

ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Cu ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΟΥ CO₂

A. Λάτσιου¹, M. Πλιάκα¹, N. Χαρισίου¹, M. Γούλα^{1,2,*}

¹Εργαστήριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Περιβαλλοντικής Κατάλυσης, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Ελλάδα

²Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Delft University of Technology Van der Massweg 9, 2629 HZ Delft, The Netherlands

(*mqoula@uowm.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αξιοποίηση των εκπομπών CO₂ μέσω μετατροπής του σε χρήσιμες χημικές ενώσεις θεωρείται σήμερα ως μια πολλά υποσχόμενη λύση στις συνεχώς αυξανόμενες εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα¹. Συγκεκριμένα, η άμεση υδρογόνωση του CO₂ σε μεθανόλη χρησιμοποιώντας καταλύτες με βάση το Cu είναι μια αντίδραση που έχει προσελκύσει μεγάλη προσοχή όλα αυτά τα χρόνια². Ωστόσο, η χαμηλή εκλεκτικότητα και σταθερότητα των υπάρχοντων καταλυτών σε ήπιες συνθήκες αντίδρασης απαιτεί την περαιτέρω διερεύνηση και παρασκευή νέων υλικών. Προς αυτή την κατεύθυνση, η χρήση ατταπουλγίτη, ενός άφθονου ορυκτού της γης, ως φορέα φαίνεται να συμβάλλει στην βελτίωση της απόδοσης των καταλυτών παρέχοντας υψηλή σταθερότητα σε καταλύτες με βάση το Cu που είναι γνωστό ότι είναι επιρρεπείς σε ταχεία απενεργοποίηση³.

Στη συγκεκριμένη εργασία παρασκευάστηκαν καταλύτες Cu και CuFe σε φορέα ατταπουλγίτη με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, ο οποίος τροφοδοτήθηκε με μίγμα H₂/CO₂ σε αναλογία 3:1, υπό πίεση 80bar και θερμοκρασία T= 150-350°C. Πριν την αντίδραση οι καταλύτες ανάχθηκαν σε T= 250°C και P= 1bar για 1 ώρα υπό ροή καθαρού H₂.

Για τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών και δομικών ιδιοτήτων των υλικών χρησιμοποιήθηκαν διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού, όπως προσρόφηση-εκρόφηση N₂ (BET), περίθλαση ακτίνων X (XRD) και θερμοπρογραμματισμένη αναγωγή (H₂-TPR). Με βάση τα καταλυτικά αποτελέσματα, ο CuFe καταλύτης πέτυχε σημαντικά υψηλότερη εκλεκτικότητα μεθανόλης (76%) σε σύγκριση με τον μονομεταλλικό καταλύτη Cu (57%) σε χαμηλή θερμοκρασία αντίδρασης (150°C); ωστόσο, η μετατροπή του CO₂ ήταν χαμηλή, καθώς ήταν μόνο 2%. Η καλύτερη απόδοση του διμεταλλικού καταλύτη μπορεί να αποδοθεί στον συνεργιστικό ρόλο των φάσεων (Cu-Fe) και συμφωνεί με άλλες μελέτες στη βιβλιογραφία⁴. Επίσης, η χρήση ατταπουλγίτη ενίσχυσε πράγματι τη σταθερότητα των καταλυτών, καθώς ο καταλύτης παρουσίασε σταθερή απόδοση για τουλάχιστον 60 ώρες.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: υδρογόνωση CO₂, παραγωγή μεθανόλης, καταλύτες Cu, ατταπουλγίτης, υψηλή πίεση

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα σε χρήσιμες χημικές ουσίες θεωρείται σήμερα ως μια πολλά υποσχόμενη λύση στις συνεχώς αυξανόμενες εκπομπές αερίων θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα¹. Συγκεκριμένα, η άμεση υδρογόνωση CO₂ σε μεθανόλη χρησιμοποιώντας καταλύτες με βάση το Cu είναι μια αντίδραση που έχει προσελκύσει μεγάλη προσοχή όλα αυτά τα χρόνια². Ωστόσο, η χαμηλή εκλεκτικότητα και σταθερότητα των ήδη υπάρχοντων φορέων σε ήπιες θερμοκρασίες απαιτεί την περαιτέρω διερεύνηση και σύνθεση νέων υλικών. Προς αυτή την κατεύθυνση, η χρήση ατταπουλγίτη, ενός άφθονου ορυκτού της γης, ως φορέα φαίνεται να είναι

