

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

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

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

Η καταλυτική μετατροπή του CO₂ προς μεθανόλη με χρήση ανανεώσιμου υδρογόνου αποτελεί μια περιβαλλοντικά φιλική διεργασία στα πλαίσια της μείωσης των εκπομπών CO₂ στην ατμόσφαιρα. Στην παρούσα εργασία, διερευνάται η καταλυτική συμπεριφορά καταλυτών CuO/ZnO/M_xO_y/Al₂O₃ (όπου M_xO_y είναι ένα από τα οξειδία La₂O₃, Ga₂O₃ ή CeO₂) για την παραπάνω αντίδραση. 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 σε όλο το μελετούμενο θερμοκρασιακό εύρος, φτάνοντας το 24% στους 260 °C. Όσον αφορά την απόδοση προς μεθανόλη, αυτή βρέθηκε να παρουσιάζει ένα μέγιστο αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Η μέγιστη τιμή της $\gamma_{\text{CH}_3\text{OH}}$ παρατηρήθηκε για την περίπτωση του καταλύτη CuZnLaAl στους 210 °C και ήταν ίση με 0.9%. Στη συνέχεια διερευνήθηκε η επίδραση του μοριακού λόγου La₂O₃:Al₂O₃ στην καταλυτική συμπεριφορά με την παρασκευή δύο νέων δειγμάτων, 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. Η βέλτιστη μοριακή αναλογία του καταλύτη CuZnLaAl για την παραγωγή μεθανόλης βρέθηκε να είναι: CuO:ZnO:La₂O₃:Al₂O₃ = 1.000:0.490:0.065:0.065.

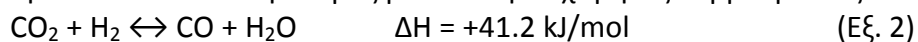
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι συνεχώς αυξανόμενες εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, οι οποίες επιδεινώνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου, έχουν καταστήσει πολύ ελκυστικές τις διεργασίες μετατροπής του προς χρήσιμα προϊόντα ώστε να μειωθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις^[1]. Ανάμεσα στις διάφορες προτεινόμενες προσεγγίσεις, η καταλυτική μετατροπή του CO₂ προς μεθανόλη με χρήση ανανεώσιμου υδρογόνου (Εξ. 1) αποτελεί μια υποσχόμενη και περιβαλλοντικά φιλική διεργασία προς την κατεύθυνση της μείωσης των εκπομπών του CO₂ στην ατμόσφαιρα^[2].



Η μεθανόλη είναι ένα πολύ σημαντικό προϊόν της σύγχρονης χημικής βιομηχανίας καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας ως καύσιμο, ως φορέας υδρογόνου για την τροφοδοσία κυψελών καυσίμου ή ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χρήσιμων χημικών ενώσεων όπως φορμαλδεΐδη, οξικό οξύ και ολεφίνες. Η μεθανόλη παράγεται σε βιομηχανική κλίμακα από αέριο σύνθεσης (μίγμα CO και H₂) το οποίο περιέχει μικρές ποσότητες CO₂.

Ωστόσο, κατά την αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂, λαμβάνει χώρα μια παράπλευρη αντίδραση, η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης (Εξ. 2), η οποία ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες λόγω της ενδοθερμικότητάς της. Έτσι, απαιτείται η ανάπτυξη καταλυτικών υλικών με υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα προς μεθανόλη σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης.



Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την υδρογόνωση του CO₂ προς μεθανόλη περιέχουν συνήθως οξειδία των μετάλλων Cu και Zn ως κύρια συστατικά, καθώς και διάφορους τροποποιητές^[3,4]. Στην παρούσα εργασία, μελετάται η καταλυτική συμπεριφορά μικτών οξειδίων

του τύπου $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ (όπου M_xO_y είναι Ga_2O_3 , CeO_2 ή La_2O_3) για την παραγωγή μεθανόλης από την αντίδραση υδρογόνωσης του CO_2 .

