

## ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΜΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ CO<sub>2</sub>

Μ. ΠΛΙΑΚΑ<sup>1</sup>, Α. ΛΑΤΣΙΟΥ<sup>1</sup>, Γ. ΣΙΑΚΑΒΕΛΑΣ<sup>1</sup>, Ν. ΧΑΡΙΣΙΟΥ<sup>1</sup>, Μ. ΓΟΥΛΑ<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Εργαστήριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Περιβαλλοντικής Κατάλυσης (LAFEC), Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη

(\*[mqoula@uowm.gr](mailto:mqoula@uowm.gr))

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Προκειμένου να αποφευχθούν οι επικίνδυνες μακροπρόθεσμες επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής, έχει τεθεί ως στόχος η μείωση των παγκόσμιων εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, κυρίως του CO<sub>2</sub>, κατά 50% έως το 2050 <sup>[1]</sup>. Προς αυτή την κατεύθυνση, οι τεχνολογίες δέσμευσης και αξιοποίησης του άνθρακα αποτελούν πολλά υποσχόμενες μεθόδους, καθώς είναι ικανές να μετατρέψουν τις εκπομπές CO<sub>2</sub> σε χρήσιμα προϊόντα. Μια τέτοια μέθοδος είναι και η υδρογόνωση του CO<sub>2</sub>, η οποία δύναται να μετατρέψει το CO<sub>2</sub> σε, μεταξύ άλλων, μεθανόλη <sup>[2]</sup>.

Στη συγκεκριμένη εργασία δοκιμάστηκε η επίδραση του μετάλλου σε καταλύτες με υπόστρωμα τροποποιημένης αλουμίνας (4.5% CaO, 1% MgO, 0.5% SiO<sub>2</sub>). Τα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το Ir-, το Pd- και ο Pt-. Όλοι οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα σταθερής κλίσης, ο οποίος τροφοδοτήθηκε με μίγμα H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> σε αναλογία 3:1:0.255, υπό πίεση 30 bar και θερμοκρασία 250 °C. Τα αέρια προϊόντα της αντίδρασης αναλύθηκαν με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας. Πριν από κάθε καταλυτική δοκιμή, οι καταλύτες ανάχθηκαν κάτω από ατμοσφαιρική πίεση, θερμοκρασία 400 °C και ροή καθαρού H<sub>2</sub>.

Για τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών και δομικών ιδιοτήτων των υλικών χρησιμοποιήθηκαν διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού, όπως προσρόφηση-εκρόφηση N<sub>2</sub> (BET), περίθλαση ακτινών X (XRD) και θερμοπρογραμματισμένη αναγωγή (H<sub>2</sub>-TPR). Με βάση τα καταλυτικά αποτελέσματα, ο καταλύτης Pd/ModAl είχε την υψηλότερη εκλεκτικότητα μεθανόλης (S<sub>MeOH</sub> = 46%), το οποίο έρχεται σε συμφωνία με τη σχετική βιβλιογραφία <sup>[3]</sup>, ενώ ο καταλύτης Ir/ModAl ήταν ο λιγότερο ενεργός.

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** υδρογόνωση CO<sub>2</sub>; παραγωγή μεθανόλης

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Προκειμένου να αποφευχθούν πιο επικίνδυνες μακροπρόθεσμες επιπτώσεις, λόγω της κλιματικής αλλαγής, έχει τεθεί ως στόχος η μείωση των παγκόσμιων εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (GHG), κυρίως του διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), κατά 50% έως το 2050. Παγκοσμίως, διερευνώνται διάφορες μέθοδοι, συμπεριλαμβανόμενης της δέσμευσης και αποθήκευσης CO<sub>2</sub> (CCS), οι οποίες συμβάλλουν στην επίτευξη του στόχου της μείωσης του φαινομένου της κλιματικής αλλαγής. Ωστόσο, η εφαρμογή της CCS αντιμετωπίζει τεχνολογικά και οικονομικά εμπόδια. Μια παρόμοια επιλογή, που ονομάζεται δέσμευση και αξιοποίηση άνθρακα (CCU), έχει κερδίσει πρόσφατα το ενδιαφέρον, καθώς είναι ικανή να μετριάσει την κλιματική αλλαγή και να μετατρέψει τις εκπομπές CO<sub>2</sub> σε χρήσιμα αγαθά <sup>[4]</sup>.

