

ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΠΡΟΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ

Α. Βούρρος, Χ. Λόης, Ι. Γκαραγκούνης, Ε. Βασιλείου, Μ. Στουκίδης

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πολυτεχνική Σχολή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
Πανεπιστημιούπολη Θεσσαλονίκη, 54124, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας αφορά την καταλυτική υδρογόνωση του CO₂ προς παραγωγή καυσίμων και χημικών προϊόντων. Συγκεκριμένα, η παρούσα μελέτη εστιάζεται στη σύνθεση, τον χαρακτηρισμό και την καταλυτική αξιολόγηση καινοτόμων ηλεκτρο-καταλυτών μετάλλων μετάπτωσης (Cu, Co) υποστηριγμένων σε φορείς CeO₂, ZrO₂ και ZnO. Τα προς ανάπτυξη υλικά σχεδιάζεται να χρησιμοποιηθούν μετέπειτα ως ηλεκτρόδια καθόδου σε ηλεκτροχημικούς αντιδραστήρες μεμβράνης στερεού ηλεκτρολύτη (ΗΑΜΣΗ) μικτής αγωγιμότητας ιόντων H⁺/O²⁻ για την ηλεκτροχημική σύνθεση της μεθανόλης από CO₂ και H₂O σε ατμοσφαιρική πίεση. Διάφορες παράμετροι που αφορούν στην επίδραση της θερμοκρασίας, της ογκομετρικής παροχής και των συνθηκών αντίδρασης στην ενεργότητα/εκλεκτικότητα των υπό εξέταση υλικών εξετάστηκαν διεξοδικά. Τα κύρια προϊόντα της υδρογόνωσης είναι το CH₄, το CO και η CH₃OH, η οποία εμφανίζει και το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για τη βιομηχανία. Τα αποτελέσματα υπέδειξαν ως βέλτιστη σύσταση τροφοδοσίας 10% CO₂ και 90% H₂ σε συνολική παροχή 100 cm³·min⁻¹. Για τις εν λόγω συνθήκες ο καταλύτης 60% κ.β. Co/ZnO εμφάνισε την βέλτιστη απόδοση προς παραγωγή CH₄, ενώ ο καταλύτης 60% κ.β. Cu/CeO₂ εμφανίζει την καλύτερη συμπεριφορά ως προς την σύνθεση CH₃OH.

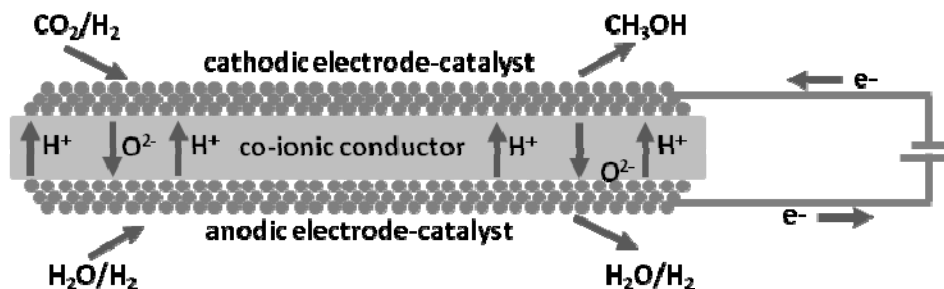
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Εδώ και χρόνια η επιστημονική κοινότητα αναζητά λύση στο πρόβλημα του φαινομένου του θερμοκηπίου μέσα από τον περιορισμό των σχετικών παραγόμενων αερίων εκπομπών από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Μία πιο αποτελεσματική προσέγγιση του προβλήματος περιλαμβάνει την εκμετάλλευση των εκπεμπόμενων αερίων προς παραγωγή χρήσιμων προϊόντων είτε ως πρώτες ύλες για την χημική βιομηχανία ή ως καύσιμα [1]. Το CO₂ είναι ο αέριος ρύπος που συμβάλλει σε μεγαλύτερο βαθμό στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η συγκέντρωσή του στην ατμόσφαιρα αυξάνει συνεχώς από την αρχή της βιομηχανικής επανάστασης μέσω διαφόρων ανθρωπογενών διεργασιών (κυρίως καύση για παραγωγή ενέργειας), καθιστώντας επιτακτική την ανάγκη εξεύρεσης εναλλακτικών λύσεων για την γενικότερη διαχείριση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα.