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Οι καταλύτες $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ (όπου M_xO_y είναι ένα από τα οξειδία La_2O_3 , Ga_2O_3 ή CeO_2) παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης χρησιμοποιώντας νιτρικά άλατα των μετάλλων ως πρόδρομες ενώσεις. Η σύσταση των καταλυτών (%mol) ήταν 61.7% CuO , 30.1% CuO , 4.1% Al_2O_3 και 4.1% M_xO_y εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά στη συνέχεια. Τα υλικά που προέκυψαν πυρώθηκαν στους 300 °C για 3 h. Οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν τόσο μετά την παρασκευή τους όσο και μετά τις καταλυτικές δοκιμές, με την τεχνική της ρόφησης – εκρόφησης αζώτου σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (B.E.T.) για τον προσδιορισμό της υφής τους, την τεχνική της περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής τους δομής καθώς και της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης CO_2 (TPD- CO_2) για τον προσδιορισμό των βασικών επιφανειακών θέσεων.

Η καταλυτική συμπεριφορά των παραπάνω καταλυτών για την αντίδραση υδρογόνωσης του CO_2 μελετήθηκε στο θερμοκρασιακό εύρος 160 – 260 °C, σε ατμοσφαιρική πίεση και σύσταση τροφοδοσίας η οποία αποτελείται από 90% H_2 και 10% CO_2 . Η μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ήταν 200 mg ενώ ο ρυθμός παροχής ήταν ίσος με 50 cm^3/min .

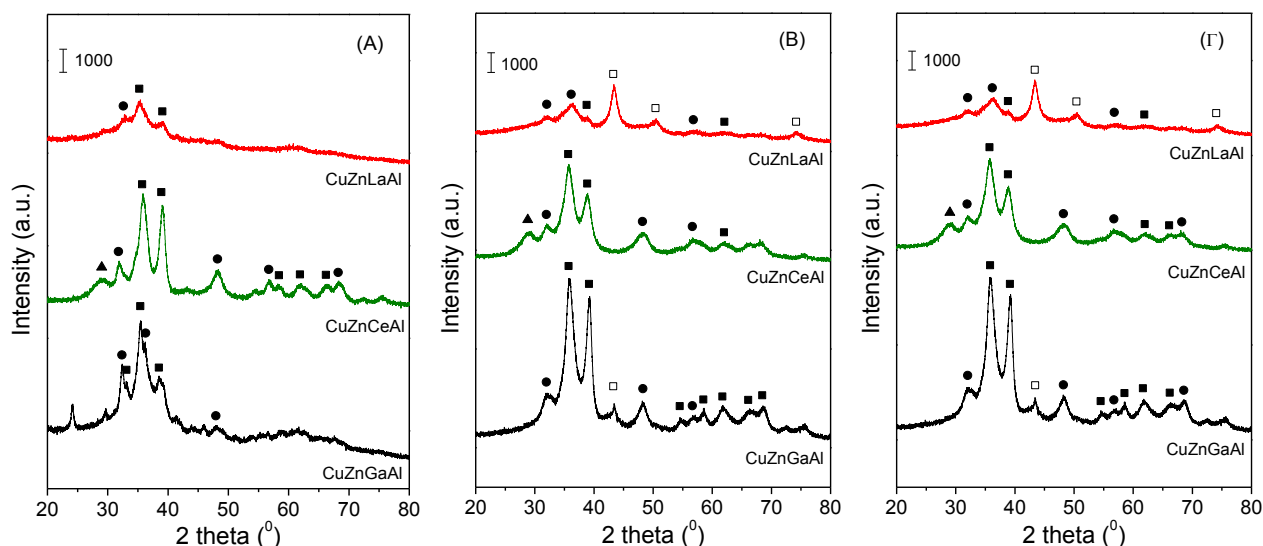
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού των δειγμάτων τόσο μετά την πύρωση (fresh) όσο και μετά την αντίδραση υδρογόνωσης του CO_2 (used). Παρατηρείται ότι ο καταλύτης CuZnLaAl παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (96.6 m^2/g) ανάμεσα στα δείγματα με ισομοριακή αναλογία $\text{M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$, ακολουθούμενος από τους καταλύτες CuZnCeAl και CuZnGaAl (87.5 και 71.0 m^2/g αντίστοιχα). Οι τιμές του μέσου μεγέθους πόρων κυμαίνονται από 26.7 έως 30.1 nm. Αξίζει να σημειωθεί ότι τόσο η ειδική επιφάνεια όσο και το μέσο μέγεθος των πόρων των καταλυτών μειώνονται για την περίπτωση των χρησιμοποιημένων καταλυτών.

