

## ΣΥΝΔΥΑΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΡΟΦΗΣΗΣ CO<sub>2</sub> ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΜΕ TPD ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ FTIR

**Μ. Σμυρνιώτη<sup>1,2</sup>, Θ. Ραμαντάνη<sup>3</sup>, Δ. Κονταρίδης<sup>3</sup>, Θ. 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

<sup>3</sup>Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

(\*[theo@iceht.forth.gr](mailto:theo@iceht.forth.gr))

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η μετατροπή του CO<sub>2</sub> σε προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας μπορεί να συνεισφέρει στη μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα. Η σύνθεση μεθανόλης, η οποία αποτελεί σημαντική πρώτη ύλη για τη χημική βιομηχανία και επιπλέον μπορεί να παίξει το ρόλο ανανεώσιμου φορέα ενέργειας, είναι ένα τέτοιο παράδειγμα. Οι καταλύτες σύνθεσης μεθανόλης είναι της μορφής Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CZA). Σε μια καταλυτική διεργασία, το στάδιο της ρόφησης είναι από τα πλέον βασικά, καθώς μέσω αυτού επιτυγχάνεται η ενεργοποίηση των αντιδρώντων. Η θερμοπρογραμματισμένη εκρόφηση (TPD) είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική μελέτης της αλληλεπίδρασης αερίων μορίων με την επιφάνεια στερεών καταλυτών.

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η ρόφηση του CO<sub>2</sub> σε έναν εμπορικό καταλύτη CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> χρησιμοποιώντας την τεχνική CO<sub>2</sub>-TPD και τη φασματοσκοπία FTIR. Τα πειράματα CO<sub>2</sub>-TPD διενεργήθηκαν ύστερα από έκθεση του καταλύτη, οξειδωμένου ή ανηγμένου, σε συνεχή ροή αερίου CO<sub>2</sub> μεταβάλλοντας τη μερική πίεση του αερίου και τη θερμοκρασία ρόφησης (25, 200 και 300 °C). Ο σχηματισμός ανθρακικών ειδών ύστερα από ρόφηση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε υψηλές θερμοκρασίες (200, 300 °C) μελετήθηκε και με τη χρήση in-situ FTIR σε κελί DRIFTS.

Η ρόφηση CO<sub>2</sub> στον CZA χαρακτηρίζεται από εκτεταμένη επιφανειακή ετερογένεια, όπως υποδεικνύεται από τη μορφή των προφίλ TPD, τα οποία αποτελούνται από μία ευρεία κορυφή στους ~100 °C ακολουθούμενη από μία ουρά μέχρι τους 400 °C. Η ρόφηση σε υψηλές θερμοκρασίες (200, 300 °C) οδηγεί στην ενεργοποίηση νέων καταστάσεων ρόφησης, όπως προκύπτει από την εμφάνιση νέων κορυφών εκρόφησης στα αντίστοιχα προφίλ TPD του οξειδωμένου και του ανηγμένου καταλύτη. Ωστόσο, παρατηρείται ότι ο σχηματισμός ισχυρά ροφημένου CO<sub>2</sub> συνοδεύεται από την ταυτόχρονη ελάττωση του ασθενώς ροφημένου, ενώ και η συνολική ροφημένη ποσότητα CO<sub>2</sub> είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας ρόφησης. Σύμφωνα με τις μετρήσεις in-situ FTIR, η ρόφηση CO<sub>2</sub> στον οξειδωμένο ή ανηγμένο καταλύτη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος οδηγεί στο σχηματισμό πληθώρας ανθρακικών ειδών: διδοντικά όξινα ανθρακικά, διδοντικά και γεφυρωτικά ανθρακικά και επιπρόσθετα για τον ανηγμένο καταλύτη πολυδοντικά ανθρακικά είδη, το σύνολο των οποίων εκροφάται πλήρως μέχρι τους 250 °C. Κατά τη ρόφηση σε υψηλές θερμοκρασίες (200, 300 °C) παρατηρείται ανάπτυξη των πολυδοντικών ανθρακικών ειδών ενώ τα γεφυρωτικά και διδοντικά ανθρακικά είδη είναι παρόντα σε αντίθεση με τα όξινα ανθρακικά, των οποίων ο σχηματισμός δεν ευνοείται παρά μόνο ύστερα από ψύξη του καταλύτη παρουσία CO<sub>2</sub>. Η εκρόφηση τους δεν ολοκληρώνεται πριν από τους 300 °C για τον οξειδωμένο καταλύτη ενώ για τον ανηγμένο παραμένουν ροφημένα είδη μέχρι τους 400 °C. Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα CO<sub>2</sub>-TPD και in-situ FTIR, συμπεραίνεται ότι η ρόφηση CO<sub>2</sub> σε υψηλές θερμοκρασίες -ανεξάρτητα από την οξειδωτική κατάσταση του καταλύτη- συντελεί στο σχηματισμό νέων, ισχυρών καταστάσεων ρόφησης που αντιστοιχούν σε πολυδοντικά και διδοντικά ανθρακικά είδη. Συνολικά, τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τα πειράματα CO<sub>2</sub>-TPD και in-situ FTIR βρίσκονται σε συμφωνία και συνδυαστικά μπορούν να προσφέρουν μια ευρύτερη εικόνα της υπό μελέτη επιφανειακής διεργασίας ρόφησης.

Η εργασία αυτή υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Πράξης MIS 5002772, που εντάσσεται στη Δράση «Ενίσχυση των Υποδομών Έρευνας και Καινοτομίας» και χρηματοδοτείται από το Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία» (ΕΣΠΑ 2014-2020), με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης).