

ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΑΠΟ CO₂ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ CuO-ZnO-Al₂O₃**Ι. Δούλα, Α. Ζέρβα, Κ. Φιλιππόπουλος***

Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

(*kphilip@chemeng.ntua.gr)**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

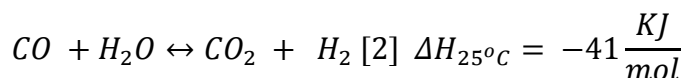
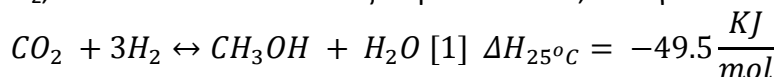
Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η διεργασία σύνθεσης μεθανόλης μέσω της υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα, με την χρήση καταλύτη Cu/Zn/Al₂O₃ σε αναλογία CO₂/H₂=1/5 και πίεση 20 bar. Η μέγιστη εκλεκτικότητα προς μεθανόλη ήταν 73 % και η ενέργεια ενεργοποίησης 22.27 Kcal/mol. Σε αυτές τις συνθήκες μελετήθηκε η επίδραση της πίεσης, του χρόνου χώρου του αντιδραστήρα και η περίσσεια H₂. Επιπλέον, ο μηχανισμός της αντίδρασης διερευνήθηκε σε κελί υψηλής πίεσης με ανάλυση των προϊόντων σε κελί FTIR για την εύρεση των ενδιάμεσων της αντίδρασης.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το 2018 οι παγκόσμιες εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου άγγιξαν τους 33.1 Gtonnes, ενώ, το συσσωρευμένο διοξείδιο στην ατμόσφαιρα ήταν ίσο με περίπου 410ppm- το μέγιστο ποσό όσον αφορά και τις δύο τιμές, που έχει υπάρξει.^[1] Με αυτούς τους ρυθμούς το 2050, είναι σχεδόν αναπόφευκτο ότι θα ξεπεραστεί το όριο της αύξησης κατά 2°C της θερμοκρασίας σε σχέση με τις προ-βιομηχανικές τιμές. Καθώς οι τομείς της βιομηχανίας και των μεταφορών ευθύνονται για την πλειονότητα των εκπομπών γίνεται φανερό η ανάγκη εύρεσης νέων πηγών ενέργειας και καυσίμων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιας πηγής αποτελεί η μεθανόλη, η παραγωγή της οποίας έχει πολλαπλά οφέλη καθώς εκμεταλλεύεται τις τεχνικές του Ενεργειακού Χάρτη για το 2050 και συγκεκριμένα τα κέντρα δέσμευσης, αποθήκευσης και εκμετάλλευσης του διοξειδίου του άνθρακα και λειτουργεί ως καύσιμο ή φορέα καύσιμου, χημικό προϊόν και συστατικό στην επεξεργασία ρύπων.

ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Ο σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη του συστήματος παραγωγής μεθανόλης μέσω υδρογόνωσης του CO₂, που αποτελείται από τις παρακάτω δύο, ανταγωνιστικές αντιδράσεις:



Για τη μελέτη της διεργασίας παραγωγής μεθανόλης από CO₂ αναπτύχθηκε επίσης μοντέλο που προβλέπει τη συμπεριφορά του συστήματος στην κατάσταση Θερμοδυναμικής Ισορροπίας σε οποιοσδήποτε συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και αρχικών συγκεντρώσεων των εμπλεκόμενων χημικών ειδών.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η αντίδραση έλαβε χώρα σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής εσωτερικής διαμέτρου 4 mm με τη χρήση εμπορικού καταλύτη CuO/ZnO₂/Al₂O₃ μάζας 280 mg (μέγεθος σωματιδίων: 0.315mm<d<0.400mm). Η μελέτη της δραστηριότητας του καταλύτη πραγματοποιήθηκε υπό αναλογία αντιδρώντων CO₂/H₂ 1:5 και 1:8, σε πίεση 10 bar και 20 bar με ογκομετρική παροχή 60 mL/min και σε θερμοκρασιακό εύρος 205-310°C

Η ρύθμιση των παροχών των αντιδρώντων αερίων γινόταν μέσω ρυθμιστών ροής μάζας πριν την είσοδο στον αντιδραστήρα ενώ η ρύθμιση της πίεσης του συστήματος έλαβε χώρα στην έξοδο

του αντιδραστήρα. Η ανάλυση των αερίων εξόδου του αντιδραστήρα έγινε μέσω της αέριας χρωματογραφίας (FID, TCD).

