

ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΑΦΥΔΡΟΓΩΝΩΣΗ ΠΡΟΠΑΝΙΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΩΝ ΣΕ ΜΕΣΟΠΟΡΩΔΗ ΠΥΡΙΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Σταματία Α. Καρακούλια

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, &
Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών, Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής
Ανάπτυξης, Τ.Θ. 361 Θέρμη, 570 01 Θεσσαλονίκη

Κωνσταντίνος Σ. Τριανταφυλλίδης

Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τ.Θ. 116, 54124 Θεσσαλονίκη

Αγγελική Α. Λεμονίδου

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Πανεπιστημιούπολη,
Τ.Θ. 1517, 54124 Θεσσαλονίκη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας παρασκευάστηκαν καταλύτες Ni σε τροποποιημένα με Al ή Ti υποστηριγμένα μεσοπορώδη (αργίλο ή τιτανο-)πυριτικά υλικά τύπου MCM41 παρασκευάστηκαν με διάφορες συνθετικές μεθόδους. Γενικά οι καταλύτες νικελίου έδειξαν μεγάλη δραστηριότητα στην αντίδραση ODH προπανίου καθώς η ενεργοποίηση της πραγματοποιήθηκε σε χαμηλές θερμοκρασίες (250-300°C). Παρόλα αυτά η εκλεκτικότητα σε προπένιο ήταν αρκετά χαμηλή ακόμα και για τα αρχικά στάδια της αντίδρασης. Η προσθήκη ετεροατόμων Al ή Ti στον πυριτικό σκελετό επέφεραν βελτίωση στην αρχική εκλεκτικότητα προπενίου διατηρώντας παράλληλα τη μεγάλη δραστηριότητα που προσδίδει η παρουσία των NiO_x. Ο τρόπος εισαγωγής των ατόμων αργιλίου επηρέασαν την εκλεκτικότητα καθώς οι καταλύτες νικελίου που ήταν υποστηριγμένοι στα αργιλοπυριτικά υποστρώματα ήταν περισσότερο εκλεκτικοί σε σχέση με αυτούς που ήταν υποστηριγμένοι στα αντίστοιχα εμποτισμένα MCM41 με συγκεκριμένο ποσοστό Al. Στην περίπτωση προσθήκης τιτανίου, ο τρόπος εισαγωγής του (είτε με υποκατάσταση στο σκελετό του MCM41 -16Ni/3.5Ti/MCM41- είτε με διαδοχικό εμποτισμό -16Ni-3.5Ti/MCM41(seq)) δεν επηρέασε ιδιαίτερα τη δραστηριότητα αλλά ούτε και την εκλεκτικότητα σε προπένιο. Αντίθετα ο ταυτόχρονος εμποτισμός νικελίου και τιτανίου στην επιφάνεια του MCM41 απέδωσε μικρότερη δραστηριότητα και εκλεκτικότητα.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η καταλυτική οξειδωτική αφυδρογόνωση (ODH) ελαφρών αλκανίων παρέχει μία υποσχόμενη εναλλακτική πορεία για την αποτελεσματική παραγωγή αερίων αλκενίων C₂= - C₄= τα οποία αποτελούν μία από τις κυριότερες πρώτες ύλες στην πετροχημική βιομηχανία. Το σημείο κλειδί της ODH αντίδρασης είναι η ανάπτυξη καταλυτών ικανών να ενεργοποιήσουν μόνο τους δεσμούς C-H των αλκανίων παρουσία οξυγόνου με στόχο τη βελτίωση της εκλεκτικότητας και της παραγωγής των αλκενίων. Έτσι, η μετατροπή των αλκανίων σε αλκένια μέσω της διεργασίας ODH εξαρτάται σημαντικά από τον καταλύτη και τις συνθήκες στις οποίες διεξάγεται η αντίδραση. Μεταξύ των καταλυτών που έχουν χρησιμοποιηθεί περισσότερο σε αυτή την αντίδραση είναι οξείδια μετάλλων μετάπτωσης όπως βανάδιο και μολυβδένιο υποστηριγμένα σε διάφορα υποστρώματα, λόγω της μεγάλης δραστηριότητας και εκλεκτικότητας τους προς παραγωγή προπενίου [1,2].

