

Αξιοποίηση CO₂ στην καταλυτική διεργασία οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του αιθανίου προς αιθυλένιο: Μελέτη μηχανισμού και κινητικής

M. Τασιούλα¹, Σ.Α. Θεοφανίδης², Α. Λεμονίδου^{1,3,*}

¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

²AristEng S.à r.l., 77, Rue de Merl, L-2146, Λουξεμβούργο, Λουξεμβούργο

³Εθνικό Κέντρο Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης, Θέρμη, Ελλάδα

(*alemonidou@cheng.auth.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η οξειδωτική αφυδρογόνωση του αιθανίου προς παραγωγή αιθυλενίου, με παράλληλη αξιοποίηση του CO₂ (CO₂-EDH), αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη αναδυόμενη διεργασία υψηλού ερευνητικού ενδιαφέροντος. Το κλειδί για την CO₂-EDH είναι η ανάπτυξη κατάλληλων καταλυτικών υλικών, που θα μπορούν να ενεργοποιήσουν και τα δύο αντιδρώντα, αιθάνιο και CO₂, προς το σχηματισμό των επιθυμητών προϊόντων, σε ήπιες συνθήκες. Οι καταλύτες σιδήρου σε υπόστρωμα μικτών οξειδίων έχουν αποδειχθεί ενεργοί ως προς την αντίδραση της CO₂-EDH^[1,2]. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, συντέθηκε καταλύτης σιδήρου (5wt% Fe oxide-based catalyst), στηριζόμενος σε υπόστρωμα μεικτών οξειδίων (NiO-MgO-ZrO₂), με περιεκτικότητα 10wt% NiO. Ο καταλύτης συντέθηκε σε δύο διαδοχικά στάδια: α) σύνθεση του υποστρώματος με την μέθοδο αυτανάφλεξης λύματος – πηκτής και β) σύνθεση του καταλύτη με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Τα αποτελέσματα της δοκιμής του καταλύτη στους 650 °C έδειξαν απόδοση σε αιθυλένιο ίση με ~21% (90% εκλεκτικότητα προς αιθυλένιο, σε επίπεδο μετατροπής αιθανίου ~23%), μετά από περίπου 7 ώρες αντίδρασης. Ο καταλύτης υποβλήθηκε σε προηγμένες μεθόδους χαρακτηρισμού, ώστε να συσχετιστεί η απόδοση με την δομή του. Σύμφωνα με την μοντελοποίηση των δεδομένων που προέκυψαν μέσω της φασματοσκοπίας XRS στην L_{2,3} ακμή του Mg, τα άτομα του Mg μεταβήκαν από οκταεδρικές σε τετραεδρικές θέσεις, σχηματίζοντας μία σταθερή δομή σπινελίου με τα άτομα του Fe, η οποία είναι πολύ εκλεκτική προς τη παραγωγή αιθυλενίου. Ο καταλύτης 5wt%Fe/10wt%NiO-MgO-ZrO₂, αποδείχθηκε ως ο βέλτιστος υποψήφιος κατά την CO₂-EDH και έτσι επιλέχθηκε για την μελέτη του μηχανισμού και της κινητικής της αντίδρασης. Για τον σκοπό αυτό, έλαβαν χώρα πειράματα με ισοτοπικά αέρια, ¹⁸O₂ και C¹⁸O₂ και αιθάνιο. Με βάση τα πειράματα αυτά, φαίνεται πως ο έμμεσος μηχανισμός επικρατεί κατά τη CO₂-EDH, και οπότε το CO₂ αντιδράει σε δεύτερο στάδιο με το παραγόμενο H₂ της αφυδρογόνωσης, μέσω της αντίστροφης αντίδρασης μετάθεσης νερού. Τα παραπάνω επιβεβαιώθηκαν μέσω και του προκαταρκτικού κινητικού μοντέλου, όπου μεταβολή της μερικής πίεσης του CO₂ δεν επέφερε κάποια μεταβολή στον ρυθμό παραγωγής του αιθυλενίου.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Αξιοποίηση CO₂, Παραγωγή Αιθυλενίου, Οξειδωτική Αφυδρογόνωση, Αιθάνιο, Μελέτη μηχανισμού.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το αιθυλένιο αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προϊόντα της πετροχημικής βιομηχανίας, καθώς χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας, όπως χημικά, πολυμερή πλαστικά κ.ά. Η παγκόσμια ζήτηση σε αιθυλένιο αυξάνεται συνεχώς, φτάνοντας τους 170 εκατομμύρια τόνους το 2019 ^[3] ενώ ο ρυθμός αύξησης της ζήτησης αναμένεται να φτάσει το 5.5% έως το 2029^[4]. Σήμερα, το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής του αιθυλενίου πραγματοποιείται μέσω της ενεργοβόρας ατμοπυρόλυσης της νάφθας και του αιθανίου, η οποία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες >800 °C. Η άνοδος της διαθεσιμότητας σχιστολιθικού αερίου, του

