

ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΤΟΥ CO₂ ΠΡΟΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ CuO/ZnO/M_xO_y/Al₂O₃**Μ. Κουρτελέσης*, Κ. Κούση, Δ.Ι. Κονταρίδης**

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

(*mkourtelesis@chemeng.upatras.gr)**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Η καταλυτική μετατροπή του CO₂ προς μεθανόλη με χρήση ανανεώσιμου υδρογόνου αποτελεί μια περιβαλλοντικά φιλική διεργασία με στόχο τον περιορισμό των εκπομπών του CO₂ στην ατμόσφαιρα [1]. Η μεθανόλη αποτελεί σημαντικό προϊόν της σύγχρονης χημικής βιομηχανίας καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας ως καύσιμο, ως φορέας ενέργειας σε κελιά καυσίμου, ή ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χρήσιμων προϊόντων (π.χ. φορμαλδεΰδης, οξικού οξέος και ολεφινών). Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την υδρογόνωση του CO₂ συνήθως περιέχουν οξειδία του χαλκού και του ψευδαργύρου ως κύρια συστατικά καθώς και διάφορους τροποποιητές [2,3]. Στην παρούσα εργασία, διερευνάται η καταλυτική συμπεριφορά καταλυτών CuO/ZnO/M_xO_y/Al₂O₃ για την παραπάνω αντίδραση, όπου M_xO_y είναι ένα από τα οξειδία La₂O₃, Ga₂O₃ ή CeO₂ (οι οποίοι για συντομία θα συμβολίζονται CuZnLaAl, CuZnGaAl και CuZnCeAl αντίστοιχα).

Η σύνθεση των καταλυτών έγινε με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης, χρησιμοποιώντας νιτρικά άλατα των μετάλλων ως πρόδρομες ενώσεις. Στη συνέχεια τα υλικά πυρώθηκαν στους 300 °C για 3h. Σε όλες τις περιπτώσεις, η σύσταση (%mol) των καταλυτών ήταν 61.7% CuO, 30.1% ZnO, 4.1% Al₂O₃ και 4.1% M_xO_y. Τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν τόσο μετά τη σύνθεση καθώς και μετά τις καταλυτικές δοκιμές με χρήση τεχνικών όπως BET, XRD και TPD-CO₂, με στόχο τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών τους χαρακτηριστικών. Η καταλυτική συμπεριφορά μελετήθηκε στο θερμοκρασιακό εύρος 160 – 260 °C, σε ατμοσφαιρική πίεση με σύσταση παροχής αποτελούμενης από 90% H₂ και 10% CO₂. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν έδειξαν ότι ο καταλύτης CuZnCeAl παρουσίασε τις μεγαλύτερες τιμές μετατροπής CO₂ (X_{CO₂}) σε όλο το μελετούμενο θερμοκρασιακό εύρος, φτάνοντας το 24% στους 260 °C, με τους καταλύτες CuZnGaAl και CuZnLaAl να ακολουθούν. Τα κύρια προϊόντα για όλους τους καταλύτες ήταν το CO και η μεθανόλη. Όσον αφορά την απόδοση προς μεθανόλη (y_{CH₃OH}), αυτή βρέθηκε αρχικά να αυξάνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας μέχρι τους 210 °C, ενώ στη συνέχεια μειώθηκε για περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας. Η μέγιστη τιμή της y_{CH₃OH} παρατηρήθηκε για την περίπτωση του καταλύτη CuZnLaAl (0.9% στους 210 °C).

Καθώς τα πιο ενθαρρυντικά αποτελέσματα ως προς την παραγωγή μεθανόλης ελήφθησαν για τον καταλύτη CuO/ZnO/La₂O₃/Al₂O₃, διερευνήθηκε η επίδραση του μοριακού λόγου La₂O₃:Al₂O₃ στην καταλυτική συμπεριφορά. Για το λόγο αυτό, παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο που αναφέρθηκε παραπάνω δύο νέα δείγματα, σύστασης (%mol): 1.9% La₂O₃+6.3% Al₂O₃ (CuZnLaAl_b) και 6.3% La₂O₃+1.9%Al₂O₃ (CuZnLaAl_c). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι καταλύτες CuZnLaAl_b και CuZnLaAl_c παρουσίασαν παραπλήσιες τιμές μετατροπής CO₂, οι οποίες ήταν υψηλότερες από αυτές του καταλύτη CuZnLaAl σε όλο το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος. Σε ότι αφορά τη διακύμανση των προϊόντων, ενώ η απόδοση σε CO βρέθηκε να αυξάνει μονότονα με αύξηση της θερμοκρασίας, η απόδοση προς μεθανόλη εμφάνισε ένα μέγιστο στους 210 °C. Η βέλτιστη σύσταση του καταλύτη CuZnLaAl για την παραγωγή μεθανόλης βρέθηκε να είναι: CuO:ZnO:La₂O₃:Al₂O₃ = 1.000:0.490:0.065:0.065.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Álvarez A, Bansode A, Urakawa A, Bavykina AV, Wezendonk TA, Makkee M, Gascon J, Kapteijn F. (2017). Chem. Rev., 117:9804-9838.
- [2] Jadhav G, Vaidya PD, Bhanage BM, Joshi JB. (2014). Chem. Eng. Res. Des., 92:2557-2567.
- [3] Kulawska M, Lachowska MM. (2013). Chem. Process Eng., 34:479-496.