Ένας από τους κρίσιμότερους παράγοντες όσο αφορά την ενεργότητα του καταλύτη στην ODH αντίδραση είναι η διασπορά και η σταθερότητα του μετάλλου πάνω στο υπόστρωμα. Μεσοπορώδη πυριτικά υποστρώματα με υψηλές ειδικές επιφάνειες, όπως το MCM-41 και το HMS, παρέχουν καλύτερη διασπορά των μετάλλων ακόμα και σε σχετικά υψηλά ποσοστά, σε σύγκριση με κλασικά μη-πορώδη ή μικρής επιφάνειας οξείδια (όπως είναι η τιτάνια ή η αλούμινα). Προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι καταλύτες πάνω σε μεσοπορώδη υποστρώματα

μπορούν να είναι πολύ ενεργοί και εκλεκτικοί στην οξειδωτική αφυδρογόνωση προπανίου προς την παραγωγή του επιθυμητού προπενίου [3,4].

Πρόσφατα, μελετήθηκαν καταλύτες οξειδίου του νικελίου, είτε υποστηριγμένοι σε αλούμινα είτε ως μικτά οξειδία με νίβιο, και έδωσαν υποσχόμενα αποτελέσματα στην οξειδωτική αφυδρογόνωση αιθανίου επιδεικνύοντας μεγάλη δραστηριότητα και εκλεκτικότητα προς παραγωγή αιθυλενίου [5]. Στην παρούσα εργασία συντέθηκαν NiO_x υποστηριγμένα σε μεσοπορώδη (αργίλο- ή τιτανο-) πυριτικά υλικά τύπου MCM-41 και στη συνέχεια μελετήθηκαν οι καταλυτικές ιδιότητές τους στην ODH αντίδραση προπανίου προς παραγωγή προπενίου.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η σύνθεση των μεσοπορώδων (αργίλο- ή τιτανο-) πυριτικών υποστρωμάτων τύπου MCM-41 βασίστηκε σε προηγούμενες μελέτες με μεθόδους sol-gel [6,7]. Τα τελικά υποστρώματα ονομάστηκαν ως xAlMCM41, yTiMCM41 και MCM41, όπου x το % κ.β. ποσοστό Al και y το % κ.β. ποσοστό Ti στο υλικό. Η προσθήκη του καταλύτη νικελίου στα παραπάνω πυριτικά υλικά πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Η μεταλλική πηγή που χρησιμοποιήθηκε ήταν συγκεκριμένη ποσότητα νιτρικού νικελίου [Ni(NO₃)₂ • 6H₂O] σε υδατικό διάλυμα ώστε το τελικό ποσοστό καταλύτη να κυμαίνεται από 3-16 % κ.β. σε Ni. Τα τελικά δείγματα ονομάστηκαν zNi/xAlMCM41 ή zNi/yTiMCM41 όπου z=3-16 είναι το % κ.β. ποσοστό του Ni, x=0-1.3 το % κ.β. ποσοστό του ισόμορφα υποκατεστημένου αργιλίου στο πυριτικό υπόστρωμα και y=0-7 το % κ.β. ποσοστό του ισόμορφα υποκατεστημένου τιτανίου στο πυριτικό υπόστρωμα.

Για λόγους σύγκρισης, πραγματοποιήθηκε υγρός εμποτισμός νιτρικού αργιλίου [Al(NO₃)₃ • 9H₂O] ή τρι-χλωριούχου τιτανίου [TiCl₃] στο μεσοπορώδες MCM-41. Η ποσότητα του Al ή του Ti ήταν ίδια με αυτή των αντίστοιχων αργίλο- και τιτανο-πυριτικών MCM-41 υποστρωμάτων. Τα τελικά δείγματα ονομάστηκαν xAl/MCM41 και yTi/MCM41 όπου x=1.3-3 το % κ.β. ποσοστό του αργιλίου και y=3.5 το % κ.β. ποσοστό του τιτανίου. Στα δείγματα αυτά πραγματοποιήθηκε επιπλέον εμποτισμός νιτρικού νικελίου. Τα τελικά δείγματα ονομάστηκαν zNi-xAl/MCM41(seq) και zNi-yTi/MCM41(seq) όπου x, y και z τα % κ.β. ποσοστά των αντίστοιχων μετάλλων. Στην περίπτωση του μεσοπορώδους πυριτικού MCM-41 πραγματοποιήθηκε και ένας ταυτόχρονος υγρός εμποτισμός (co-impregnation method) χλωριούχου νικελίου και χλωριούχου τιτανίου με % κ.β. ποσοστά ίδια με του αντίστοιχου επιλεγμένου καταλύτη zNi-yTi/MCM41(seq). Τα τελικά δείγματα είχαν την ονομασία zNi_yTi/MCM41(coimp). Προτού δοκιμαστούν στην καταλυτική αντίδραση, όλοι οι καταλύτες πυρώθηκαν για 4-5 ώρες υπό ροή αέρα στους 450 °C για την περίπτωση Ni και Ti και 550 °C για την περίπτωση του εμποτισμένου αργιλίου.

Τα καταλυτικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ίδιες συνθήκες όπου η συνολική ροή του μίγματος ήταν ίση με 105 ml min⁻¹ με αναλογίες 5 ml min⁻¹ C₃H₈ / 5 ml min⁻¹ O₂ / 95 ml min⁻¹ He ενώ το βάρος του καταλύτη ήταν σταθερό, 0.2g. Η θερμοκρασία της καταλυτικής αντίδρασης κυμάνθηκε μεταξύ 250 – 520 °C. Πριν την έναρξη της αντίδρασης πραγματοποιήθηκε προκατεργασία στους 450 °C υπό ροή O₂/ He για 30 min. Τα κύρια προϊόντα ήταν σε όλες τις περιπτώσεις το προπένιο και τα ανεπιθύμητα CO_x και κυρίως CO₂. Εκτός από τα παραπάνω, σε κάποιες περιπτώσεις εντοπίστηκαν και αμελητέες ποσότητες αιθενίου. Εκτός από την αντίδραση ODH προπανίου, επιλεγμένοι καταλύτες δοκιμάστηκαν στην οξειδωση προπυλενίου με συνολική ροή ίδια αυτής των αντίστοιχων πειραμάτων ODH και σύσταση μίγματος 2 ml min⁻¹ C₃H₆ / 2 ml min⁻¹ O₂ / 98 ml min⁻¹.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

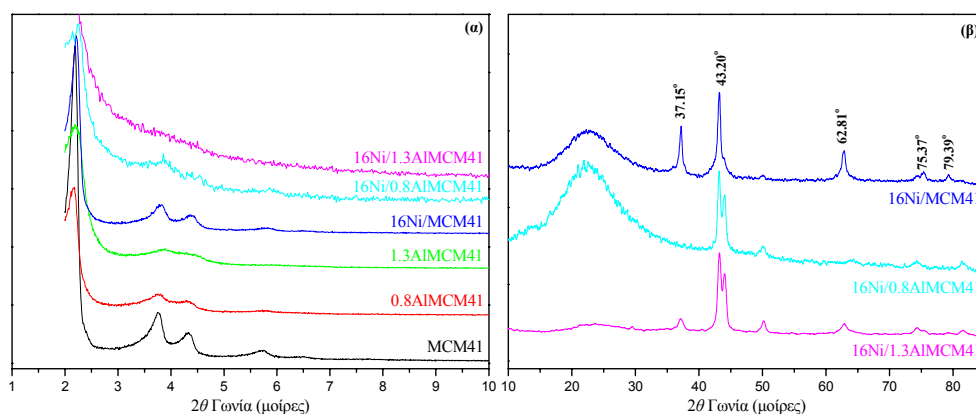
Η μελέτη των πορώδων χαρακτηριστικών των υποστηριγμένων καταλυτών έγινε σύμφωνα με τα πειράματα προσρόφησης/ εκρόφησης N₂ που έγιναν με τη βοήθεια του αυτόματου αναλυτή προσρόφησης αερίων Autosorb-1 της Quantachrome. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται, η ειδική επιφάνεια και η μέση διάμετρος των πόρων των καταλυτών νικελίου υποστηριγμένων στα (αργίλο- ή τιτανο-) πυριτικά μεσοπορώδη τύπου MCM41 μετά την απαραίτητη πύρωσή τους.

Πίνακας 1. Πορώδη χαρακτηριστικά των καταλυτών Ni, Al και Ti υποστηριγμένων στο μεσοπορώδες MCM41.

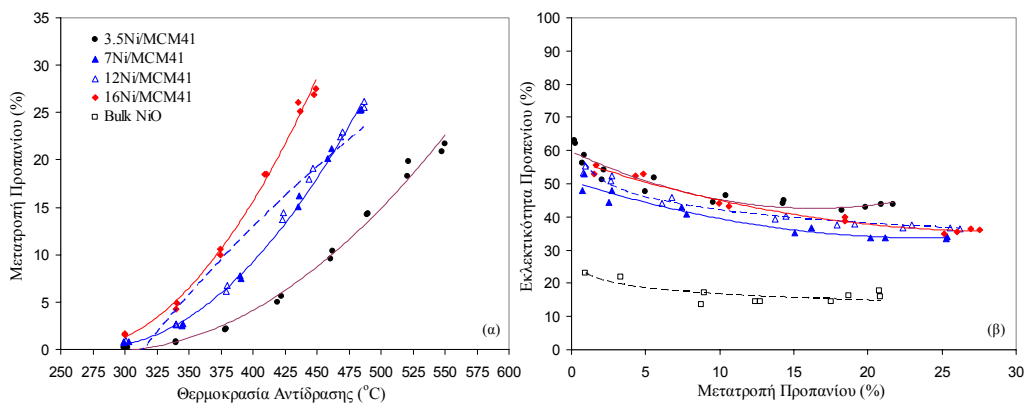
Υπόστρωμα/ Καταλύτης	Ειδική επιφάνεια (m ² /g) ⁽¹⁾	Μείωση της ειδικής επιφάνειας (%) ⁽²⁾	Συνολικός Όγκος Πόρων (cm ³ /g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm) ⁽³⁾
MCM41	946	-	0.86	2.87
3Al/MCM41	744	19	0.67	2.68
3.5Ti/MCM41	837	11	0.78	2.89
3.5Ni/MCM41	829	12	0.74	2.87
7Ni/MCM41	812	14	0.75	2.71
12Ni/MCM41	721	24	0.66	2.70
16Ni-1.3Al/MCM41(seq)	656	29	0.58	2.68
16Ni-3Al/MCM41(seq)	635	31	0.56	2.67
16Ni-3.5Ti/MCM41(seq)	638	33	0.63	2.68
16Ni3.5Ti/MCM41(coimp)	581	39	0.54	2.83
16Ni7Ti/MCM41(coimp)	579	39	0.55	2.82
0.8AlMCM41	862	-	1.14	2.87
16Ni/0.8AlMCM41	494	43	0.61	2.50
1.3AlMCM41	881	-	1.12	2.69
3.5TiMCM41	1056	-	1.85	2.65
16Ni/3.5TiMCM41	702	34	1.47	2.32

⁽¹⁾ Από μετρήσεις BET ⁽²⁾ Το ποσοστό μείωσης της ειδικής επιφάνειας σε σχέση με την αρχική ειδική επιφάνεια που είχε το πυριτικό υπόστρωμα πριν τον εμποτισμό ⁽³⁾ Από ανάλυση BJH των δεδομένων προσρόφησης/ εκρόφησης.

Παρατηρούμε ότι με την αύξηση του ποσοστού νικελίου, η μείωση της ειδικής επιφάνειας σχετικά με την αρχική ειδική επιφάνεια του αντίστοιχου πυριτικού υποστρώματος πριν τον εμποτισμό γίνεται ακόμα μεγαλύτερη παραμένοντας όμως σε υψηλά επίπεδα. Ο ταυτόχρονος



Σχήμα 1. (α) Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X για καταλύτες νικελίου α) με ποσοστό 3-12 % κ.β. Ni υποστηριγμένων στο μεσοπορώδες MCM-41 β) με ποσοστό 16 % κ.β. Ni υποστηριγμένων στο μεσοπορώδες HMS και στα τιτανο-πυριτικά 3.5TiHMS και 7TiHMS.



Σχήμα 2. (α) Μετατροπή προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης και (β) εκλεκτικότητα προπενίου συναρτήσει μετατροπής προπανίου για καταλύτες νικελίου με ποσοστό 3.5-16 % κ.β. Ni υποστηριγμένους στο μεσοπορώδες MCM41

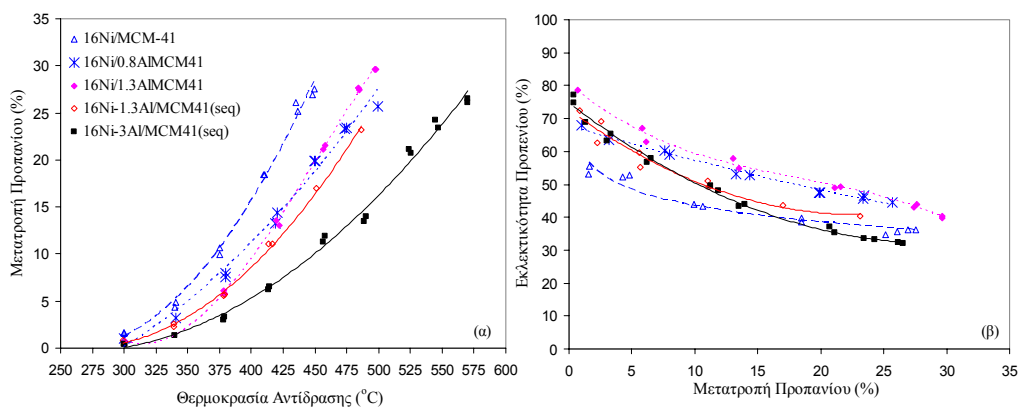
εμποτισμός των μετάλλων Ni και Ti στην επιφάνεια του MCM41 (co-impregnation method) επέφερε τη μεγαλύτερη μείωση της ειδικής επιφάνειας του. Μεταξύ των υποστρωμάτων, βλέπουμε ότι ο εμποτισμός του νικελίου με το ίδιο ποσοστό μετάλλου, μειώνει σε μεγαλύτερο βαθμό την ειδική επιφάνεια του αργιλό- ή τιτανό-πυριτικού MCM-41 (Al-MCM41 ή Ti-MCM-41) σε σχέση με του απλού πυριτικού (MCM-41).

