

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

B. Κοϊδί^{1,2,*}, Ε. 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. Για να ξεπεραστούν οι παραπάνω θερμοδυναμικοί περιορισμοί, προτείνουμε μια καινοτόμο διεργασία, την ροφητικά ενισχυμένη υδρογόνωση του CO₂, κατά την οποία λαμβάνει χώρα συνεχής απομάκρυνση του νερού μέσω εισαγωγής κατάλληλου ροφητικού υλικού στον αντιδραστήρα μαζί με τον καταλύτη. Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η συνεχής απομάκρυνση ενός εκ των προϊόντων οδηγεί στην μετατόπιση της αντίδρασης προς τα δεξιά, άρα οδηγεί σε αύξηση της μετατροπής του CO₂ και της απόδοσης σε μεθανόλη. Κλειδί για την περαιτέρω ανάπτυξη της διεργασίας είναι η εύρεση καταλυτών με υψηλή δραστικότητα σε χαμηλή θερμοκρασία και ροφητικών νερού με μεγάλη ροφητική ικανότητα και σταθερότητα στις συνθήκες αντίδρασης. Το Mo₂C ενισχυμένο με Cu έχει προταθεί ως δραστικός καταλύτης για την μετατροπή του CO₂ σε MeOH. Στην παρούσα εργασία, αναπτύξαμε καταλύτες Cu-Mo₂C με τρεις μεθόδους (στερεής ανάμιξης, θερμοδιάλυσης, και αυτανάφλεξης γέλης) 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 στη συμβατική υδρογόνωση υπό συνθήκες θερμοπρογραμματιζόμενης αντίδρασης. Ο καταλύτης που συντέθηκε με τη μέθοδο της θερμοδιάλυσης επέδειξε τη μεγαλύτερη δραστικότητα επιτυγχάνοντας μετατροπή CO₂ 57%. Ο βέλτιστος καταλύτης δοκιμάστηκε και παρουσία κατάλληλου ροφητικού (ζεόλιθου 4A) σε συνθήκες ροφητικά ενισχυμένης υδρογόνωσης. Η παρουσία του ροφητικού οδήγησε σε σημαντική αύξηση παραγωγής μεθανόλης, ενώ σε όλες τις θερμοκρασίες η ένταση του σήματος του νερού παρέμενε σε χαμηλότερα επίπεδα.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι διαρκώς αυξανόμενες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα συντελούν στην αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη, γεγονός που καθιστά απαραίτητη την άμεση μείωση και διαχείριση τους. Ένας από τους τρόπους που εφαρμόζεται ήδη για την αντιμετώπιση του προβλήματος είναι η δέσμευση και αποθήκευση του CO₂ από σταθερές πηγές εκπομπής. Δεδομένου ότι ο άνθρακας αποτελεί θεμελιώδες δομικό στοιχείο, η ανάπτυξη διεργασιών για την επαναχρησιμοποίηση του CO₂ ως τροφοδοσία για την παραγωγή ανανεώσιμων καυσίμων και χημικών αποτελεί βασική απαίτηση για την κατάκτηση της κυκλικής οικονομίας.

Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει σημαντικές προσπάθειες για την ανάπτυξη διεργασιών κατάλληλων για τη μετατροπή του CO₂ σε διάφορα χημικά και καύσιμα^[1]. Η μεθανόλη αποτελεί ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον και ευέλικτο προϊόν, όμως η διεργασία παραγωγής της από CO₂ παρουσιάζει σημαντικές προκλήσεις, κυρίως λόγω της υψηλής ενεργειακής σταθερότητας του μορίου του διοξειδίου του άνθρακα. Επιπλέον, η αντίδραση υπόκειται σε ισχυρούς θερμοδυναμικούς περιορισμούς και η παραγωγή μεθανόλης ευνοείται μόνο σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις. Στις θερμοκρασίες αυτές η κινητική είναι πολύ αργή, με αποτέλεσμα στην πράξη να εφαρμόζονται θερμοκρασίες της τάξης των 240-270 °C, περιορίζοντας

τη μετατροπή σε χαμηλά επίπεδα.