Επιπλέον, διερευνήθηκε η επίδραση του χρόνου χώρου σε σταθερή πίεση 20 bar και θερμοκρασία 225 °C καθώς και η επίδραση της περισσειας H₂.

Ο καταλύτης χαρακτηρίστηκε μέσω των μεθόδων XRD, BET και TGA.

Στα πλαίσια αναζήτησης του μηχανισμού της αντίδρασης, η αντίδραση πραγματοποιήθηκε και σε κελί – αντιδραστήρα υψηλής πίεσης με δυνατότητα ανάλυσης σε FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) για την εύρεση των ενδιάμεσων μέσω επεξεργασίας των φασματογραφημάτων. Η ανάλυση έλαβε χώρα με αναλογία αντιδρώντων CO₂/H₂ 1:5 σε πίεση 10-20 bar και θερμοκρασιακό εύρος 200-360 °C.

Για τη μελέτη της πορείας των αντιδράσεων (1), (2) υπολογίστηκαν ο ρυθμός αντίδρασης παραγωγής μεθανόλης και μονοξειδίου του άνθρακα καθώς και η εκλεκτικότητα του συστήματος προς μεθανόλη σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις:

$$r_{MeOH} = \frac{m_{fMeOH} Q_{ολικό}}{m_{cat}} \frac{\mu mol}{min \cdot gr} \quad (1)$$

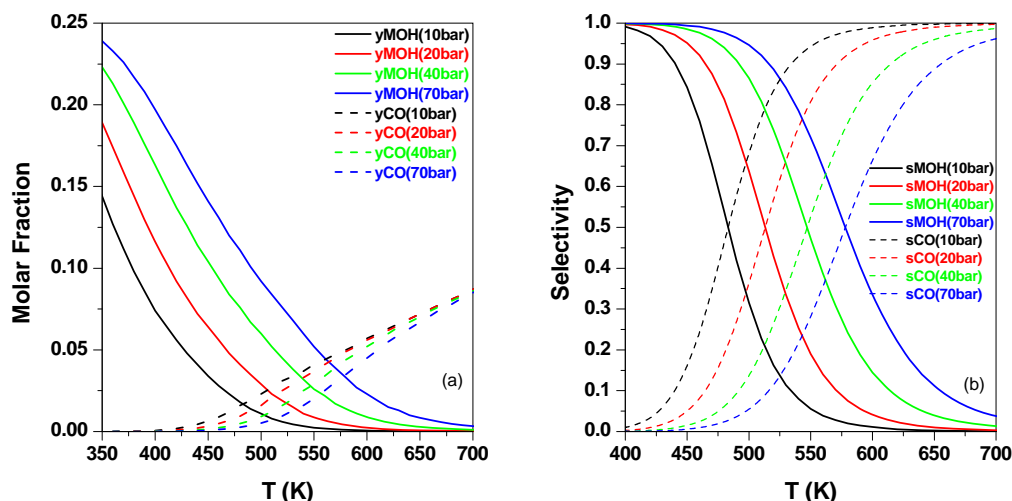
$$r_{CO} = \frac{m_{fCO} Q_{ολικό}}{m_{cat}} \frac{\mu mol}{min \cdot gr} \quad (2)$$

$$\varepsilon\% = \frac{r_{MeOH}}{r_{MeOH} + r_{CO}} \% \quad (3)$$

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Από τον χαρακτηρισμό του καταλύτη μέσω της μεθόδου BET βρέθηκε ότι ο καταλύτης έχει μέση διάμετρο πόρων d=8.48 nm και ειδική επιφάνεια 121.357 m²/g.

