS) (2). Η συνολική αντίδραση ωστόσο παραμένει ίδια (3)<sup>[2]</sup>.



Επιπλέον, μέσω της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard (4), το CO<sub>2</sub> αντιδρά με τις εναποθέσεις άνθρακα, μειώνοντας τις πιθανότητες απενεργοποίησης του καταλύτη<sup>[2]</sup>.



Κατά την αντίδραση CO<sub>2</sub>-ODHP η παραγωγή προπυλενίου λαμβάνει χώρα χάρις την διάσπαση των δεσμών C-H και την διατήρηση των ανθρακικών δεσμών C-C. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως στις ίδιες συνθήκες λαμβάνει χώρα και ένα ανταγωνιστικό μονοπάτι, εκείνο της ξηρής αναμόρφωσης προπανίου για την παραγωγή αερίου σύνθεσης (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + CO<sub>2</sub> → CO + H<sub>2</sub>). Ως επακόλουθο, για την επίτευξη υψηλής εκλεκτικότητας σε προπυλένιο, είναι απαραίτητη η επιλογή ενός κατάλληλου καταλυτικού συστήματος<sup>[3]</sup>.

Μέχρι σήμερα διάφορα οξειδία μετάλλων όπως CrO<sub>x</sub>, VO<sub>x</sub>, FeO<sub>x</sub>, MoO<sub>x</sub>, GaO<sub>x</sub> και InO<sub>x</sub>, που έχουν εναποτεθεί στην επιφάνεια διαφόρων μεσοπορώδων ή/και μικροπορώδων υποστρωμάτων, συμπεριλαμβανομένων των SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO, NbO<sub>5</sub>, MgO, ζεόλιθων και ανθρακούχων υλικών, έχουν αναφερθεί ως καταλύτες αφυδρογόνωσης με σπουδαία ικανότητα σχάσης των παραφινικών δεσμών. Η σχετικά υψηλή καταλυτική δραστηριότητα των οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης αποδίδεται στην αναγωγική τους φύση και στην ικανότητα τους να αλλάζουν εύκολα την οξειδωτική τους κατάσταση. Οι καταλύτες με βάση το χρώμιο έχουν παρουσιάσει πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα, εντούτοις λόγω των πιθανών περιβαλλοντικών κινδύνων που επιφέρουν, οδηγούν στον άμεσο επανασχεδιασμό και την εύρεση εναλλακτικών καταλυτών που καθιστούν δυνατό τον ορισμό της διεργασίας ως βιώσιμη τεχνολογία<sup>[6]</sup>. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν ως προς την απόδοση τους σε προπυλένιο οι καταλύτες που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

**Πίνακας 1:** Συγκεντρωτικός πίνακας καταλυτών που δοκιμάστηκαν για την διεξαγωγή της CO<sub>2</sub>-ODHP.

Καταλύτες Fe	Καταλύτες V	Καταλύτες Mo & W
5Fe10NiMgZr-twopot	20%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /HMS-3M	20%W/MCM41
5Fe10NiMgZr-onepot	20%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SBA-15	20%W/AlMCM41
5Fe/CeZr	20%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /MCM41-d30	Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5FeNi/CeZr	20%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /AlMCM41-d30	
5Fe/AlMCM41		

## ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

### Σύνθεση καταλυτών

Η σύνθεση των καταλυτών διεξήχθη με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού, ενώ τα υποστρώματα ήταν εμπορικά ή/και διαθέσιμα στο εργαστήριο. Αρχικά, σε ποτήρι ζέσεως που έχει προστεθεί απεσταγμένο νερό, εισάγεται η ποσότητα της πρόδρομης ένωσης της ενεργής φάσης, ενώ παράλληλα πραγματοποιείται μαγνητική ανάδευση σε θερμαντική πλάκα. Για τους καταλύτες σιδήρου, η επιλογή του ποσοστού 5wt% σε Fe επιλέχθηκε στην βάση μελετών που έχουν διεξαχθεί από τους Theofanidis et al.<sup>[4]</sup>. Έπειτα προστίθεται σταδιακά το υπόστρωμα και η θερμοκρασία αυξάνεται έως τους 100°C, όπου και παραμένει για περίπου 1 ώρα. Επόμενο βήμα είναι η ολονύχτια ξήρανση στους 120°C και τέλος η πύρωση υπό συνεχή ροή αέρα. Τα τελικά δείγματα ονομάζονται σύμφωνα με τις ονομασίες που φαίνονται στον Πίνακα 1. Ο καταλύτης 5Fe10NiMgZr-*operot* ήταν ο μόνος που συντέθηκε με την μέθοδο αυτανάφλεξης λύματος πηκτής και πυρώθηκε σε δύο στάδια: στους 600 °C απουσία αέρα και έπειτα έως τους 800 °C, υπό συνεχή ροή αέρα για 4 ώρες παραμονής.

### Έλεγχος απόδοσης καταλυτών

Όλοι οι καταλύτες εξετάστηκαν ως προς την ενεργότητα και την εκλεκτικότητα τους, σε αντιδραστήρα σταθερής κλίσης, με εσωτερική διάμετρο 9mm, ο οποίος τοποθετήθηκε στο εσωτερικό ηλεκτρικού φούρνου. Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης 550°C-575°C-600°C υπό ατμοσφαιρική πίεση, η συνολική ροή στον αντιδραστήρα ρυθμίζεται στα 50 ml/min, ενώ ο λόγος της ποσότητας του καταλύτη προς την τροφοδοσία (λόγος  $W/F^0$ ), κυμαίνεται από 3.4 έως 25.9  $\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}/\text{mol}$ . Οι ροές των αερίων εισόδου προσδιορίστηκαν με τη χρήση βαθμονομημένων ρυθμιστών μάζας Brooks και αναμείχθηκαν προτού εισέλθουν στον αντιδραστήρα. Στην είσοδο το αέριο μείγμα αποτελούνταν από 10%  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 10%  $\text{CO}_2$  και Ar, το οποίο κατέχει τον ρόλο του εσωτερικού προτύπου. Για την ανάλυση των αερίων εξόδου χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος Agilent®7890A, ο οποίος περιλαμβάνει έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector ή TCD) και δύο στήλες σε σειρά (Porapak Q και Molecular Sieve 5A).

Με σκοπό τον υπολογισμό της μετατροπής (%) των αντιδρώντων και της εκλεκτικότητας (%) του προπυλενίου και της ανταγωνιστικής αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του προπανίου χρησιμοποιήθηκαν οι σχέσεις:

$$X_i (\%) = \frac{F_{i,in} - F_{i,out}}{F_{i,in}} \times 100 \quad (5)$$

όπου  $i = \text{C}_3\text{H}_8, \text{CO}_2$

- Εκλεκτικότητα  $\text{C}_3\text{H}_6$  :

$$S_{\text{C}_3\text{H}_6} (\%) = \frac{F_{\text{C}_3\text{H}_6,out}}{F_{\text{C}_3\text{H}_8,in} - F_{\text{C}_3\text{H}_8,out}} \times 100 \quad (6)$$

- Εκλεκτικότητα προς την ξηρή αναμόρφωση:

$$Sel_{\text{ξηρή αναμορφωση}} = 1 - \sum_i \frac{n_i F_{i,out}}{3(F_{\text{C}_3\text{H}_8,in} - F_{\text{C}_3\text{H}_8,out})} \times 100 \quad (7)$$

