

ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΑΦΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΑΙΘΑΝΙΟΥ ΠΡΟΣ ΑΙΘΥΛΕΝΙΟ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΜΙΚΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ

Ε. Ηρακλέους

Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών (ΙΤΧΗΔ), Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ), 6^ο χλμ Χαριλάου-Θέρμης, 57001 Θεσσαλονίκη

κ. Χ. Δουλγερίδης, Α.Α. Λεμονίδου

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης,
Τ.Θ. 1517, 54006 Θεσσαλονίκη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μελέτη εξετάζεται η επίδραση της μεθόδου παρασκευής σε μικτά οξείδια Ni-Me-O (Me= Li, Mg, Al, Ga, Ti και Nb) στη δομή και την καταλυτική συμπεριφορά στην αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του αιθανίου. Τα υλικά παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της εξάτμισης και τη μέθοδο της συμπλοκοποίησης με κιτρικό οξύ. Σε όλα τα μικτά οξείδια τα ενισχυτικά μέταλλα εισέρχονται στο πλέγμα του NiO, το οποίο συστέλλεται ή διαστέλλεται ανάλογα με την ακτίνα του κατιόντος και σχηματίζονται στερεά διαλύματα. Επίσης, βρέθηκε ότι όσο αυξάνεται το σθένος του ενισχυτικού μετάλλου από +1 σε +5, τόσο περισσότερο μειώνονται τα ηλεκτρονιόφιλα είδη οξυγόνου και κατ' επέκταση αυξάνεται η εκλεκτικότητα σε αιθυλένιο. Η παρασκευή των υλικών αυτών με τη μέθοδο της συμπλοκοποίησης με κιτρικό οξύ δεν επηρεάζει την καταλυτική απόδοση των υλικών στην περίπτωση του Mg, Al, Ga, ενώ την επηρεάζει αρνητικά στην περίπτωση του Li, Ti και Nb επιφέροντας σημαντική μείωση στην εκλεκτικότητα προς αιθυλένιο. Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού υποδηλώνουν ότι η μείωση αυτή μπορεί να αποδοθεί στο μεταλλικό νικέλιο που σχηματίζεται στα οξείδια Li και Ti και που οφείλεται στο αναγωγικό περιβάλλον που δημιουργείται τοπικά από την αποσύνθεση των κιτρικών κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Όσον αφορά το Ni-Nb εκτιμάται ότι η μείωση στην εκλεκτικότητα συνδέεται με το διαχωρισμό των φάσεων και το σχηματισμό ελεύθερου NiO και Nb₂O₅, φάσεις οι οποίες φαίνεται να έχουν μικρότερη εκλεκτικότητα από το στερεό διάλυμα νικελίου-νιοβίου.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παραγωγή αιθυλενίου μέσω της καταλυτικής αφυδρογόνωσης αιθανίου παρουσία οξυγόνου είναι μια νέα αναπτυσσόμενη τεχνολογία με μεγάλη δυναμική και ιδιαίτερο οικονομικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον. Η παρουσία καταλύτη, ο οποίος θα ενεργοποιεί εκλεκτικά τους δεσμούς C-H του αιθανίου προς αιθυλένιο και θα παρεμποδίζει τις θερμοδυναμικά ευνοούμενες αντιδράσεις ολικής οξείδωσης, την καθιστά ιδιαίτερος συμφέρουσα έναντι της συμβατικής και παράλληλα ενεργοβόρας διεργασίας της ατμοπυρόλυσης.

Προηγούμενες μελέτες που έχουν γίνει στο εργαστήριο μας έχουν δείξει την πολλά υποσχόμενη καταλυτική συμπεριφορά των μικτών οξειδίων Ni και ιδιαίτερα του Ni-Nb-O, καθώς παρουσιάζει μεγάλη ενεργότητα και ταυτόχρονα υψηλή εκλεκτικότητα σε αιθυλένιο σε χαμηλές θερμοκρασίες [1]. Μελέτη της επίδρασης του ατομικού λόγου Nb/Ni κατέδειξε τον καταλύτη Ni_{0.85}Nb_{0.15} με ενδιάμεσο λόγο Nb/Ni ίσο με 0.176 να εμφανίζει τη βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά, με την απόδοση σε αιθυλένιο να ξεπερνάει το 45% στους 400°C [1]. Λεπτομερής χαρακτηρισμός της δομής των υλικών έδειξε ότι τα ιόντα Nb⁵⁺ αντικαθιστούν τα ιόντα Ni²⁺ ή/και συμπληρώνουν τις κενές κατιονικές θέσεις στο πλέγμα του NiO σχηματίζοντας ένα στερεό διάλυμα [1]. Σε συμφωνία με την αρχή του ελεγχόμενου σθένους [2] για τη διάλυση ιόντων υψηλότερου σθένους στο πλέγμα ενός p-τύπου μητρικού οξειδίου, αποδείχτηκε ότι το νιόβιο δρα ως δότης ηλεκτρονίων και μειώνει τη συγκέντρωση των μη-στοιχειομετρικών ηλεκτρονιόφιλων ειδών οξυγόνου (όπως O⁻, O₂⁻ και O₂²⁻) στο NiO [3],

παρεμποδίζοντας έτσι σημαντικά την ολική οξειδωση του αιθανίου σε διοξείδιο του άνθρακα και ευνοώντας την εκλεκτική μετατροπή του σε αιθυλένιο.