Η υδρογόνωση του CO₂ προς μεθανόλη αποτελεί μια από τις σοβαρότερες προκλήσεις στο τομέα της ετερογενούς κατάλυσης. Μια επιτυχής έκβαση προς την κατεύθυνση αυτή θα είχε σημαντικά περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη, δεδομένων των αρνητικών επιπτώσεων του CO₂ στο παγκόσμιο κλίμα, αλλά και του ρόλου της μεθανόλης ως πιθανού μέσου αποθήκευσης ενέργειας σε μία μελλοντική “οικονομία της CH₃OH” [3]. Πολυάριθμα καταλυτικά συστήματα έχουν εξεταστεί έως σήμερα για τη σύνθεση της μεθανόλης από CO₂, με τους καταλύτες Cu να εμφανίζονται ως οι πλέον αποτελεσματικοί, χωρίς ωστόσο να διαθέτουν την απαραίτητη δραστηριότητα και εκλεκτικότητα για βιομηχανική εφαρμογή. Οι ερευνητικές προσπάθειες προς την κατεύθυνση της βελτιστοποίησης των καταλυτών Cu έχουν επιδοθεί στην χρήση διαφορετικών τεχνικών σύνθεσης, φορέων ή/και ενισχυτών προκειμένου να τροποποιηθεί κατάλληλα η μορφολογία και επιφανειακή χημεία του Cu και κατ’ επέκταση οι καταλυτικές του ιδιότητες. Πρόσφατα έχει αποδειχθεί ότι η υψηλή διασπορά του Cu, σε συνδυασμό με την υψηλή συγκέντρωση ανηγμένων ειδών Cu (Cu⁺/Cu⁰), μπορούν να ενισχύσουν σημαντικά τη σύνθεση μεθανόλης από CO₂ [4,5].

Από την υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα μπορούν να παραχθούν πολλά προϊόντα, τα κυριότερα από τα οποία είναι η μεθανόλη, το μεθάνιο, το μονοξείδιο του άνθρακα ενώ σε μικρότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται και ανώτεροι υδρογονάνθρακες. Το πλέον επιθυμητό προϊόν είναι η μεθανόλη, καθώς το μονοξείδιο του άνθρακα αποτελεί ρύπο ενώ το μεθάνιο υπάρχει ήδη σε αφθονία στα κοιτάσματα φυσικού αερίου και παράγεται σε μεγάλες ποσότητες κατά την αποσύνθεση οργανικής ύλης. Η μεθανόλη είναι μία ένωση που έχει πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία και συνεπώς μεγαλύτερη ζήτηση από ότι το μεθάνιο.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η ανάπτυξη αγωγίμων, ενεργών και εκλεκτικών ηλεκτροκαταλυτικών συστημάτων για χρήση τους ως ηλεκτρόδια καθόδου σε ΗΑΜΣΗ με μικτή ιοντική αγωγιμότητα, πρωτονίων (H⁺) και ιόντων οξυγόνου (O²⁻) (Σχ. 1). Συγκεκριμένα, το πορώδες ανόδικο ηλεκτρόδιο εκτίθεται σε ατμόσφαιρα H₂O προς διάσπαση αυτού σε H⁺, τα οποία μεταφέρονται διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη στην κάθοδο, όπου αλληλεπιδρούν με CO₂ προς παραγωγή μεθανόλης. Κατά την επιβολή ρεύματος, τα H⁺ μεταφέρονται ηλεκτροχημικά προς την κάθοδο και τα O²⁻ προς την άνοδο. Σε αυτές τις συνθήκες, η ροή των πρωτονίων προς την κάθοδο αναμένεται να αυξήσει την επιφανειακή ενεργότητα του H₂ στο ηλεκτρόδιο της καθόδου και σύμφωνα με την αρχή του Le Chatellier να μετακινήσει την ισορροπία της αντίδρασης σύνθεσης μεθανόλης προς τα προϊόντα. Ταυτόχρονα, η ηλεκτροχημική άντληση των O²⁻ από το ηλεκτρόδιο της καθόδου αναμένεται να ενεργοποιήσει το δεσμό C=O των ροφημένων ειδών CO_x (βραδύ στάδιο της αντίδρασης) και να ενισχύσει τον ρυθμό σύνθεσης της μεθανόλης.