Προς αυτή την κατεύθυνση, η αντίδραση υδρογόνωσης CO<sub>2</sub> αποτελεί μια από τις τεχνολογίες CCU. Συγκεκριμένα, η προσθήκη του υδρογόνου (H<sub>2</sub>) στο CO<sub>2</sub> κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και καταλύτη, οδηγεί στην παραγωγή πληθώρας προϊόντων (αλκοόλες, μεθάνιο και άλλες χημικές ουσίες) <sup>[5-8]</sup>. Η μεθανόλη είναι η απλούστερη αλκοόλη και εμφανίζεται ως άχρωμο υγρό με χαρακτηριστική οσμή και θεωρείται από τα πιο χρήσιμα χημικά προϊόντα.

Χρησιμοποιείται ως δομικό στοιχείο για τη λήψη πιο σύνθετων ενώσεων [9,10], ως βιομηχανικός διαλύτης [11] και ως καύσιμο ή πρόσθετο καυσίμου [12].

Τα πιο δημοφιλή καταλυτικά συστήματα που καταλύουν τη συγκεκριμένη αντίδραση είναι τα μέταλλα μετάπτωσης, τα οποία υποστηρίζονται σε διάφορα υλικά, με το πιο κοινό καταλυτικό σύστημα να είναι το Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ωστόσο, η υψηλή γραμμομοριακή αναλογία σε Cu οδηγεί σε πτώση ζωής του καταλύτη, ενώ παρουσιάζει κακή δραστηριότητα και χαμηλή απόδοση σε μακροχρόνιες καταλυτικές αντιδράσεις [13]. Επομένως η ανάπτυξη νέων καταλυτικών συστημάτων κρίνεται απαραίτητη. Καλοί υποψήφιοι θεωρούνται τα ευγενή μέταλλα (π.χ. Pd, Au, Rh, Ag, Pt, Ir), που παρέχουν υψηλή σταθερότητα και αντίσταση στη συσσωμάτωση και τη δηλητηρίαση [14].

## ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, όπου ζυγίστηκε συγκεκριμένη ποσότητα υποστρώματος και μετάλλου, ώστε η φόρτωση του μετάλλου να αντιστοιχεί σε 0.5 %.

