

ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΑΠΟ CO₂ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CuO-ZrO₂-Al₂O₃**Ι. Δούλα¹, Α. Ζέρβα¹, Κ. Φιλιππόπουλος^{1,*}**¹Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα(*kphilip@chemeng.ntua.gr)**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Το διοξείδιο του άνθρακα συσσωρεύεται με επικίνδυνους ρυθμούς στην ατμόσφαιρα, διογκώνοντας την παρουσία του φαινόμενου του θερμοκηπίου και των επιπτώσεων του. Επομένως, είναι αναμενόμενο το αυξανόμενο ενδιαφέρον στην εύρεση μεθόδων μείωσης αλλά και εκμετάλλευσης του. Μία μέθοδος εκμετάλλευσης του CO₂ είναι η καταλυτική υδρογόνωσή του σε οργανικές ενώσεις (καύσιμα) όπως η μεθανόλη. Στην παρούσα εργασία μελετάται η παραγωγή της μεθανόλης και διερευνούνται οι κατάλληλες συνθήκες, και αναζητείται ο μηχανισμός που διέπει την αντίδραση. Η αναζήτηση του μηχανισμού της υδρογόνωσης του CO₂ προς μεθανόλη, πρέπει να γίνει λαμβάνοντας υπόψη ένα ανταγωνιστικό σύστημα κατά το οποίο, παράγεται μονοξείδιο του άνθρακα από την αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης CO (RWGS).

Η πειραματική μελέτη της καταλυτικής διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO₂ έλαβε χώρα σε εμπορικό καταλύτη CuO/ZnO₂/Al₂O₃ μάζας 280 mg (μέγεθος σωματιδίων: 0.315mm<d<0.400mm) και σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής εσωτερικής διαμέτρου 4 mm. Ο καταλύτης χαρακτηρίστηκε μέσω των μεθόδων BET, TGA και XRD. Πειράματα πραγματοποιήθηκαν με δύο τυπικές τροφοδοσίες μίγματος αντιδρώντων ογκομετρικής παροχής 60 mL/min: α) 5.5% CO₂, 26.7% H₂, 67.8% He και β) 16.7% CO₂, 83.3% H₂ σε θερμοκρασιακό εύρος 200 – 320 °C και εύρος πιέσεων 10 – 30 bar. Η ανάλυση των αερίων εξόδου του αντιδραστήρα έγινε μέσω αέριας χρωματογραφίας (FID, TCD). Από τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι η μέγιστη τιμή του ρυθμού αντίδρασης της μεθανόλης είναι στους 240-250 °C, ενώ η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε μείωση του ρυθμού της μεθανόλης και αύξηση του ρυθμού του CO. Η μέγιστη τιμή εκλεκτικότητας της μεθανόλης λαμβάνεται στους 200 °C ενώ, η μέγιστη του CO στους 320 °C. Στους 240 °C, παρατηρείται η έντονη μείωση της πρώτης και αντίστοιχα η έντονη αύξηση της δεύτερης.

Ακολούθησε κινητική μελέτη της αντίδρασης σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα και βρέθηκε η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης ίση με 22.27 Kcal/mol.

Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της πίεσης λειτουργίας, του χρόνου χώρου του αντιδραστήρα και της σύστασης CO₂/ H₂ στην απόδοση της αντίδρασης παραγωγής μεθανόλης. Ο διπλασιασμός της πίεσης οδήγησε σε αύξηση τόσο της παραγόμενης μεθανόλης όσο και της μετατροπής του CO₂. Περαιτέρω, βρέθηκε μεγάλη συσχέτιση μεταξύ της αναλογίας του CO₂: H₂ στα ρεύματα εισόδου και της απόδοσης των αντιδράσεων όπου οι μεγαλύτερες τιμές περίσσειας H₂ οδήγησαν στις μέγιστες τιμές της εκλεκτικότητας (73%) και του ρυθμού αντίδρασης (212 μmol/min*gr) προς μεθανόλη. Η αύξηση του χρόνου χώρου οδήγησε σε αύξηση της εκλεκτικότητας του συστήματος προς μεθανόλη με ταυτόχρονη μικρή μείωση του ρυθμού αντίδρασης.

Τέλος στα πλαίσια αναζήτησης του μηχανισμού της αντίδρασης, η αντίδραση πραγματοποιήθηκε και σε κελί – αντιδραστήρα υψηλής πίεσης με δυνατότητα ανάλυσης σε FTIR για την εύρεση των ενδιάμεσων, και διαπιστώθηκε ότι η υδρογόνωση ανθρακικών ειδών (carbonate), οδηγεί στην δημιουργία μυρμηκικών ενδιάμεσων (formates), ενώ η περαιτέρω υδρογόνωση αυτών παράγει την μεθανόλη. Κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες τα ανθρακικά είδη (carbonates) οδηγούν στην δημιουργία του CO.

Για τη μελέτη της διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO₂ αναπτύχθηκε επίσης μοντέλο που προβλέπει τη συμπεριφορά του συστήματος στην κατάσταση Θερμοδυναμικής Ισορροπίας. Από το μοντέλο που αναπτύχθηκε κατέστη δυνατή η πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος σε οποιοδήποτε συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και αρχικών συγκεντρώσεων των εμπλεκόμενων χημικών ειδών. Τα πειραματικά αποτελέσματα που ελήφθησαν επιβεβαιώνουν την ισχύ του μοντέλου που αναπτύχθηκε για την πρόρρηση της συμπεριφοράς του συστήματος στην κατάσταση Θερμοδυναμικής Ισορροπίας.