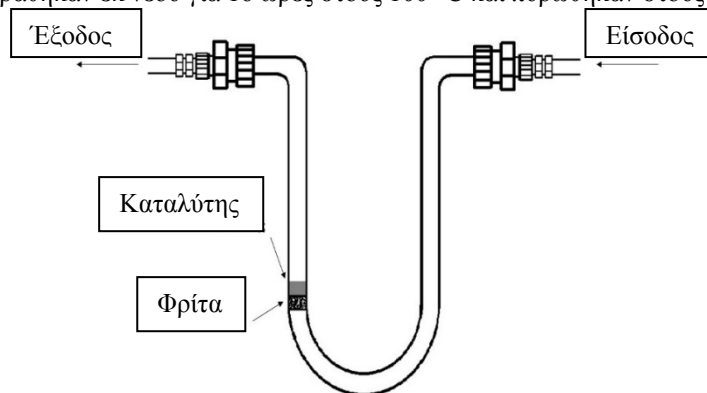


Σχήμα 1. Σχηματική αναπαράσταση του Ηλεκτροχημικού Αντιδραστήρα Μembrάνης Στερεού Ηλεκτρολύτη (HAMΣΗ) για παραγωγή μεθανόλης από CO₂ και H₂O σε ατμοσφαιρική πίεση.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σύνθεση καταλυτών και διεξαγωγή πειραματικών μετρήσεων

Η σύνθεση των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομες ενώσεις τα αντίστοιχα νιτρικά άλατα. Παρασκευάστηκαν καταλυτικά συστήματα της μορφής X%M/YO₂, όπου X = 20, 40 ή 60 % κ.β., M = Cu ή Co και Y = Ce, Zr ή Zn. Σε κάθε περίπτωση οι κατάλληλες ποσότητες των αντίστοιχων πρόδρομων αλάτων των οξειδίων (νιτρικά άλατα μετάλλων καθαρότητας > 99% της Sigma Aldrich), διαλύθηκαν σε διπλά αποσταγμένο νερό και στη συνέχεια, όλο το περιεχόμενο θερμάνθηκε με ανάδευση σε θερμαντική πλάκα μέχρι να εξατμιστεί η συνολική ποσότητα του διαλύτη (νερό). Τα δείγματα που προέκυψαν, ξηράθηκαν για 16 ώρες στους 100 °C και έπειτα πυρώθηκαν στους 600 °C για 2 ώρες με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min. Κατόπιν, πραγματοποιήθηκε ο υγρός εμποτισμός του υδατικού διαλύματος του προδρόμου άλατος Cu(NO₃)₂·3H₂O ή Co(NO₃)₂·3H₂O (Sigma Aldrich) στο πυρωμένο υπόστρωμα σε κατάλληλη κάθε φορά συγκέντρωση, ώστε να προκύψει η επιθυμητή φόρτιση σε μέταλλο (20-60% κ.β.). Το συγκεκριμένο εύρος των σχετικά υψηλών φορτίσεων, απορρέει από την απαιτούμενη υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα που πρέπει να διακρίνει τα προς σύνθεση υλικά, τα οποία θα χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια στους HAMΣΗ. Στη συνέχεια, τα προκύπτοντα αιωρήματα, θερμάνθηκαν υπό ανάδευση, με σκοπό να απομακρυνθεί η περίσσεια του νερού. Τέλος, τα δείγματα ξηράθηκαν εκ νέου για 16 ώρες στους 100 °C και πυρώθηκαν στους 600 °C για 2 ώρες.



Σχήμα 2. Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης τύπου U.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης τύπου U (Σχ. 2) από χαλαζία. Η ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν 400 mg, ενώ το εύρος θερμοκρασιών που μελετήθηκε ήταν 100 – 600 °C. Για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων της αντίδρασης χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC2014, η βαθμονόμηση του οποίου έγινε με πρότυπες φιάλες (Air Liquide). Τέλος, το κύκλωμα ροής των αερίων προϊόντων από την έξοδο του αντιδραστήρα ως τον χρωματογράφο θερμαινόταν για να αποτραπεί η συμπύκνωση των βαρύτερων προϊόντων (μεθανόλη και νερό).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Μελέτες χαρακτηρισμού υφής (ανάλυση BET)

