

Οξειδωτική Σύζευξη του Μεθανίου προς Ανωτέρους Υδρογονάνθρακες Παρουσία Καταλυτή Li/MgO-CeO₂. Επίδραση της

Προσθήκης του Mg²⁺ και του Li⁺

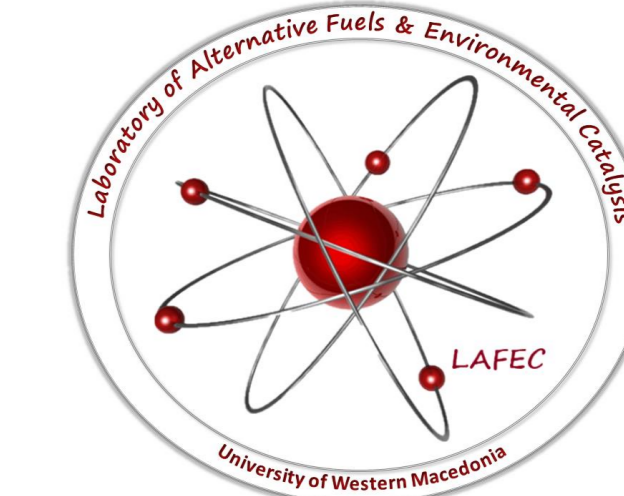
Σιακαβέλας Γ.Ι.¹, Χαρισίου Ν.Δ.¹, Γεντεκάκης Γ.², Πολυχρονοπούλου Κ.^{3,4}, Γούλα Μ.¹

¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα

²Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

³Center for Catalysis and Separation, Khalifa University of Science and Technology, Abu Dhabi, UAE

⁴Department of Mechanical Engineering, Khalifa University of Science and Technology, Abu Dhabi, UAE



Εισαγωγή

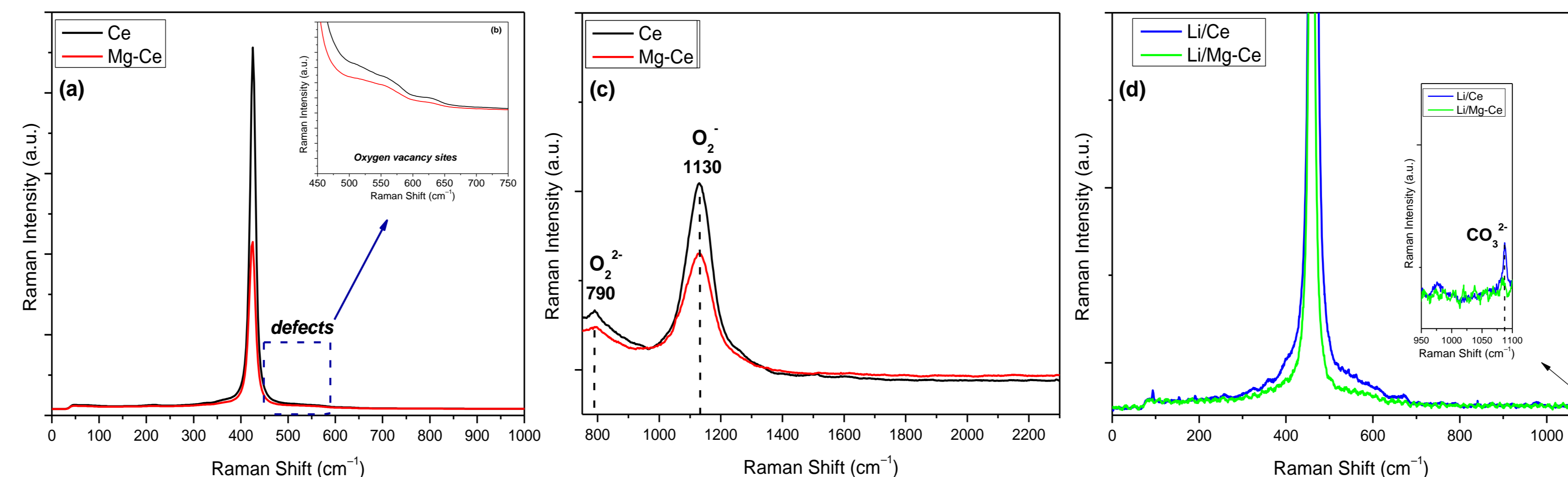
Η αντίδραση της οξειδωτικής σύζευξης του μεθανίου (OCM) είναι μια πολλά υποσχόμενη διεργασία για τη μετατροπή του μεθανίου (CH₄) και την άμεση παραγωγή υδρογονανθράκων, ήτοι αιθυλένιο (C₂H₄) και αιθάνιο (C₂H₆) [1]. Οι συγκεκριμένοι υδρογονάνθρακες χαρακτηρίζονται ως σημαντικές πρώτες ύλες στη χημική ή/και στη πετροχημική βιομηχανία. Ωστόσο, η χημική αντοχή του CH₄ και η θερμοδυναμικά ευνοούμενη παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) καθιστούν την παραγωγή C₂H₄ και C₂H₆ περίπλοκη αλλά με προοπτικές περαιτέρω ανάπτυξης. Η διεργασία της OCM περιγράφεται ως εξώθερμη αντίδραση μεταξύ CH₄ και οξυγόνου (O₂) και πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (750 - 900°C) μέσω ενός ετερογενούς - ομογενούς μηχανισμού που σχηματίζει C₂H₄, C₂H₆, H₂O και θερμότητα μέσω των ακόλουθων αντιδράσεων (Εξ. 1 & 2).