Η καλά οργανωμένη εξαγωνική δομή των μεσοπορώδων (Al- ή Ti-)MCM-41 επιβεβαιώθηκε με πειράματα περίθλασης ακτίνων-X που πραγματοποιήθηκαν σε μικρές 2θ γωνίες (2-10°) και με εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM). Η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων του νικελίου στην επιφάνεια των μεσοπορώδων υλικών πραγματοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων-X σε μεγάλες 2θ γωνίες (5-85°) ενώ το μέγεθος αυτών των κρυστάλλων προσδιορίστηκε με τη βοήθεια της μεθόδου Scherrer από τις τρεις κυριότερες χαρακτηριστικές 2θ γωνίες του κρυσταλλικού NiO (37, 43 και 63°). Ανάλογα με τη φόρτιση του μετάλλου βρέθηκε ότι κυμαίνεται από 8 έως 25 nm. Στο Σχ.1 απεικονίζονται ενδεικτικά τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X για καταλύτες νικελίου με ποσοστό 16 % κ.β. Ni υποστηριγμένων στο μεσοπορώδες MCM-41 και στα αργιλοπυριτικά 1.3AlMCM41 και 1.3TiMCM41 σε μικρές (Σχ.1α) και μεγάλες γωνίες (Σχ.1β).

Στο Σχ.2α παρουσιάζεται η μετατροπή προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για τους καταλύτες νικελίου με ποσοστό μεταξύ 3.5-16 % κ.β. Ni υποστηριγμένους στο μεσοπορώδες πυριτικό MCM41 ενώ στο Σχ.2β παρουσιάζεται η εκλεκτικότητα προπενίου των παραπάνω καταλυτών συναρτήσει της μετατροπής προπανίου. Στο ίδιο διάγραμμα παρουσιάζεται για σύγκριση και η καταλυτική συμπεριφορά του καθαρού NiO. Η δραστηριότητά του είναι ιδιαίτερα υψηλή αλλά η εκλεκτικότητα δεν ξεπερνά το 20%. Η αύξηση του ποσοστού νικελίου στο μεσοπορώδες υπόστρωμα αύξησε σημαντικά τη δραστηριότητα (ίδιες μετατροπές προπανίου σε μικρότερες θερμοκρασίες αντίδρασης), Σχ.2α. Τη μεγαλύτερη εκλεκτικότητα εμφάνισε ο καταλύτης με το μικρότερο ποσοστό νικελίου (3.5 % κ.β.) ενώ οι διαφορές στην εκλεκτικότητα είναι σχετικά μικρές (Σχ.2β). Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι ο καταλύτης με το μικρότερο (3.5 % κ.β.) αλλά και το υψηλότερο ποσοστό Ni (16 % κ.β.) εμφανίζουν σχεδόν παρόμοια εκλεκτικότητα υποδηλώνοντας ότι και στις δύο περιπτώσεις το είδος των εκλεκτικά δραστικών NiO_x ειδών είναι το ίδιο. Επομένως, η αύξηση του ποσοστού νικελίου στην επιφάνεια του μεσοπορώδους MCM41 έως και 16 % κ.β., επέδρασε θετικά στην οξειδωτική αφυδρογόνωση προπανίου.

Γενικά, η δραστηριότητα αυτών των καταλυτών κρίνεται ιδιαίτερα ικανοποιητική ενώ δεν παρατηρείται το ίδιο για την εκλεκτικότητα σε προπένιο η οποία ακόμη και σε χαμηλές μετατροπές δεν ξεπερνά το 60%.

Προκειμένου λοιπόν να βελτιώσουμε την εκλεκτικότητα προπενίου, ιδιαίτερα στα αρχικά στάδια της αντίδρασης, πραγματοποιήθηκε ισόμορφη υποκατάσταση του πυριτικού σκελετού του MCM41 με άτομα αργιλίου. Στο Σχ.3α παρουσιάζεται η μετατροπή προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες με ποσοστό νικελίου 16 % κ.β. υποστηριγμένους στα μεσοπορώδη MCM41, 0.8AlMCM41 και 1.3AlMCM41. Επίσης, στο ίδιο σχήμα συγκρίνεται