Στη συνέχεια, σε μια προσπάθεια εξαγωγής πιο γενικευμένων συσχετίσεων, μελετήσαμε και την επίδραση άλλων εκτός του νιοβίου μη-αναγωγικών μετάλλων στις ιδιότητες και την καταλυτική συμπεριφορά μικτών οξειδίων Ni-Me-O. Συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν αντιπροσωπευτικά μη-αναγωγικά μέταλλα από κάθε ομάδα του περιοδικού πίνακα (με σθένος από +1 to +5) με παραπλήσια ιοντική ακτίνα με το Ni²⁺. Η μελέτη μικτών οξειδίων Li, Mg, Al, Ga, Ti, Nb και Ta με νικέλιο έδειξε ότι σε όλα τα μικτά οξείδια, με εξαίρεση το Ta, τα ενισχυτικά μέταλλα εισέρχονται στο κρυσταλλικό πλέγμα του NiO, το οποίο συστέλλεται ή διαστέλλεται ανάλογα με την ιοντική ακτίνα του κατιόντος και σχηματίζονται στερεά διαλύματα. Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης O₂ έδειξαν ότι αυξανόμενου του σθένους του ενισχυτικού μετάλλου μειώνεται η περίσσεια μη-στοιχειομετρικού οξυγόνου εξαιτίας της κατιοντικής ανεπάρκειας του μητρικού οξειδίου και κατά συνέπεια, ενισχύεται η εκλεκτική μετατροπή του αιθανίου σε αιθυλένιο στην αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης [4].

Στην παρούσα μελέτη εξετάζεται η επίδραση της μεθόδου παρασκευής στα μικτά οξείδια Ni-Me-O στη δομή και την καταλυτική συμπεριφορά στην αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του αιθανίου. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν και συγκρίνονται δύο σειρές μικτών οξειδίων Ni-Me-O, όπου Me= Li, Mg, Al, Ga, Ti και Nb, με σταθερό ατομικό λόγο Me/Ni ίσο με 0.176, με τη μέθοδο της εξάτμισης και τη μέθοδο της συμπλοκοποίησης με κιτρικό οξύ. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [5], η μέθοδος της συμπλοκοποίησης με κιτρικό οξύ είναι μια απλή και αποτελεσματική τεχνική για την σύνθεση ναοκρυσταλλικών οξειδίων με σχετικά στενή κατανομή μεγέθους σωματιδίων. Επιπλέον, στην περίπτωση παρασκευής μικτών οξειδίων, η μέθοδος αυτή εξασφαλίζει μεγαλύτερη ομοιογένεια στην κατανομή των κατιόντων, καθώς για την σύνθεση χρησιμοποιείται ένα ετερομεταλλικό σύμπλοκο με την επιθυμητή στοιχειομετρία κατιόντων αντί δύο ξεχωριστών μεταλλικών συμπλόκων που χρησιμοποιούνται στη συμβατική μέθοδο εξάτμισης [6].

Η επίδραση της μεθόδου παρασκευής μελετάται ως προς τα φυσικοχημικά και δομικά χαρακτηριστικά των υλικών και την απόδοσή τους στην αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του αιθανίου προς αιθυλένιο.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Παρασκευή καταλυτών

Δύο σειρές μικτών οξειδίων Ni-Me-O, όπου Me= Li, Mg, Al, Ga, Ti και Nb, με σταθερό ατομικό λόγο Me/Ni ίσο με 0.176, παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της εξάτμισης και τη μέθοδο της συμπλοκοποίησης με κιτρικό οξύ.

Η μέθοδος της εξάτμισης περιελάμβανε τη διάλυση των πρόδρομων ενώσεων σε κατάλληλο διαλύτη, θέρμανση και ανάδευση του διαλύματος που περιείχε και τα δύο μέταλλα στους 70°C για 1h και εξάτμιση του διαλύτη υπό κενό. Στην περίπτωση του Li, Mg, Al και Ga, τα μικτά οξείδια παρασκευάστηκαν από υδατικά διαλύματα νιτρικού νικελίου και του αντίστοιχου νιτρικού άλατος του ενισχυτικού μετάλλου, με εξαίρεση το Nb, για το οποίο χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα αμμωνιακού οξαλικού νιοβίου. Το μικτό οξείδιο με τιτάνιο παρασκευάστηκε από nickel acetate και ισοπροποξείδιο τιτανίου διαλυμένα σε αιθανόλη. Μετά την εξάτμιση του διαλύτη, ακολουθούσε ξήρανση των σχηματιζόμενων υλικών στους 110°C για 18h και τέλος, πύρωση στους 450°C για 5h υπό ροή συνθετικού αέρα.