Πίνακας 1. Ειδική Επιφάνεια και μέσο μέγεθος πόρων των καταλυτών μετά την πύρωση (fresh) και μετά από καταλυτικές δοκιμές (used).

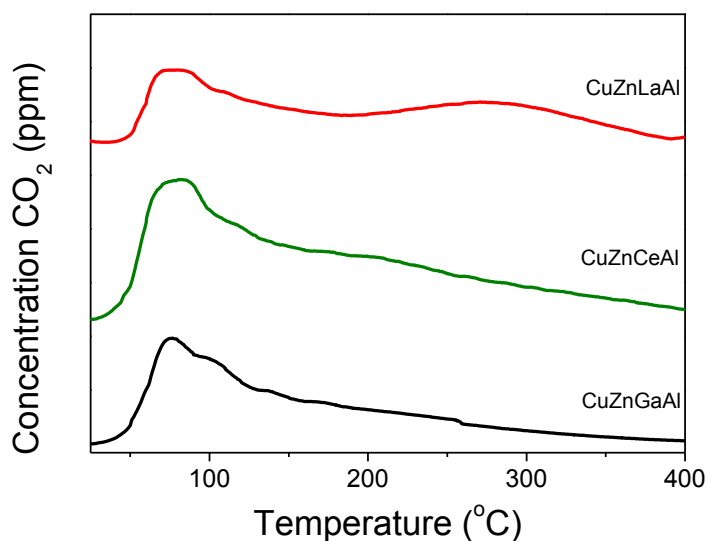
Καταλύτης	Όνομα δειγματος	Μοριακή Αναλογία $\text{CuO}:\text{ZnO}:\text{M}_x\text{O}_y:\text{Al}_2\text{O}_3$	Ειδική Επιφάνεια (m^2/g)		Μέσο Μέγεθος Πόρων (nm)	
			Fresh	Used	Fresh	Used
$\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	CuZnGaAl	1:0.49:0.065:0.065	71.0	68.8	28.6	18.9
$\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	CuZnCeAl	1:0.49:0.065:0.065	87.5	76.7	26.7	19.7
$\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	CuZnLaAl	1:0.49:0.065:0.065	96.6	75.5	30.1	26.6
	CuZnLaAl_b	1:0.49:0.03:0.1	80.0	65.8	30.0	27.2
	CuZnLaAl_c	1:0.49:0.1:0.03	61.6	44.7	26.8	23.4

Στο Σχήμα 1(A) παρουσιάζονται τα φάσματα XRD των καταλυτών $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$, τα οποία ελήφθησαν μετά από την πύρωση των δειγμάτων στους 300 °C για 3 h. Στα φάσματα αυτά παρατηρούνται οι κορυφές των μεταλλικών οξειδίων CuO και ZnO . Ωστόσο, μετά την αναγωγή (Σχήμα 1(B)) στην περίπτωση των καταλυτών CuZnGaAl και CuZnLaAl παρατηρείται η ύπαρξη κορυφών που αντιστοιχούν σε μεταλλικό χαλκό, οι οποίες εμφανίζονται και στα φάσματα που ελήφθησαν μετά από τις καταλυτικές δοκιμές (Σχήμα 1(Γ)).