πολλά υποσχόμενος υποψήφιος ικανός να παρέχει υψηλή σταθερότητα σε καταλύτες με βάση το Cu που είναι γνωστό ότι είναι επιρρεπείς σε ταχεία απενεργοποίηση³. Στην παρούσα εργασία, ο ατταπουλγίτης δοκιμάστηκε ως φορέας για καταλύτες Cu και CuFe για την αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στην εκλεκτικότητα της μεθανόλης. Οι καταλύτες μετά από πύρωση ή αναγωγή χαρακτηρίστηκαν με ποροσιμετρία N₂ (BET), H₂-TPR και XRD.

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Ο ατταπουλγίτης (ATP) προμηθεύτηκε από την περιοχή της Δυτικής Μακεδονίας ενώ τα άλατα Cu(NO₃)₂·3H₂O και Fe(NO₃)₃·9H₂O αγοράστηκαν από την Sigma Aldrich. Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με απλή μέθοδο υγρού εμποτισμού. Αρχικά, ο ατταπουλγίτης ξηράνθηκε στους 120°C για 1 ώρα. Στη συνέχεια, υπολογισμένη ποσότητα των μεταλλικών αλάτων Cu(NO₃)₂·3H₂O και Fe(NO₃)₃·9H₂O αντίστοιχα διαλύθηκε σε 100ml απεσταγμένου νερού ακολουθούμενη από την προσθήκη του φορέα. Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε περιστροφικό εξατμιστή όπου το νερό εξατμίστηκε στους 72°C για 4 ώρες. Όλοι οι καταλύτες υπέστησαν ξήρανση στους 90°C όλη τη νύχτα και πυρώθηκαν στους 600°C για 4 ώρες. Οι τελικοί καταλύτες χαρακτηρίστηκαν ως Cu/ATP και CuFe/ATP. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης συνεχούς ροής (T= 150-350°C, P= 80bar, H₂:CO₂=3, GHSV= 6000 ml·g_{cat}⁻¹·h⁻¹). Πριν από την αντίδραση, οι καταλύτες ανάχθηκαν in situ σε θερμοκρασία 250°C και P=1bar για 1 ώρα υπό ροή καθαρού H₂. Τα προϊόντα αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας ένα online σύστημα αέριας χρωματογραφίας (GC). Επίσης, χρησιμοποιήθηκε μια θερμαινόμενη γραμμή (120°C) μεταξύ της εξόδου του αντιδραστήρα και του GC για να αποφευχθεί οποιαδήποτε ανεπιθύμητη συμπύκνωση των προϊόντων.

Οι φυσικές ιδιότητες των καταλυτών (π.χ. ειδική επιφάνεια, συνολικός όγκος πόρων, μέσο μέγεθος πόρων) μελετήθηκε μέσω πειραμάτων προσρόφησης-εκρόφησης N₂. Οι μετρήσεις προσρόφησης-εκρόφησης N₂ πραγματοποιήθηκαν σε αυτόματο αναλυτή ρόφησης Autosorb iQ (Quantachrome, Anton Paar) στους 77K.

Οι κρυσταλλικές φάσεις των ανηγμένων δειγμάτων ταυτοποιήθηκαν με ανάλυση περίθλασης ακτίνων X (XRD). Τα περιθλασιγράμματα XRD ελήφθησαν χρησιμοποιώντας πηγή ακτινοβολίας CuKα (1.5406Å) και εύρος 2θ από 5° έως 90° με ρυθμό 10° min⁻¹.

Για την μελέτη των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων των κατιόντων των καταλυτών διεξήχθησαν πειράματα θερμοπρογραμματισμένης αναγωγής (H₂-TPR) χρησιμοποιώντας έναν αντιδραστήρα χαλαζία σχήματος U ενός αυτόματου αναλυτή ρόφησης αερίου Autosorb iQ (Quantachrome, Anton Paar).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