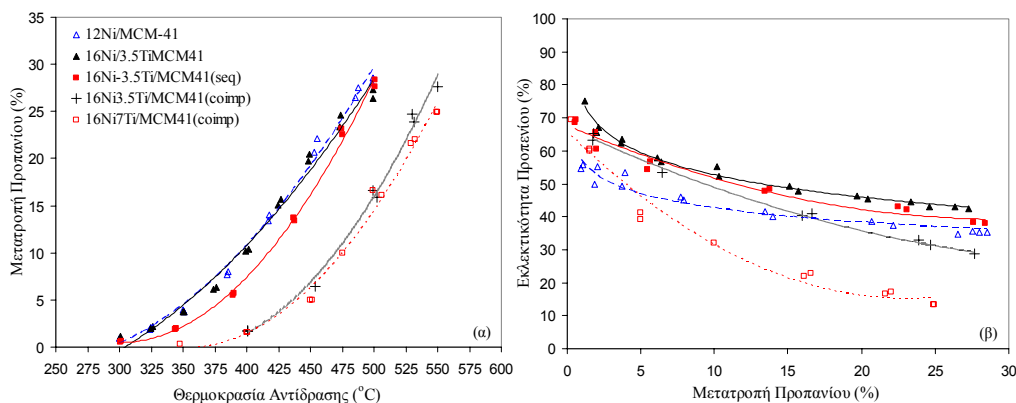


Σχήμα 3. (α) Μετατροπή προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης και (β) εκλεκτικότητα προπενίου συναρτήσει μετατροπής προπανίου για καταλύτες νικελίου με ποσοστό 16 % κ.β. Ni υποστηριγμένους στα μεσοπορώδη MCM41, 0.8AlMCM41, 1.3AlMCM41 και στα αντίστοιχα εμποτισμένα MCM41 με 0.8 και 1.3 % κ.β. Al.

και ο καταλύτης με 16 % κ.β. Ni υποστηριγμένος στο εμποτισμένο μεσοπορώδες MCM-41 με 1.3 και 3 % κ.β. Al [16 Ni-1.3Al/MCM41(seq) και 16 Ni-3Al/MCM41(seq) αντίστοιχα]. Η προσθήκη αργιλίου έχει ως αποτέλεσμα τη μερική μείωση δραστηριότητας των καταλυτών κάτι που μπορεί να οφείλεται εν μέρη στη δέσμευση κάποιων NiO_x από άτομα αργιλίου καθώς έτσι μειώνεται και ο αριθμός των ενεργών θέσεων νικελίου. Ο μειωμένος αριθμός ενεργών θέσεων μπορεί να οφείλεται και στη μικρότερη ειδική επιφάνεια που εμφανίζουν τα υποστρώματα που περιέχουν αργίλιο σε σχέση με τα καθαρά πυριτικά (Πίνακας 1) αποδίδοντας έτσι μικρότερη διασπορά. Παρόλα αυτά, οι καταλύτες εξακολουθούν να έχουν μεγάλη δραστηριότητα καθώς ενεργοποιούν την οξειδωτική αφυδρογόνωση προπανίου σε χαμηλές θερμοκρασίες (300-500 °C) συγκριτικά με άλλα δραστικά οξείδια μετάλλων μετάπτωσης για την συγκεκριμένη αντίδραση (π.χ. VO_x και MoO_x υποστηριγμένα σε οξείδια μετάλλων και μεσοπορώδη υλικά) που δρουν κυρίως στη θερμοκρασιακή περιοχή των 400-600 °C [1].

Η προσθήκη αργιλίου στον πυριτικό σκελετό αλλά και πάνω στη μεσοπορώδη επιφάνεια (extra-framework species) βελτίωσε την αρχική εκλεκτικότητα έως και είκοσι ποσοστίες μονάδες υποδηλώνοντας τη μείωση του ρυθμού των ανεπιθύμητων παράπλευρων αντιδράσεων οξείδωσης προπανίου προς CO_2 στα πρώτα στάδια της αντίδρασης. Στην περίπτωση των καταλυτών υποστηριγμένων στα 0.8AlMCM41 και 1.3AlMCM41 ο ρυθμός μείωσης της εκλεκτικότητας με την αύξηση της μετατροπής προπανίου μέχρι 20 % παρέμεινε ίδιος σε σχέση με αυτόν του καταλύτη χωρίς πρόσθετο αργίλιο (ίδια κλίση καμπύλης, Σχ.3β) υποδηλώνοντας ότι ο ρυθμός κατανάλωσης προπενίου προς CO_x είναι ίδιος. Η βελτίωση της αρχικής εκλεκτικότητας με την προσθήκη αργιλίου μπορεί να αποδοθεί στη δέσμευση κάποιων ειδών NiO_x από άτομα αργιλίου εξουδετερώνοντας έτσι τα ατελώς ανηγμένα ηλεκτρονιόφιλα είδη οξυγόνου (όπως O^\cdot , O^{2-} και O_2^{2-}) που δημιουργούνται στο NiO και οδηγούν, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, στην ολική οξείδωση ελαφρού αλκανίου σε CO_2 [8].