Στον Πίνακα 1, παρουσιάζονται τα μορφολογικά χαρακτηριστικά (ειδική επιφάνεια BET, συνολικός όγκος πόρων, μέση διάμετρος πόρων) των καταλυτών, όπως αυτά προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο BET. Είναι εμφανής η ανωτερότητα του καταλύτη Cu/CeO₂, από άποψη ειδικής επιφάνειας BET (44.6 m²/g) και συνολικού όγκου πόρων (0.15 cm³/g). Οι υπόλοιποι καταλύτες, παρουσίασαν σημαντικά χαμηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας BET, καθώς και συνολικού όγκου πόρων, ακολουθώντας την εξής σειρά: Cu/CeO₂ > 20% Co/CeO₂ > 20% Co/ZrO₂ > 40% Co/CeO₂ > 60% Co/CeO₂. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι ο εμποτισμός τόσο του Cu όσο και του Co στο υπόστρωμα της CeO₂, είχε δυσμενή επίδραση στα χαρακτηριστικά υφής. Αυτό μπορεί ενδεχομένως

να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη τη διαφορά στα μεγέθη των κρυσταλλιτών του CuO, Co₃O₄ και CeO₂, όπως προκύπτει από τις μετρήσεις XRD (Πίνακας 2). Πιο συγκεκριμένα, το μέγεθος του CuO είναι περίπου πέντε φορές υψηλότερο από το αντίστοιχο του CeO₂, υποδηλώνοντας κάποιο διαχωρισμό των ειδών χαλκού, με ταυτόχρονο σχηματισμό μεγάλων σωματιδίων CuO πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Υπό αυτές τις συνθήκες, θα ήταν αναμενόμενη μία σημαντική μείωση της ειδικής επιφάνειας, λόγω ενδεχόμενης απόφραξης των πόρων του υποστρώματος. Αντίστοιχα, το μέγεθος των κρυσταλλιτών του Co₃O₄, είναι περίπου 3 φορές υψηλότερο από το αντίστοιχο της CeO₂, υποδεικνύοντας, και πάλι, διαχωρισμό των ειδών του Co στην επιφάνεια του καταλύτη. Έτσι, με την αύξηση της φόρτισης σε Co, αναμένεται μια μείωση της ειδικής επιφάνειας από αυτή της καθαρής δημητριάς (71.5 m²/g), λόγω της απόφραξης των πόρων της δημητριάς.

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά υφής των υπό εξέταση καταλυτικών συστημάτων.

Δείγμα	Ειδική επιφάνεια (m ² /gr)	Συνολικός όγκος πόρων (cm ³ /gr)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)
CeO ₂	71.5	0.27	15.4
20 %κ.β. Cu/CeO ₂	44.6	0.15	13.1
20 %κ.β. Co/CeO ₂	33.4	0.13	16.0
40 %κ.β. Co/CeO ₂	28.4	0.10	14.7
60 %κ.β. Co/CeO ₂	15.1	0.07	19.3
Co ₃ O ₄	3	0.01	17.8
20% κ.β. Co/ZrO ₂	33.36	0.13	16.00

Μελέτες χαρακτηρισμού δομής (ανάλυση XRD)

