Ανάπτυξη περοβσκιτών K/$LaFeO_3$ για την απευθείας υδρογόνωση του CO_2 προς C_2-$C_4^=$

Ε. Μαντέλα[1,2], Λ. Ζουρίδη[3], Β. Μπίνας[3,4], Μ. Κονσολάκης[5] και Γ.Ε. Μαρνέλλος[2,6]

[1]Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα

[2]Ινστιτούτο Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων, ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

[3]Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Ηράκλειο, Ελλάδα

[4]Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

[5]Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

[6]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

Corresponding author email: mailto:gmarnellos@cheng.auth.gr

Λέξεις κλειδιά: *υδρογόνωση του CO_2, ελαφρές ολεφίνες, περοβσκίτες $LaFeO_3$, προώθηση με K*

Εισαγωγή

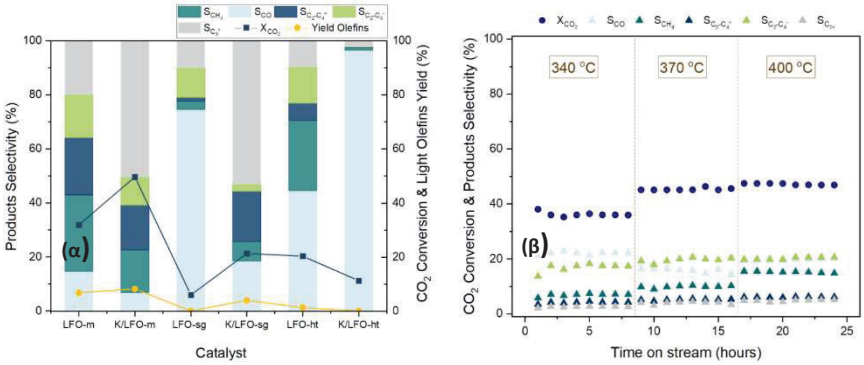
Η ραγδαία ανάπτυξη της βιομηχανικής δραστηριότητας και η εκτεταμένη χρήση ορυκτών καυσίμων τις τελευταίες δεκαετίες έχουν οδηγήσει σε σημαντική επιβάρυνση της ατμόσφαιρας με αέρια του θερμοκηπίου. Συνεπώς, η ανάγκη για μείωση των εκπομπών και ταυτόχρονα για βιώσιμη παραγωγή καυσίμων και χημικών προϊόντων έχει στρέψει το επιστημονικό ενδιαφέρον σε τεχνολογίες αξιοποίησης του CO_2 ως πρώτης ύλης. Γι' αυτό το σκοπό, η θερμοκαταλυτική υδρογόνωση του CO_2 αποτελεί μία από τις πλέον ελπιδοφόρες στρατηγικές, καθώς επιτρέπει τη μετατροπή του σε χρήσιμους υδρογονάνθρακες μέσω κατάλληλα σχεδιασμένων καταλυτικών συστημάτων. Στο πλαίσιο αυτό, η τροποποιημένη διεργασία Fischer-Tropsch συνδυάζει την αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (RWGS) με επακόλουθη σύνθεση υδρογονανθράκων, καθιστώντας δυνατή την παραγωγή ελαφρών ολεφινών (C_2-$C_4^=$), οι οποίες αποτελούν βασικές δομικές πρώτες ύλες της πετροχημικής βιομηχανίας. Οι καταλύτες με βάση τον σίδηρο παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την αντίδραση αυτή, λόγω του χαμηλού κόστους και της ικανότητάς τους να μετασχηματίζονται σε πολλαπλές ενεργές φάσεις, όπως οξείδια και καρβίδια του σιδήρου, υπό συνθήκες αντίδρασης. Παράλληλα, οι περοβσκίτες τύπου $LaFeO_3$ προσφέρουν επιπλέον δυνατότητες ρύθμισης της καταλυτικής συμπεριφοράς μέσω ελεγχόμενης δημιουργίας κενών θέσεων οξυγόνου και τροποποίησης της ηλεκτρονικής δομής του Fe (Ma et. al, 2023). Στην παρούσα εργασία, αναπτύχθηκαν περοβσκίτες $LaFeO_3$ μέσω διαφορετικών μεθόδων παρασκευής και στη συνέχεια ενισχύθηκαν με προσθήκη K, με στόχο τη διερεύνηση της επίδρασης της μεθόδου σύνθεσης και της αλκαλικής προώθησης στη δομή και στην απόδοση υδρογόνωσης του CO_2 προς ελαφρές ολεφίνες.