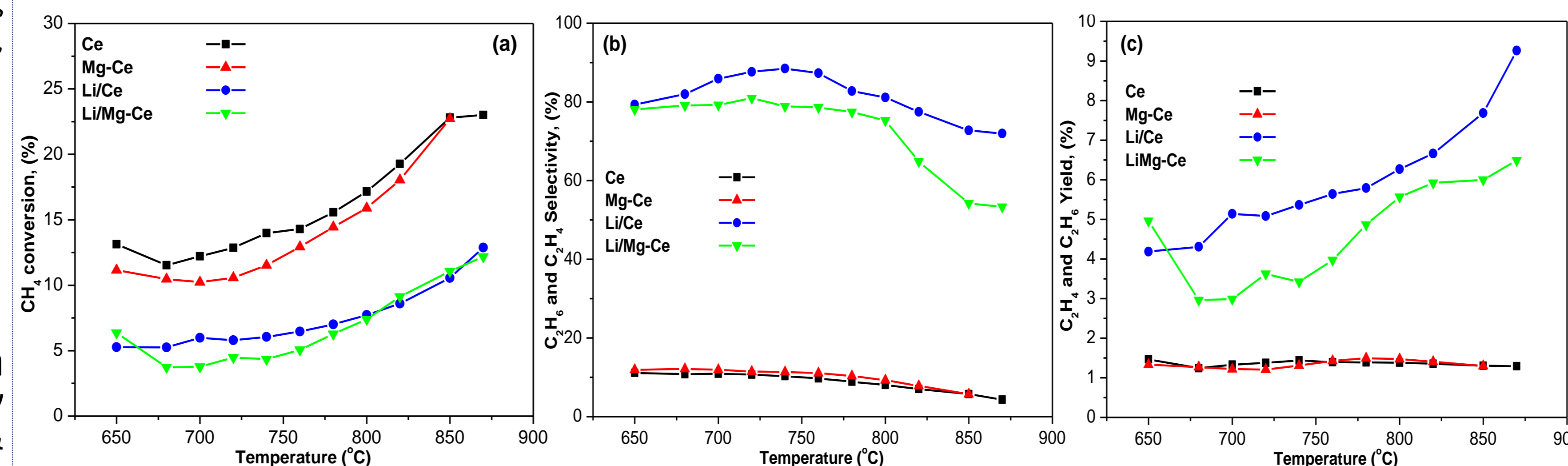
Στη παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκε πειραματική μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας και εκλεκτικότητας των καταλυτών Li/Ce και Li/Mg-Ce και των αντίστοιχων υποστρωμάτων τους (Ce & Mg-Ce) στην αντίδραση της OCM. Ως προς τη σύνθεση, τα υποστρώματα παρασκευάστηκαν ακολουθώντας την μέθοδο sol-gel με μικροκύματα, ενώ η προσθήκη του Li⁺ πραγματοποιήθηκε ακολουθώντας την τεχνική του υγρού εμποτισμού.