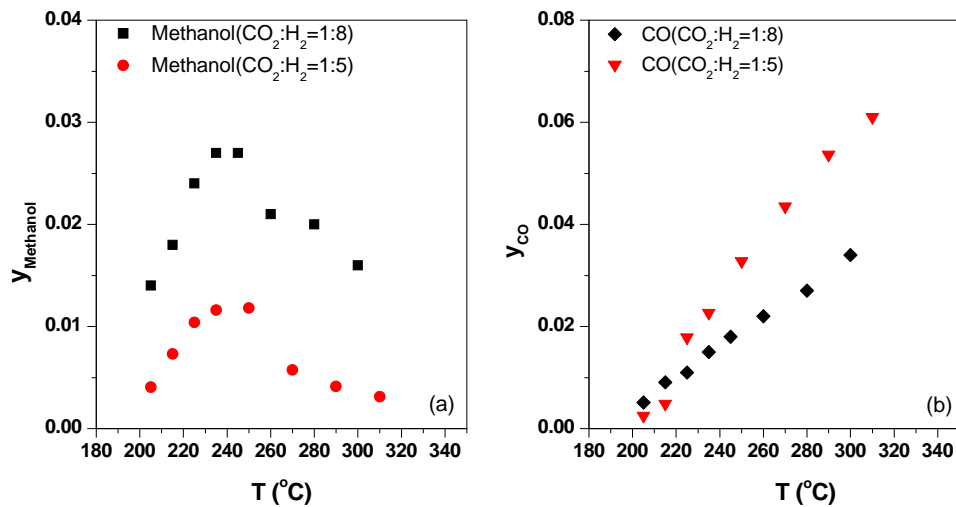
Η θερμοδυναμική μελέτη της διεργασίας έδειξε ότι η αύξηση της πίεσης επιδρά θετικά στην παραγωγή της μεθανόλης και στην εκλεκτικότητα του συστήματος προς αυτή (Σχήμα 1). Αντίθετα, η αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργεί ανασταλτικά.



Σχήμα 1. Επίδραση πίεσης α) στο μοριακό κλάσμα και β) στην εκλεκτικότητα της μεθανόλης και του CO στην θερμοδυναμική ισορροπία

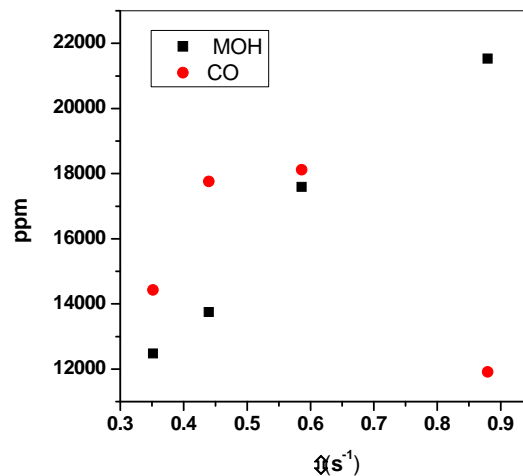
Από τις θερμοκρασιακές σαρώσεις που έλαβαν χώρα στις αναλογίες αντιδρώντων CO₂/H₂ 1:5 και 1:8, σε πίεση P=20 bar και P=10 bar, βρέθηκε ότι η παραγωγή της μεθανόλης μεγιστοποιείται στους 235-250 °C, ενώ σε μεγαλύτερες τιμές θερμοκρασίας η παραγωγή μειώνεται (Σχήμα 2). Από πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα

υπολογίστηκε ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης ίση με 22.27 Kcal/mol, ενώ για θερμοκρασία $T=245$ °C βρέθηκε ρυθμός αντίδρασης παραγωγής μεθανόλης ίσος με 212.73 $\mu\text{mol}/\text{min}\cdot\text{g}$. Η μέγιστη εκλεκτικότητα του συστήματος προς μεθανόλη βρέθηκε στους 205 °C ίση με 73%.