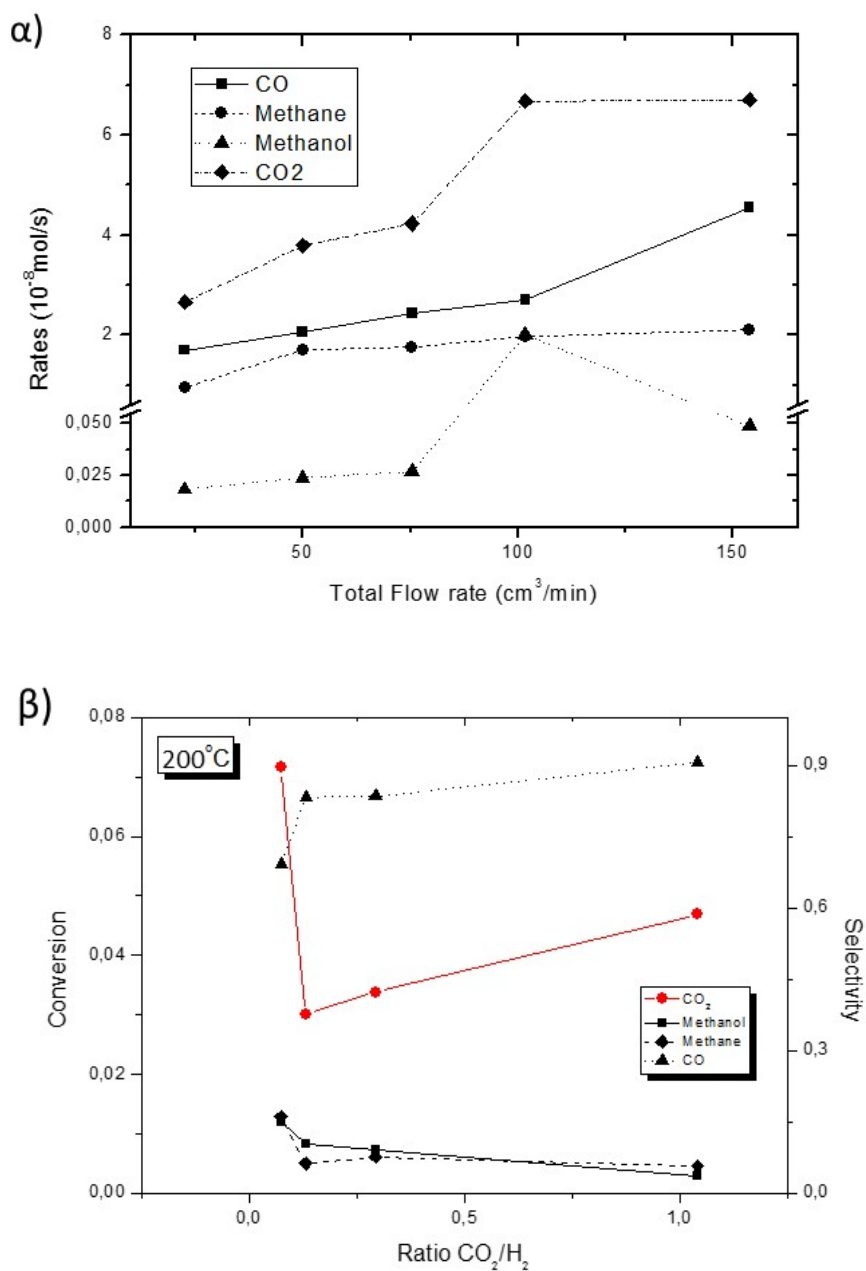
Ο Πίνακας 2, απεικονίζει τις φάσεις που ανιχνεύθηκαν για κάθε δείγμα, καθώς επίσης και το κατά προσέγγιση μέγεθος των κρυσταλλιτών, το οποίο προσδιορίζεται με βάση την ανάλυση Scherrer. Παρ' όλο που το μέγεθος των κρυσταλλιτών δεν είναι δυνατό να εκτιμηθεί με μεγάλη ακρίβεια με την ανάλυση Scherrer, ωστόσο όμως, μπορεί να ληφθεί μια εικόνα σχετικά με την επίδραση του υποστρώματος στα δομικά χαρακτηριστικά. Η ανάλυση XRD, έδειξε ότι ο Cu κρυσταλλώθηκε στη μονοκλινική δομή CuO-tenorite, ενώ η δημητρία κρυσταλλώνεται στην αναμενόμενη κυβική δομή ως καθαρό οξειδίο, δηλαδή, ως CeO₂. Επίσης, προκύπτει ότι το Co εμφανίζεται με τη μορφή του οξειδίου Co₃O₄. Στην περίπτωση της καθαρής CeO₂, ανιχνεύτηκε μόνο η φάση CeO₂ - cerianite, με μέγεθος κρυσταλλιτών περίπου 12 nm. Στο δείγμα Co₃O₄, ανιχνεύθηκαν οι φάσεις Co₃O₄ και CoO, με μεγέθη κρυσταλλιτών περίπου στα 22 και 42 nm, αντίστοιχα. Επιπλέον, η προσθήκη Co στο υπόστρωμα CeO₂, δεν επιφέρει σημαντικές τροποποιήσεις στα δομικά χαρακτηριστικά της καθαρής CeO₂, καθώς τόσο το μέγεθος των κρυσταλλιτών όσο και η πλεγματική σταθερά της CeO₂, παραμένουν σχεδόν σταθερά. Αυτό υποδεικνύει ότι δεν υπάρχει ενσωμάτωση του Co στο πλέγμα της CeO₂ στους καταλύτες Co/CeO₂. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι η φάση CoO που ανιχνεύθηκε στο καθαρό Co₃O₄, δεν παρατηρείται στα δείγματα Co/CeO₂, γεγονός που πιθανώς να υποδηλώνει τη διευκόλυνση της οξειδωσίας του CoO προς Co₃O₄ παρουσία CeO₂.