Υλικά και Μέθοδοι

Οι περοβσκίτες $LaFeO_3$ (LFO) συντέθηκαν μέσω τριών διαφορετικών μεθόδων παρασκευής, συγκεκριμένα υδροθερμικής (ht), sol-gel (sg) και μηχανοχημικής (m), με στόχο τη διαμόρφωση της μορφολογίας και των ατελειών στην δομή του υλικού. Τα αντίστοιχα ενισχυμένα δείγματα (K/LFO) παρασκευάστηκαν με ονομαστικό λόγο K:Fe = 1.7, είτε μέσω εμποτισμού είτε με επιτόπου προσθήκη κατά το στάδιο της σύνθεσης. Οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν εκτενώς ως προς τη δομή και τη σύστασή τους, χρησιμοποιώντας τεχνικές όπως XRD, Raman, FTIR, SEM, XPS, προκειμένου να διερευνηθούν η κρυσταλλική φάση, η επιφανειακή χημεία και η κατανομή των οξειδωτικών βαθμίδων του σιδήρου. Τέλος, τα δείγματα, κατόπιν προεπεξεργασίας υπό ροή 20%CO/He για 6 h, αξιολογήθηκαν καταλυτικά ως προς την αντίδραση υδρογόνωσης του CO_2 προς ελαφριές ολεφίνες (WHSV = 6 $L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, H_2:CO_2 = 3, P = 20 bar).

Αποτελέσματα και συζήτηση

Η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD) επιβεβαίωσε τον σχηματισμό της ορθορομβικής δομής περοβσκίτη $LaFeO_3$ σε όλα τα μη προωθημένα δείγματα, με διαφοροποιήσεις στη καθαρότητα των φάσεων ανάλογα με τη μέθοδο σύνθεσης. Ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με τη μηχανοχημική μέθοδο παρουσίασε εντονότερα χαρακτηριστικά δευτερογενών φάσεων και ενδείξεις δομικών ατελειών, υποδηλώνοντας ευρύτερες πλεγματικές ατέλειες. Επιπλέον, η φασματοσκοπική ανάλυση (Raman, XPS) κατέδειξε αυξημένη παρουσία κενών θέσεων οξυγόνου και μεγαλύτερη ευελιξία στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος Fe^{2+}/Fe^{3+} για το δείγμα LFO-m, συγκριτικά με τα αντίστοιχα δείγματα που παρασκευάσθηκαν μέσω της υδροθερμικής και sol-gel μεθόδων. Η προσθήκη καλίου οδήγησε σε σημαντική αναδιάρθρωση της επιφανειακής σύστασης, με εμφάνιση φάσεων Fe_3O_4 και καρβιδίων σιδήρου (FeC_x) μετά από την προεπεξεργασία και την έκθεση



τους σε περιβάλλον αντίδρασης, γεγονός που σχετίζεται με τη δημιουργία ενεργών θέσεων για την αντίδραση μέσω της τροποποιημένης Fischer-Tropsch σύνθεσης. Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1(α), τα πειράματα καταλυτικής αξιολόγησης κατέδειξαν την σαφή εξάρτηση της απόδοσης από τη μέθοδο παρασκευής και την αλκαλική προώθηση. Μεταξύ των μη προωθημένων καταλυτών, ο LFO-m παρουσίασε τη μεγαλύτερη μετατροπή CO_2, γεγονός που αποδίδεται στην αυξημένη αναγωγισιμότητα και στη μεγαλύτερη συγκέντρωση ενεργών επιφανειακών ειδών. Η προώθηση με K ενίσχυσε σημαντικά τη δραστικότητα και μετέβαλε την κατανομή των προϊόντων.