οποίο δεύτερο κύριο συστατικό είναι το αιθάνιο, έχουν στρέψει το ερευνητικό ενδιαφέρον, προς την ανάπτυξη νέων, πιο ήπιων διεργασιών, για την παραγωγή αιθυλενίου από αιθάνιο^[5]. Μία πολλά υποσχόμενη εναλλακτική διεργασία είναι η οξειδωτική αφυδρογόνωση του αιθανίου, με παράλληλη αξιοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα, CO₂ (CO₂-EDH). Η αξιοποίηση του CO₂ συμβαδίζει με τις επιταγές της πράσινης συμφωνίας μεταξύ των Ευρωπαϊκών κρατών, η οποία αποσκοπεί στην μετατροπή της Ευρώπης στην πρώτη κλιματικά ουδέτερη ήπειρο έως το 2050, μέσω του εκμηδενισμού των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου, των οποίων κύριο συστατικό αποτελεί το διοξείδιο του άνθρακα. Για την μελέτη της παραπάνω διεργασίας, συντέθηκαν υλικά με βάση το σίδηρο, 5wt% Fe oxide-based catalyst, σε υπόστρωμα μεικτών οξειδίων (NiO-MgO-ZrO₂), οι οποίοι έχουν αποδειχθεί εκλεκτικοί προς παραγωγή αιθυλενίου μέσω της CO₂-EDH^[1]. Η σύνθεση του καταλύτη πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια: α) σύνθεση του υποστρώματος με την μέθοδο αυτανάφλεξης λύματος – πηκτής και β) σύνθεση του καταλύτη με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Ο βέλτιστος καταλύτης σιδήρου, επονομαζόμενος ως Fe-700(5h), παρουσίασε υψηλή εκλεκτικότητα προς αιθυλένιο ~90%, σε μετατροπή αιθανίου >20%, στους 650°C^[2]. Στην παρούσα εργασία μελετάται ο μηχανισμός και η κινητική της CO₂-EDH. Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν κινητικά πειράματα σε μεγάλο εύρος συνθηκών και μια σειρά πειραμάτων με τροφοδοσία αιθανίου και ισοτοπικού C¹⁸O₂ στον βέλτιστο καταλύτη Fe-700(5h). Υπάρχουν δύο προτεινόμενοι μηχανισμοί για την CO₂-EDH: 1) Ο άμεσος μηχανισμός αναγωγής, όπου η αφυδρογόνωση του αιθανίου πραγματοποιείται μέσω της συμμετοχής του πλεγματοκού οξυγόνου του καταλύτη, παράγοντας C₂H₄ και H₂O. Στη συνέχεια, το CO₂ ανάγεται, αναπληρώνοντας το πλεγματοκού οξυγόνο του καταλύτη, παράγοντας CO. 2) Ένας έμμεσος μηχανισμός, όπου ο καταλύτης δρα σαν καταλύτης αφυδρογόνωσης του αιθανίου, χωρίς συμμετοχή του πλεγματοκού οξυγόνου, παράγοντας C₂H₄ και H₂. Έπειτα το παραγόμενο H₂, αντιδρά με το τροφοδοτούμενο CO₂ μέσω της αντίστροφης αντίδρασης μετάθεσης νερού. Με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξήχθησαν φαίνεται πως ο έμμεσος μηχανισμός υπερισχύει κατά την CO₂-EDH, χρησιμοποιώντας τον συγκεκριμένο καταλύτη οξειδίου του σιδήρου, σε θερμοκρασίες 600-650°C.

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η σύνθεση των καταλυτικών υλικών πραγματοποιήθηκε σε δύο επιμέρους στάδια: α) σύνθεση του υποστρώματος και β) σύνθεση του καταλύτη.

