

Παραγωγή «Πράσινου» Προπυλενίου μέσω Εκλεκτικής Υδρο-αποξυγόνωσης Γλυκερόλης: Διερεύνηση των Σταδίων της Αντίδρασης

B. Ζαχαροπούλου¹, E. Βασιλειάδου¹ και Α.Α. Λεμονίδου^{1,2*}

¹Εργαστήριο Πετροχημικής Τεχνολογίας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

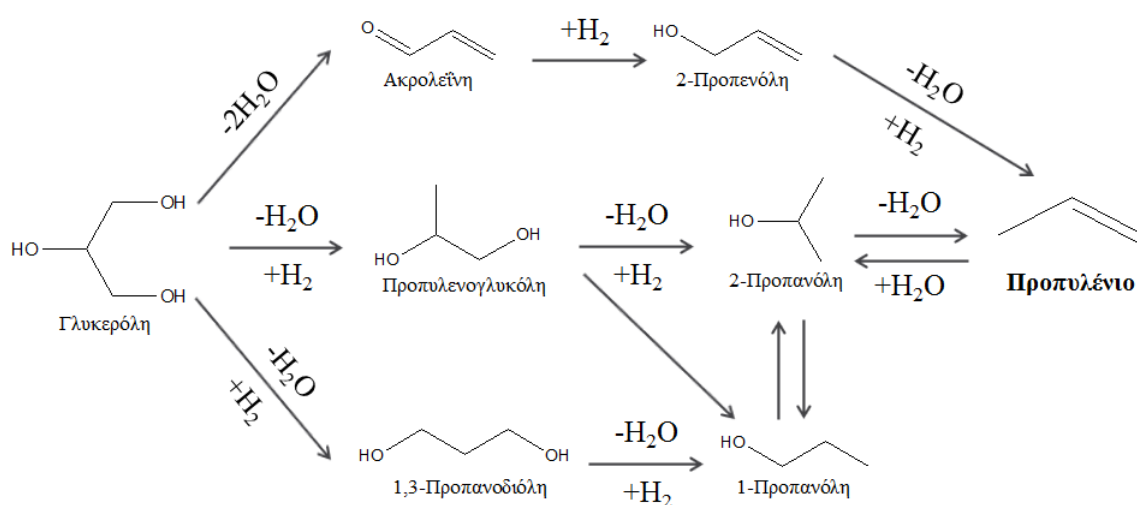
²Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων, ΕΚΕΤΑ

Το προπυλένιο αποτελεί μια από τις σημαντικότερες ολεφίνες καθώς χρησιμοποιείται εκτενώς στη βιομηχανία των πετροχημικών, ως τροφοδοσία, για την παραγωγή πολύτιμων προϊόντων. Συμβατικά, παράγεται μέσω των εξαιρετικά ενεργοβόρων και ρυπογόνων αντιδράσεων καταλυτικής πυρόλυσης. Η συνεχής και αυξανόμενη ζήτησή του στην αγορά, κυρίως για την παραγωγή πολυ-προπυλενίου, καθιστά επιτακτικό το σχεδιασμό νέων μεθόδων παραγωγής, με σκοπό να βελτιώσουν ή να αντικαταστήσουν τις υπάρχουσες. Τα περιβαλλοντικά ζητήματα που προκύπτουν από την ανυπολόγιστη χρήση και την κακή διαχείριση των ορυκτών πόρων έχουν φέρει στο προσκήνιο την ανάγκη για την ανάπτυξη εναλλακτικών, χημικών διεργασιών, φιλικών προς το περιβάλλον. Την τελευταία δεκαετία, οι εκτενείς μελέτες σχετικά με την αξιοποίηση της βιομάζας για την παραγωγή χημικών προϊόντων και καυσίμων, καταδεικνύουν την προοπτική να χρησιμοποιηθεί ως τροφοδοσία, με στόχο να ανταγωνιστεί, ακόμη και να αντικαταστήσει, αντίστοιχες που προέρχονται από ορυκτές πηγές. Η γλυκερόλη, ένα από τα 12 πιο «υποσχόμενα» προϊόντα βιομάζας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή μεγάλου αριθμού προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Προσφάτως, έχει μελετηθεί η καταλυτική μετατροπή της προς σχηματισμό αλκανίων αλλά και αλκενίων, όπως αιθάνιο, προπάνιο και προπυλένιο. [1-3] Νέες, εναλλακτικές διεργασίες υπόσχονται την καταλυτική μετατροπή της γλυκερόλης προς το πολύτιμο προπυλένιο, μέσω αντιδράσεων υδρο-αποξυγόνωσης. Σε πρόσφατη μελέτη της ομάδας μας παρουσιάστηκαν ενθαρρυντικά αποτελέσματα για τη συγκεκριμένη διεργασία, παρουσία καταλυτών βασισμένων στο μολυβδαίνιο: το προπυλένιο αποτελεί το κύριο προϊόν με 76,1% εκλεκτικότητα μετά από αντίδραση 6h (88,8% μετατροπή γλυκερίνης) και 100% εκλεκτικότητα στην αέρια φάση [4].

Η παρούσα μελέτη περιλαμβάνει τη σύνθεση, το χαρακτηρισμό και την αξιολόγηση καταλυτών Mo, στηριγμένων σε άνθρακες, με κύριο σκοπό τη διερεύνηση των επιμέρους σταδίων της αντίδρασης υδρο-αποξυγόνωσης της γλυκερόλης προς προπυλένιο. Η μέθοδος σύνθεσης των υλικών αποτέλεσε συνδυασμό των τεχνικών συγκαταβύθισης και υγρού εμποτισμού. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας και πλήρους ανάμιξης. Οι τυπικές πειραματικές συνθήκες ήταν οι εξής: Θερμοκρασία: 300°C, Αρχική πίεση υδρογόνου: 8 MPa, Βάρος καταλύτη: 1,50 g, Τροφοδοσία: 90 ml, 2,0w/w% υδατικού διαλύματος, Ρυθμός ανάδευσης: 800 rpm και Χρόνος αντίδρασης 2h.

Αποδεικνύεται πως οι καταλύτες Mo/C είναι δραστικοί στη διάσπαση δεσμών C-O καθώς και στη δημιουργία ενός διπλού δεσμού μεταξύ των ανθράκων (C=C), καταλήγοντας σε ολική απομάκρυνση του περιεχόμενου οξυγόνου της γλυκερόλης, ως H₂O, και όχι στη σχάση δεσμών C-C. Ενεργή φάση των παραπάνω αντιδράσεων αποτελεί το μερικώς ανηγμένο οξειδίο του μολυβδαίνιου, MoO₂, παρέχοντας δι-λειτουργικές ιδιότητες (μεταλλική-όξινη δράση) και καταλύοντας, με τον τρόπο αυτό, αλληπάλληλα στάδια αφυδάτωσης-υδρογόνωσης. Σύμφωνα με την κατανομή των προϊόντων, το προπυλένιο αποτελεί το μοναδικό προϊόν στην αέρια φάση (100% εκλεκτικότητα), ενώ η 2-προπενόλη και η προπυλενογλυκόλη αποτελούν τα κύρια προϊόντα της υγρής φάσης. [4] Για τη διερεύνηση των επιμέρους σταδίων της αντίδρασης υδροαποξυγόνωσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα χρησιμοποιώντας ως τροφοδοσία τα κυριότερα υγρά προϊόντα της αντίδρασης: 2-

προπενόλη, προπυλενογλυκόλη, 1-προπανόλη, 2-προπανόλη και 1,3-προπανοδιόλη. Η 2-προπενόλη, όπως και η 2-προπανόλη, αντιδρά εκλεκτικά προς σχηματισμό προπυλενίου. Η προπυλενογλυκόλη μετατρέπεται κυρίως προς προπυλένιο αλλά και προπανόλες, ενώ η 1,3-προπανοδιόλη κυρίως προς 1-προπανόλη. Η σειρά δραστηριότητας των παραπάνω αντιδρώντων, με βάση το ρυθμό σχηματισμού προπυλενίου, είναι η εξής: 2-προπενόλη>2-προπανόλη>προπυλενογλυκόλη>>1-προπανόλη>1,3-προπανοδιόλη. Με βάση την κατανομή των προϊόντων για τα παραπάνω πειράματα, προτείνονται διαδοχικά στάδια αφυδάτωσης-υδρογόνωσης για την εξέλιξη της υδρο-αποξυγόνωσης της γλυκερόλης. Πιο συγκεκριμένα, το κύριο μονοπάτι της αντίδρασης αποτελείται από ένα αρχικό στάδιο ισχυρής αφυδάτωσης προς σχηματισμό της ακρολεΐνης, η οποία στη συνέχεια υδρογονώνεται προς παραγωγή 2-προπενόλης. Η τελευταία αποτελεί το βασικό ενδιάμεσο προϊόν, το οποίο τελικά μετατρέπεται σε προπυλένιο, μέσω ενός σταδίου αφυδάτωσης/υδρογόνωσης (Σχήμα 1). Η αφυδάτωση των αλκοολών αποτελεί δευτερεύον στάδιο για τον σχηματισμό του επιθυμητού προϊόντος, καθώς αποδεικνύεται ότι προπυλένιο παράγεται και μέσω της 2-προπανόλης.



Σχήμα 1. Διαδοχικά στάδια αντιδράσεων για την παραγωγή προπυλενίου

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: ΘΑΛΗΣ. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] A. M. Ruppert, K. Weinberg, R. Palkovits, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 2564-2601.
- [2] C. Hultheberg, J. Brandin, 2011, US Pat. 0224470 A12011.
- [3] J. C. Souza Fadigas, R. Gambetta, C.J. de Araujo Mota, V.L. da Conceicao Goncalves, 2014, US Pat. 8841497 B2.
- [4] V. Zacharopoulou, E. S. Vasiliadou, A.A. Lemonidou, *Green Chem.*, 2015, DOI:10.1039/C4GC01307G.