

ΑΠΟΞΥΓΟΝΩΣΗ ΓΛΥΚΕΡΟΛΗΣ ΠΡΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΠΡΟΣΤΙΘΕΜΕΝΗΣ ΑΞΙΑΣ

Β.-Λ. Υφαντή¹, Α. Κατσιούλα¹, Α.Α. Λεμονίδου^{1,2,*}

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

²Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών & Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ), 60 χλμ Χαριλάου-Θέρμης, Θεσ/νίκη, Ελλάδα

(*alemonidou@cheng.auth.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μία από τις πιο ενδιαφέρουσες μεθόδους απομάκρυνσης οξυγόνου από το μόριο της γλυκερόλης είναι μέσω υδροαποξυγόνωσής της. Η παρούσα εργασία μελετά την παραγωγή 1,2-προπανοδιόλης μέσω καταλυτικής υδροαποξυγόνωσης της γλυκερόλης, στην υγρή φάση, υπό αδρανείς συνθήκες και παρουσία καταλύτη Cu:Zn:Al. Το H₂ σχηματίζεται απευθείας πάνω στις καταλυτικές θέσεις, μέσω αντιδράσεων αναμόρφωσης ή αφυδρογόνωσης, είτε μέρους της ίδιας της γλυκερόλης ^[1] ή μίας ένωσης δότη H₂ (CTH-Catalytic Transfer Hydrogenation), η οποία προστίθεται στο υδατικό διάλυμα της γλυκερόλης στη τροφοδοσία^[2]. Ως δότες H₂ επιλέχθηκαν ενώσεις όπως μεθανόλη, μυρμηκικό οξύ, αιθανόλη, αιθυλενογλυκόλη, 1-προπανόλη, 2-προπανόλη, 1-βουτανόλη, 2-βουτανόλη και τριτοταγής-βουτανόλη. Τα μόρια αυτά αξιολογήθηκαν ως προς την ενεργότητα τους στην παραγωγή και μεταφορά του υδρογόνου, ενώ παρουσία του αποδοτικότερου δότη H₂, μελετήθηκε η κινητική του συνδυασμένου κύκλου αντιδράσεων.

Όταν το απαιτούμενο H₂ παράγεται μέσω αντίδρασης αναμόρφωσης μέρους της γλυκερόλης, παράγεται 1,2-PDO ως κύριο προϊόν της αντίδρασης, με χαμηλή ωστόσο απόδοση (27.8%). Η προσθήκη και η αύξηση της συγκέντρωσης του δότη H₂ στην τροφοδοσία, δεν ευνοεί μόνο την ενεργότητα του καταλύτη αλλά αυξάνει και την ποσότητα του παραχθέντος H₂ ευνοώντας την απόδοση του επιθυμητού προϊόντος, χωρίς να επηρεάζεται η κατανομή των προϊόντων υδροαποξυγόνωσης. Εξαιρέση αποτελεί η περίπτωση της αιθυλενογλυκόλης και του μυρμηκικού οξέος, όπου εξαιτίας της ισχυρότερης ρόφησης τους πάνω στην καταλυτική επιφάνεια συγκριτικά με τη γλυκερόλη, η παρουσία τους αναστέλλει τη μετατροπή της γλυκερόλης, οδηγώντας σε μικρότερες τιμές απόδοσης και μετατροπής. Επίσης, η τριτοταγής βουτανόλη αποδείχθηκε ανενεργή στην παραγωγή H₂, με αποτέλεσμα να μη συμβάλλει στην βελτίωση της απόδοσης του προϊόντος. Η ενεργότητα των δοτών H₂ ως προς την απόδοση σε 1,2-PDO, βρέθηκε να αυξάνεται με την ακόλουθη σειρά: τριτοταγής βουτανόλη (26.3%) ≈ γλυκερόλη (27.8%) < αιθυλενογλυκόλη (30.0%) < μυρμηκικό οξύ (39.8%) < 1-προπανόλη (43.8%) ≈ 2-βουτανόλη (44.7%) ≈ αιθανόλη (45.3%) < 1-βουτανόλη (49.0%) < 2-προπανόλη (59.6%) < μεθανόλη (73.9%). ^[3]

Παρουσία της μεθανόλης, η οποία αποδείχθηκε ο βέλτιστος δότης H₂, μελετήθηκε η κινητική του συνδυασμένου κύκλου αντιδράσεων υδροαποξυγόνωσης γλυκερόλης-αναμόρφωσης μεθανόλης η οποία βρέθηκε να περιγράφεται ικανοποιητικά από ένα κινητικό μοντέλο τύπου Langmuir-Hinshelwood, που λαμβάνει υπόψη την ανταγωνιστική ρόφηση μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων στον ίδιο τύπο καταλυτικής θέσης (Cu⁰). Η ακριβής προσέγγιση της τάσης των πειραματικών σημείων με το χρόνο και τη θερμοκρασία από το μοντέλο, οδήγησε στον υπολογισμό των κινητικών παραμέτρων οι τιμές των οποίων είναι σε μεγάλη συμφωνία με αντίστοιχες βιβλιογραφικές. Τέλος, η αξιολόγηση του μοντέλου έδειξε ότι το μοντέλο περιγράφει επαρκώς τον συνδυασμένο κύκλο αντίδρασης για διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας, όταν το σύστημα είναι υπό περίσσεια υδρογόνου, το οποίο σχηματίζεται μέσω της αναμόρφωσης της μεθανόλης ($m_{\text{μεθανόλη} + \text{γλυκερόλη}} / m_{\text{καταλύτη}} \sim 38 - 63$).^[4]

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ: 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:Τ1ΕΔΚ-02864)

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] F. Mauriello, A. Vinci, C. Espro, B. Gumina, M.G. Musolino, R. Pietropaolo, (2015). Catal. Sci. Technol., 5: 4466-4473.
- [2] E. D. Hondt, S. Van De Vyver, P. A. Jacobs, B. F. Sels, (2008). Chem. Commun. 6011-6012.
- [3] V.-L. Yfanti, A.A. Lemonidou, (2019). Catal. Today, under review.
- [4] V.-L. Yfanti, D. Ipsakis, A.A. Lemonidou, (2018). React. Chem. Eng. 3:559-571.