Σύνθεση του υποστρώματος

Η σύνθεση του υποστρώματος μεικτών οξειδίων, NiO-MgO-ZrO₂, έγινε με την χρήση της μεθόδου αυτανάφλεξης λύματος - πηκτής. Για τον σκοπό αυτό, οι πρόδρομες νιτρικές ενώσεις, Mg(NO₃)₂ · 6H₂O, ZrO(NO₃)₂ · xH₂O και Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, διαλύθηκαν σε υδατικό διάλυμα, το οποίο και θερμάνθηκε έως τους 80 °C, υπό συνεχή ανάδευση. Στην τελική θερμοκρασία των 80 °C, προστέθηκε κιτρικό οξύ C₆H₈O₇ ως παράγοντας αυτανάφλεξης, σύμφωνα με την στοιχειομετρική αναλογία, θεωρώντας πως τα αέρια παραπροϊόντα της αντίδρασης είναι μόνο CO₂, H₂O και N₂. Έπειτα η θερμοκρασία αυξήθηκε έως τους 120 °C, υπό συνεχή ανάδευση για δύο ώρες, έως ότου σχηματιστεί η πηκτή. Ακολούθησε ολονύχτια ξήρανση στους 120 °C και στη συνέχεια η πύρωση του υλικού. Η διαδικασία της πύρωσης πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια: αρχικά η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 600 °C απουσία αέρα, ώστε να λάβει χώρα η αυτανάφλεξη, και στη συνέχεια στους 800 °C υπό συνεχή ροή αέρα, όπου και το υλικό παρέμεινε για 4 ώρες^[2]. Το υπόστρωμα που συντέθηκε είχε περιεκτικότητα 10% wt NiO, και συμβολίζεται ως 10NiMgZr.

Σύνθεση καταλύτη

Η σύνθεση του καταλύτη πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού 5%wt Fe στο υπόστρωμα 10NiMgZr. Για τον σκοπό αυτό, ένα υδατικό διάλυμα που περιείχε την πρόδρομη ένωση του σιδήρου Fe(NO₃)₃·9H₂O και το υπόστρωμα 10NiMgZr, θερμάνθηκε έως τους 120 °C, υπό συνεχή ανάδευση για μία περίπου ώρα. Ακολούθησε η ολονύχτια ξήρανση του υλικού στους 120

°C και η πύρωσή του στους 700 °C, υπό συνεχή ροή αέρα, για 5 ώρες. Ο πυρωμένος καταλύτης σιδήρου συμβολίζεται ως Fe-700(5h).

Χαρακτηρισμός καταλυτικών δειγμάτων

Ο συνθετισμένος καταλύτης Fe-700(5h) υποβλήθηκε και σε προηγμένες τεχνικές χαρακτηρισμού, ενώ οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στην Ευρωπαϊκή υποδομή ακτινοβολίας synchrotron (ESRF). Πιο συγκεκριμένα, εφαρμόστηκε φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων Χ (Extended X-ray Absorption Fine Structure-EXAFS και X-ray Absorption Near-Edge Structure XANES) στην Κ ακμή του Fe και του Ni, ενώ εφαρμόστηκε και μελέτη με φασματοσκοπία RAMAN (X-ray Raman Scattering spectroscopy, XRS) στην Κ ακμή του O και στην L_{2,3} του Mg.

Πειραματική διαδικασία

Μελέτη μηχανισμού: Για την μελέτη του μηχανισμού της CO₂-EDH πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων με χρήση ισοτοπικών αερίων. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε τροφοδοσία αιθανίου και ¹⁸O₂ ή C¹⁸O₂, σε πίεση 101.3kPa. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με 400mg καταλύτη, τοποθετημένα σε αντιδραστήρα τύπου U, εσωτερικής διαμέτρου 9mm, στο εσωτερικό θερμαινόμενου φούρνου. Οι ροές των αερίων εισόδου ορίστηκαν μέσω βαθμονομημένων ρυθμιστών μάζας Brooks και αναμείχθηκαν πριν την είσοδό τους στον αντιδραστήρα. Τα παραγόμενα προϊόντα, καθώς και οι ποσότητες των αερίων της τροφοδοσίας που δεν καταναλώθηκαν, ανιχνεύθηκαν στην έξοδο του αντιδραστήρα μέσω ενός τετραπολικού φασματοφωτόμετρου μάζας (MS). Πραγματοποιήθηκε καταγραφή για όλα τα κύρια σήματα, ενώ για την ποσοτικοποίηση των αερίων το MS κατέγραφε όλες τις διαφορετικές ανιχνεύσιμες μάζες. Πιο συγκεκριμένα, το H₂ κατεγράφη στη μάζα 2, το CH₄ στη μάζα 15, το H₂O στις μάζες 17 και 18, το H₂¹⁸O στη μάζα 20, το C₂H₄ στη μάζα 24, το CO στις μάζες 12 και 28, το C¹⁸O στη μάζα 30, το C₂H₆ στη μάζα 29, το Ar στη μάζα 40, το CO₂ στη μάζα 44, το C¹⁸O¹⁶O στη μάζα 46 και τέλος το C¹⁸O₂ στη μάζα 48. Για κάθε σήμα πραγματοποιήθηκε και η αντίστοιχη διόρθωση τις συνεισφοράς άλλων αερίων, όπως για παράδειγμα για το CO, το οποίο ανιχνεύεται στη μάζα 28, αφαιρώντας τη συνεισφορά του CO₂, η οποία αντιστοιχεί σε ποσοστό ~10% του σήματος.

Κινητικά πειράματα: Για την μελέτη της κινητικής της αντίδρασης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα μεταβάλλοντας την θερμοκρασία αντίδρασης, στο εύρος 550-650°C, τον λόγο W_{cat}/F^0 , καθώς και τις μερικές πιέσεις των δύο αντιδρώντων, CO₂ και C₂H₆. Στην έξοδο του αντιδραστήρα ανιχνεύθηκαν τα προϊόντα C₂H₄, CH₄, CO, H₂, H₂O, καθώς και οι ποσότητες των C₂H₆ and CO₂ που δεν αντέδρασαν. Η ανάλυση των αερίων εξόδου πραγματοποιήθηκε στον αέριο χρωματογράφο Agilent® 7890A GC, ο οποίος περιείχε έναν TCD ανιχνευτή και δύο στήλες σε σειρά: Porapak Q και Molecular Sieve 5A. Το ισοζύγιο του άνθρακα υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την μέθοδο εσωτερικού προτύπου και η μέγιστη απόκλιση που παρατηρήθηκε ήταν ±3%.

Η μετατροπή (%) των αντιδρώντων (1), αλλά και η εκλεκτικότητα (%) ως προς την επιθυμητή αντίδραση της αφυδρογόνωσης (2) και την μη επιθυμητή αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του αιθανίου (3), υπολογίστηκαν ως εξής:

$$X = \frac{F_{\text{εισόδου}} - F_{\text{εξόδου}}}{F_{\text{εισόδου}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

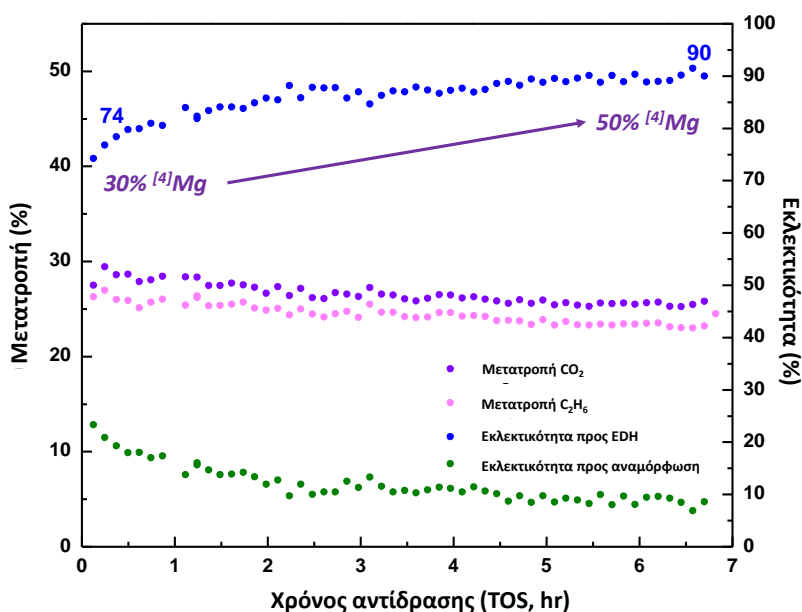
$$S_{\text{αφυδρογόνωσης}} = S_{C_2H_4} = \frac{2 \cdot F_{C_2H_4}}{2 \cdot (F_{C_2H_6, \text{εισοδος}} - F_{C_2H_6, \text{εξοδος}})} \cdot 100\% \quad (2)$$

$$S_{\text{αναμόρφωσης}} = \left(1 - \frac{F_{C_2H_4} - \frac{F_{CH_4}}{2}}{(F_{C_2H_6, \text{εισοδος}} - F_{C_2H_6, \text{εξοδος}})}\right) \cdot 100\% \quad (3)$$