Βασιζόμενη στην αρχή Le Chatelier, η ροφητικά ενισχυμένη υδρογόνωση του CO₂, κατά την οποία λαμβάνει χώρα συνεχής απομάκρυνση του παραγόμενου νερού από κατάλληλο ροφητικό που εισάγεται στον αντιδραστήρα μαζί με τον καταλύτη, μπορεί να οδηγήσει σε μετατόπιση της θερμοδυναμικής ισορροπίας. Παλαιότερη θερμοδυναμική ανάλυση έδειξε ότι μπορεί να επιτευχθεί αύξηση της απόδοσης σε μεθανόλη ως και κατά 130 %^[2]. Κλειδί για την πειραματική ανάπτυξη της διεργασίας είναι η εύρεση καταλυτών με υψηλή δραστηριότητα σε χαμηλή θερμοκρασία και ροφητικών νερού με μεγάλη ροφητική ικανότητα και σταθερότητα.

Παρότι υπάρχει πληθώρα ροφητικών νερού, μόνο ορισμένοι ζεόλιθοι φέρονται ως ικανοί υποψήφιοι για ρόφηση νερού σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Επιπλέον, οι ζεόλιθοι κατά κύριο λόγο μπορούν να αναγεννηθούν σε θερμοκρασίες μεταξύ 300-400 °C υπό κενό ή υπό ροή αδρανούς αερίου^[3,4]. Επομένως, αναμένεται ότι δε θα εμφανίζουν σημαντική μείωση της ροφητικής ικανότητας κατά την διάρκεια συνεχών κύκλων ρόφησης/εκρόφησης. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, ο ζεόλιθος 4A πληροί τις προϋποθέσεις για χρήση ως ροφητικό νερού στις συνθήκες της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO₂^[2-4].

Όσον αφορά τους καταλύτες υδρογόνωσης, οι εμπορικοί καταλύτες Cu/ZnO/Al₂O₃ που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή μεθανόλης από αέριο σύνθεσης δεν έχουν ικανοποιητική δραστηριότητα και εμφανίζουν χαμηλή υδροθερμική σταθερότητα^[5]. Το β-Mo₂C αναδείχθηκε πρόσφατα ως πολύ ενεργός καταλύτης για την αναγωγή του CO₂ σε CO σε χαμηλή θερμοκρασία, λόγω της υψηλής δραστηριότητάς του στη διάσπαση του δεσμού C=O^[6]. Βρέθηκε επίσης ότι η προσθήκη Cu προωθεί την παραγωγή MeOH^[6].

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 στη συμβατική υδρογόνωση υπό συνθήκες θερμοπρογραμματιζόμενης αντίδρασης. Ο βέλτιστος καταλύτης δοκιμάστηκε και παρουσία κατάλληλου ροφητικού (ζεόλιθου 4A) σε συνθήκες ροφητικά ενισχυμένης υδρογόνωσης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η σειρά καταλυτών 20 %κβ Cu-Mo₂C παρασκευάστηκε με ενανθράκωση πρόδρομου οξειδίου το οποίο συντέθηκε με τρεις διαφορετικούς μεθόδους. Ως πρόδρομες ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν το Cu(NO₃)₂·2.5H₂O και το (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O. Στη μέθοδο στερεής ανάμιξης (καταλύτης ΣΑ) οι πρόδρομες στερεές ενώσεις αναμίχθηκαν μηχανικά και πυρώθηκαν. Στη μέθοδο θερμοδιάλυσης (καταλύτης ΘΔ), οι πρόδρομες ενώσεις διαλύθηκαν σε νερό. Έπειτα από θέρμανση στους 70 °C για 1h υπό διαρκή ανάδευση σε περιστροφικό εξατμιστή, ο διαλύτης απομακρύνθηκε μέσω εξάτμισης υπό χαμηλή πίεση. Το στερεό που προέκυψε, ξηράνθηκε και στη συνέχεια πυρώθηκε. Στη μέθοδο αυτανάφλεξης γέλης (καταλύτης ΑΓ), οι πρόδρομες ενώσεις διαλύθηκαν σε νερό μαζί με κιτρικό οξύ (CA) 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 6 h σε αέρα. Ακολούθησε ενανθράκωση υπό ροή 20% CH₄/H₂ και θέρμανση ως τους 750 °C με ρυθμό 1 °C/min. Τέλος, έγινε παθητικοποίηση των καταλυτών με έκθεσή τους σε ροή 1.5 % O₂/He σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Οι καταλύτες υποβλήθηκαν σε φυσικοχημικό χαρακτηρισμό για τον προσδιορισμό της ειδικής τους επιφάνειας μέσω της μεθόδου BET, της περιεκτικότητάς τους σε Cu και Mo με τη μέθοδο ICP, της κρυσταλλικής τους δομής μέσω περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD) και της περιεκτικότητάς τους σε άνθρακα μέσω στοιχειακής ανάλυσης. Επιπροσθέτως, πραγματοποιήθηκε σειρά

θερμοπρογραμματιζόμενων αναλύσεων για τη μελέτη των αναγωγικών ιδιοτήτων τους (TPR-H₂) και του μηχανισμού ρόφησης των αντιδρώντων της υδρογόνωσης του CO₂ στην επιφάνεια του καταλύτη (TPD-H₂, TPD-CO₂).