### Εναπόθεση άνθρακα

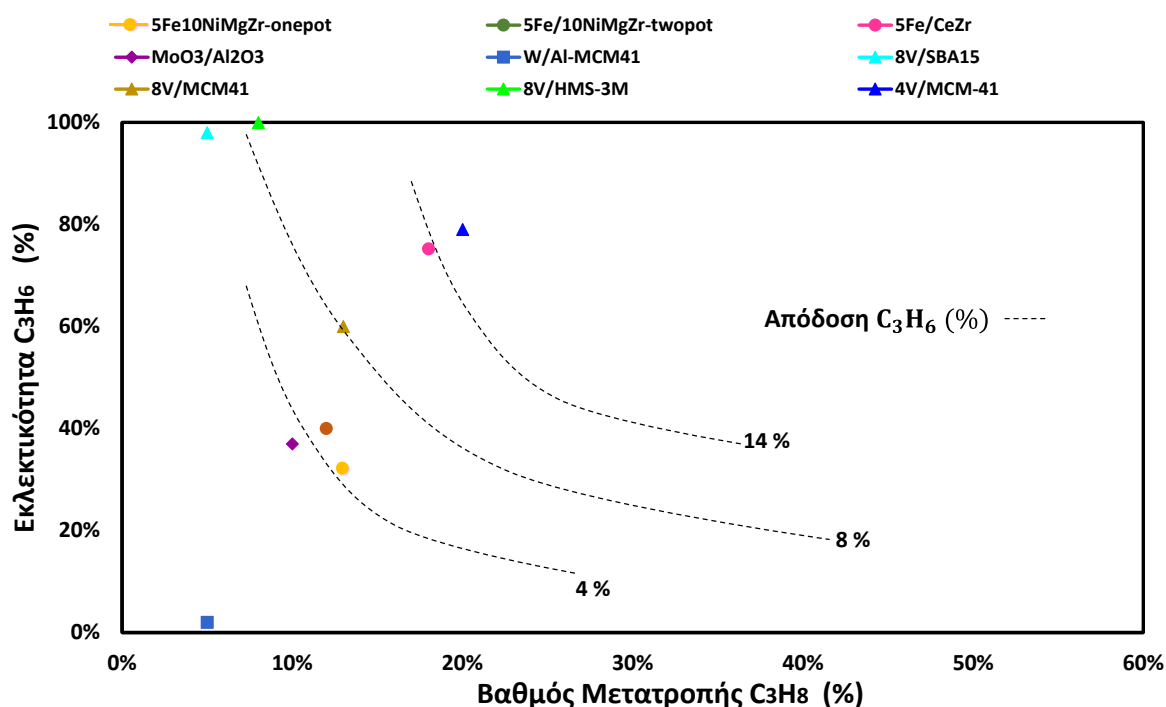
Για την εκτίμηση της ποσότητας άνθρακα που εναποτίθεται στα δείγματα χρησιμοποιημένων καταλυτών, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της θερμοπρογραμματιζόμενης οξειδωσης. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε με έναν quartz αντιδραστήρα σταθερής κλίσης, σε σχήμα U, με εσωτερική

διάμετρο 9mm, τοποθετημένο στο εσωτερικό ενός ηλεκτρικού φούρνου. Για κάθε καταλύτη που εξετάστηκε ζυγίστηκε ποσότητα ~300mg, και ακολούθησε θέρμανση από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος έως τους 750°C, με βήμα 5°C/min, υπό ροή 10% O<sub>2</sub> σε Ar. Όλα τα αέρια στην έξοδο του αντιδραστήρα εξετάζονταν μέσω ενός βαθμονομημένου φασματοφωτόμετρου μάζας (MS). Η ποσότητα της εναπόθεσης άνθρακα προσδιορίζονταν μέσω της παρακολούθησης του σήματος του CO<sub>2</sub> (m=44), που προκύπτει από την αντίδραση του άνθρακα με το εισερχόμενο οξυγόνο στον αντιδραστήρα, μέσω της ροής αέρα.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### Αποτελέσματα ελέγχου απόδοσης καταλυτών