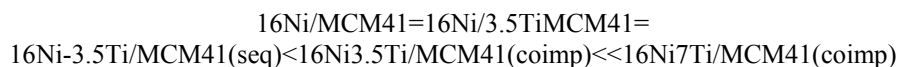
Η αύξηση του ποσοστού αργιλίου στον πυριτικό σκελετό από μοριακό λόγο Si/Al= 50 (0.8 % κ.β. Al) σε 30 (1.3 % κ.β. Al) βελτίωσε ακόμα περισσότερο την εκλεκτικότητα ενώ η δραστηριότητα παρέμεινε στα ίδια επίπεδα (Σχ.3α,β). Επιπλέον, ο τρόπος εισαγωγής του αργιλίου στο μεσοπορώδες υπόστρωμα επηρεάζει και την καταλυτική εφαρμογή. Ο καταλύτης νικελίου που εμποτίστηκε στο μεσοπορώδες MCM41 που περιείχε 1.3 % κ.β. Al με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού [16Ni-1.3Al/MCM41(seq)] ήταν λιγότερο εκλεκτικός σε σχέση με τον αντίστοιχο καταλύτη που εμποτίστηκε στο ισόμορφο υποκατεστημένο αργίλιο στο πυριτικό υπόστρωμα του MCM41 υποδηλώνοντας ότι η δέσμευση των μη εκλεκτικών NiO_x από άτομα αργιλίου ήταν λιγότερο αποτελεσματική, στην περίπτωση του διαδοχικού εμποτισμού, καθώς η πτώση της εκλεκτικότητας προπενίου με την αύξηση της μετατροπής προπανίου ήταν πολύ μεγαλύτερη. Η περαιτέρω αύξηση του ποσοστού αργιλίου με τη μέθοδο του διαδοχικού εμποτισμού είχε αρνητικά αποτελέσματα καθώς η εκλεκτικότητα προπενίου (Σχ.3β) αλλά και η δραστηριότητα (Σχ.3α) μειώθηκαν ακόμη περισσότερο.



Σχήμα 4. (α) Μετατροπή προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης και (β) εκλεκτικότητα προπενίου συναρτήσει μετατροπής προπανίου για καταλύτες νικελίου με ποσοστό 16 % κ.β. Ni υποστηριγμένους στα μεσοπορώδη MCM41, 3.5TiMCM41, 3.5Ti/MCM41. Στο ίδιο διάγραμμα εμφανίζεται και το ταυτόχρονα εμποτισμένο MCM41 με 3.5 (ή 7) % κ.β. Ti και 16 % κ.β. Ni.

Στο Σχ.4α παρουσιάζεται η μετατροπή προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για τους καταλύτες νικελίου με ποσοστό 16 % κ.β. Ni υποστηριγμένους στο μεσοπορώδες πυριτικό MCM41, στο τιτανο-πυριτικό 3.5TiMCM41 και στο εμποτισμένο MCM41 με 3.5 % κ.β. Ti. Στο ίδιο διάγραμμα υπάρχει και το ταυτόχρονα εμποτισμένο MCM41 με 16 % κ.β. Ni και 3.5 % (ή 7%) κ.β. Ti. Η προσθήκη τιτανίου με υποκατάσταση στο σκελετό του πυριτικού MCM41 ή με εμποτισμό στην επιφάνειά του δεν επέφερε κάποια ιδιαίτερη διαφορά στη δραστηριότητα των καταλυτών NiO_x. Αντίθετα ο ταυτόχρονα εμποτισμός με Ni και Ti στην επιφάνεια του MCM41 επέδρασε αρνητικά κάτι που υποδηλώνει την ύπαρξη μικρότερου αριθμού ενεργών καταλυτικών θέσεων λόγω χαμηλότερης ειδικής επιφάνειας (βλ. Πίνακα 1, Σχ.4α).