Η μέθοδος της συμπλοκοποίησης των μεταλλοκατιόντων με κιτρικό οξύ [5] περιελάμβανε διάλυση των πρόδρομων ενώσεων σε υδατικό διάλυμα κιτρικού οξέος με αναλογία συνολικών μεταλλικών κατιόντων προς κιτρικά ιόντα 1:1 και θέρμανση του διαλύματος που περιείχε και τα δύο μέταλλα στους ~ 100°C υπό συνεχή μηχανική ανάδευση για την σταδιακή απομάκρυνση του διαλύτη και το σχηματισμό πηκτώματος με υψηλό ιξώδες. Για το νικέλιο, χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομη ένωση το νιτρικό νικέλιο, ενώ για όλα τα υπόλοιπα μέταλλα

χρησιμοποιήθηκαν οι πρόδρομες ενώσεις που προαναφέρονται πιο πάνω για τη μέθοδο της εξάτμισης. Μετά το σχηματισμό του πηκτώματος, ακολουθούσε ξήρανση των υλικών στους 110°C όπου το πήκτωμα διογκωνόταν και μετατρεπόταν σε ένα αποξηραμένο υλικό με σπογγώδη υφή. Τέλος, τα υλικά πυρώθηκαν παρουσία αέρα στους 450°C για 5h.

Χαρακτηρισμός καταλυτών

Η ειδική επιφάνεια των καταλυτών μετρήθηκε με τη μέθοδο της φυσικής προσρόφησης αζώτου (BET) στους 77K, σε μια διάταξη Autosorb-1 Quantachrome.

Οι σχηματιζόμενες κρυσταλλικές φάσεις προσδιορίστηκαν με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (X-ray Diffraction), σε ένα περιθλασίμετρο SIEMENS D500 με ακτινοβολία Cu(K α). Το μέγεθος των κρυσταλλιτών NiO στα καταλυτικά υλικά υπολογίστηκε από τη διαπλάτυνση των γραμμών περίθλασης στα αντίστοιχα ακτινογραφήματα XRD, χρησιμοποιώντας της εξίσωση Scherrer. Αντίστοιχα, οι αποστάσεις d κάθε ανάκλασης hkl χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του μεγέθους της μοναδιαίας κυψελίδας.

Πειράματα οξειδωτικής αφυδρογόνωσης αιθανίου

Τα πειράματα οξειδωτικής αφυδρογόνωσης αιθανίου για την αξιολόγηση της καταλυτικής συμπεριφοράς των υλικών διεξάχθηκαν σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες μεταβλητής θερμοκρασίας (300°C - 450°C) και σταθερό λόγο W/F=0.54g.s/cm³ (σύσταση τροφοδοσίας: 9% C₂H₆/ 9% O₂/82% He). Πριν από κάθε πείραμα, γινόταν ενεργοποίηση του καταλύτη υπό ροή οξυγόνου στους 500°C για 30min. Τα αέρια προϊόντα αναλύονταν on-line σε αέριο χρωματογράφο Perkin Elmer, εξοπλισμένο με ανιχνευτή TCD. Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε διάταξη από δύο στήλες: μια στήλη Porapak Q και μια στήλη MS 5A.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Χαρακτηρισμός καταλυτών

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται τα κυριότερα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των μικτών οξειδίων Ni-Me-O που παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους της εξάτμισης και της συμπλοκοποίησης με κιτρικό οξύ.

Σύμφωνα με τις μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας των καταλυτών με τη μέθοδο BET, η μέθοδος της συμπλοκοποίησης με κιτρικό οξύ οδηγεί στην σύνθεση υλικών με αυξημένη ειδική επιφάνεια, κάτι που ήταν αναμενόμενο καθώς η μέθοδος αυτή επιτυγχάνει τη σύνθεση ομογενών οξειδίων με νανοσωματίδια. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το μέγεθος των σωματιδίων NiO στα υλικά, το οποίο υπολογίστηκε από τα ακτινογραφήματα XRD εφαρμόζοντας την εξίσωση Scherrer και παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.

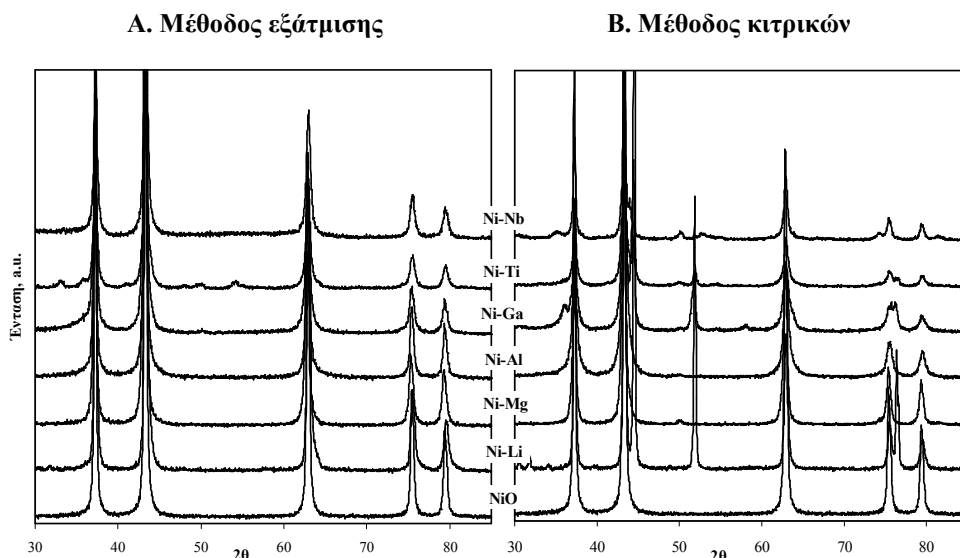
Πίνακας 1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των μικτών οξειδίων Ni-Me-O