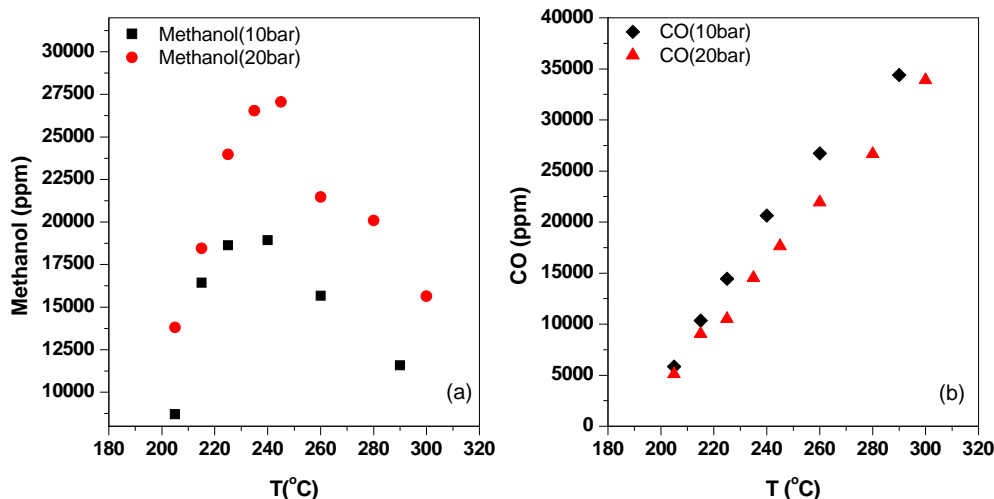
Σχήμα 2. Επίδραση περίσσειας H₂ στο μοριακό κλάσμα α) της μεθανόλης και β) του CO

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3 η αύξηση του χρόνου χώρου οδήγησε σε αύξηση της παραγόμενης μεθανόλης. Επίσης παρατηρείται ότι σε μεγαλύτερους χρόνους χώρου ευνοείται η παραγωγή μεθανόλης σε σύγκριση με την παραγωγή CO.



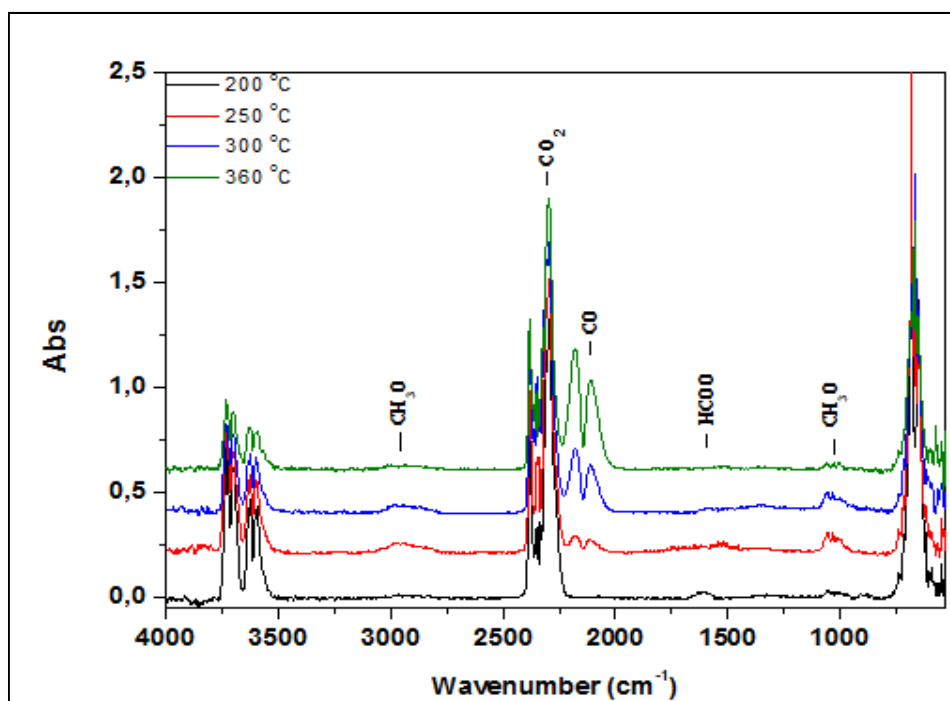
Σχήμα3. Μελέτη της επίδρασης χρόνου χώρου στην παραγωγή της μεθανόλης και του CO.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 4, η αύξηση της πίεσης οδήγησε σε αύξηση της παραγωγής μεθανόλης χωρίς να υπάρχει μεγάλη επίδραση στην παραγωγή του CO.