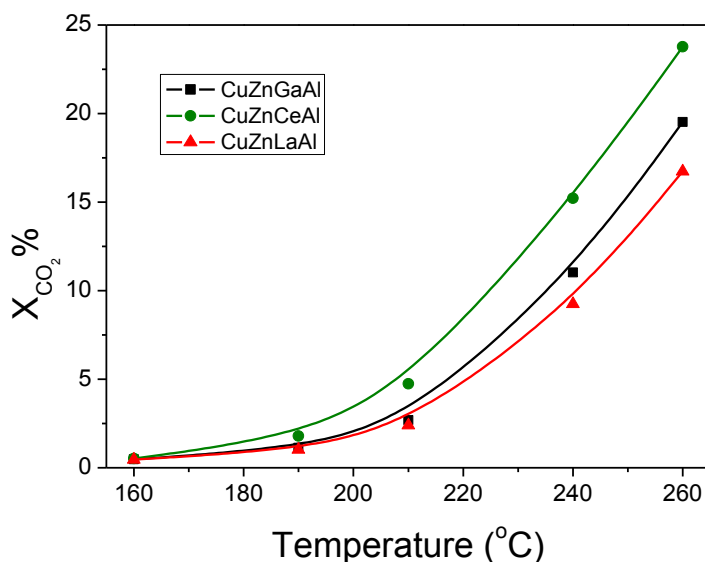
Σχήμα 1. Φάσματα XRD των καταλυτών $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) μετά την πύρωση, (B) μετά την αναγωγή και (Γ) μετά από καταλυτικές δοκιμές.

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται η απόκριση του σήματος του CO_2 κατά τα πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης CO_2 . Παρατηρείται ότι και οι τρεις καταλύτες εμφανίζουν μια κορυφή εκρόφησης CO_2 σε θερμοκρασία περίπου 75°C συνοδευόμενη από έναν ώμο λίγο πάνω από τους 100°C . Ωστόσο, στην περίπτωση του καταλύτη CuZnLaAl αξίζει να σημειωθεί η ύπαρξη μιας νέας ευρείας κορυφής εκρόφησης του CO_2 με μέγιστο στους 270°C η οποία υποδεικνύει την ύπαρξη ενός ακόμα τύπου βασικών θέσεων στην επιφάνεια του καταλύτη αυτού, ισχυρότερου από αυτόν των άλλων δύο δειγμάτων.



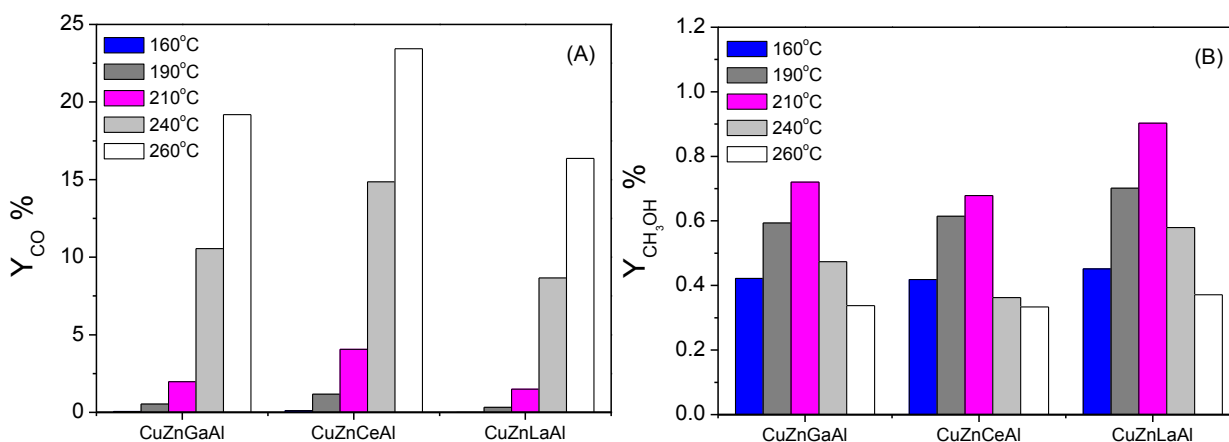
Σχήμα 2. Καμπύλες εκρόφησης του CO_2 όπως ελήφθησαν από τα πειράματα TPD- CO_2 .