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

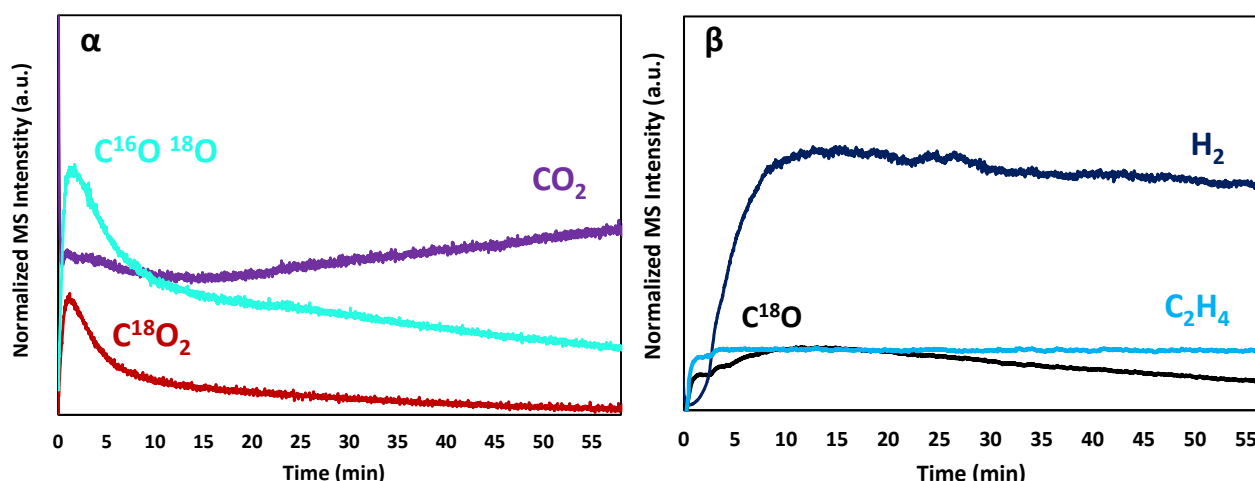
Οι καταλύτες οξειδίου του σιδήρου δοκιμάστηκαν ως προς την ενεργότητα τους κατά την CO₂-EDH, στους 650°C και πίεση 101.3kPa, χρησιμοποιώντας γραμμομοριακό λόγος τροφοδοσίας ίσο με 1. Ο Fe-700(5h) πέτυχε την καλύτερη απόδοση μεταξύ των εξεταζόμενων υλικών, παρουσιάζοντας

μία εκλεκτικότητα προς παραγωγή αιθυλενίου ίση με ~90%, για μετατροπή αιθανίου ίση με 23.3% (Σχήμα 1). Η υψηλή απόδοση που παρουσίασε ο Fe-700(5h) αποδόθηκε σε μία μεταβολή της δομής του καταλύτη, όπου τα άτομα Mg μεταβήκαν σε τετραεδρικές θέσεις, σχηματίζοντας μία δομή σπινελίου με τα άτομα του Fe, όπως παρατηρήθηκε μέσω της μοντελοποίησης των δεδομένων που λήφθηκαν κατά την φασματοσκοπία XRS, στην ακμή $L_{2,3}$ του Mg.



Σχήμα 1: Δοκιμή ενεργότητας του Fe-700(5h). Μετατροπή (%) των C₂H₆, CO₂ και εκλεκτικότητα αφυδρογόνωσης (C₂H₄) και ξηρής αναμόρφωσης (αέριο σύνθεσης), σαν συνάρτηση του χρόνου αντίδρασης (Time on stream, TOS). Πειραματικές συνθήκες: 650°C, CO₂/C₂H₆=1, $W_{cat}/F^0=10.8 \text{ kg}_{cat} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$, $P=101.3 \text{ kPa}$.

