

## Συνδυασμένος κύκλος αντιδράσεων αναμόρφωσης-υδροαποξυγόνωσης προς σχηματισμό 1,2-προπανοδιόλης από γλυκερόλη

**Β.-Λ. Υφαντή<sup>1</sup>, Ε.Σ. Βασιλειάδου<sup>1</sup>, Α.Α. Λεμονίδου<sup>1,2\*</sup>**

<sup>1</sup> Εργαστήριο Πετροχημικής Τεχνολογίας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Α.Π.Θ. 54124, Θεσ/νίκη

<sup>2</sup> Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών & Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ), 6<sup>ο</sup> χλμ Χαριλάου-Θέρμης, Θεσ/νίκη

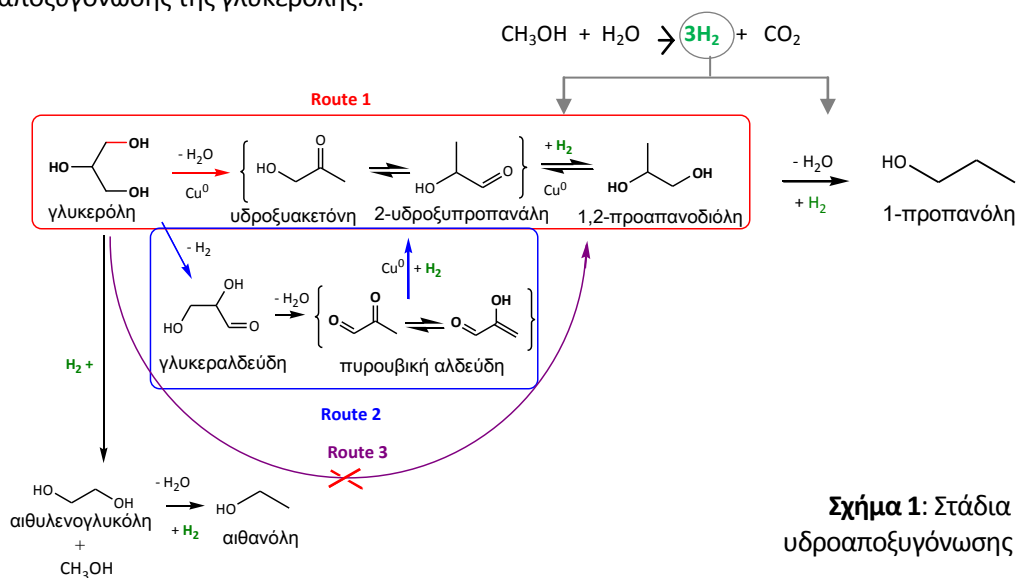
Η γλυκερόλη ως παραπροϊόν διεργασιών μετατροπής της βιομάζας, αποτελεί μία ανανεώσιμη και φθηνή πρώτη ύλη για τη παραγωγή χρήσιμων χημικών προϊόντων, όπως είναι η 1,2-προπανοδιόλη (1,2-PDO), η οποία συμβατικά παράγεται μέσω υδρόλυσης του προπυλενοξειδίου. Η καταλυτική υδροαποξυγόνωση της γλυκερόλης προς 1,2-PDO αποτελεί μία από τις πιο ελκυστικές μεθόδους αξιοποίησης της, καθώς η 1,2-PDO είναι ένα προϊόν με ευρύ φάσμα εφαρμογών και συνεχή ετήσια αύξηση ζήτησης στην παγκόσμια αγορά. Με σκοπό να αποφευχθεί η χρήση  $H_2$  από εξωτερική πηγή, τα τελευταία χρόνια μελετάται η επι-τόπου (*in-situ*) παραγωγή  $H_2$  και η μετέπειτα κατανάλωση του, είτε χρησιμοποιώντας μέρος της γλυκερόλης, (APR-Aqueous Phase Reforming), είτε προσθέτοντας στην τροφοδοσία μία ένωση δότη  $H_2$  (π.χ. φορμικό οξύ) (CTH-Catalytic Transfer Hydrogenation) [1]. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται μία νέα μέθοδος αξιοποίησης του ακατέργαστου ρεύματος γλυκερόλης προς παραγωγή 1,2-PDO, υπό αδρανείς συνθήκες, χρησιμοποιώντας μεθανόλη ως δότη  $H_2$ . Το  $H_2$  παράγεται επί-τόπου μέσω αναμόρφωσης της μεθανόλης στην υγρή φάση (aqueous phase reforming (APR)) υπό τις ίδιες συνθήκες όπως κατά την υδροαποξυγόνωση [2,3]. Ο καταλύτης  $Cu_{0.6}Zn_{0.3}Al_{0.1}$  που συντέθηκε με τη μέθοδο συν-καταβύθισης με οξαλικό οξύ σε προηγούμενη μελέτη της ομάδας μας, αποδείχθηκε ένα εξαιρετικά αποδοτικό υλικό στο συνδυασμένο κύκλο αναμόρφωσης – υδροαποξυγόνωσης. Η παρούσα εργασία αποσκοπεί στη βελτιστοποίηση της απόδοσης του συγκεκριμένου καταλύτη, μεταβάλλοντας τις συνθήκες λειτουργίας και εξετάζοντας τη σταθερότητά του σε επαναλαμβανόμενους κύκλους αντίδρασης. Τέλος, επιπλέον στόχο αποτέλεσε η διερεύνηση των σταδίων της αντίδρασης υδροαποξυγόνωσης.

Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Η επίδραση των λειτουργικών συνθηκών μελετήθηκε μεταβάλλοντας τις τιμές σε εύρος  $T:200-250^{\circ}C$ ,  $P:1.0-3.5MPa$   $N_2$ ,  $1.0-8.0$   $H_2$   $MPa$ ,  $w:0.1-1.4gr$  και  $C_{MeOH}:4.5-36v/v\%$ . Η σταθερότητα του καταλύτη εξετάστηκε σε πέντε επαναλαμβανόμενους κύκλους. Τέλος, με σκοπό να διερευνηθούν τα στάδια της αντίδρασης, αρχικά μικρές ποσότητες από τα πιθανά ενδιάμεσα προϊόντα (υδροξυακετόνη και γλυκεραλδεύδη) προστέθηκαν ξεχωριστά στο μίγμα της τροφοδοσίας και υπολογίστηκαν οι ρυθμοί της αντίδρασης. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν πειράματα χρησιμοποιώντας ενδιάμεσα (υδροξυακετόνη) και τελικά προϊόντα (1,2-PDO) ως αντιδρώντα.

Υπό τις βέλτιστες λειτουργικές συνθήκες ( $t=1h$ ,  $T=250^{\circ}C$ ,  $P_{N_2}=1.8MPa$ ,  $36v/v\%$   $C_{MeOH}$   $+9v/v\%$   $C_{GLY}$ ) η γλυκερόλη μετατρέπεται σχεδόν πλήρως (98.4%), ενώ η 1,2-PDO είναι το κύριο προϊόν με εκλεκτικότητα 85.5%. Η αύξηση της θερμοκρασίας, ευνοεί την μετατροπή των αντιδρώντων αλλά ο συνδυασμός της με υψηλούς χρόνους αντίδρασης επιδρά αρνητικά στην εκλεκτικότητα προς 1,2-PDO καθώς ευνοείται η περαιτέρω υδροαποξυγόνωση προς 1-προπανόλη. Όταν το  $H_2$  παρέχεται εξωτερικά η αύξηση της πίεσης  $P_{H_2}$  ευνοεί τόσο την ενεργότητα όσο και την εκλεκτικότητα προς 1,2-PDO, εξαιτίας της αύξησης της διαλυτότητας του στην υγρή φάση. Από την άλλη, όταν το  $H_2$  σχηματίζεται επι-τόπου, η μεταβολή της  $P_{N_2}$  δεν επιφέρει κάποια σημαντική μεταβολή, καθώς το  $H_2$  παράγεται πλησίον των ενεργών θέσεων του καταλύτη και καταναλώνεται από τη ροφημένη γλυκερόλη. Το τελευταίο παρέχει την δυνατότητα λειτουργίας σε χαμηλότερες πιέσεις. Κατά την επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη παρατηρήθηκε αρχική απώλεια της δραστηριότητας κυρίως λόγω συσσωμάτωσης του  $Cu$  και σταθεροποίησης της απόδοσης μετά τον τρίτο κύκλο αντίδρασης, εξαιτίας της επαναδιασποράς των σωματιδίων  $Cu$ . Ωστόσο, ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης εκφρασμένος ως *turnover frequency* (TOF,  $h^{-1}$ ) δεν παρουσιάζει αξιοσημείωτη μείωση φανερώνοντας τη δομική σταθερότητα της φύσης των ενεργών θέσεων του καταλύτη.