Πίνακας 2. XRD χαρακτηριστικά των καταλυτών Co-Cu/CeO₂ και των καθαρών οξειδίων.

Δείγμα	Φάση	Μέγεθος Κρυσταλλίτη (nm)
CeO ₂	CeO ₂	11.9
20% κ.β. Cu/CeO ₂	CeO ₂	9.32
	CuO	43.49
20% κ.β. Co/CeO ₂	CeO ₂	10.21
	Co ₃ O ₄	37.66
Co ₃ O ₄	Co ₃ O ₄	22.11
	CoO	42.01

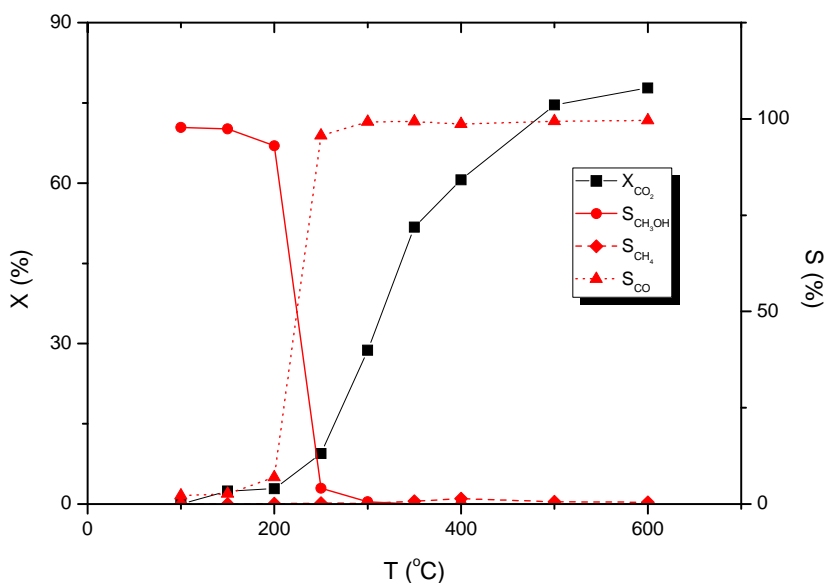
Μελέτη καταλυτικής ενεργότητας

Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση της σύστασης τροφοδοσίας καθώς και της ογκομετρικής παροχής για τον καταλύτη 20% κ.β. Cu/CeO₂. (Σχ. 3). Παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός κατανάλωσης του διοξειδίου του άνθρακα συνεχώς αυξανόταν με την αύξηση της ροής των αντιδρώντων, μέχρι την τιμή των 100 cm³/min ενώ περαιτέρω αύξηση της ογκομετρικής ροής τροφοδοσίας δεν επηρέαζε το ρυθμό της αντίδρασης. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι επηρεάζεται η εκλεκτικότητα της αντίδρασης από την παροχή με μεγαλύτερη εκλεκτικότητα προς μεθανόλη στα 100 cm³/min⁻¹.



Σχήμα 3: Επίδραση α) της συνολικής ογκομετρικής παροχής στον ρυθμό μετατροπής του CO₂ και β) της αναλογίας CO₂/H₂ στην εκλεκτικότητα προς CH₃OH, CH₄ και CO, με τον καταλύτη Cu/CeO₂.

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [1,6] το ενδιάμεσο στάδιο για την σύνθεση της μεθανόλης είναι η διάσπαση του διοξειδίου του άνθρακα προς μονοξείδιο. Με βάση την θεώρηση αυτή, ενδέχεται σε υψηλές παροχές τα ενδιάμεσα προϊόντα να εκροφόνται γρήγορα με αποτέλεσμα να ευνοείται η εκλεκτικότητα προς μονοξείδιο του άνθρακα έναντι της μεθανόλης. Τέλος πραγματοποιήθηκαν πειράματα αναφορικά με την επίδραση της αναλογίας τροφοδοσίας των αντιδρώντων διοξειδίου του άνθρακα προς υδρογόνο, με την υψηλότερη απόδοση (μετατροπή × εκλεκτικότητα) σε μεθανόλη να παρατηρείται σε αναλογία 1/9 (Σχ. 3β).