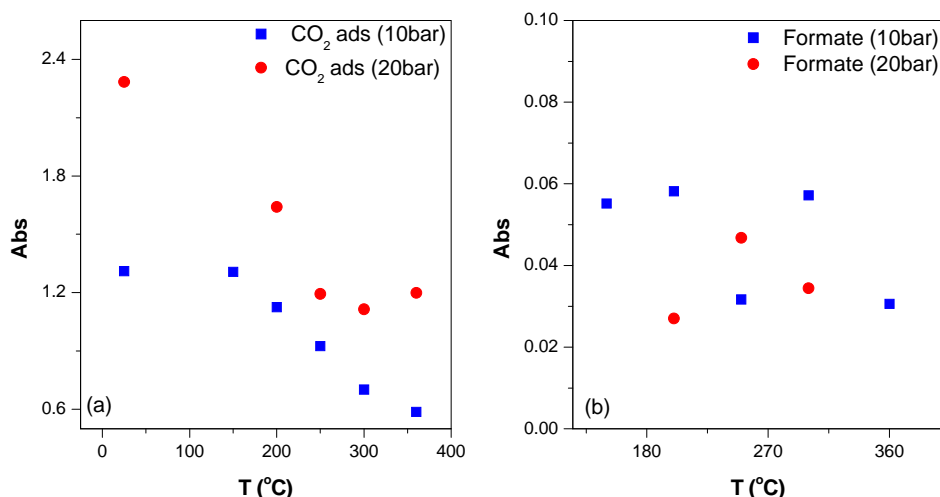
Σχήμα 4. Μελέτη της επίδρασης πίεσης στην παραγωγή **α)** της μεθανόλης, **β)** του CO.

Η ανάλυση με FTIR οδήγησε στην εύρεση των ενδιαμέσων προϊόντων της αντίδρασης. Παρατηρώντας, τα φασματογραφήματα (Σχήμα 5), φαίνεται ότι η παραγωγή της μεθανόλης και του μονοξειδίου του άνθρακα γίνεται μέσω της παραγωγής ενδιαμέσων προϊόντων πολλών σταδίων. Στην σύγκριση των πιέσεων που έγινε στη συνέχεια, προέκυψε ότι η πορεία του συστήματος είναι σε γενικές γραμμές ίδια και στις δύο πιέσεις, φάνηκε όμως ότι, στη πίεση $P=20\text{bar}$, υπήρξε μεγαλύτερη απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα και μικρότερη παρουσία ενδιαμέσων αρχικών σταδίων, γεγονός που υποδεικνύει τη προώθηση της αντίδρασης.



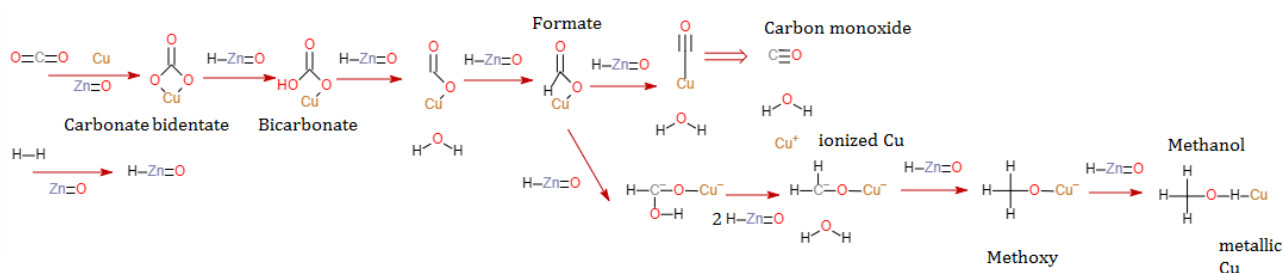
Σχήμα 5. Ανάλυση FTIR για αντίδραση στους 200-360°C, σε αναλογία $\text{CO}_2:\text{H}_2=1:5$ και $P=20\text{bar}$.