Η υδροαποξυγόνωση της γλυκερόλης έχει προταθεί πως πραγματοποιείται μέσω τριών μηχανισμών: 1) αφυδάτωση-υδρογόνωση, 2) αφυδρογόνωση-αφυδάτωση-υδρογόνωση 3) απευθείας υδροαποξυγόνωση της γλυκερόλης. Και στα δύο πειράματα όπου έγινε προσθήκη των πιθανών ενδιάμεσων, υδροξυακετόνη και

γλυκεραλδεΐδη, στην τροφοδοσία η μετατροπή που παρατηρήθηκε ήταν πλήρης, σχηματίζοντας ως κύριο τελικό προϊόν 1,2-PDO. Με βάση το αποτέλεσμα αυτό αποκλείεται ο απευθείας μηχανισμός υδροαποξυγόνωσης (Route 3). Η προσθήκη της υδροξυακετόνης στην τροφοδοσία (σε αντίθεση με την γλυκεραλδεΐδη), οδηγεί σε μείωση του ρυθμού αναμόρφωσης της μεθανόλης και κατ'επέκταση της διαθεσιμότητας του H<sub>2</sub>, ενώ και στις δύο περιπτώσεις ο ρυθμός υδροαποξυγόνωσης της γλυκερόλης παραμένει αμετάβλητος. Από το παραπάνω προκύπτει πως η υδροξυακετόνη και η μεθανόλη ροφώνται ανταγωνιστικά στις ίδιες ενεργές θέσεις του καταλύτη. Το φαινόμενο αυτό φαίνεται πως δεν ισχύει στην περίπτωση της γλυκεραλδεΐδης καθώς ο ρυθμός αντίδρασής της είναι σημαντικά υψηλότερος από τους αντίστοιχους της μεθανόλης και της γλυκερόλης. Επιπλέον, η προσθήκη και των δύο ενδιάμεσων επηρέασε αρνητικά το ρυθμό σχηματισμού της 1,2-PDO, ο οποίος μειώθηκε κατά 60% με την προσθήκη υδροξυακετόνης και κατά 30% με την προσθήκη γλυκεραλδεΐδης. Η παρατηρούμενη μείωση στην πρώτη περίπτωση οφείλεται στη μειωμένη διαθεσιμότητα του H<sub>2</sub> (χαμηλός ρυθμός αναμόρφωσης της μεθανόλης), ενώ στη δεύτερη περίπτωση, στο γεγονός ότι η γλυκεραλδεΐδη φαίνεται να επιβραδύνει την αντίδραση σχηματισμού της 1,2-PDO. Με βάση τα παραπάνω, και λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι σε όλα τα πειράματα εξακρίβωσης του μηχανισμού ανιχνεύτηκε στα προϊόντα η υδροξυακετόνη, καταλήγουμε ότι παρουσία του καταλύτη Cu<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.3</sub>Al<sub>0.1</sub> και υπό τις παρούσες λειτουργικές συνθήκες, η υδροαποξυγόνωση της γλυκερόλης λαμβάνει χώρα κυρίως μέσω του μηχανισμού αφυδάτωσης-υδρογόνωσης (Route1), χωρίς ωστόσο να αποκλείεται ο ταυτόχρονος σχηματισμός 1,2-PDO μέσω γλυκεραλδεΐδης (Route2) σε περιορισμένη ωστόσο έκταση. Πειράματα με ισοτοπικά εναλλαγμένη <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>OH απέδειξαν πως το απαιτούμενο H<sub>2</sub> σχηματίζεται κυρίως μέσω αναμόρφωσης της μεθανόλης. Από το πείραμα με τροφοδοσία υδ/κό διάλυμα 1,2-PDO και μεθανόλη, αποδείχθηκε ότι η 1,2-PDO είναι ένα σταθερό συστατικό αφού παρουσιάζει ιδιαίτερα χαμηλή δραστηριότητα. Το στάδιο υδρογόνωσης της υδροξυακετόνης προς 1,2-PDO είναι μία αμφίδρομη αντίδραση καθώς η 1,2-PDO μπορεί αντίστοιχα να αφυδρογονωθεί προς υδροξυακετόνη, ενώ συνέπεια της περαιτέρω υδροαποξυγόνωσης της 1,2-PDO είναι η παραγωγή κυρίως 1-προπανόλης. Στο **Σχήμα1** παρουσιάζονται τα προτεινόμενα στάδια υδροαποξυγόνωσης της γλυκερόλης.



**Σχήμα 1:** Στάδια αντίδρασης υδροαποξυγόνωσης της γλυκερόλης

**Ευχαριστίες :** Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο-ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους στα πλαίσια της δράσης «ΑΡΙΣΤΕΙΑ Ι» κωδ.37 - Τίτλος έργου «Καινοτόμος ολοκληρωμένη διεργασία υδροαποξυγόνωσης βιο-γλυκερόλης προς 1,2 προπανοδιόλη απουσία υδρογόνου».

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

[1] I. Gandarias, J. Requies, P. L. Arias, U. Armbruster, A. Martin, *J.Catal.* 290 (2012) 79-89.  
 [2] A. A. Lemonidou and E. S. Vasiliadou, *Eur. Pat. Off. Appl. No EP11179515.9* 2011.  
 [3] E. S. Vasiliadou, V. - L. Yfanti, A. A. Lemonidou, *Appl. Catal. B: Environ.* 2015, 163, 258-266.