Στις θερμοπρογραμματιζόμενες αναλύσεις, το δείγμα του καταλύτη φορτώνεται σε αντιδραστήρα τοποθετημένο εντός κεραμικού φούρνου η έξοδος του οποίου οδηγείται σε φασματογράφο μάζας για την συνεχή παρακολούθηση της σύστασης του ρεύματος εξόδου. Σε όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκε προ-κατεργασία με θέρμανση υπό ροή He, ακολουθούμενη από ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα πειράματα TPR-H₂ πραγματοποιήθηκαν με θέρμανση του δείγματος στους 750 °C με ρυθμό 5 °C/min υπό ροή 5% H₂/He. Στα πειράματα TPD-CO₂ και TPD-H₂, έπειτα από την προ-κατεργασία με He, προηγήθηκε αναγωγή με H₂ στους 350 °C. Ακολούθησε στάδιο ρόφησης CO₂ και H₂ αντίστοιχα στους 100 °C και 250 °C για 1 h και στη συνέχεια έκπλυση με He για την απομάκρυνση των φυσιοροφημένων ειδών. Τέλος, έλαβε χώρα θέρμανση του δείγματος από θερμοκρασία δωματίου στους 750 °C με ρυθμό 10 °C/min υπό ροή He.

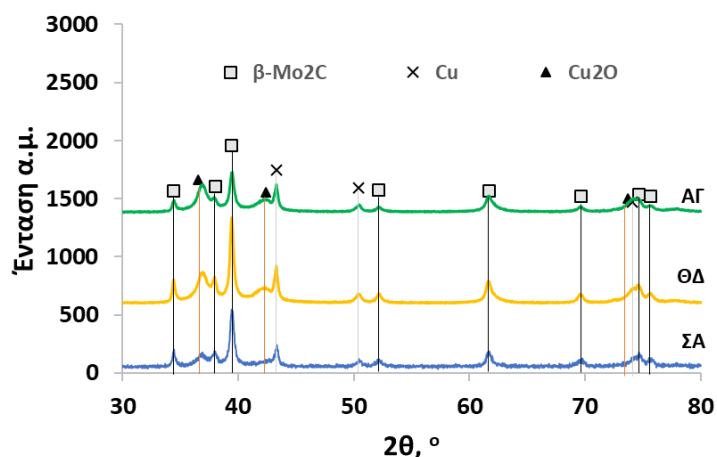
Στην ίδια πειραματική διάταξη, εξετάστηκε η δραστηριότητα των καταλυτών σε θερμοπρογραμματιζόμενες συνθήκες αντίδρασης υδρογόνωσης του CO₂ απουσία και παρουσία ροφητικού. Μετά από ένα αρχικό στάδιο προκατεργασίας σε He, ο καταλύτης εκτίθετο σε ροή 7.5% CO₂/25% H₂/He με αύξηση της θερμοκρασίας από περιβάλλοντος στους 500 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min. Στην περίπτωση της ροφητικά ενισχυμένης αντίδρασης, ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με τη διαφορά ότι στον αντιδραστήρα τοποθετήθηκε μίγμα του καταλύτη και του εμπορικού ζεόλιθου 4A σε αναλογία μαζών 1:3. Οι μάζες (m/z) που καταγράφονταν από τον φασματογράφο μάζας ήταν οι εξής: CO₂ = 44, CH₃OH = 31, CO = 28, H₂O = 18, CH₄ = 16, He = 4 και H₂ = 2.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Οι βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες των καταλυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης BET, φαίνεται ότι ανεξάρτητα από τη μέθοδο σύνθεσης η ειδική επιφάνεια των καρβιδίων είναι αρκετά χαμηλή. Αυτό πιθανότατα οφείλεται σε πυροσυσσωμάτωση λόγω της υψηλής θερμοκρασίας ενανθράκωσης (750 °C) και σε εναπόθεση στοιχειακού άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη που οδηγεί σε φράξιμο πόρων. Η υπόθεση αυτή ενισχύεται από τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης, όπου φαίνεται ότι το ποσοστό άνθρακα που περιέχεται στους καταλύτες είναι > 10 %κβ, αρκετά μεγαλύτερο από το αναμενόμενο σύμφωνα με τη στοιχειομετρία του καρβιδίου (4.7 %κβ). Αντίθετα, η περιεκτικότητα σε χαλκό είναι κοντά στην ονομαστική τιμή (20 %κβ) σε όλα τα υλικά. Από τα ακτινογραφήματα XRD (Σχήμα 1) προκύπτει ότι ανεξάρτητα από τη μέθοδο σύνθεσης σχηματίζονται δύο κύριες κρυσταλλικές φάσεις, το β-Mo₂C και μεταλλικός Cu, με κάποια ίχνη υποξειδίου του χαλκού Cu₂O. Τα πειράματα TPR-H₂ επιβεβαιώνουν ότι η μετατροπή του πρόδρομου οξειδίου σε καρβίδιο πραγματοποιήθηκε επιτυχώς, καθώς η κατανάλωση υδρογόνου ήταν ελάχιστη σε όλα τα υλικά.