Καταλύτης	Ιονική ακτίνα, Å	Μέθοδος εξάτμισης			Μέθοδος συμπλοκοποίησης με κιτρικό οξύ		
		Ειδική επιφάνεια, m ² /g	Μέγεθος μοναδιαίας κυψελίδας, Å	Μέγεθος NiO, nm	Ειδική επιφάνεια, m ² /g	Μέγεθος μοναδιαίας κυψελίδας, Å	Μέγεθος NiO, nm
NiO	0.69	16.7	4.1762	31.8	-	-	-
Ni-Li ¹⁺	0.60	7.6	4.1704	28.0	14.4	4.1734	31.2
Ni-Mg ²⁺	0.86	19.2	4.1847	29.9	24.7	4.1783	28.1
Ni-Al ³⁺	0.67	67.8	4.1781	32.3	85.6	4.1709	17.0
Ni-Ga ³⁺	0.76	45.3	4.1805	27.3	29.3	4.1760	23.1
Ni-Ti ⁴⁺	0.61	18.6	4.1750	22.7	34.5	4.1745	18.8
Ni-Nb ⁵⁺	0.64	85.1	4.1725	16.7	22.6	4.1728	29.5

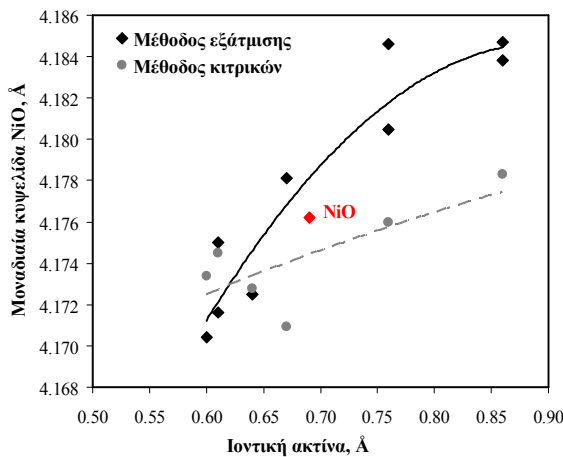
Συγκρίνοντας τις δύο στήλες παρατηρούμε, στα περισσότερα οξειδία, μια καθαρή μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών, η οποία κυμαίνεται από 6% για την περίπτωση του Ni-Mg-O έως και 50% για το Ni-Al-O. Εξάιρεση αποτελούν τα μικτά οξειδία Ni-Ga-O και Ni-Nb-O, τα οποία παρουσιάζουν δραματική μείωση στην ειδική επιφάνεια, ειδικότερα στην περίπτωση του νιοβίου το οποίο παρουσιάζει ταυτόχρονα και μεγάλη αύξηση στο μέγεθος των κρυσταλλιτών NiO.

Η μέθοδος της Περιθλασιμετρίας Ακτίνων X (XRD) εφαρμόστηκε για τη μελέτη των κρυσταλλικών φάσεων που σχηματίζονται στα υπό μελέτη υλικά. Στο Σχήμα 1 παρατίθενται τα ακτινογραφήματα που λήφθηκαν για όλους τους καταλύτες. Τα μικτά οξειδία νικελίου παρασκευασμένα με τη μέθοδο της εξάτμισης εμφανίζουν γραμμές ανάκλασης που αντιστοιχούν μόνο στην κρυσταλλική φάση NiO, με εξαίρεση το Ni-Ti-O όπου ανιχνεύεται ελάχιστη ποσότητα κρυσταλλικού TiO₂. Μια αρκετά διαφορετική εικόνα παρουσιάζεται κατά την σύνθεση των υλικών με τη μέθοδο των κιτρικών. Στην περίπτωση αυτή, μόνο το Ni-Mg-O και Ni-Al-O εμφανίζουν μόνο την κρυσταλλική φάση του NiO, ενώ τα μικτά οξειδία του Li, Ga και Ti παρουσιάζουν οξείες ανακλάσεις που αντιστοιχούν σε μεταλλικό νικέλιο, η ένταση των οποίων μειώνεται με τη σειρά αναφοράς των οξειδίων. Ο σχηματισμός μεταλλικού νικελίου ήταν μη αναμενόμενος, καθώς τα υλικά πυρώθηκαν παρουσία αέρα. Παρόλ' αυτά, φαίνεται ότι το αναγωγικό περιβάλλον που δημιουργείται τοπικά από την αποσύνθεση των κιτρικών κατά τη διάρκεια της θέρμανσης εμποδίζει την πλήρη οξειδωση του νικελίου στη μεγαλύτερη οξειδωτική βαθμίδα στις σχετικά ήπιες συνθήκες πύρωσης που χρησιμοποιήσαμε. Παρόμοια φαινόμενα έχουν αναφερθεί και στη βιβλιογραφία κατά τη σύνθεση μικτών οξειδίων La-Ni-O [7] και περοβσκιτών SrBi₂Nb₂O₉ [8] με χρήση κιτρικών ιόντων κατά την παρασκευή. Επιπλέον, στο μικτό οξείδιο Ni-Ga-O citrate σχηματίζεται και η μικτή φάση NiGa₂O₄, ενώ τέλος στο Ni-Nb-O citrate σχηματίζονται πέραν του NiO και μικρή ποσότητα προσμίξεων Nb₂O₅ και NbO. Ο σχηματισμός της μικτής φάσης NiGa₂O₄ και ο διαχωρισμός των δύο φάσεων στο Ni-Nb-O μπορεί να εξηγήσει και τη σημαντική μείωση της ειδικής επιφάνειας των δύο αυτών υλικών κατά την παρασκευή τους με τη μέθοδο της συμπλοκοποίησης με κιτρικό οξύ (βλ. Αποτελέσματα BET).