Στο Σχήμα 6 παρουσιάζεται η ένταση της προσρόφησης του CO_2 και των μυρμηκικών ειδών στην επιφάνεια του καταλύτη για πίεση 10 και 20 bar.



Σχήμα 6. Επίδραση πίεσης α) στο προσροφημένο CO₂ και β) στο παραγόμενο μυρμηκικό οξύ.

Το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) απορροφάται επί τον μεταλλικό χαλκό [2292.95-2381.66 cm⁻¹], στα ενεργά κέντρα του οποίου είναι παρόν και το οξείδιο του ψευδαργύρου^[2], ενώ το υδρογόνο (H₂) και το παραγόμενο νερό (H₂O) επί το οξείδιο του ψευδαργύρου.^[3] Το καρβονικό οξύ/bicarbonate (CO₂⁻³) αποτελεί το αρχικό ενδιάμεσο στάδιο του συστήματος των αντιδράσεων [1330,64, 1540,85 cm⁻¹] και το οποίο υδρογονώνεται, γρήγορα, σε μυρμηκικό οξύ/formate (HCOO) [1361.5, 1583,27 cm⁻¹]. Όταν επικρατούν συνθήκες που ευνοούν την παραγωγή μεθανόλης, το τελευταίο υδρογονώνεται τελικώς σε μεθοξύλιο/methoxy (CH₃O) [1033,66, 2977.55 cm⁻¹] αυτό το στάδιο αποτελεί το καθοριστικό στάδιο της αντίδρασης. Αντίθετα, κατά την παραγωγή του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) [1330,64, 1540,85 cm⁻¹], το μυρμηκικό οξύ είναι το τελευταίο ενδιάμεσο της αντίδρασης. Τα παραπάνω αποτυπώνονται στο παρακάτω Σχήμα 7.^[3-4]



Σχήμα 7. Πορεία αντιδράσεων μέσω σχηματισμού ενδιάμεσων προϊόντων.^[3-4]

Επιπλέον, ποσότητα φρέσκου και χρησιμοποιημένου καταλύτη χαρακτηρίστηκε μέσω της θερμοβαρυτικής ανάλυσης TGA και επιβεβαιώθηκε ότι δεν υπάρχει εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τη μελέτη σύνθεσης της παραγωγής μεθανόλης μέσω υδρογόνωσης του CO₂ συμπεραίνεται ότι ο διπλασιασμός της πίεσης οδηγεί σε 58% αύξηση της παραγωγής της μεθανόλης ενώ ο διπλασιασμός του χρόνου χώρου οδηγεί σε 72% αύξηση αντίστοιχα. Επιπλέον, η αύξηση της

περίσσειας του υδρογόνου οδήγησε σε 68.6% αύξηση της εκλεκτικότητας. Τέλος, για θερμοκρασίες υψηλότερες από 250 °C ευνοείται η παραγωγή του CO.

Το σύστημα των αντιδράσεων παραγωγής της μεθανόλης και του μονοξειδίου του άνθρακα αποτελείται από μια αλυσίδα αντιδράσεων σύμφωνα με τις οποίες παράγεται ως ενδιάμεσο το μυρμηκικό οξύ και στη συνέχεια υδρογονώνεται προς μεθανόλη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] International Energy Agency. Global Energy & CO₂ Status Report. (2019)
- [2] K. Kitamura Bando, K. Sayama, H. Kusama, K. Okabe, H. Arakawa. *Ap. Cat. A: General* 165 (1997) 391-409.
- [3] H.-W. Lim, M.-J. Park, S.-H. Kang, H.-J. Chae, J. W. Bae, K.-W. Jun. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 10448–10455
- [4] R. Sahki, O. Benlounes, O. Cherifi, R. Thouvenot. M. M. Bettahar, S. Hocine. *Reac Kinet Mech Cat* (2011) 103:391–403