Πίνακας 1. Φυσικοχημικές ιδιότητες καταλυτών Cu-Mo₂C

Καταλύτης	Ειδική Επιφάνεια m ² g ⁻¹	Cu (ICP) %κβ	C %κβ
Cu-Mo ₂ C-ΣΑ	18.7	21.1	14.70
Cu-Mo ₂ C-ΘΔ	18.4	20.8	10.99
Cu-Mo ₂ C-ΑΓ	20.4	20.3	11.78

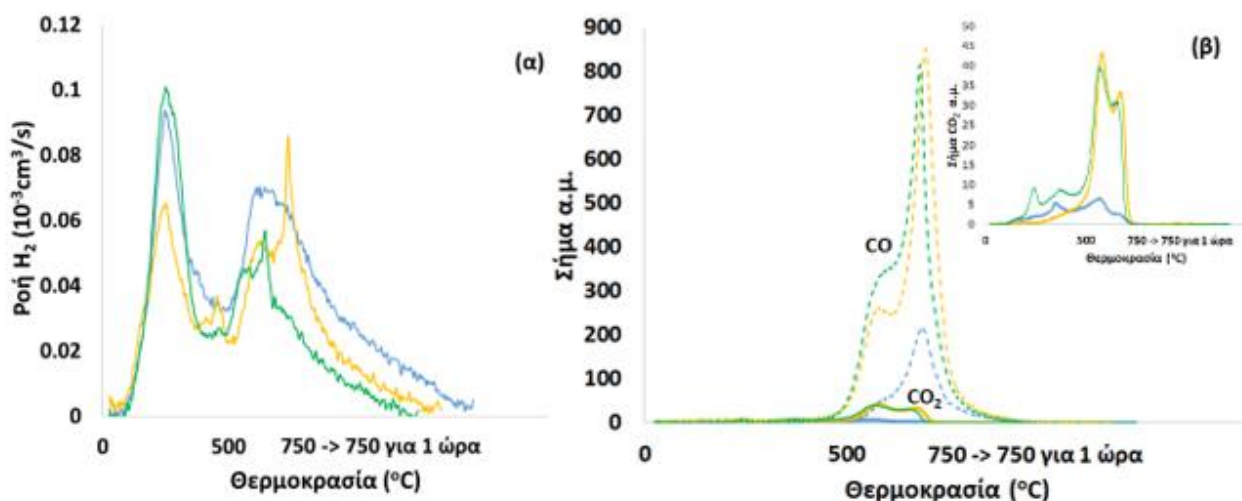


Σχήμα 1. Διάγραμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ των καταλυτών Cu-Mo₂C