Η περαιτέρω ανάλυση των φασμάτων περιθλασης ακτίνων X επιτρέπει τον υπολογισμό των παραμέτρων του κρυσταλλικού πλέγματος της φάσης NiO που ανιχνεύτηκε στα υπό μελέτη μικτά οξειδία (Πίνακας 1).



Σχήμα 1. Ακτινογραφήματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X των μικτών οξειδίων Ni-Me-O παρασκευασμένα με τη μέθοδο (α) εξάτμισης; (β) κιτρικών



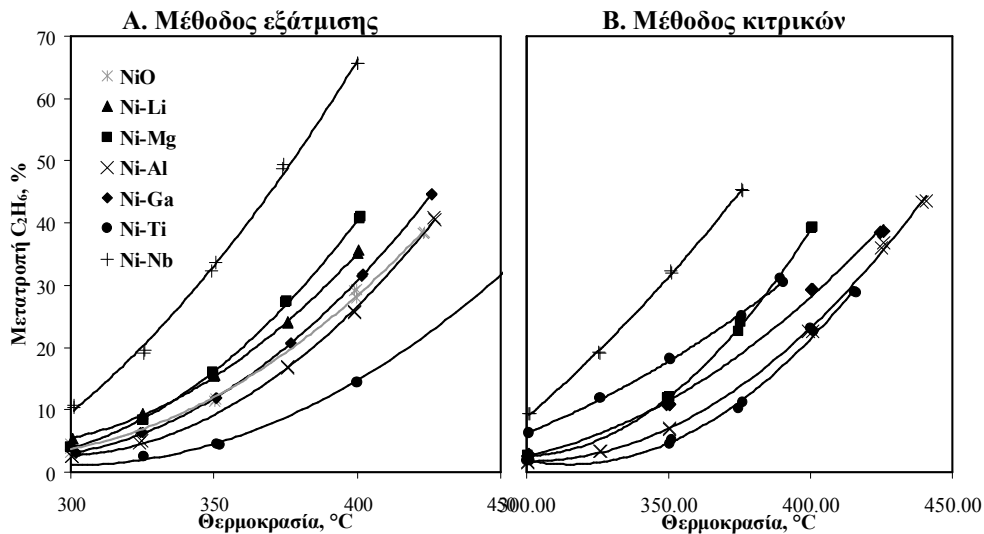
Σχήμα 2. Μεταβολή της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυσταλλικού πλέγματος του NiO σαν συνάρτηση της ιοντικής ακτίνας του ενισχυτικού μετάλλου στα μικτά οξειδία Ni-Me-O

διαστέλλεται ανάλογα με την ακτίνα του ενισχυτικού μετάλλου σε σχέση με αυτήν του μητρικού ιόντος Ni^{2+} . Σύγκριση μεταξύ του μεγέθους της μοναδιαίας κυψελίδας NiO στα αντίστοιχα μικτά οξειδία παρασκευασμένα με τις δύο διαφορετικές μεθόδους δείχνει ότι παρόλο που και με τις δύο τεχνικές σχηματίζονται στερεά διαλύματα, η ενσωμάτωση των ιόντων των ενισχυτικών μετάλλων στο πλέγμα του NiO φαίνεται να είναι πιο επιτυχημένη κατά την παρασκευή με τη μέθοδο της εξάτμισης, σε συμφωνία και με την ανάλυση XRD που ανιχνεύει διαχωρισμό φάσεων και σχηματισμό μικτών φάσεων στα υλικά που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο των κιτρικών.