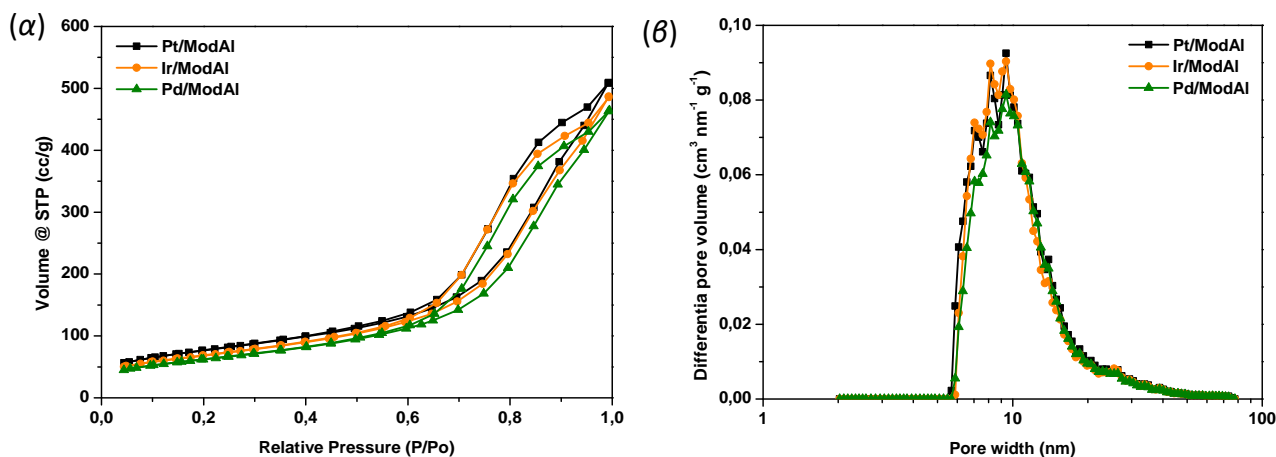
Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, με την τροφοδοσία να αποτελείται από αέριο μίγμα H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> σε αναλογία 3:1:0.255 και οι συνθήκες του πειράματος να είναι οι εξής: πίεση 30 bar και θερμοκρασία 250 °C. Στην έξοδο του αντιδραστήρα είχε τοποθετηθεί αέριος χρωματογράφος για την ανάλυση των αέριων προϊόντων της αντίδρασης.

Πριν την έναρξη της αντίδρασης, οι καταλύτες ανάχθηκαν in situ σε θερμοκρασία 400 °C υπό ροή καθαρού H<sub>2</sub> για μία ώρα.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

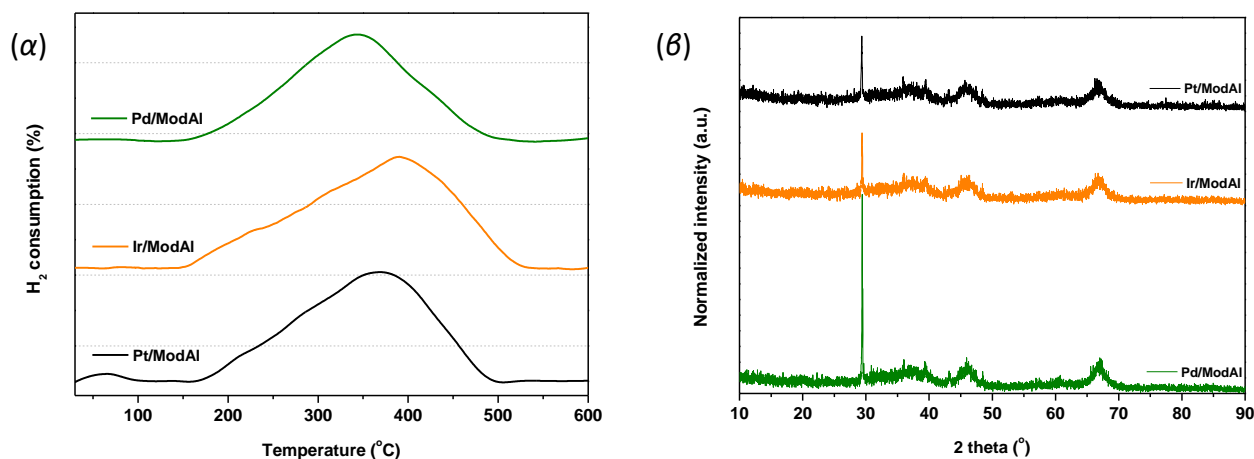
Για τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών και δομικών ιδιοτήτων των υλικών χρησιμοποιήθηκαν διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού, όπως η προσρόφηση-εκρόφηση N<sub>2</sub> (BET), η περιθλαση ακτίνων X (XRD) και η θερμοπρογραμματισμένη αναγωγή (H<sub>2</sub>-TPR).

