Ενεργοποίηση CO_2 με χρήση καταλυτών μετάλλων μετάπτωσης από την επιτόπου θερμική αποσύνθεση μέταλλο-οργανικών πλαισίων

Κίμων Μακρίδης[1,2], Ειρήνη Αλεξανδρίδου[1,2], Παναγιώτης Λιασκοβίτης[2,3], Ιωάννης Γκαραγκούνης[2], Γεώργιος Μαρνέλλος[2,3], Κωνσταντίνος Χριστοφορίδης[1,2] και Κωνσταντίνος Αθανασίου[1,2]

[1]Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Ξάνθη, Ελλάδα

[2]Ινστιτούτο Διεργασιών Ενεργειακών Πόρων, ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

[3]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

Corresponding author email: k.makridis@certh.gr, kathan@env.duth.gr

Λέξεις κλειδιά: *Υδρογόνωση CO_2, μεταλλο-οργανικά πλαίσια, ελαφρές ολεφίνες, μεθάνιο*

Εισαγωγή

Η χρήση ανανεώσιμου H_2 για τη μετατροπή του CO_2 σε χημικά προϊόντα και καύσιμα υψηλής προστιθέμενης αξίας και αρνητικού ανθρακικού αποτυπώματος, αποτελεί μία προσέγγιση που μπορεί να οδηγήσει στον εξηλεκτρισμό και βιωσιμότητα της χημικής βιομηχανίας, και στην αποσύνδεση της από το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Έτσι, η έρευνα για την ανάπτυξη αποτελεσματικών και εκλεκτικών καταλυτών υδρογόνωσης του CO_2 για τη σύνθεση CH_4, ολεφινών, αλκοολών, υγρών καυσίμων κ.α., έχει εντατικοποιηθεί [Ye et. al. 2019]. Εκτός από τη μεθανοποίηση, που μπορεί να πραγματοποιηθεί αποτελεσματικά σε ατμοσφαιρική πίεση [Li et. al. 2017(2), Aldoghachi et. Al. 2024], ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει αποσπάσει και η υδρογόνωση του CO_2 προς ελαφριές ολεφίνες (αιθυλένιο, προπυλένιο, βουτυλένια) και βαρύτερα προϊόντα, σε υψηλότερες πιέσεις [Li et. al. 2017]. Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης από τη θερμική αποσύνθεση πρόδρομων οργανομεταλλικών ενώσεων (Metal Organic Frameworks – MOFs) της οικογένειας ZIF-67 (Zeolitic Imidazolate Frameworks), σε φορέα δημητρίας ενισχυμένης με γαδολίνια (Gadolia doped Ceria – GDC) και ατμοσφαιρική πίεση.

Πειραματικό μέρος

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν 4 καταλύτες (Πίνακας 1), που παρασκευάστηκαν με μηχανική ανάμιξη οργανομεταλλικών πλαισίων ZIF-67, με φορέα GDC. Τα μηχανικά μίγματα MOF/GDC πυρολήθηκαν σε ατμόσφαιρα N_2, στους 700 °C, ώστε η οργανική τους φάση να απομακρυνθεί και το μεταλλικό τους περιεχόμενο να εναποτεθεί με τη μορφή νάνοσωματιδίων στο φορέα GDC. Η καταλυτική αξιολόγηση έλαβε χώρα σε εργαστηριακό αντιδραστήρα από χαλαζία, σε θερμοκρασίες 340-500 °C και ατμοσφαιρική πίεση, με λόγο τροφοδοσίας αντιδρώντων H_2/CO_2= 1-6 και ταχύτητα χώρου ίση 120-200 $lt.gr^{-1}.h^{-1}$. Τα MOF ZIF-67 που εξετάστηκαν περιείχαν απλή (ZIF-67) και διπλή μεταλλική φάση κοβαλτίου (ZIF-67 Co(100)) καθώς και διμεταλλική φάση κοβαλτίου-νικελίου (ZIF-67 Co/Ni σε κατά βάρος αναλογία 75/25), που ενισχύθηκε επιπλέον με 4 %κ.β. κάλλιο. Η σύνθεση των MOFs πραγματοποιήθηκε από το Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Χημείας του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Δ.Π.Θ.

Πίνακας 1. *Καταλύτες που εξετάστηκαν.*

	M-Co	M-Co/Ni	M-Co/Ni(K)	M-Co(100)
MOF metal content	ZIF-67	ZIF-67	ZIF-67	ZIF-67
% Co	100	75		100
% Fe			75	
% Ni		25	25	
MOF metal content, wt.%	42	71	71	72
MOF total, mg	71,35	46,48	42,25	41,67
Metal total, mg	29,97	33,00	30	30
GDC, mg	214,05	235,71	235,7	214,3
metal/GDC total, mg	244,02	268,71	235,7	235

Αποτελέσματα και συζήτηση

Η συγκριτική μελέτη των τεσσάρων καταλυτών ανέδειξε διαφοροποιήσεις στη δραστικότητα και στην εκλεκτικότητά τους. Ο καταλύτης M–Co παρουσίασε περιορισμένη ικανότητα μετατροπής του CO_2, οδηγώντας κυρίως στον σχηματισμό CO, ενώ η εκλεκτικότητα προς μεθάνιο κυμάνθηκε γύρω στο 10 %. Οι εκλεκτικότητες παραφινών και ολεφινών ήταν μικρές, με την εκλεκτικότητα προς παραφίνες να είναι περίπου τετραπλάσια εκείνης των ολεφινών. Επιπλέον, η συμπεριφορά του καταλύτη φάνηκε να εξαρτάται έντονα από το ιστορικό λειτουργίας του και να επηρεάζεται από φαινόμενα απενεργοποίησης ή γήρανσης.