Η ανάλυση αυτή δείχνει ότι το καθαρό NiO κρυσταλλώνεται σε κυβική εδροκεντρωμένη δομή με πλεγματική παράμετρο $a = 4.1762 \text{ \AA}$, σε συμφωνία με δημοσιευμένα δεδομένα (JCPDS 4-835). Η εισαγωγή των δευτερευόντων μετάλλων οδηγεί σε αλλαγή του μεγέθους του κρυσταλλικού πλέγματος του NiO στα μικτά οξειδία. Οι μεταβολές αυτές μπορούν να αποδοθούν στην ενσωμάτωση των ενισχυτικών μετάλλων στο οξείδιο του νικελίου μέσω της αντικατάστασης κάποιων ιόντων Ni^{2+} από ιόντα Me^{x+} στο κρυσταλλικό πλέγμα και τον σχηματισμό στερεών διαλυμάτων Ni-Me-O. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1, η μοναδιαία κυψελίδα NiO συστέλλεται ή

Αξιολόγηση καταλυτικής συμπεριφοράς

Η αξιολόγηση των μικτών οξειδίων Ni-Me-O στην αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του αιθανίου προς αιθυλένιο έδειξε ότι τα υλικά αυτά αποτελούν υψηλά ενεργούς καταλύτες σε χαμηλή περιοχή θερμοκρασιών αντίδρασης. Στο Σχήμα 3, παρουσιάζεται η μετατροπή του αιθανίου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για όλα τα μικτά οξειδία νικελίου που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.



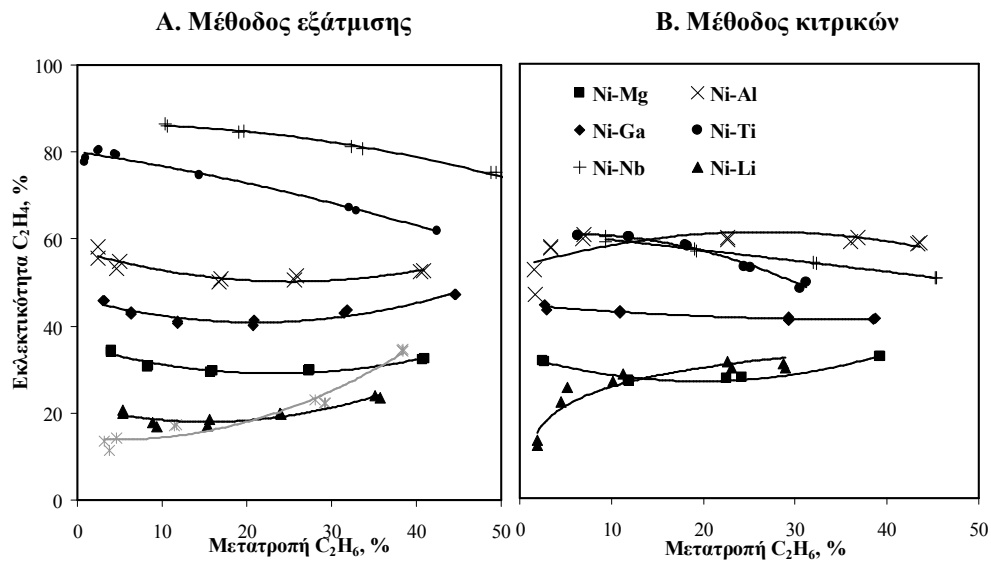
Σχήμα 3. Μετατροπή αιθανίου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας ($W/F=0.54 \text{ g.s/cm}^3$, $C_2H_6/O_2=1/1$)

Η ενεργότητα των μικτών οξειδίων Ni-Me-O παρασκευασμένα με τη μέθοδο της εξάτμισης παρουσιάζεται στο Σχήμα 3Α. Το Ni-Nb-O εμφανίζει την υψηλότερη μετατροπή αιθανίου, ενώ η ενεργότητα των υπόλοιπων οξειδίων ακολουθεί περίπου το σθένος των ενισχυτικών μετάλλων με την ακόλουθη σειρά: Ni-Nb >> Ni-Mg = Ni-Li > Ni-Ga = NiO ≥ Ni- Al >> Ni-Ti >> Ni-Ta. Παρόλο που οι ειδικές επιφάνειες των καταλυτών διαφέρουν σημαντικά, η ειδική επιφάνεια δεν φαίνεται να διατελεί καθοριστικό παράγοντα στην ενεργότητα των υλικών.