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η εξάρτηση της μετατροπής του CO_2 από τη θερμοκρασία. Παρατηρείται ότι το μίκτο οξειδίο CuZnCeAl είναι το πιο ενεργό σε όλο το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος. Οι καταλύτες CuZnGaAl και CuZnLaAl εμφανίζουν παραπλήσιες τιμές μετατροπής του CO_2 μέχρι τους 210°C , ενώ με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας, η μετατροπή του CO_2 λαμβάνει υψηλότερες τιμές για τον καταλύτη CuZnGaAl .



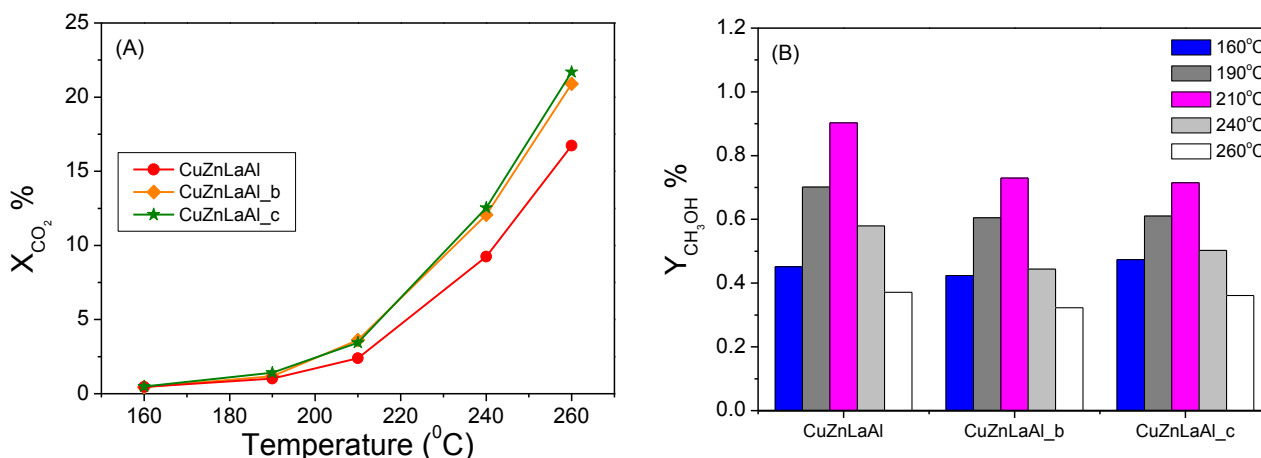
Σχήμα 3. Μετατροπή του CO₂ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τους καταλύτες CuO/ZnO/M_xO_y/Al₂O₃.

Στο Σχήμα 4 παρατίθενται οι αποδόσεις προς CO και CH₃OH για διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης. Η απόδοση προς μονοξείδιο του άνθρακα αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 160 στους 260 °C για όλους τους καταλύτες. Ωστόσο, η απόδοση προς μεθανόλη εμφανίζει ένα μέγιστο με αύξηση της θερμοκρασίας, το οποίο εντοπίζεται στους 210 °C. Η μέγιστη τιμή της απόδοσης προς μεθανόλη λαμβάνει τιμές ίσες με 0.72, 0.67 και 0.90% για τους καταλύτες CuZnGaAl, CuZnCeAl και CuZnLaAl, αντίστοιχα.



Σχήμα 4. Απόδοση προς (A) CO και (B) CH₃OH για διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης για τους καταλύτες CuO/ZnO/M_xO_y/Al₂O₃.

Ο καταλύτης CuO/ZnO/La₂O₃/Al₂O₃, ο οποίος επέδειξε την υψηλότερη παραγωγή μεθανόλης από τους καταλύτες της μορφής CuO/ZnO/M_xO_y/Al₂O₃, χρησιμοποιήθηκε για τη διερεύνηση της επίδρασης του μοριακού λόγου La₂O₃:Al₂O₃ στην καταλυτική συμπεριφορά. Για το λόγο αυτό, παρασκευάστηκαν ακολουθώντας την ίδια μέθοδο δύο νέα δείγματα, σύστασης (%mol): 1.9% La₂O₃ + 6.3% Al₂O₃ (CuZnLaAl_b) και 6.3% La₂O₃ + 1.9% Al₂O₃ (CuZnLaAl_c). Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν ως προς τη μετατροπή του CO₂ καθώς και την απόδοση προς μεθανόλη παρουσιάζονται στο Σχήμα 5. Παρατηρείται ότι η μετατροπή του CO₂ εμφανίζει ένα ελάχιστο με αύξηση της περιεκτικότητας του μικτού οξειδίου σε La₂O₃, με τον καταλύτη CuZnLaAl να εμφανίζει τις μικρότερες τιμές μετατροπής σε όλο το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι καταλύτες CuZnLaAl_b και CuZnLaAl_c εμφανίζουν παραπλήσιες τιμές μετατροπής του CO₂, η οποία φτάνει στο 21-22% στους 260 °C.