Σχήμα 4: Επίδραση της θερμοκρασίας στο ποσοστό μετατροπής του CO₂ και στην εκλεκτικότητα προς CH₃OH, CH₄ και CO, με τον καταλύτη Cu/CeO₂.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα ενεργότητας για την εύρεση του αποδοτικότερου καταλύτη προς μεθανόλη. Ενδεικτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4. Η μετατροπή του CO₂ και οι εκλεκτικότητες προς μεθανόλη, μεθάνιο και μονοξείδιο του άνθρακα φαίνονται συγκεντρωτικά για όλους τους καταλύτες στον Πίνακα 3 σε δύο θερμοκρασίες. Οι θερμοκρασίες αυτές, των 200 και 400 °C, επιλέχθηκαν λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση σε μεθανόλη και μεθάνιο. Οι υψηλότερες εκλεκτικότητες προς μεθανόλη λαμβάνονται σε χαμηλές θερμοκρασίες, γιατί η μεθανόλη είναι ασταθές μόριο σε υψηλές θερμοκρασίες και διασπάται αυθόρμητα πάνω από τους 280 °C. Στις υψηλότερες θερμοκρασίες, και εμφανέστερα στους καταλύτες Co, το μεθάνιο είναι σχεδόν το αποκλειστικό προϊόν, με εκλεκτικότητες μεγαλύτερες από 99%. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας, πάνω από τους 400 °C, ευνοεί την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα έναντι του μεθανίου. Από την άλλη, ο καταλύτης Cu εμφανίζει χαμηλή εκλεκτικότητα προς CH₄ σε όλες τις θερμοκρασίες.

Πίνακας 3. Μετατροπή του CO₂ και εκλεκτικότητες προς CH₃OH, CH₄ και CO στους 200 και στους 400 °C για όλους τους καταλύτες που δοκιμάστηκαν.

Καταλύτες		X _{CO2}	S _{CH3OH}	S _{CH4}	S _{CO}	T (°C)
20%	Co/CeO ₂	0.96	0.46	98.82	0.72	200
40%		1.06	0.58	98.52	0.90	
60%		0.32	2.36	97.62	0.02	
20% Cu/CeO ₂		0.05	93.04	0	6.96	
20% Co/ZrO ₂		11.32	1.77	97.75	0.48	
20%	Co/CeO ₂	87.99	0	99.88	0.12	400
40%		82.19	0	99.87	0.13	
60%		81.48	0	99.53	0.47	
20% Cu/CeO ₂		60.61	0	1.39	98.61	
20% Co/ZrO ₂		77.96	0	95.33	4.67	

Παρακινούμενοι από τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα που λήφθηκαν με τους παραπάνω καταλύτες παρασκευάστηκαν επιπλέον τα κάτωθι καταλυτικά συστήματα τα οποία εξετάστηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες (Πίνακας 4).. Οι καταλύτες με φορέα οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) οδηγούν σε αυξημένες εκλεκτικότητες, γεγονός αναμενόμενο αφού ο καταλύτης που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία για παραγωγή μεθανόλης είναι ο Cu/ZnO/Al₂O₃. Το πρόβλημα με αυτού του είδους τους καταλύτες σε μια ηλεκτροχημική διάταξη είναι η χαμηλή τους αγωγιμότητα, η οποία δυσχεραίνει την χρήση τους ως ηλεκτρόδια.

Πίνακας 4. Μετατροπή του CO₂ και εκλεκτικότητες προς CH₃OH, CH₄ και CO στους 200 και στους 400 °C για τους επιπλέον καταλύτες που μελετήθηκαν.