Αποτελέσματα & Συζήτηση

Το Σχήμα 1 (a-d) παρουσιάζει τα φάσματα Raman των δειγμάτων Ce, Mg-Ce, Li/Ce και Li/Mg-Ce. Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν συμμετρική κορυφή στα 465 cm⁻¹, η οποία αποδίδεται στη κυβική δομή του CeO₂. Επιπλέον, οι κορυφές στην περιοχή ~540 cm⁻¹ μπορούν να αποδοθούν σε κενές θέσεις οξυγόνου στην επιφάνεια του καταλύτη [2].



Σχήμα 1. (a-d) Φάσματα Raman πυρωμένων καταλυτικών δειγμάτων Ce, Mg-Ce, Li/Ce και Li/Mg-Ce.



Σχήμα 2. Καταλυτική απόδοση των Ce, Mg-Ce, Li/Ce και Li/Mg-Ce σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία αντίδρασης: (a) Μετατροπή CH₄, (b) Εκλεκτικότητα ως προς C₂H₄ και C₂H₆ και (c) Απόδοση ως προς C₂H₄ και C₂H₆.

Αποτελέσματα & Συζήτηση

Σύμφωνα με τα φάσματα Raman του Σχήματος 1c, υπάρχουν δύο κορυφές στα 790 και 1130 cm⁻¹, οι οποίες αποδίδονται στην παρουσία χημειοροφημένων ειδών οξυγόνου. Οι Jones et al. [3] ανέφεραν ότι η εκλεκτική παραγωγή C₂H₄ και C₂H₆ μέσω της αντίδρασης OCM μπορεί να λάβει χώρα μέσω των ειδών του ηλεκτροφιλικού οξυγόνου της καταλυτικής επιφάνειας (O⁻, O₂⁻ και O₂²⁻).

Στο Σχήμα 2 (a-c) παρουσιάζεται η καταλυτική απόδοση των συστημάτων Ce, Mg-Ce, Li/Ce και Li/Mg-Ce για την αντίδραση της OCM. Όπως φαίνεται, η μετατροπή του CH₄ ενισχύεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία αντίδρασης για όλα τα καταλυτικά συστήματα. Επιπρόσθετα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2a επιτυγχάνονται υψηλότερες τιμές μετατροπής CH₄ για τους καταλύτες Ce και Mg-Ce. Ωστόσο, παρατηρείται ότι η προσθήκη του Li⁺ στην επιφάνεια του καταλύτη οδήγησε στη μείωση της μετατροπής του CH₄.

Συγκεκριμένα, τα καταλυτικά συστήματα Ce και Mg-Ce έδειξαν τις υψηλότερες τιμές μετατροπής CH₄, αλλά η εκλεκτικότητα ως προς C₂H₄ και C₂H₆ ήταν κάτω από 20%, οδηγώντας σε πολύ χαμηλές τιμές απόδοσης ως προς C₂H₄ και C₂H₆ (<2%) σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος της αντίδρασης. Από την άλλη πλευρά, στις ενδιαμέσες θερμοκρασίες αντίδρασης, οι καταλύτες που περιέχουν Li⁺ παρουσίασαν τις υψηλότερες τιμές εκλεκτικότητας C₂H₄ και C₂H₆ που έφτασαν σχεδόν το 90%.

Συμπεράσματα

Τα δείγματα Ce και Mg-Ce παρουσίασαν την υψηλότερη μετατροπή CH₄, ενώ οι τιμές απόδοσης σε C₂H₄ και C₂H₆ ήταν μικρότερες από 2%. Έτσι, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι τα είδη επιφανειακού οξυγόνου στο καταλυτικό σύστημα Ce και Mg-Ce ευνοούν την πλήρη οξείδωση του CH₄. Αντιθέτως, η ενσωμάτωση του Li⁺ σε αυτά τα οξείδια οδήγησε σε αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς τα επιθυμητά προϊόντα C₂H₄ και C₂H₆, κυρίως στις ενδιαμέσες και χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης λόγω της παρουσίας των απαραίτητων ειδών επιφανειακού οξυγόνου.

Βιβλιογραφία

- Jiang, Y., et al. Science, 264 (1994) 1563-1566.
- Polychronopoulou, K., et al. Sustain. Energ. Fuels, 3 (2019) 673-691.
- Jones S.A., et al. Catal. Today, - In Press

Ευχαριστίες

Η εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Δράσης ΕΡΕΥΝΩ - ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ - ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνεΚ) (κωδικός έργου: T1ΕΔΚ-00782).