Όπως και στην περίπτωση του αργιλίου, η προσθήκη τιτανίου επέφερε βελτίωση στην αρχική εκλεκτικότητα προπενίου κατά περίπου είκοσι ποσοστιαίες μονάδες (Σχ.4β). Παρόλα αυτά, ο ταυτόχρονος εμποτισμός των Ni και Ti στην επιφάνεια του πυριτικού MCM41 [16Ni3.5Ti/MCM41(coimp)] σε σύγκριση με το διαδοχικό εμποτισμό (πρώτα εμποτίστηκε το τιτάνιο και έπειτα το νικέλιο) [16Ni-3.5Ti/MCM41(seq)] επέδρασε λιγότερο θετικά καθώς ο ρυθμός μείωσης της εκλεκτικότητας προπενίου έγινε μεγαλύτερος με την αύξηση της μετατροπής προπανίου ενώ επιπλέον αύξηση του ποσοστού σε τιτάνιο επέφερε ακόμη μεγαλύτερη μείωση στην εκλεκτικότητα. Πειράματα οξειδωσης προπενίου έδειξαν ότι ο ρυθμός κατανάλωσης προπενίου προς παραγωγή CO_x και κυρίως CO₂ αυξάνεται ως εξής:



επιβεβαιώνοντας ότι η περαιτέρω μείωση στην εκλεκτικότητα προπενίου οφείλεται κυρίως στις παράπλευρες αντιδράσεις υπεροξειδωσης του παραγόμενου προπενίου προς CO_x και κυρίως CO₂. Επομένως, στην περίπτωση ταυτόχρονου εμποτισμού τα ενεργά καταλυτικά είδη ευνοούν περισσότερο τις αντιδράσεις οξειδωσης προπενίου προς CO_x σε σχέση με τα ενεργά καταλυτικά είδη που υπάρχουν στην επιφάνεια του τιτανο-πυριτικού υποστρώματος (3.5TiMCM41) αλλά και αυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του διαδοχικού εμποτισμού [16Ni-3.5Ti/MCM41(seq)].

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τη μεγαλύτερη συνολικά βελτίωση στη εκλεκτική δραστηριότητα των παραπάνω καταλυτών φαίνεται να έδωσε η ισόμορφη υποκατάσταση του αργιλίου στο πυριτικό σκελετό του MCM41 με ατομικό λόγο Si/Al=30 (1.3 % κ.β. Al) ενώ αντίθετα η σύνθεση καταλυτών νικελίου/αργιλίου με τη μέθοδο του διαδοχικού εμποτισμού δεν επέφερε θετικά αποτελέσματα. Στην

περίπτωση προσθήκης τιτανίου, ο τρόπος εισαγωγής του (είτε με υποκατάσταση στο σκελετό του MCM41 -16Ni/3.5Ti/MCM41- είτε με διαδοχικό εμποτισμό -16Ni-3.5Ti/MCM41(seq)) δεν επηρέασε ιδιαίτερα τη δραστηριότητα αλλά ούτε και την εκλεκτικότητα σε προπένιο. Αντίθετα ο ταυτοχρονως εμποτισμός νικελίου και τιτανίου στην επιφάνεια του MCM41 απέδωσε μικρότερη δραστηριότητα και εκλεκτικότητα.

Μελλοντικά πλάνα περιλαμβάνουν την εκτεταμένη μελέτη μηχανικής της αντίδρασης με δυναμικά πειράματα κινητικής μελετώντας διάφορες παραμέτρους όσο αφορά τις συνθήκες της αντίδρασης (συνολική ροή, μερική πίεση των αντιδρώντων, βάρος καταλύτη κ.α.). Επιπλέον, η διερεύνηση της δομής και της επιφανειακής σύστασης θα μελετηθούν με μεθόδους Φασματοσκοπίας Υπεριώδους (UV-vis) και Υπερύθρου (FT-IR) ενώ η οξύτητα όλων των καταλυτών θα μελετηθεί με μετρήσεις θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης NH₃ (TPD-NH₃).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, Catal. Today **127**:113 (2007)
- [2]. E.Heracleous, M.Machli, A.A. Lemonidou, I.A. Vasalos, J. Mol. Catal. A **232**:29 (2005)
- [3]. Y.-M. Liu, W.-L. Feng, T.-C. Li, H.-Y. He, W.-L. Dai, W. Huang, Y. Cao, K.-N. Fan, J. Catal. **239**:125 (2006)
- [4]. S.A. Karakoulia, K.S. Triantafyllidis, A.A. Lemonidou, Microp. Mes. Mater. **110**:157 (2008)
- [5]. E. Heracleous A. A. Lemonidou, J. Catal **237**:162 (2006)
- [6]. M.T. Janicke, C.C. Landry, S.C. Christiansen, D. Kumar, G.D. Stucky, B.F. Chmelka, J. Am. Chem. Soc. **120**:6940 (1998)
- [7]. K.A. Koyano, T. Tatsumi, Microp. Mater. **10**:259 (1997)
- [8]. X. Zhang, Y. Gong, G. Yu, Y. Xie, J. Mol. Catal. A **180** : 293 (2002)

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το πρόγραμμα ΠΕΝΕΔ 2003 συγχρηματοδοτείται από το Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο (75%) και το Υπουργείο Ανάπτυξης Γ.Γ.Ε.Τ. (25%).