Κατά IUPAC, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1, όλες οι ισόθερμες καμπύλες αντιστοιχούν σε ισόθερμους τύπου IV (α) παρουσία βρόχων υστέρησης τύπου H3. Ο τύπος IV (α) παρέχεται από τα μεσοπορώδη προσροφητικά μέσα. Η συμπεριφορά προσρόφησης στους μεσοπόρους επηρεάζεται από τις αλληλεπιδράσεις προσρόφησης-εκρόφησης, καθώς και από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων στη συμπυκνωμένη κατάσταση. Από την άλλη ο τύπος H3 του βρόχου υστέρησης υποδηλώνει την παρουσία μη άκαμπτων συσσωματωμάτων σωματιδίων, που μοιάζουν με πλάκες, και μακροπόρους, οι οποίοι δεν είναι εξ ολοκλήρου γεμάτοι με συμπύκνωμα πόρων [15].



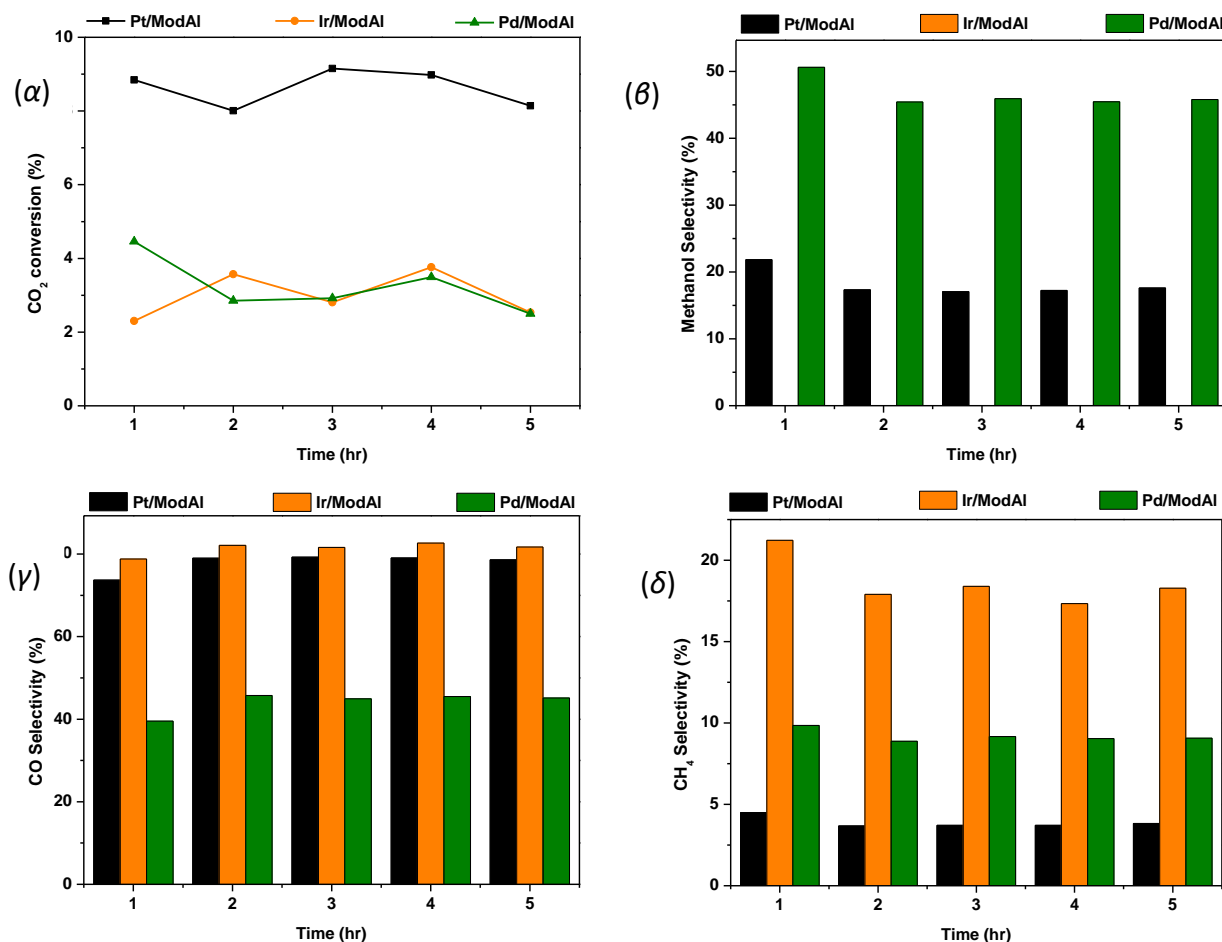
**Σχήμα 1.** (α) Καμπύλες φυσικής προσρόφησης N<sub>2</sub> των καταλυτών, (β) Διάγραμμα κατανομής πόρων για τους καταλύτες.

Με βάση το Σχήμα 2 (α), ο καταλύτης Pt/ModAl παρουσιάζει δύο κορυφές (210 °C και 380 °C) όπου η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί σε ασθενή αλληλεπίδραση μεταξύ PtO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και η δεύτερη κορυφή οφείλεται στην αντίστοιχη ισχυρή αλληλεπίδραση [16]. Κορυφή σε θερμοκρασία περίπου 400 °C παρουσιάζει και ο καταλύτης Ir/ModAl, το οποίο μπορεί να αποδοθεί στα είδη οξειδίου του ιριδίου, τα οποία διαθέτουν ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις με το υπόστρωμα [17]. Όσον αφορά τον καταλύτη Pd/ModAl, παρουσιάζει μια κορυφή σε θερμοκρασία περίπου 340 °C, η οποία σύμφωνα με τη βιβλιογραφία αποδίδεται στην αναγωγή των Pd<sup>2+</sup> ή του PdO στη μεταλλική κατάσταση του Pd [18].



**Σχήμα 2.** (α) Διάγραμμα TPR των καταλυτών, (β) Διάγραμμα XRD των καταλυτών.

Στο Σχήμα 2 (β) παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των τριών καταλυτικών συστημάτων. Όπως φαίνεται όλα τα καταλυτικά συστήματα παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά. Συγκεκριμένα, σε γωνία περίπου 29° εμφανίζουν δύο οξείες κορυφές, όπου η μία καλύπτει την άλλη και αντιστοιχούν στον ασβεστίτη Ca(CO<sub>3</sub>) και στον ασβεστίτη μαγνησίου (Mg<sub>0.03</sub>Ca<sub>0.97</sub>)CO<sub>3</sub> αντίστοιχα. Οι μικρότερες κορυφές σε γωνίες 36°, 39.5° και 43°, αντιστοιχούν στον ασβεστίτη Ca(CO<sub>3</sub>) [19]. Οι κορυφές σε γωνίες 45.8° και 66.8° αντιστοιχούν στο οξείδιο της αλουμίνας (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>5.333</sub> και αναφέρονται στα επίπεδα (400) και (440) αντίστοιχα [20]. Καμία κορυφή δεν αντιστοιχεί στο μέταλλο είτε γιατί η ποσότητά του είναι μικρή, είτε γιατί είναι καλά διασκορπισμένο στην επιφάνεια του υποστρώματος.



**Σχήμα 3.** (α) Διάγραμμα μετατροπής CO<sub>2</sub>, (β) Διάγραμμα εκλεκτικότητας μεθανόλης, (γ) Διάγραμμα εκλεκτικότητας CO, (δ) Διάγραμμα εκλεκτικότητας CH<sub>4</sub> συναρτήσει του χρόνου.