Για την εύρεση του κατάλληλου καταλυτικού συστήματος εξετάστηκαν τα υλικά του πίνακα 1, μέσω πειραμάτων σε ένα θερμοκρασιακό εύρος από 550°C-600°C και με σταθερό λόγο  $W/F^0=13.44 \text{ kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s/mol}$  και  $\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_8=1$ , για περίπου 3 ώρες αντίδρασης. Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών. Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων σε κάθε θερμοκρασιακό εύρος, ο καταλύτης που παρουσιάζει την μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε προπυλένιο, με την ταυτόχρονη διατήρηση της σε όλο το εξεταζόμενο διάστημα είναι ο 5Fe/CeZr. Η απόδοση δεν μεταβάλλεται σημαντικά στις τρεις θερμοκρασίες αντίδρασης. Επί τούτο επιλέγονται οι 550°C ως η θερμοκρασία προσέγγισης της διεργασίας, αφού έχει τις χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις και υψηλή απόδοση στο επιθυμητό προϊόν. Σε εκείνη την θερμοκρασία παρατηρήθηκε καλή απόδοση και από τον καταλύτη 4V/Al-MCM41, παρόλα αυτά η μετατροπή του CO<sub>2</sub> ήταν σημαντικά μικρότερη συγκριτικά με τον 5Fe/CeZr, 9% έναντι 20%, και φαίνεται πως δεν ακολουθεί το μονοπάτι της CO<sub>2</sub>-ODHP.

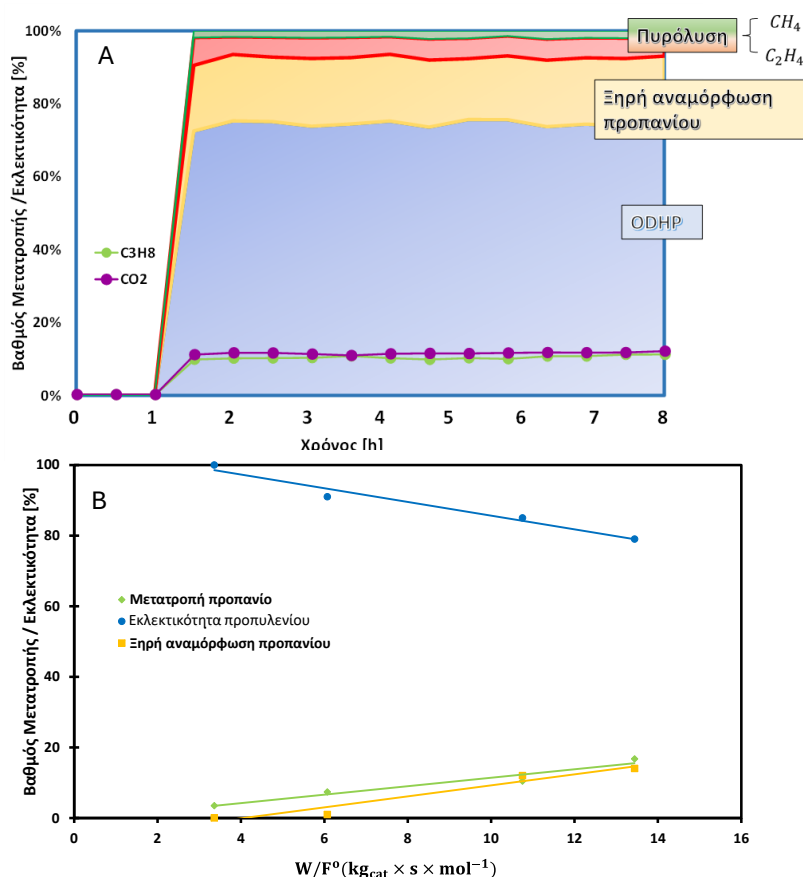


**Σχήμα 1:** Μεταβολή της εκλεκτικότητας προπυλενίου συναρτήσει του βαθμού μετατροπής του προπάνιου, για όλα τα καταλυτικά συστήματα που εξετάστηκαν στους 550°C (ολική τροφοδοσία ίση με 50ml/min αποτελούμενη από 10% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και 10% CO<sub>2</sub> σε Ar).

