

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΣΤΗΝ ΡΟΦΗΤΙΚΑ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΑΠΟ CO₂ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ Mo₂C ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΜΕ Cu

B. Κοΐδη^{1,2}, E. Ηρακλέους^{1,2}

¹ Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ), Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

² Σχολή Επιστημών Τεχνολογίας, Διεθνές Πανεπιστήμιο Ελλάδος, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

(*vkoidi@cperi.certh.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η υδρογόνωση του CO₂ προς μεθανόλη μπορεί να συνεισφέρει σημαντικά στην αντιμετώπιση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Εντούτοις, η αντίδραση υπόκειται σε θερμοδυναμικούς περιορισμούς που διατηρούν την απόδοση σε μεθανόλη σε χαμηλά επίπεδα. Βασιζόμενη στην αρχή του Le Chatelier, η ροφητικά ενισχυμένη υδρογόνωση του CO₂, με συνεχή απομάκρυνση του παραγόμενου νερού από κατάλληλο ροφητικό που εισάγεται στον αντιδραστήρα μαζί με τον καταλύτη, οδηγεί σε μετατόπιση της ισορροπίας και αύξηση της απόδοσης σε μεθανόλη ως και 130%^[1]. Κλειδί για την περαιτέρω ανάπτυξη της διεργασίας είναι η εύρεση καταλυτών με υψηλή δραστηριότητα σε χαμηλή θερμοκρασία και ροφητικών νερού με μεγάλη ροφητική ικανότητα και σταθερότητα. Το Mo₂C ενισχυμένο με Cu έχει προταθεί ως δραστικός καταλύτης για την μετατροπή του CO₂ σε MeOH^[2]. Στην παρούσα εργασία, αναπτύξαμε μια σειρά καταλυτών Cu-Mo₂C για την ροφητικά ενισχυμένη υδρογόνωση του CO₂, με έμφαση στην μελέτη της επίδρασης της μεθόδου σύνθεσης στην καταλυτική συμπεριφορά. Οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν με διάφορες φυσικοχημικές μεθόδους (BET, XRD, ICP, TPR κλπ) και δοκιμάστηκαν αρχικά στη συμβατική υδρογόνωση υπό συνθήκες θερμοπρογραμματιζόμενης αντίδρασης. Ο βέλτιστος καταλύτης δοκιμάστηκε και παρουσία κατάλληλου ροφητικού (ζεόλιθο 4A) σε συνθήκες ροφητικά ενισχυμένης υδρογόνωσης.

Η σειρά καταλυτών 20 κβ% Cu-Mo₂C παρασκευάστηκε με ενανθράκωση CuMoO_x το οποίο συντέθηκε με τρεις διαφορετικούς μεθόδους. Ως πρόδρομες ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν το Cu(NO₃)₂·2.5H₂O και το (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O. Στη μέθοδο (A) αναμίχθηκαν και πυρώθηκαν οι πρόδρομες ενώσεις. Στη μέθοδο (B) οι πρόδρομες ενώσεις διαλύθηκαν σε νερό. Έπειτα από θέρμανση στους 70°C για 1h υπό διαρκή ανάδευση, ο διαλύτης απομακρύνθηκε μέσω εξάτμισης υπό χαμηλή πίεση. Τα στερεά που προέκυψαν, ξηράθηκαν και πυρώθηκαν. Στην μέθοδο (C) οι πρόδρομες ενώσεις διαλύθηκαν σε νερό μαζί με κιτρικό οξύ ως καύσιμο (μοριακός λόγος CA/Mo=1.3). Το διάλυμα, μέσω διαρκούς ανάδευσης και θέρμανσης στους 90°C, μετατράπηκε σε γέλη και μεταφέρθηκε σε προθερμασμένο φούρνο στους 400°C, όπου αυτό-αναφλέχθηκε. Σε όλες τις μεθόδους η πύρωση έγινε στους 500°C για 6h σε αέρα. Ακολούθησε ενανθράκωση υπό ροή 20% CH₄/H₂ και με θέρμανση ως τους 750°C με ρυθμό 1°C/min.

Η αξιολόγηση της καταλυτικής συμπεριφοράς με πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αντίδρασης υπό ροή CO₂/H₂ (μοριακός λόγος 1/3) έως τους 500°C έδειξε ότι τα Cu-Mo₂C καταλύουν αποδοτικά την μετατροπή του CO₂ προς CH₃OH, CO, CH₄ and H₂O. Η δραστηριότητα τους στην αντίδραση (απουσία ροφητικού) επηρεάζεται ισχυρά από τη μέθοδο σύνθεσης. Ο καταλύτης Cu-Mo₂C_B εμφανίζει την υψηλότερη μετατροπή του CO₂ (57%), ακολουθούμενος από τον Cu-Mo₂C_C (36%) και τον Cu-Mo₂C_A (10%), καταδεικνύοντας ότι η παρασκευή με διάλυση των πρόδρομων ενώσεων σε υδατικό διάλυμα οδηγεί πιθανότατα σε μεγαλύτερη διασπορά του Cu στο καρβιδικό υλικό. Ο βέλτιστος καταλύτης Cu-Mo₂C_B δοκιμάστηκε στην αντίδραση και μετά από ανάμιξη με ζεόλιθο 4A. Η παρουσία του ροφητικού οδηγεί σε σημαντική αύξηση παραγωγής μεθανόλης, ενώ σε όλες τις θερμοκρασίες η ένταση του σήματος του νερού διατηρείται σε χαμηλότερα επίπεδα παρουσία του ροφητικού.

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-01532)

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Zachopoulos A. and Heracleous E. (2017). J. CO₂ Util, 21: 360–367.

[2] Posada-Perez, S., Ramirez, P.J., Evans, J., Vines, F., Liu, P., Illas, F., and Rodriguez, J.A. (2016). JACS, 138: 8269-8278.