Με βάση τα καταλυτικά αποτελέσματα, ο καταλύτης Pd/ModAl είχε την υψηλότερη εκλεκτικότητα μεθανόλης ( $S_{MeOH} = 46\%$ ), όπου σύμφωνα με τη σχετική βιβλιογραφία, οι καταλύτες με βάση το Pd είναι ενεργοί ως προς την παραγωγή μεθανόλης, παρέχοντας υψηλή εκλεκτικότητα και απόδοση σε μικρά ποσοστά φόρτωσης του μετάλλου. Επιπρόσθετα, οι καταλύτες με βάση το Pd είναι ικανοί να ενεργοποιούν τα άτομα υδρογόνου, τα οποία διαχέονται σε φορείς μεταλλικών οξειδίων, ενώ παρουσία CO<sub>2</sub> μπορούν να σχηματίσουν φορμικό ιόν (HCOO<sup>-</sup>), το οποίο εάν υδρογονωθεί, παράγει μεθανόλη [3]. Λιγότερο ενεργός φαίνεται να είναι ο καταλύτης με βάση το Ir.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς αναγνωρίζουν με ευγνωμοσύνη την υποστήριξη αυτής της εργασίας από το Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Zhou P., Wang M., (2016) *Ecol Econ.* 125, 47-59.
- [2] Latsiou A.I, Charisiou N.D., Frontistis Z., Bansode A., Goula M.A., (2023) *Catal. Today.* 420, 114179.
- [3] Opeyemi A. O., Sharif F. Z., (2020) *Catal. Surv.* 24, 11-37.
- [4] Cuéllar-Franca R. M., (2015) *J. CO2 Util.* 9, 82-102.
- [5] Cui L, Liu C, Yao B, Edwards PP, Xiao T and Cao F., (2022) *Front. Chem.* 10, 1037997.
- [6] Ye, R.-P., Ding, J., Gong, W., Argyle M., Zhong Q., Wang Y., Russell C., Xu Z., Russell A., Li Q., Fan M., Yao Y.-G., (2019) *Nat. Commun.* 10, 5698.
- [7] Jiang X., Nie X., Guo X., Song C., Chen J., (2020) *Chem. Rev.* 120 (15), 7984-8034.

- [8] Li W., Wang H., Jiang X., Zhu J., Liu Z., Cuo X., Song C., (2018) *RSC Adv.* 8, 7651.
- [9] Dalena F., Senatore A., Basile M., Knani S., Basile A., Iulianelli A., (2018) *Membranes (Basel)*. 8 (4), 98
- [10] Dalena F., Senatore A., Basile M., Knani S., Basile A., Iulianelli A., (2018) *Methanol*. 3-28
- [11] Araya S. M., Liso V., Cui X., Li n., Zhu J., Sahlin S L., Jensen S. H., Nielsen M. P., Kær S. K., (2020) *Energies*. 13 (3), 596.
- [12] Manias D. M., Rabbani S., Kyritsis D. C., Goussis D. A., (2022) *Fuel*. 323, 124275.
- [13] Liang B., Ma J., Su X., Yang C., Duan H., Zhou H., Deng S., Li L., Huang Y., (2019) *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (21), 9030-9037.
- [14] Tawalbeh M., Muhammad Nauman Javed R., Al-Othman A., Almomani F., Ajith S., (2023) *Environ. Technol. Innov.* 31, 103217.
- [15] Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W., (2015) *Pure Appl. Chem.* 9-10 (87), 1051-1069.
- [16] Khzouz M., Gkanas E. I., (2018) *Catal.* 8 (1), 5.
- [17] Tang M., Mao S., Li X., Chen C., Li M., Wang Y., (2017) *Green Chem.* 19, 1766-1774.
- [18] Harikrishna Y., Kumar V. P., Ramu K., Chary K. V. R., Rao V. V., (2014) *Appl. Petrochem. Res.* 5, 71-80.
- [19] Gryta M., (2020) *Membranes*. 10 (7), 70-322.
- [20] Tian Z., Wang L., Shen T., Yin P., Da W., Qian Z., Zhao X., Wang G., Yang Y., Wei M., (2023) *J. Chem. Eng.* 472, 144876.