Ο καταλύτης με την καλύτερη απόδοση, Fe-700(5h), επιλέχθηκε ως ο καταλληλότερος για την μελέτη του κυρίαρχου μηχανισμού αντίδρασης κατά την CO₂-EDH. Για τον σκοπό αυτό έλαβε χώρα μία σειρά πειραμάτων, χρησιμοποιώντας τροφοδοσία ισοτοπικών αερίων, ¹⁸O₂ ή C¹⁸O₂. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, υπάρχουν δύο κύριοι προτεινόμενοι μηχανισμοί για την CO₂-EDH: 1) Ένας άμεσος μηχανισμός αναγωγής, όπου το πλεγματικό οξυγόνο του καταλύτη συμμετέχει στην αντίδραση, παράγοντας C₂H₄ και H₂O. Έπειτα, το διοξείδιο του άνθρακα αναπληρώνει το πλεγματικό οξυγόνο και ανάγεται σε CO. 2) Ένας έμμεσος μηχανισμός, όπου ο καταλύτης παρουσιάζει ικανότητα αφυδρογόνωσης του αιθανίου, παράγοντας C₂H₄ και H₂, με το παραγόμενο H₂ να αντιδρά στη συνέχεια με το CO₂ μέσω της αντίστροφης αντίδρασης μετάθεσης νερού (RWGS). Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων με τροφοδοσία C₂H₆ και ¹⁸O₂, δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός H₂¹⁸O, ενώ τα κύρια προϊόντα στην έξοδο του αντιδραστήρα ήταν C₂H₄, C¹⁸O, and H₂ (Σχήμα 2α και β). Με βάση τα παραπάνω φαίνεται πως για τους καταλύτες οξειδίου του σιδήρου υπερισχύει ο έμμεσος μηχανισμός της αντίδρασης, όπου το CO₂ ενεργοποιείται μέσω της RWGS στο θερμοκρασιακό εύρος των 600-650 °C.



Σχήμα 2: Θερμοπρογραμματιζόμενη ιχνηθέτηση ισότοπου οξυγόνου για τον Fe-700(5h), από τους 400 °C έως τους 600 °C, έως ότου παρατηρηθεί πλήρης ανταλλαγή μεταξύ του ισότοπικού οξυγόνου της τροφοδοσίας με το πλεγματικό οξυγόνο του υλικού, ακολουθούμενη από ισοθερμοκρασιακό πείραμα, με τροφοδοσία 1% CO₂ + 1% C₂H₆, με Ar ως το χρησιμοποιούμενο εσωτερικό πρότυπο. Πειραματικές συνθήκες ισοθερμοκρασιακού πειράματος: 600 °C, 101.3 kPa, $W_{cat}/F^0=19.5 \text{ kg}_{cat}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$. Κανονικοποιημένα σήματα του MS για τα (α) CO₂, C¹⁸O₂ and C¹⁶O¹⁸O και (β) C¹⁸O and H₂.

Για την μελέτη της κινητικής της CO₂-EDH, αναπτύχθηκε ένα προκαταρκτικό κινητικό μοντέλο, βασιζόμενο στο εκθετικού τύπου μοντέλο, για τις ανταγωνιστικές αντιδράσεις της αφυδρογόνωσης και της ξηρής αναμόρφωσης του αιθανίου. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, η τάξη των δύο αντιδράσεων με βάση τον ρυθμό κατανάλωσης του αιθανίου είναι περίπου η ίδια, ~1. Επιπλέον, σύμφωνα με το μοντέλο παρουσιάζονται σημαντικές διαφορές για την περίπτωση του CO₂, όπου διαφαίνεται ότι η μεταβολή της μερικής του πίεσης, δεν επιφέρει μεταβολές στην παραγωγή του αιθυλενίου κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Σε επόμενο στάδιο της μελέτης, θα αναπτυχθεί ένα πιο προηγμένο κινητικό μοντέλο, το οποίο περιλαμβάνει και άλλους πιθανούς μηχανισμούς αντίδρασης, όπως Langmuir-Hinshelwood, Eley Rideal και Mars-van Krevelen.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου CUDET, HFRI-FM17-1899.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Theofanidis S A, G.T. Kasun Kalhara Gunasooriya G T, Itskou I, Tasioula M, Lemonidou A A. (2022). *ChemCatChem*, 14.
- [2] Tasioula M, de Clermont Gallerande E, Theofanidis S A, Longo A, Lomachenko K A, Sahle C, Lemonidou A A. (2023). *ACS Catal*, 13, 2179-2189.
- [3] Cui Y, Jiang Y, Xiao M, Munir M Z, Riaz S, Rasul F, Daroch M. (2022). *Int J Mol Sci*, 23.
- [4] Alkathiri R, Alshamrani A, Wazeer I, Boumaza M, Hadj-Kali M K. (2022). *Processes*, 10.
- [5] Bender M. (2014) *ChemBioEng Reviews*, 1, 136–147.