Από αναζήτηση σε βιβλιογραφικά δεδομένα, φάνηκε ότι οι καταλύτες με ενεργή φάση οξειδία σιδήρου παρουσιάζουν χαμηλά ποσοστά απόδοσης σε προπυλένιο, συγκριτικά με αυτά που προκύπτουν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Πιο συγκεκριμένα, οι Gomez et al. εξέτασαν την

συμπεριφορά του καταλύτη 5Fe-Ni/CeO<sub>2</sub> επιτυγχάνοντας απόδοση μόλις 1.6%,  $S_{C_3H_6} = 58\%$ ,  $X_{C_3H_8} = 2.7\%$ , TOS = 10 – 12h [5].

Για τον καταλύτη 5Fe/CeZr, ο οποίος παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα, πραγματοποιήθηκαν επιπλέον πειράματα για τον έλεγχο της σταθερότητας του, την επίδραση της μάζας του καταλύτη και τον λόγο των μερικών πιέσεων των αντιδρώντων στην τροφοδοσία. Ο καταλύτης 5Fe/CeZr υποβλήθηκε σε δοκιμή ελέγχου της σταθερότητας του για ένα διάστημα 8h. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε στους 550°C υπό ατμοσφαιρική πίεση, με συνολική ροή ίση με 50 ml/min, χρησιμοποιώντας Ar ως εσωτερικό πρότυπο. Η σύσταση της τροφοδοσίας αποτελούνταν από 10% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και 10% CO<sub>2</sub> σε Ar, με αναλογία αντιδρώντων 1:1. Το Σχήμα 2Α παρουσιάζει την μεταβολή μετατροπής του C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και CO<sub>2</sub>, σε συνάρτηση με τον χρόνο αντίδρασης. Παρατηρείται πως όλο το διάστημα των 8 ωρών ο καταλύτης κρατά σταθερή τιμή για αυτές τις μεταβλητές, η οποία κυμαίνεται σε ένα εύρος 17%-18% και 18%-20% αντίστοιχα. Το εύρος της εκλεκτικότητας σε προπυλένιο, που επιδεικνύει το δείγμα είναι της τάξεως του 74%-78%, επιβεβαιώνοντας την ικανοποιητική σταθερότητα του καταλύτη για τις 8 ώρες αντίδρασης. Στη συνέχεια, ο καταλύτης 5Fe/CeZr υποβλήθηκε σε μία σειρά πειράματα ίδιων συνθηκών και μερικής πίεσης της τροφοδοσίας, αλλά με διαφορετικό λόγο W/F<sup>0</sup> (ποσότητα καταλύτη). Εκτενέστερα, υπό ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία ίση με 550°C, η επίδραση του λόγου εξετάστηκε για τις τιμές  $W/F^0 = 3.36 - 13.44 \text{ kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s/mol}$  ( $m = 0.125- 0.5\text{g}$ ). Όπως αναμενόταν, όσο μεγαλύτερος είναι ο λόγος W/F<sup>0</sup>, και άρα η ποσότητα καταλύτη, τόσο μεγαλύτερη η μετατροπή προπάνιου και μικρότερη η εκλεκτικότητα προπυλενίου. Από τα πειράματα που διεξήχθησαν, μεγαλύτερη απόδοση προπυλενίου ίση με 14% παρουσιάζεται για λόγο  $W/F^0 = 13.44 \text{ kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s/mol}$ , που αντιστοιχεί σε μάζα καταλύτη ίση με 0.5g.



**Σχήμα 2:** Α) Αποτελέσματα πειράματος σταθερότητας για τον καταλύτη 5Fe/CeZr. Β) Επίδραση του λόγου  $W/F^0$  για τον καταλύτη 5Fe/CeZr, στην μετατροπή C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και την εκλεκτικότητα του προπυλενίου.