Η επίδραση της μεθόδου παρασκευής στην ικανότητα των υλικών να μετατρέπουν το αιθάνιο φαίνεται στο Σχήμα 3Β, στο οποίο παρίσταται η μετατροπή του αιθανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα μικτά οξείδια παρασκευασμένα με τη μέθοδο της συμπλοκοποίησης με κιτρικά. Παρατηρούμε ότι η επίδραση αυτή είναι μικρή, τουλάχιστον όσον αφορά την δραστηριότητα των υλικών, για την πλειοψηφία των μικτών οξειδίων που μελετήθηκαν. Συγκεκριμένα, τα μικτά οξείδια του νικελίου με νιόβιο, μαγνήσιο, γάλλιο και αργίλιο δεν εμφανίζουν αξιοσημείωτες μεταβολές στην ικανότητα μετατροπής του αιθανίου ανάλογα με την μέθοδο παρασκευής, παρόλο που όπως δείχνουν τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού, η μέθοδος των κιτρικών οδηγεί σε οξείδια με σημαντικά υψηλότερες ειδικές επιφάνειες. Αυτό επιβεβαιώνει την προηγούμενη παρατήρηση ότι η ειδική επιφάνεια δεν παίζει καθοριστικό ρόλο στη δραστηριότητα των μικτών οξειδίων νικελίου στην οξειδωτική αφυδρογόνωση του αιθανίου. Αντίθετα, σημαντικές μεταβολές παρατηρούνται στους καταλύτες Ni-Li-O και Ni-Ti-O. Στην περίπτωση του λιθίου, η σύνθεση με τη μέθοδο των κιτρικών οδηγεί σε υποδιπλασιασμό της ενεργότητας σε σχέση με την αντίστοιχη για τη μέθοδο εξάτμισης, κάτι που πιθανόν να οφείλεται στο μεγάλο ποσοστό μεταλλικού νικελίου που ανιχνεύτηκε στο δείγμα με τη μέθοδο XRD και που είναι ανενεργό στην αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης. Το Ni-Ti-O παρουσιάζει από την άλλη τεράστια αύξηση στη δραστηριότητα όταν η σύνθεση γίνεται με τη μέθοδο των κιτρικών, όπου παρατηρείται τριπλασιασμός της ενεργότητας σε σχέση με το αντίστοιχο οξείδιο της μεθόδου εξάτμισης. Τα μέχρι τώρα αποτελέσματα χαρακτηρισμού αδυνατούν να εξηγήσουν αυτή την συμπεριφορά που παρατηρείται στο τιτάνιο. Περαιτέρω χαρακτηρισμός της δομής και των ιδιοτήτων του Ni-Ti-O απαιτείται για διαλεύκανση της επίδρασης της μεθόδου παρασκευής στο υλικό αυτό.

Πέρα από την ενεργότητα, η εκλεκτικότητα προς το επιθυμητό προϊόν, το αιθυλένιο, αποτελεί ίσως την πιο καίρια παράμετρο για την αξιολόγηση καταλυτών οξειδωτικής αφυδρογόνωσης. Η εκλεκτικότητα προς αιθυλένιο απεικονίζεται συναρτήσει της μετατροπής αιθανίου στο Σχήμα 4Α και 4Β για τα μικτά οξείδια νικελίου παρασκευασμένα με τη μέθοδο εξάτμισης και τη μέθοδο των κιτρικών αντίστοιχα. Τα μικτά οξείδια νικελίου παρουσιάζουν εκλεκτικότητες αιθυλενίου που κυμαίνονται από 20% έως 90% ανάλογα με τη φύση του ενισχυτικού μετάλλου, κάτι που επιδεικνύει την μεγάλη επίδραση της φύσης του μετάλλου στην καταλυτική συμπεριφορά. Μπορούμε επίσης να παρατηρήσουμε ότι, με εξαίρεση το Ni-Ti-O, η μείωση της εκλεκτικότητας με αύξηση της μετατροπής που οφείλεται στις δευτερεύουσες αντιδράσεις καύσης του αιθυλενίου είναι μικρή και δηλώνει ότι τα υλικά αυτά δεν καταλύουν την περαιτέρω οξείδωση του παραγόμενου αιθυλενίου σε οξείδια του άνθρακα.

Όσον αφορά την πρώτη κατηγορία οξειδίων (μέθοδος εξάτμισης, σχήμα 4Α), οι πειραματικές μετρήσεις φανερώνουν ξεκάθαρα ότι όσο μεγαλύτερο είναι το σθένος του ενισχυτικού κατιόντος, τόσο υψηλότερη είναι και η εκλεκτικότητα στο επιθυμητό προϊόν, με το Ni-Nb-O να παρουσιάζει την υψηλότερη (90%) και το Ni-Li-O την χαμηλότερη (19%) εκλεκτικότητα. Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης O₂ [4] έδειξαν ότι αυξανόμενου του σθένους του ενισχυτικού μετάλλου μειώνεται η περίσσεια μη-στοιχειομετρικού οξυγόνου εξαιτίας της κατιονικής ανεπάρκειας του μητρικού οξειδίου και κατά συνέπεια, ενισχύεται η εκλεκτική μετατροπή του αιθανίου σε αιθυλένιο στην αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης.



Σχήμα 4. Εκλεκτικότητα σε αιθυλένιο σαν συνάρτηση της μετατροπής αιθανίου (W/F=0.54g.s/cm³, C₂H₆/O₂=1/1)