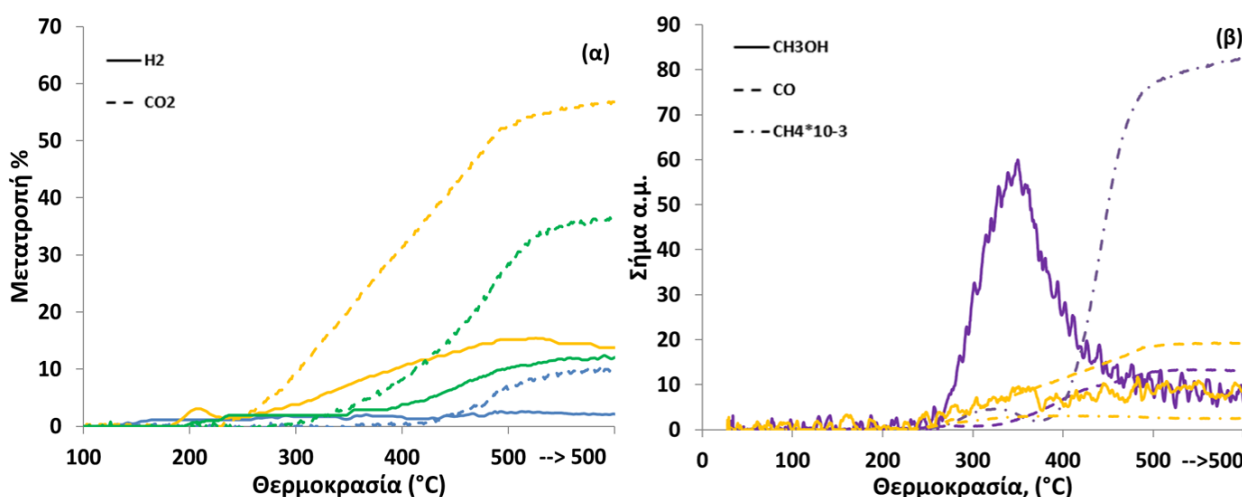
Τα πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης ροφημένου H₂ και CO₂ έδωσαν χρήσιμες πληροφορίες για την αλληλεπίδραση των καταλυτών με τα δύο αντιδρώντα και το είδος και πλήθος των ενεργών θέσεων στην καταλυτική επιφάνεια. Στο Σχήμα 2α παρουσιάζονται τα προφίλ εκρόφησης H₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους τρεις καταλύτες Cu-Mo₂C. Και στα τρία υλικά, παρατηρούνται δύο διακριτές κορυφές: μια σχετικά οξεία κορυφή σε χαμηλή θερμοκρασία, με μέγιστη θερμοκρασία εκρόφησης περίπου στους 250 °C και μία πιο ευρεία κορυφή με μέγιστο στους 650 °C. Αυτό υποδηλώνει την παρουσία τουλάχιστον δύο τύπων ενεργών θέσεων στην επιφάνεια, διαφορετικής ισχύς ή/και φύσης. Δεδομένου ότι η αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂ προς μεθανόλη λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες (< 350 °C), φαίνεται να συμμετέχουν στην αντίδραση οι ενεργές θέσεις χαμηλής θερμοκρασίας, οι οποίες έχουν παρόμοια συγκέντρωση στα καρβίδια παρασκευασμένα με στερεά ανάμιξη και αυτανάφλεξη γέλης σε σχέση με τον καταλύτη παρασκευασμένο με θερμοδιάλυση. Στο Σχήμα 2β παρουσιάζονται τα προφίλ εκρόφησης CO₂ και CO που λήφθηκαν κατά την εκρόφηση του ροφημένου CO₂. Είναι προφανές ότι οι καταλύτες παρουσιάζουν ισχυρή ικανότητα διασπαστικής ρόφησης του CO₂, καθώς σε όλες τις περιπτώσεις η εκρόφηση CO είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του CO₂. Επίσης, εμφανίζονται δύο είδη εκροφούμενου CO στους 580 °C και 700 °C που αντιστοιχούν σε διαφορετικούς τύπους ενεργών θέσεων καρβιδίου του μολυβδαινίου. Οι καταλύτες παρασκευασμένοι με θερμοδιάλυση και αυτανάφλεξη γέλης παρουσιάζουν όμοια ποσότητα εκροφούμενου CO, ενώ ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με στερεά ανάμιξη υστερεί σημαντικά, κάτι που υποδηλώνει χαμηλή δραστηριότητα στην ενεργοποίηση του CO₂. Τέλος, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των TPD-CO₂ και TPD-H₂ παρατηρούμε ότι η θερμοκρασία εκρόφησης του H₂ είναι σημαντικά χαμηλότερη από αυτήν του CO, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι ενεργές θέσεις του καταλύτη δεν καταλαμβάνονται πλήρως από το ροφημένο H₂ και μπορούν να αποδεσμευτούν εύκολα προκειμένου να εμπλακούν στην ακόλουθη ρόφηση και ενεργοποίηση του CO₂, σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία^[7].