Πίνακας 2. Συγκριτική ανάλυση της ενεργότητας των καταλυτών που εξετάστηκαν.

	M-Co	M-Co/Ni	M-Co/Ni(K)	M-Co(100)
CO_2 conversion, %	15,1 – 22,5	25,2 – 39,4	13,9 – 14,3	30,6 – 53,9
CO selectivity, %	88,0 – 89,6	55,8 – 61,6	87,4 – 90,3	20,4 – 50,2
CH_4 selectivity, %	10,2 – 11,9	38,3 – 44,1	9,4 – 12,1	49,4 – 79,5
Parafins selectivity, %	0,09 – 0,14	0,058 – 0,078	0,20 – 0,43	0,05 – 0,38
Olefins selectivity, %	0,027 – 0,035	0,015 – 0,018	0,04 – 0,07	0,0 – 0,0002

Ο καταλύτης M–Co/Ni οδήγησε σε αυξημένη μετατροπή του CO_2 και ενισχυμένη παραγωγή HCs, ιδιαίτερα του CH_4, του οποίου η εκλεκτικότητα αυξήθηκε αισθητά σε 38,3–44,1 %, καθώς και η αξιοσημείωτη παραγωγή βαρύτερων υδρογονανθράκων. Η προσθήκη καλίου οδήγησε σε σαφή μεταβολή της συμπεριφοράς του, καθώς ο καταλύτης M–Co/Ni(K) παρουσίασε μικρότερη μετατροπή του CO_2, αλλά ουσιαστικά διαφοροποιημένη κατανομή προϊόντων. Η εκλεκτικότητα προς CO αυξήθηκε, ενώ η εκλεκτικότητα προς μεθάνιο (CH_4) μειώθηκε αισθητά. Παράλληλα, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της εκλεκτικότητας σε παραφίνες και ακόμη εντονότερη αύξηση της εκλεκτικότητας προς ολεφίνες, οι οποίες σχεδόν τετραπλασιάστηκαν σε σχέση με τον μη ενισχυμένο καταλύτη. Ο καταλύτης M–Co(100) παρουσίασε την υψηλότερη δραστικότητα, όμως η εκλεκτικότητά του στράφηκε προς τη μεθανοποίηση. Η εκλεκτικότητα προς CH_4 ήταν εξαιρετικά υψηλή 49,4–79,5 %, ενώ η εκλεκτικότητα προς CO μειώθηκε σημαντικά και οι εκλεκτικότητες προς παραφίνες και ολεφίνες παρέμειναν αμελητέες.

Συμπεράσματα

Συνολικά, η μελέτη ανέδειξε ότι ο καταλύτης από την πυρόλυση του MOF ZIF-67 Co/Ni-75/25 (M–Co/Ni) εμφανίζει σημαντική βελτίωση της δραστικότητας, αυξάνοντας τη μετατροπή του CO_2 και την παραγωγή υδρογονανθράκων. Η περαιτέρω ενίσχυση με κάλιο μείωσε την εκλεκτικότητα προς CH_4 και αύξησε σημαντικά την παραγωγή ολεφινών. Αντίθετα, ο M–Co(100) εμφάνισε εξαιρετικά υψηλή εκλεκτικότητα προς μεθάνιο.

Ευχαριστίες: Η παρούσα έρευνα χρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (101099717) και το UKRI (10079292) στο πλαίσιο του έργου ECOLEFINS.

Αναφορές

Ali Aldoghachi, Taufiq-Yap Yun Hin, Mohd Izham Saiman, Lee Hwei Voon, Alvin Lim Teik Zheng, Sivasangar Seenivasagam (2024) – “Development of highly stable Ni-doped zeolitic imidazole framework (ZIF-67) based catalyst for CO_2 methanation reaction”, Int. J. of Hydrogen Energy 57, 1474-85. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.104

Zelong Li, Jijie Wang, Yuanzhi Qu, Hailong Liu, Chizhou Tang, Shu Miao, Zhaochi Feng, Hongyu An, Can Li (2017) – “Highly Selective Conversion of Carbon Dioxide to Lower Olefins”, ACS Catal. 7, 12, 8544-48. https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03251

Wenhui Li, Anfeng Zhang, Xiao Jiang, Chen Chen, Zhongmin Liu, Chunshan Song and Xinwen Guo (2017-2) – "Low Temperature CO_2 Methanation: ZIF-67-Derived Co-Based Porous Carbon Catalysts with Controlled Crystal Morphology and Size", ACS Sustainable Chem. Eng. 5, 7824−31. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01306

Run-Ping Ye, Jie Ding, Weibo Gong, Morris Argyle, Qin Zhong, Yujun Wang, Christopher Russell, Zhenghe Xu, Armistead G. Russell, Qiaohong Li, Maohong Fan & Yuan-Gen Yao (2019) – "CO_2 hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis", Nature Communications 10:5698. https://doi.org/10.1038/s41467-019-13638-9