

## Διλειτουργικοί καταλύτες (Au)-CuO-CeO<sub>2</sub> και ZSM-5 για την κατεργασία απαερίων μονάδων φορμαλδεΐδης

**Μαρία Σμυρνιώτη<sup>1,2</sup> και Θεόφιλος Ιωαννίδης<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup> *Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ), Πάτρα, Ελλάδα*

<sup>2</sup> *Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα*

Η βιομηχανική παραγωγή της φορμαλδεΐδης λαμβάνει χώρα μέσω της καταλυτικής μερικής οξειδωσης της μεθανόλης σε καταλύτες μεταλλικών οξειδίων (διεργασία FORMOX, καταλύτες FeMo). Η τυπική σύσταση των απαερίων μιας μονάδας παραγωγής φορμαλδεΐδης είναι η εξής: CO (1.2-1.3%), CH<sub>3</sub>OH (0.15-0.2%), διμεθυλαιθέρας-DME (0.1%), HCHO (~5 ppm), H<sub>2</sub>O (5.7%), O<sub>2</sub> (8%) και N<sub>2</sub> ενώ τα απαέρια κατεργάζονται σε καταλυτικό μετατροπέα ώστε η μέγιστη συγκέντρωση VOC (CH<sub>3</sub>OH, DME και HCHO) να είναι μικρότερη από 40 ppm, ενώ το CO οξειδώνεται προς CO<sub>2</sub> (μετατροπή CO ~99%). Οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες είναι ευγενή μέταλλα (Pt, Pd) διασπαρμένα σε μονολιθικά υποστρώματα ενώ απαιτείται προθέρμανση των απαερίων στην είσοδο του μετατροπέα σε θερμοκρασία > 250°C.

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η ανάπτυξη καταλυτικού συστήματος για την οξείδωση μιγμάτων CO-CH<sub>3</sub>OH-DME παρουσία υγρασίας στην τροφοδοσία σε χαμηλή θερμοκρασία. Έχει βρεθεί ότι ο χρυσός αν και τυπικά ανενεργός ως καταλύτης, παρουσιάζει αξιοσημείωτη ενεργότητα στην οξείδωση του CO σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, εάν διασπαρεί υπό μορφή νανοσωματιδίων σε κατάλληλα υποστρώματα. Από την άλλη, οι καταλύτες μεταλλικών οξειδίων εμφανίζουν επίσης ενδιαφέρον αν και λιγότερο ενεργοί στις αντιδράσεις οξείδωσης, ιδιαίτερα στις χαμηλές θερμοκρασίες. Επίσης, ενώ η οξείδωση του CO και της CH<sub>3</sub>OH πραγματοποιείται σε χαμηλή θερμοκρασία στους καταλύτες χρυσού, ο DME οξειδώνεται πλήρως σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 350°C [1]. Προκειμένου να αρθεί αυτό το θερμοκρασιακό χάσμα, εξετάστηκε η αξιοποίηση της αντίδρασης υδρόλυσης του DME σε συνδυασμό με τις αντιδράσεις οξείδωσης. Για το σκοπό αυτό, παρασκευάστηκαν καταλύτες CuO-CeO<sub>2</sub>, 0.5 wt.% Au/CuO-CeO<sub>2</sub> (ατομικός λόγος Cu/(Cu+Ce)=0.15) και οι αντίστοιχοι διλειτουργικοί καταλύτες με προσθήκη ZSM-5 και αξιολογήθηκαν στην οξείδωση CO, CH<sub>3</sub>OH και DME μεμονωμένα αλλά και σε ρεαλιστικό μίγμα απαερίων. Οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν με τις τεχνικές: φυσική ρόφηση N<sub>2</sub>, XRD, H<sub>2</sub>-TPR, XPS, φασματοσκοπία Raman και HAADF/STEM. Οι καταλύτες (Au)-CuO-CeO<sub>2</sub> είναι ενεργοί στην οξείδωση του CO και της CH<sub>3</sub>OH ενώ στην περίπτωση του DME δεν επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή έως τους 340°C. Η προσθήκη του ZSM-5 βελτιώνει δραματικά την απομάκρυνση του DME, υποβιβάζοντας τη θερμοκρασία πλήρους μετατροπής στους 210-240°C, δηλαδή κατά 160°C (0.5% Au/CuO-CeO<sub>2</sub>) και 100°C (CuO-CeO<sub>2</sub>), παρόλο που οι οξειδικοί καταλύτες έχουν αντικατασταθεί κατά το ήμισυ από τον ζεολίθο. Η οξείδωση του DME διευκολύνεται στους διλειτουργικούς καταλύτες καθώς αξιοποιείται η ισορροπία υδρόλυσης του DME, η οποία ευνοείται στις παρούσες συνθήκες εξαιτίας: α) της χαμηλής συγκέντρωσης CH<sub>3</sub>OH σε συνδυασμό με την υψηλή συγκέντρωση H<sub>2</sub>O συγκριτικά με τον DME και β) της υψηλής συγκέντρωσης O<sub>2</sub> που οδηγεί σε άμεση οξείδωση της παραγόμενης CH<sub>3</sub>OH και στη συνεχή μετατόπιση της ισορροπίας υδρόλυσης προς την πλευρά της παραγωγής CH<sub>3</sub>OH. Συνεπώς, ο συνδυασμός ζεολίθου και οξειδικού καταλύτη έχει ως αποτέλεσμα την αξιοσημείωτη υποβίβαση της θερμοκρασίας οξείδωσης του DME και συνεπώς τη σημαντική ελάττωση της απαιτούμενης θερμοκρασίας για πλήρη μετατροπή σε σχέση με τα συμβατικά καταλυτικά συστήματα.

### Βιβλιογραφία

[1] T. Tabakova et al., *Top Catal.* 60 (2017) 110–122. <https://doi.org/10.1007/s11244-016-0723-7>.

### Ευχαριστίες

Η εργασία 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-01704).