Στο Σχήμα 3α παρουσιάζεται το ποσοστό μετατροπής CO₂ και H₂ σε θερμοπρογραμματιζόμενες συνθήκες αντίδρασης υδρογόνωσης CO₂ για τους τρεις καταλύτες απουσία ροφητικού. Είναι εμφανές ότι μεγαλύτερη δραστηριότητα εμφανίζει ο καταλύτης παρασκευασμένος με θερμοδιάλυση (Cu-Mo₂C-ΘΔ) με ποσοστό μετατροπής CO₂ 57%, ακολουθεί ο Cu-Mo₂C-ΑΓ με 36% και τέλος ο καταλύτης Cu-Mo₂C-ΣΑ με μόλις 10%. Η σειρά δραστηριότητας συμφωνεί με τα πειράματα TPD-CO₂ κάτι που υποδεικνύει ότι η καλύτερη συμπεριφορά του Cu-Mo₂C-ΘΔ οφείλεται στο μεγαλύτερο αριθμό διαθέσιμων ενεργών κέντρων ενεργοποίησης και διάσπασης του CO₂ στις θερμοκρασίες της αντίδρασης. Πέρα από το μεγαλύτερο βαθμό μετατροπής ο καταλύτης ΘΔ εμφανίζει ένα επιπλέον πλεονέκτημα, καθώς είναι ενεργός σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης στις συνθήκες που εφαρμόστηκαν είναι CO, CH₃OH, CH₄ και H₂O.

Δεδομένου ότι ο καταλύτης παρασκευασμένος με θερμοδιάλυση επέδειξε την καλύτερη συμπεριφορά δοκιμάστηκε στις ίδιες συνθήκες αντίδρασης παρουσία ροφητικού (ζεόλιθος 4A). Στο Σχήμα 3β παρουσιάζονται τα προϊόντα της αντίδρασης παρουσία και απουσία ροφητικού. Στη ροφητικά ενισχυμένη διεργασία παρατηρείται μία ξεκάθαρη αύξηση της παραγωγής μεθανόλης μεταξύ 280-480 °C και του μεθανίου σε θερμοκρασίες > 400 °C, αποδεικνύοντας και πειραματικά την ευεργετική επίδραση του ροφητικού στη μετατόπιση της ισορροπίας της αντίδρασης. Η παραγωγή νερού ξεκινά στους 200 °C απουσία ροφητικού, ενώ εμφανίζεται στους 260 °C παρουσία ροφητικού και παραμένει σε χαμηλότερες τιμές σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος στη ροφητικά ενισχυμένη διεργασία (δεν παρουσιάζεται). Παράλληλα, η παραγωγή CO είναι υψηλότερη σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος στη συμβατική αντίδραση υδρογόνωσης CO₂.



Σχήμα 2 Συγκριτικό διάγραμμα των καταλυτών Cu-Mo₂C-ΣΑ (μπλε), Cu-Mo₂C-ΘΔ (κίτρινο), Cu-Mo₂C-AΓ (πράσινο) α) ροής εκροφόμενου H₂ κατά το TPD-H₂ β) σήμα εκροφόμενου CO και CO₂ κατά το TPD-CO₂.



Σχήμα 3. Συγκριτικό διάγραμμα α) % μετατροπής CO₂ και H₂ των καταλυτών Cu-Mo₂C-ΣΑ (μπλε), Cu-Mo₂C-ΘΔ (κίτρινο), Cu-Mo₂C-AΓ (πράσινο) απουσία ροφητικού, β) των σημάτων MS των προϊόντων της αντίδρασης που προκύπτουν από τη χρήση του καταλύτη Cu-Mo₂C-ΘΔ απουσία (κίτρινο) και παρουσία (μωβ) ροφητικού.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα εργασία είχε ως στόχο τη μελέτη της επίδρασης της μεθόδου σύνθεσης στην καταλυτική συμπεριφορά καρβιδίου μολυβδαινίου ενισχυμένου με χαλκό στην αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂ προς παραγωγή μεθανόλης και τη σύγκριση της συμβατικής με τη ροφητικά ενισχυμένη διεργασία.