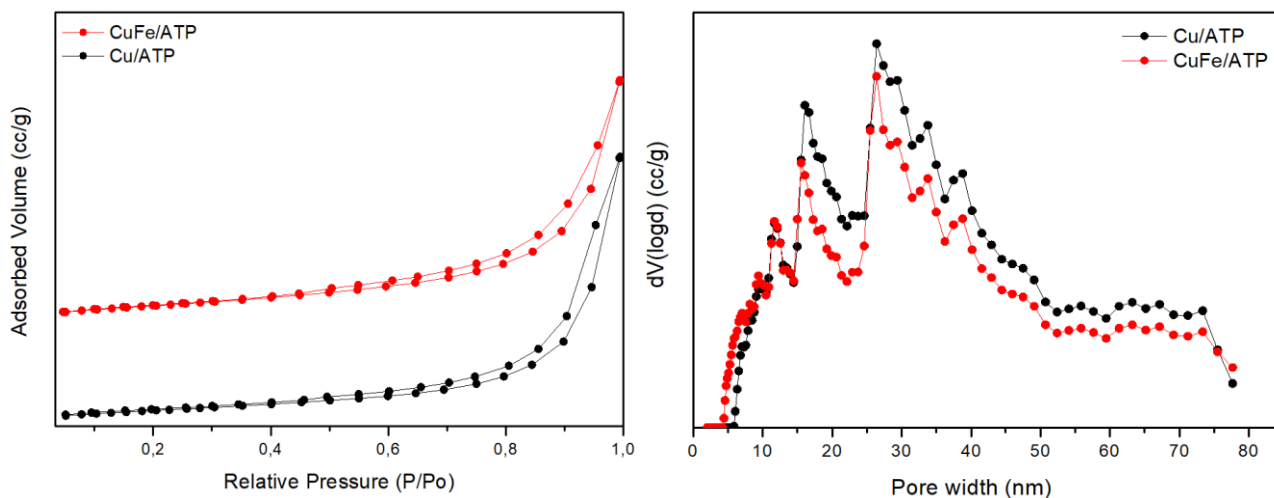
Η χημική σύσταση του ατταπουλγίτη όπως μετρήθηκε από ανάλυση ICP παρουσιάζεται στον Πίνακα 1. Είναι φανερό ότι ο ατταπουλγίτης είναι πλούσιος σε οξείδιο του πυριτίου (SiO₂), οξείδιο του σιδήρου (Fe₂O₃) και οξείδιο του μαγνησίου (MgO) ενώ περιέχει και μικρές ποσότητες οξειδίου του αλουμινίου (Al₂O₃).

Πίνακας 1. Χημική σύσταση του Ατταπουλγίτη.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI
51.9	5.2	11.0	13.0	0.2	0.3	3.8	<0.05	0.3	14.0

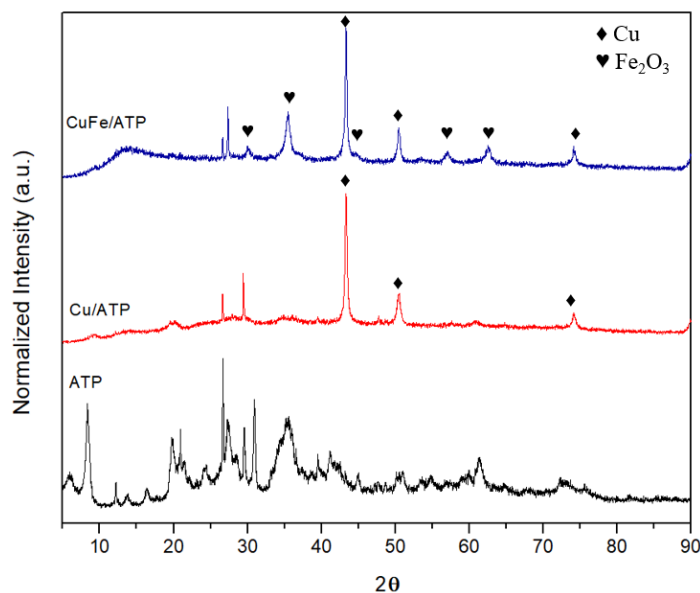
Οι ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης και τα προφίλ κατανομής μεγέθους πόρων παρουσιάζονται στο Σχήμα 1(α) και (β) αντίστοιχα. Οι καταλύτες διαθέτουν παρόμοια ειδική

επιφάνεια η οποία αυξήθηκε μερικώς με την εισαγωγή δεύτερου μετάλλου (από 64.68 σε 76.94 m²/g). Επίσης, η αύξηση της ειδικής επιφάνειας οδήγησε επίσης σε μείωση του μέσου μεγέθους πόρων των υλικών (από 22.19 σε 16.94nm), ενδεικτική της μεσοπορώδους φύσης τους.



Σχήμα 1. (α) Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N₂ και (β) Κατανομή των πόρων των καταλυτών.

