

ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΥΔΡΟΑΠΟΞΥΓΟΝΩΣΗΣ ΓΛΥΚΕΡΟΛΗΣ ΠΡΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΟΥ ΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ

Γ. Ιωαννίδου¹, Β.-Λ. Υφαντή¹, Α. Α. Λεμονίδου^{1,2*}

¹ Εργαστήριο Πετροχημικής Τεχνολογίας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Α.Π.Θ Θεσσαλονίκη

² Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών & Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ), Χαριλάου – Θέρμης, Θεσσαλονίκη

* alemonidou@cheng.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το προπυλένιο, προϊόν θερμοκαταλυτικών διεργασιών του αργού πετρελαίου, αποτελεί μια από τις σημαντικότερες ολεφίνες στην πετροχημική βιομηχανία λόγω των εκτενών χρήσεων του ως τροφοδοσία για την παραγωγή πολύτιμων χημικών προϊόντων. Ωστόσο, η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση του προπυλενίου, σε συνδυασμό με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της χρήσης των ορυκτών πόρων, καθιστά επιτακτική την εύρεση ανανεώσιμων τρόπων παραγωγής του. Η αξιοποίηση των παραγώγων βιομάζας, όπως η γλυκερόλη (παραπροϊόν της διεργασίας βιοντήζελ) αποτελεί έναν εναλλακτικό τρόπο παραγωγής πετροχημικών προϊόντων [1,2]. Συγκεκριμένα, η παραγωγή ανανεώσιμου προπυλενίου μπορεί να επιτευχθεί μέσω της καταλυτικής αντίδρασης υδροαποξυγόνωσης της γλυκερόλης [3-5].

Στην παρούσα εργασία μελετάται η αντίδραση υδροαποξυγόνωσης της γλυκερόλης προς προπυλένιο σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας (FlowCat,HEL) σε ένα στάδιο στην αέρια φάση, παρουσία καταλύτη μολυβδαινίου στηριγμένου σε Black Carbon. Η μελέτη της επίδρασης των λειτουργικών παραμέτρων της αντίδρασης (τροφοδοσία: υδατικό διάλυμα 10wt% γλυκερόλη/H₂O, θερμοκρασία: 280°C, TOS=4h, μερική πίεση P^ο_{H₂}: 8.7-56.4 bar, λόγος P^ο_{H₂}/P^ο_{γλυκ}: 22-250, LHSV: 0.4-1.2 h⁻¹, W/F: 155-517 g_{κατ}/(mol_{γλυκ}/h)) οδήγησε στη βελτιστοποίηση των πειραματικών συνθηκών. Τα κυριότερα προϊόντα που ανιχνεύονται στην υγρή φάση είναι: 1-προπανόλη, 2-προπενόλη, προπανάλη. Στην αέρια φάση εκτός από προπυλένιο, ορισμένες συνθήκες ευνοούν και το σχηματισμό προπανίου. Επιπλέον, με τη βοήθεια του λογισμικού Minitab 7.0 αναπτύχθηκαν δύο μοντέλα πρόβλεψης επιφανειακής απόκρισης (RSM) που περιγράφουν την επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στις αποκρίσεις (απόδοση και παραγωγικότητα) και προβλέπουν τις βέλτιστες λειτουργικές συνθήκες.

Η μελέτη έδειξε ότι, η υψηλή διαθεσιμότητα υδρογόνου στο σύστημα (υψηλές τιμές P^ο_{H₂}, P^ο_{H₂}/P^ο_{γλυκ}) είναι απαραίτητη καθώς καταστέλλει το σχηματισμό μερικώς αποξυγονωμένων προϊόντων ευνοώντας την παραγωγή προπυλενίου. Θετική επίδραση στο σχηματισμό προπυλενίου παρουσιάζει και η αύξηση του λόγου W/F. Ωστόσο, μεγάλες τιμές W/F (>325g_{κατ}/mol_{γλυκ}h) και P^ο_{H₂}/P^ο_{γλυκ} (>150) ευνοούν την περαιτέρω υδρογόνωση του προπυλενίου σε προπάνιο και μειώνουν το ρυθμό παραγωγής του. Υπό τις βέλτιστες συνθήκες επιτυγχάνεται μέγιστη απόδοση προπυλενίου 64.8% (παραγωγικότητα 3.1 mmol_{S_{προπ}}/g_{κατ}h), σε πλήρη μετατροπή γλυκερόλης, ενώ η 1-προπανόλη αποτελεί το κύριο προϊόν στην υγρή φάση (20% εκλεκτικότητα). Τέλος τα μοντέλα RSM που αναπτύχθηκαν οδήγησαν σε αξιόπιστα αποτελέσματα, όπως επιβεβαιώνεται από τις υψηλές τιμές του συντελεστή R² (>85%) και προέβλεψαν ότι μεγαλύτερες αποδόσεις προπυλενίου (>65%) και τιμές παραγωγικότητας (>2.2mmol_{S_{προπ}}/g_{κατ}h) μπορούν να επιτευχθούν παρουσία υψηλής συγκέντρωσης υδρογόνου (P^ο_{H₂}=45bar, P^ο_{H₂}/P^ο_{γλυκ}=150), μειώνοντας ταυτόχρονα τη συγκέντρωση των ενδιάμεσων προϊόντων.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Προπυλένιο, Γλυκερόλη, Υδροαποξυγόνωση, Μέθοδος επιφανειακής απόκρισης

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] T.K Phung, T.L.M Pham, K.B. Vu, G. Busca. (2021). *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (4): 105673-105686.
- [2] V. Zacharopoulou, A.A. Lemonidou, (2018). *Catalysts*. 8 (1): 2-20.
- [3] C.J.A Mota, V.L.C Goncalves, J.E Mellizo, A.M. Rocco, J.C Fadigas, R. Gambetta. (2016). *J. Mol.Catal.A: Chem.* 422 (1): 158-164.
- [4] V. Zacharopoulou, E.S. Vasileiadou, A.A. Lemonidou. (2015). *Green Chem.* 17 (2): 903-912.
- [5]] V. Zacharopoulou, E.S. Vasileiadou, A.A. Lemonidou. (2018). *ChemSusChem*. 11 (1): 264-275.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα έρευνα υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της δράσης ΕΡΕΥΝΩ – ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ – ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ και συγχρηματοδοτήθηκε από το Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης (ΕΤΠΑ) της Ευρωπαϊκής Ένωσης και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ) (κωδικός έργου Τ1ΕΔΚ-02864).

Η κ. Γ. Ιωαννίδου ευχαριστεί την Ένωση Γερμανικών Ερευνητικών Κέντρων Helmholtz για τη διδακτορική υποτροφία στο πλαίσιο του Ευρωπαϊκού πρόγραμματος Helmholtz European Partnership for Technological Advancement (HEPTA).