Η επίδραση της παρασκευής των υλικών με τη μέθοδο των κιτρικών στην εκλεκτικότητα παρουσιάζεται στο Σχήμα 4B. Οι μεταβολές που λαμβάνουν χώρα έχουν γενικά ως αποτέλεσμα τη μείωση της εκλεκτικότητας των υλικών προς το αιθυλένιο σε σχέση με τα αντίστοιχα υλικά της μεθόδου εξάτμισης. Στα μικτά οξειδία Ni-Mg-O, Ni-Ga-O και Ni-Al-O, η εκλεκτικότητα δεν εμφανίζει αξιοσημείωτες μεταβολές ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής, όμοια με την ενεργότητα των υλικών αυτών προς το αιθάνιο. Η εκλεκτικότητα των Ni-Nb-O, Ni-Li-O και Ni-Ti-O υπόκειται μεγάλη μείωση, η οποία κυμαίνεται από 25% έως και 50%. Στην περίπτωση του λιθίου αυτό πιθανόν να οφείλεται στο μεγάλο ποσοστό μεταλλικού νικελίου που ανιχνεύτηκε στο δείγμα, το οποίο φαίνεται να επηρεάζει αρνητικά τόσο την ενεργότητα όσον και την εκλεκτικότητα του υλικού. Ομοίως πιθανόν να συμβαίνει και στο Ni-Ti-O, όπου επίσης εντοπίστηκε μεταλλικό νικέλιο, το οποίο όμως δεν λειτούργησε αρνητικά στην ενεργότητα του υλικού η οποία και αυξήθηκε. Τέλος, όσον αφορά το Ni-Nb-O παρασκευασμένο με τη μέθοδο των κιτρικών, εκτιμάται ότι η μείωση στην εκλεκτικότητα συνδέεται με το διαχωρισμό των φάσεων και το σχηματισμό ελεύθερου NiO και Nb₂O₅, φάσεις οι οποίες φαίνεται να έχουν μικρότερη εκλεκτικότητα από το στερεό διάλυμα νικελίου-νιοβίου.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η συμπεριφορά των μικτών οξειδίων νικελίου στην αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του αιθανίου προς αιθυλένιο εξαρτάται ισχυρά από τη φύση του ενισχυτικού μετάλλου, με βέλτιστη επίδραση αυτή του νιοβίου η οποία οδηγεί στην παρασκευή καταλύτη με πολύ υψηλή ενεργότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες (>60% μετατροπή@400°C) και υψηλή εκλεκτικότητα στο επιθυμητό προϊόν (~90%). Μελέτη μικτών οξειδίων Ni-Me-O, όπου Me=Li, Mg, Al, Ga, Ti και Nb, παρασκευασμένα με τη μέθοδο της εξάτμισης έδειξε ότι αυξανόμενου του σθένους του ενισχυτικού μετάλλου μειώνεται η περίσσεια μη-στοιχειομετρικού οξυγόνου εξαιτίας της κατιονικής ανεπάρκειας του μητρικού οξειδίου και ενισχύεται η εκλεκτική μετατροπή του αιθανίου σε αιθυλένιο. Η παρασκευή των υλικών αυτών με τη μέθοδο της συμπλοκοποίησης με κιτρικό οξύ δεν επηρεάζει την καταλυτική απόδοση των υλικών στην περίπτωση του Mg, Al, Ga, ενώ την επηρεάζει αρνητικά στην περίπτωση του Li, Ti και Nb επιφέροντας σημαντική μείωση στην εκλεκτικότητα προς

αιθυλένιο. Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού υποδηλώνουν ότι η μείωση αυτή αποδίδεται στο μεταλλικό νικέλιο που σχηματίζεται στα οξειδία Li και Ti και οφείλεται στο αναγωγικό περιβάλλον που δημιουργείται τοπικά από την αποσύνθεση των κιτρικών κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Όσον αφορά το Ni-Nb-O εκτιμάται ότι η μείωση στην εκλεκτικότητα συνδέεται με το διαχωρισμό των φάσεων και το σχηματισμό ελεύθερου NiO και Nb₂O₅, φάσεις οι οποίες φαίνεται να έχουν μικρότερη εκλεκτικότητα από το στερεό διάλυμα νικελίου-νιοβίου. Περαιτέρω χαρακτηρισμός των υλικών με φασματοσκοπικές μεθόδους και επιπλέον πειράματα αναμένεται να δώσουν περισσότερες πληροφορίες για τις διαφορές στη δομή των υλικών που παρασκευάστηκαν με τις δύο μεθόδους και εξηγήσεις για την επίδραση που παρατηρείται στην καταλυτική τους συμπεριφορά.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Heracleous E. and Lemonidou A.A., J. Catal. **237**:162 (2006).
- [2]. Cox P.A., Transition Metal Oxides: An Introduction to Their Electronic Structure and Properties, Oxford University Inc., New York (1992), p. 170.
- [3]. Heracleous E. and Lemonidou A.A., J. Catal. **237**:175 (2006).
- [4]. Heracleous E. and Lemonidou A.A., *manuscript under preparation*
- [5]. Marcilly C., Courty P. and Delmon B, J. American Ceramic Society **53**:56 (1970).
- [6]. Bhagwat M. and Ramaswamy V, Materials Research Bulletin **39**: 1627 (2004).
- [7]. Ladavos A.K. and Pomonis P.J., Appl. Catal. B **2**:27 (1993).
- [8]. Nelia D., van Bael M.K., van den Rul H., Mullens J., van Poucke L.C, Vanhoyland G., d'Haen J., Laureyn W. and Wouters D.J., Integrated Ferroelectrics **45**:205 (2002).