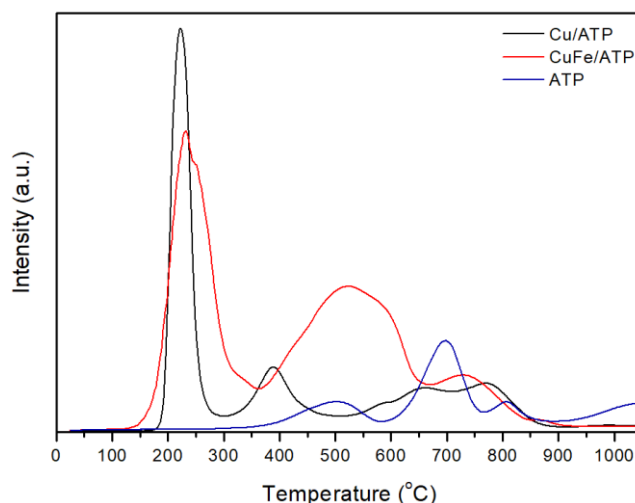
Τα διαγράμματα XRD των ανηγμένων καταλυτών Cu και CuFe απεικονίζονται στο Σχήμα 2. Μετά από την αναγωγή στους 250°C οι επικρατούσες φάσεις των ανηγμένων καταλυτών είναι ο μεταλλικός χαλκός (Cu) και το οξείδιο του σιδήρου (γ-Fe₂O₃). Συγκεκριμένα, και σε συμφωνία με την βιβλιογραφία⁵, οι κορυφές σε γωνίες 2θ~ 42°, 50° και 75° αντιστοιχούν στην ύπαρξη Cu⁰ ενώ οι κορυφές σε γωνίες 2θ~ 29°, 35°, 58° και 64° είναι χαρακτηριστικές της φάσης Fe₂O₃.



Σχήμα 2. (α) Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N₂ και (β) Κατανομή των πόρων των καταλυτών.

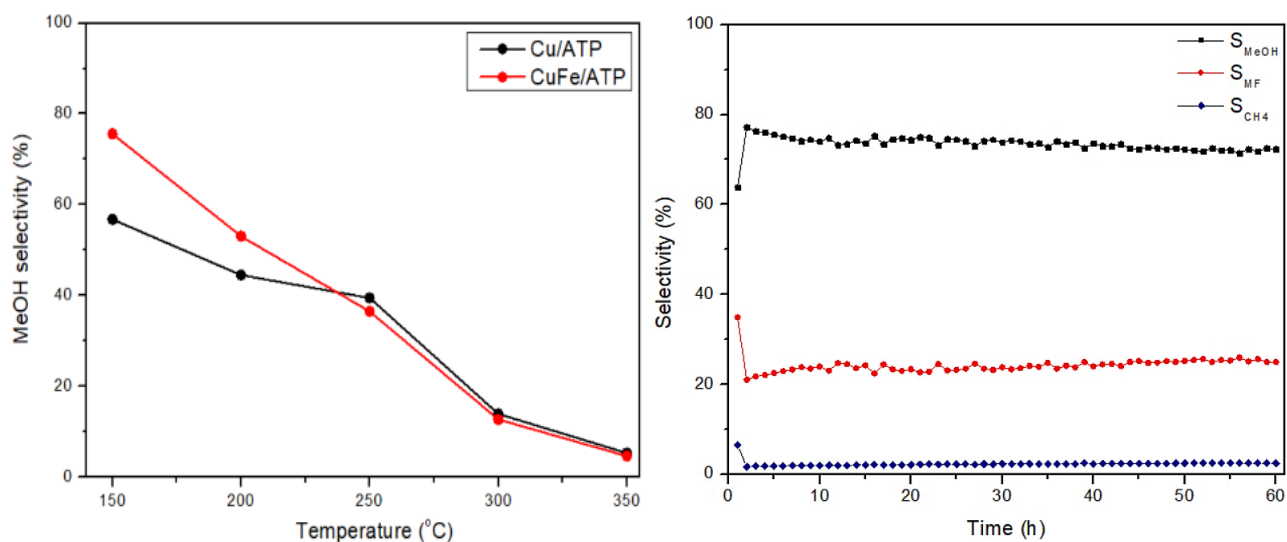
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3 η ικανότητα αναγωγής των καταλυτών μελετήθηκε με την διεξαγωγή πειραμάτων TPR. Για σύγκριση, διερευνήθηκε επίσης η αναγωγισιμότητα του φορέα. Οι καταλύτες παρουσιάζουν δύο διακριτές περιοχές αναγωγής στους 50-350°C και 350-900°C. Συγκεκριμένα, ο φορέας παρουσιάζει τρεις κύριες κορυφές αναγωγής σε θερμοκρασίες ~500, ~700°C και ~800°C που αντιστοιχούν στην αναγωγή των φάσεων Fe₂O₃, MgO και Fe₃O₄ αντίστοιχα. Για τον μονομεταλλικό καταλύτη χαλκού, εκτός των κορυφών που αντιστοιχούν στην αναγωγή των