Σχήμα 5. (A) Μετατροπή του CO₂ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και (B) Απόδοση προς CH₃OH για διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης, για τους καταλύτες CuO/ZnO/La₂O₃/Al₂O₃.

Αναφορικά με τις αποδόσεις των καταλυτών προς τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης, η απόδοση προς CO (δεν παρουσιάζεται) βρέθηκε, όπως και παραπάνω για τους καταλύτες της μορφής CuO/ZnO/M_xO_y/Al₂O₃, να αυξάνεται μονότονα με αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Από την άλλη μεριά, η απόδοση προς μεθανόλη (Σχήμα 5(B)) διέρχεται και σε αυτή την περίπτωση από μια μέγιστη τιμή στους 210 °C και στη συνέχεια μειώνεται με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 260 °C. Επιπλέον, παρατηρώντας την επίδραση του λόγου La₂O₃:Al₂O₃ στην απόδοση προς μεθανόλη, η αύξηση της περιεκτικότητας σε La₂O₃ αρχικά φαίνεται να αυξάνει την παραγωγή CH₃OH, με τη μέγιστη απόδοση να επιτυγχάνεται σε λόγο οξειδίων 1:1, ενώ επιπλέον αύξηση του λόγου οδηγεί σε μείωση της παραγόμενης μεθανόλης.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν καταλύτες της μορφής CuO/ZnO/M_xO_y/Al₂O₃ για την αντίδραση παραγωγής μεθανόλης από την υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα. Ο καταλύτης CuZnLaAl εμφάνισε τη μεγαλύτερη τιμή ειδικής επιφάνειας αλλά και ισχυρότερες βασικές θέσεις στην επιφάνειά του σε σχέση με τους καταλύτες CuZnGaAl και CuZnCeAl. Ο καταλύτης CuZnGaAl παρουσίασε τις μεγαλύτερες τιμές μετατροπής του CO₂, ωστόσο, σε ότι αφορά την παραγωγή μεθανόλης, ο καταλύτης CuZnLaAl βρέθηκε να επιδεικνύει τη βέλτιστη συμπεριφορά, με την εκλεκτικότητα προς μεθανόλη να διέρχεται από ένα μέγιστο στους 210 °C. Επιπλέον, από τη μελέτη της επίδρασης του μοριακού λόγου La₂O₃:Al₂O₃ στην καταλυτική συμπεριφορά, βρέθηκε ότι ο καταλύτης που περιέχει ίδια ποσοστά La₂O₃ και Al₂O₃, παρουσιάζει την υψηλότερη απόδοση προς CH₃OH, ενώ επιπλέον προσθήκη La₂O₃ οδηγεί σε μείωση της απόδοσης.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] T. Numpilai, T. Witoon, N. Chanlek, W. Limphirat, G. Bonura, M.Chareonpanich, J. Limtrakul. Appl. Catal. A Gen., 547 (2017), 219-229.
- [2] A. Álvarez, A. Bansode, A. Urakawa, A.V. Bavykina, T.A. Wezendonk, M. Makkee, J. Gascon, F. Kapteijn. Chem. Rev. 117 (2017) 9804-9838.
- [3] G. Jadhav, P.D. Vaidya, B.M. Bhanage, J.B. Joshi. Chem. Eng. Res. Des. 92 (2014) 2557-2567.
- [4] M. Kulawska, M.M. Lachowska. Chem. Process Eng. 34 (2013) 479-496.