Καταλύτες		X _{CO2}	S _{CH3OH}	S _{CH4}	S _{CO}	T (°C)
40%	Cu/CeO ₂	0.07	98.66	1.34	0	200
60%		0.11	99.08	0.92	0	
20%	Cu/ZnO	0.15	98.32	1.68	0	
40%		0.14	98.89	1.11	0	
60%		0.01	83.24	16.76	0	
40% Cu/ZrO ₂		0.36	96.83	3.17	0	
20%	Co/ZnO	0.01	88.58	11.42	0	
40%		0.01	80.62	19.38	0	
60%		0.01	74.69	25.31	0	
40%	Co/ZrO ₂	13.21	0.08	98.93	0.99	
60%		24.86	0.08	98.98	0.94	
40%	Cu/CeO ₂	49.13	0	0.08	99.92	400
60%		50.05	0	0.02	99.98	
20%	Cu/ZnO	25.18	0.01	4.34	95.65	
40%		15.54	0.15	2.20	97.65	
60%		10.67	0.15	2.69	97.16	
40% Cu/ZrO ₂		21.32	0.02	14.90	85.08	
20%	Co/ZnO	83.80	0	93.25	6.75	
40%		66.49	0	97.22	2.78	
60%		76.01	0	99.86	0.14	
40%	Co/ZrO ₂	79.80	0	97.33	2.67	
60%		80.92	0	99.31	0.69	

Παρατηρείται ότι το οξειδίο του ψευδαργύρου αποτελεί τον καλύτερο φορέα για την παραγωγή μεθανόλης, καθώς όλοι οι καταλύτες με φορέα ψευδαργύρου παρουσιάζουν αυξημένη απόδοση και εκλεκτικότητα προς μεθανόλη, ακόμη και όταν η ενεργός φάση είναι το Co και όχι ο Cu. Επιπλέον, ενδιαφέρουσα απόδοση προς μεθανόλη παρατηρήθηκε με φορέα ζirkονίας, αλλά μόνο με ενεργό φάση τον Cu. Αντιθέτως οι καταλύτες υποστηριγμένοι σε CeO₂ παρουσίασαν υψηλή απόδοση προς μεθάνιο και σχετικά χαμηλή προς μεθανόλη, με τον καταλύτη Co/CeO₂ να παρουσιάζει τη μέγιστη απόδοση προς μεθάνιο.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η υδρογόνωση του CO₂ σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης υποστηριγμένους σε φορείς CeO₂, ZrO₂ και ZnO. Με βάση τα αποτελέσματα που ελήφθησαν, συμπεραίνεται ότι οι καταλύτες Co είναι εξαιρετικά ενεργοί προς παραγωγή μεθανίου, με εκλεκτικότητα κοντά στο 99% και αποδόσεις έως και 83% σε θερμοκρασίες κοντά στους 400 °C. Αντίθετη συμπεριφορά παρατηρήθηκε για τους καταλύτες με ενεργό φάση το Cu, οι οποίοι παρουσίασαν εξαιρετική εκλεκτικότητα προς μεθανόλη (>98%), αλλά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όπου η μετατροπή του CO₂ περιορίζεται σημαντικά, με αποτέλεσμα οι αποδόσεις να κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα. Μετά την βελτιστοποίηση των καταλυτικών συστημάτων, οι ερευνητικές προσπάθειες θα εστιαστούν στην εναπόθεση των βέλτιστων υλικών σε HAMΣΗ ως ηλεκτρόδια καθόδου για την ηλεκτροχημική σύνθεση της μεθανόλης από CO₂ και H₂O σε ατμοσφαιρική πίεση

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία χρηματοδοτήθηκε από την Γεν. Γραμματεία Έρευνας & Τεχνολογίας, στα πλαίσια του έργου “Proton and oxygen co-ionic conductors for CO₂/H₂O co-electrolysis and intermittent RES conversion to methanol and other chemicals for EU Sustainability”, Διμερής και Πολυμερής E&T Συνεργασία Ελλάδας-Γερμανίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] N. Homs, J. Toyir, P. R. de la Piscina, in Activation of Carbon Dioxide, S.L. Suib (Eds.), Elsevier 2013. ISBN: 978-0-444-53882-6.
- [2] M.R. Rahimpour, Fuel Processing Technology, 89 (2008) 556.
- [3] G. Olah, A. Goepfert, G.K. Surya Prakash, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2006. ISBN: 3-527-31275-7.
- [4] W. Wang, S. Wang, X. Ma and J. Gong, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 3703.
- [5] E.D. Batyrev, N.R. Shiju and G. Rothenberg, J. Phys. Chem. C, 116 (2012) 19335.
- [6] L. C. Grabow and M. Mavrikakis, ACS Catal., 1 (2011) 365.