φάσεων του φορέα, υπάρχει μία κύρια κορυφή στους $\sim 200^{\circ}\text{C}$ που αντιστοιχεί στην αναγωγή του CuO σε Cu^{1+} καθώς και μια κορυφή στους $\sim 380^{\circ}\text{C}$ που αντιστοιχεί στην αναγωγή των ειδών Cu^{1+} σε Cu^0 . Δεδομένου ότι η κύρια φάση του Fe στον ανηγμένο διμεταλλικό καταλύτη CuFe είναι η Fe_2O_3 η κορυφή σε σχήμα ώμου στους 250°C αντιστοιχεί στην αναγωγή των ειδών Cu^{1+} σε Cu^0 . Συνεπώς η προσθήκη του σιδήρου στον καταλύτη χαλκού διευκόλυνε την αναγωγή του χαλκού παράγοντας Cu^0 , τα οποία και αποτελούν τα ενεργά είδη για την παραγωγή μεθανόλης, σε χαμηλότερη θερμοκρασία αναγωγής. Επιπλέον, ο καταλύτης CuFe εμφάνισε μια διευρυμένη κορυφή στους 500°C που μπορεί να αποδοθεί στην αναγωγή των ειδών Fe_2O_3 .



Σχήμα 3. Διαγράμματα TPR των καταλυτών.

Τα καταλυτικά αποτελέσματα της εκλεκτικότητας σε μεθανόλη των καταλυτών μπορούν να βρεθούν στο Σχ. 4(α). Η μελέτη της εκλεκτικότητας των καταλυτών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας δείχνει ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες η S_{MeOH} μειώνεται σταδιακά όπως αναμένεται λόγω της εξώθερμης φύσης της αντίδρασης και με τη σειρά τους προϊόντα όπως το CO και οι υδρογονάνθρακες αυξάνονται ραγδαία. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο καταλύτης CuFe πέτυχε σημαντικά υψηλότερη εκλεκτικότητα μεθανόλης (76%) σε σύγκριση με τον μονομεταλλικό καταλύτη Cu (57%) σε ήπια θερμοκρασία αντίδρασης (150°C). Αυτό το αποτέλεσμα μπορεί να αποδοθεί στον συνεργιστικό ρόλο της διεπαφής Cu-Fe και συμφωνεί με άλλες μελέτες στη βιβλιογραφία^{3,4}. Ωστόσο, η μετατροπή του CO_2 ήταν χαμηλή, καθώς ανερχόταν μόνο στο 2%. Ο καταλύτης CuFe παρουσίασε ελαφρώς υψηλότερες τιμές X_{CO_2} , σε όλο το εύρος θερμοκρασιών, σε σύγκριση με τον μονομεταλλικό καταλύτη Cu . Επιπλέον, η χρήση ατταπουλγίτη ως φορέα ενίσχυσε πράγματι τη σταθερότητα των καταλυτών, καθώς ο καταλύτης παρουσίασε σταθερή απόδοση για τουλάχιστον 60 ώρες (Σχ. 4(β)).



Σχήμα 4. (α) Εκλεκτικότητα σε μεθανόλη και (β) Πείραμα σταθερότητας του CuFe καταλύτη.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς είναι ευγνώμων για την οικονομική υποστήριξη από το Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας (UOWM).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] A.I. Latsiou et al., *Catal. Today*. 2023, 420, 114179.
- [2] J. Niu et al., *Int. J. Hydrogen Energy*. 2022, 47, 9183-9200
- [3] Marcos F.C.F. et al., *J. Mol. Catal.* 2018, 458, 297-306
- [4] Yang B et al. et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, 7, 14435–14442
- [5] Kurien U. et al., *RSC Adv.*, 2017, 7,4 5010