Τα πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αντίδρασης υδρογόνωσης του CO₂ ανέδειξαν τη σημαντική επίδραση της μεθόδου σύνθεσης στην δραστικότητα του καταλύτη. Ο καταλύτης παρασκευασμένος με τη θερμοδιαλυτική μέθοδο εμφάνισε τη μεγαλύτερη μετατροπή CO₂ αλλά και H₂. Η βελτιωμένη δράση του συγκεκριμένου καταλύτη πιθανώς οφείλεται στο μεγάλο πλήθος ενεργών θέσεων ρόφησης και διάσπασης του CO₂ που διαθέτει, όπως υποδεικνύουν τα αποτελέσματα πειραμάτων TPD-CO₂. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται και από τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης, τα οποία έδειξαν ότι το υλικό αυτό έχει το χαμηλότερο ποσοστό άνθρακα. Τα ανθρακούχα είδη εναποτίθενται στην επιφάνεια, καλύπτοντας ένα μέρος των ενεργών θέσεων. Παράλληλα, το ποσό υδρογόνου που ροφάται στην επιφάνεια είναι χαμηλότερο στον καταλύτη αυτό, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι ενεργές θέσεις του καταλύτη δεν καταλαμβάνονται πλήρως από το H₂ και μπορούν να αποδεσμευτούν εύκολα προκειμένου να εμπλακούν στην ακόλουθη ρόφηση και ενεργοποίηση του CO₂, οδηγώντας έτσι σε υψηλότερη δραστικότητα.

Η προσθήκη ζεόλιθου 4A στον αντιδραστήρα σε μηχανική ανάμιξη με τον καταλύτη Cu-Mo₂C-ΘΔ βελτίωσε σημαντικά την παραγωγή μεθανόλης, με έως και εξαπλασιασμό της μεθανόλης στους 280-480 °C. Τα αποτελέσματα αυτά αποδεικνύουν και πειραματικά την θετική επίδραση της ρόφησης του H₂O από το ζεόλιθο κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και την μετατόπιση της ισορροπίας της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO₂ προς τα δεξιά, με σημαντική βελτίωση στην μετατροπή του CO₂ και την απόδοση σε μεθανόλη. Η ροφητικά ενισχυμένη υδρογόνωση του CO₂ αποτελεί λοιπόν μια πολλά υποσχόμενη διεργασία για την αποδοτική μετατροπή του θερμοκηπιακού αυτού αερίου σε προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας. Η έρευνα που διεξάγεται είναι σε εξέλιξη για την περαιτέρω κατανόηση των μηχανισμών της αντίδρασης και την βελτιστοποίηση της διεργασίας, έτσι ώστε να καταστεί βιώσιμη η εκμετάλλευση του CO₂ ως τροφοδοσία για την παραγωγή χρήσιμων προϊόντων.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «Καινοτόμες εντατικοποιημένες διεργασίες δέσμευσης και μετατροπής του CO₂ σε μεθανόλη-[CO₂²MeOH]», και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνεΚ 2014-2020), Δράση ΕΡΕΥΝΩ-ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ-ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ (κωδικός έργου: Τ1ΕΔΚ-01532). Οι συγγραφείς εκφράζουν θερμές ευχαριστίες προς το Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων και Υδρογονανθράκων του ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ για τη διεξαγωγή των μετρήσεων.



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] M. Aresta, A. Dibenedetto, E. Quaranta. *J. Catal.* 343, 2 (2016).
- [2] A. Zachopoulos, E. Heracleous. *J. CO₂ Util* 21 (2017) 360–367.
- [3] Z. Dehghani, M. Bayat, M. R. Rahimpour. *J. Taiwan Institute Chem. Eng.* 45(4) (2014) 1490–1500.
- [4] W. Zhu, L. Gora, A. W. C. Van Den Berg, F. Kapteijn, J.C. Jansen, J.A. Moulijn. *J. Membrane Sci.* 253(1–2) (2005) 57–66.
- [5] G. Bonura, F. Arena, G. Mezzatesta, C. Cannilla, L. Spadaro, F. Frusteri. *Catal. Today* 171, 251 (2011).
- [6] S. Posada-Perez, P.J. Ramirez, J. Evans, F. Vines, P. Liu, F. Illas, J.A. Rodriguez. *JACS* 138, 8269 (2016).
- [7] K. Xiong, G. Zhou, H. Zhang, Y. Shen, X. Zhang, Y. Zhang, J. Li. *J. Materials Chem. A*, 6(32) (2018) 15510–15516.