## Αποτελέσματα εναπόθεσης άνθρακα

Οι καταλύτες με την καλύτερη απόδοση κατά την CO<sub>2</sub>-ODHP, εξετάστηκαν ως προς την ποσότητα εναποτιθέμενου άνθρακα, μέσω της θερμοπρογραμματιζόμενης οξείδωσης με O<sub>2</sub>. Εκ πρώτης όψης, η μεγαλύτερη ποσότητα εναποτιθέμενου άνθρακα εμφανίζεται στον καταλύτη με ενεργή φάση το οξείδιο σιδήρου. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψη τη διάρκεια αξιολόγησής τους, ο καταλύτης 5Fe/CeZr παρουσιάζει μικρότερο ποσοστό εναπόθεσης άνθρακα (8h έναντι 3h αντίδρασης). Αυτό οφείλεται στον πιο βραδύ ρυθμό σχηματισμού άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη 5Fe/CeZr σε σύγκριση με στους καταλύτες βαναδίου, κάτι που υποδηλώνει την αποτελεσματικότητά του στους διεργασίες CO<sub>2</sub>-ODHP.

**Πίνακας 2:** Αποτελέσματα TPO και ποσότητα εναποτιθέμενου άνθρακα στους καταλύτες που εξετάστηκαν.

Καταλύτης	Χρόνος αντίδρασης [h]	Μάζα εναποτιθέμενου άνθρακα [mg]	Εναπόθεση άνθρακα [wt%]	Εναπόθεση ως ποσοστό εισερχόμενου άνθρακα [%]
5Fe/CeZr	8	3.5	1.2	1.3
8V/HMS – 3M	~3	1.5	0.5	1.8
8V/MCM – 41	~3	3.4	1.4	4.1
8V/SBA – 15	~3	2.5	1.1	2.9

Συμπερασματικά, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας δοκιμάστηκαν καταλύτες οξειδίων ως προς την απόδοση τους κατά την CO<sub>2</sub>-ODHP, με τους καταλύτες V και Fe να παρουσιάζουν τα καλύτερα αποτελέσματα. Παρόλο που οι καταλύτες βαναδίου παρουσίασαν πολύ υψηλή εκλεκτικότητα προς προπυλένιο, ακόμα και 100%, η κατανάλωση διοξειδίου του άνθρακα ήταν πολύ μικρή, ~3-5%, το οποίο και αποτελεί ένδειξη πως οι καταλύτες αυτοί δεν αξιοποιούν το CO<sub>2</sub> για την παραγωγή του προπυλενίου, αλλά η αντίδραση λαμβάνει χώρα μέσω της απευθείας αφυδρογόνωσης του προπανίου. Εξετάστηκαν και καταλύτες με ενεργή φάση οξείδια σιδήρου, με τον 5Fe/CeZr να παρουσιάζει τα πιο ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα, στους 550°C η απόδοση του σε προπυλένιο ήταν ίση με 14% ( $X_{C_3H_8} = 18.4\% - S_{C_3H_6} = 75.2\%$ ). Τα αποτελέσματα αυτά παρουσίασαν σημαντικό ενδιαφέρον, καθώς παρατηρήθηκε σταθερή απόδοση προς προπυλένιο για 8 ώρες αντίδρασης και χαμηλή εναπόθεση άνθρακα κατά τη διάρκεια του πειράματος, ~1.2wt%.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Gambo Y, Adamu S, Abdulrasheed A A, Lucky R A, Ba-Shammakh M S, Hossain M M. (2021). *Appl. Catal. A Gen.*, 609.
- [2] Atanga M A, Rezai F, Jawad A, Fitch M, Rownaghi A A. (2018). *Appl. Catal. B*, 220, 429-445.
- [3] Michorczyk P, Zeńczak K, Niekurzak R, Ogonowski J. (2012). *Pol. J. Chem. Technol.*, 4, 77-82.
- [4] Theofanidis S A, Galvita V, Kontstantopoulos C, Poelman H, Marin G. (2018). *Materials*, 5, 831.
- [5] Gomez E, Kattel S, Yan B, Yao S, Liu P, Chen J G. (2018). *Nat. Commun.*, 9, 1398.
- [6] Rigamonti M G, Shah M, Gambu T G, Saeys M, Dusselier M. (2022). *ACS Catal.*, 12, 9339-9358.