Σχήμα 1. (α) Καταλυτική ενεργότητα των δειγμάτων LFO και K/LFO κατά την υδρογόνωση του CO_2 και (β) Επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας για τον καταλύτη K/LFO-m

Αντίστοιχα, ο καταλύτης K/LFO-m εμφάνισε την υψηλότερη μετατροπή CO_2 (~50%) και εκλεκτικότητα προς ελαφρές ολεφίνες (~17%) στους 340°C και 20 bar, υπερέχοντας έναντι των άλλων συστημάτων. Η βελτιωμένη αυτή συμπεριφορά αποδίδεται στη συνδυαστική δράση των κενών οξυγόνου, της σταθεροποίησης των αναγώγιμων ειδών Fe, της αυξημένης επιφανειακής συγκέντρωσης καλίου και του σχηματισμού καρβιδίων σιδήρου, τα οποία διευκολύνουν την ενεργοποίηση του CO_2 και τον σχηματισμό δεσμών C-C (Prasad et al.). Στο Σχήμα 1(β**)** φαίνεται ότι η μετατροπή του CO_2 αυξάνεται με αύξησή της θερμοκρασίας, ενώ η εκλεκτικότητα προς C_2-$C_4^=$σταθεροποιείται άνω των 370 °C, με παράλληλη μείωση του σχηματισμού των παραφινών.

Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η επίδραση της μεθόδου σύνθεσης και της αλκαλικής προώθησης με κάλιο στη δομή και στην καταλυτική απόδοση περοβσκίτων $LaFeO_3$ κατά την υδρογόνωση του CO_2 προς ελαφρές ολεφίνες. Η μηχανοχημική μέθοδος οδήγησε σε υλικά με αυξημένες δομικές ατέλειες και επιθυμητές οξειδωτικές καταστάσεις σιδήρου, γεγονός που ευνόησε τη δημιουργία ενεργών φάσεων υπό συνθήκες αντίδρασης. Στη συνέχεια, η προώθηση με κάλιο προκάλεσε σημαντική αναδιάρθρωση της επιφάνειας του καταλύτη και διευκόλυνε τον σχηματισμό αγώγιμων ειδών Fe και καρβιδίων σιδήρου, τα

οποία έχουν προταθεί ως ενεργές φάσεις της αντίδρασης. Ο καταλύτης K/LFO-m παρουσίασε την καλύτερη ισορροπία δραστικότητας και εκλεκτικότητας, επιτυγχάνοντας υψηλή μετατροπή CO_2 και απόδοση σε ελαφρές ολεφίνες ίση με 8.5%. Συνολικά, τα αποτελέσματα αναδεικνύουν τον κρίσιμο ρόλο της μεθόδου σύνθεσης και της αλκαλικής προώθησης στην αντίδραση υδρογόνωσης του CO_2 προς ελαφρές ολεφίνες.

Ευχαριστίες: Η παρούσα έρευνα χρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (101099717) και το UKRI (10079292) στο πλαίσιο του έργου ECOLEFINS.

Αναφορές

Ma, L., Song, W., Xing, Y., Wang, K., Gao, X., Ma, Q., Zhang, J., Ma, J. and Guo, Q., 2023. Gd doped $LaFeCuO_3$ perovskites for enhanced olefin selectivity in CO_2 hydrogenation. New J. Chem., 48, 1596-1606.

Sai Prasad, P.S., Bae, J.W., Jun, K.W. and Lee, K.W., 2008. Fischer-Tropsch synthesis by carbon dioxide hydrogenation on Fe-based catalysts. Catal. Surv. Asia, 12, 170-183.