

ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΜΕ ΑΤΜΟ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ

Ε. Παπαδοπούλου^{1,2}, Θ. Ιωαννίδης¹

¹ ΓΤΕ/ΙΕΧΜΗ, Πάτρα

² Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

ΘΕΜΑΤΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ

Χημικές Διεργασίες/Κατάλυση/Ηλεκτροχημεία

Ενέργεια

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το υδρογόνο θεωρείται κύριος ενεργειακός φορέας σε ένα ενεργειακό σύστημα που βασίζεται σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η αειφόρος παραγωγή υδρογόνου αναφέρεται κύρια στην ηλεκτρόλυση νερού με 'πράσινη' ηλεκτρική ενέργεια και στην αεριοποίηση βιομάζας. Σήμερα, η αναμόρφωση του φυσικού αερίου με ατμό είναι η πλέον διαδεδομένη διεργασία παραγωγής υδρογόνου. Καθώς, όμως, η αποθήκευση και η μεταφορά του υδρογόνου εμπεριέχουν σημαντικές τεχνολογικές και οικονομικές προκλήσεις, η χρήση υγρών ανανεώσιμων καυσίμων, όπως η μεθανόλη, ως φορέων υδρογόνου, αποτελεί ενδιαφέρουσα εναλλακτική πρόταση.

Οι υποστηριγμένοι καταλύτες κοβαλτίου χρησιμοποιούνται κυρίως στη διεργασία Fischer-Tropsch, ενώ δεν έχουν μελετηθεί εκτενώς στην αναμόρφωση της μεθανόλης με ατμό. Καταλύτες που περιέχουν κοβάλτιο και μαγγάνιο τυπικά παρασκευάζονται ως μικτές σπινελικές οξειδικές φάσεις, υποστηριγμένες ή μη. Η αναγωγή των σπινελικών φάσεων οδηγεί σε υλικά που περιέχουν μεταλλικό κοβάλτιο, MnO και υπολείμματα των σπινελίων. Από την άλλη πλευρά, πυρολυτική κατεργασία μικτών φουμαρικών αλάτων Co-Mn οδηγεί απευθείας στην παραγωγή της ανηγμένης μορφής του καταλύτη λόγω της αναγωγικής δράσης των παραγόμενων αερίων (H₂, CO) και του άνθρακα που παράγονται κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης. Οι εν λόγω ανηγμένοι καταλύτες μέσω πυρόλυσης εμφανίζουν υψηλότερη ενεργότητα στην αναμόρφωση της μεθανόλης από τους αντίστοιχους σπινελικούς καταλύτες. Στην παρούσα εργασία, μελετάται η οξειδωτική κατάσταση καταλυτών Co-Mn παρασκευασμένων μέσω οξείδωσης ή πυρόλυσης φουμαρικών αλάτων με τη χρήση των τεχνικών της θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (TPR) με υδρογόνο ή μεθανόλη και in-situ XRD.

Η πυρολυτική κατεργασία οδηγεί σε σχεδόν πλήρως ανηγμένους καταλύτες αποτελούμενους από μεταλλικά σωματίδια Co, MnO και άμορφο άνθρακα. Οι καταλύτες που έχουν παρασκευασθεί μέσω οξείδωσης αποτελούνται από σπινελικές φάσεις και ανάγονται βηματικά. Τόσο το υδρογόνο όσο και η μεθανόλη είναι αποτελεσματικά αναγωγικά μέσα. Ελεγχόμενη οξείδωση των πυρολυμένων δειγμάτων οδηγεί μόνον σε επιφανειακά οξειδωμένα υλικά, τα οποία ανάγονται σε χαμηλότερη θερμοκρασία σε σύγκριση με τις σπινελικές φάσεις. Συνδυασμένη χρήση in-situ XRD, H₂-TPR και CH₃OH-TPR οδήγησε στον προσδιορισμό των σταδίων της αναγωγής των καταλυτών: αναγωγή επιφανειακών στρωμάτων, αναγωγή των

σπινελίων σε μικτό οξείδιο (Co^{2+} , Mn^{2+})O και τελικά αναγωγή του Co^{2+} σε Co^0 . Η εμφάνιση καταλυτικής ενεργότητας προϋποθέτει την επιφανειακή αναγωγή και οι ανηγμένοι καταλύτες είναι πιο ενεργοί στη διάσπαση της μεθανόλης. Ελήφθησαν, επίσης, ενδείξεις για την παρουσία της αντίδρασης Boudouard σε συγκεκριμένη θερμοκρασιακή περιοχή. Η αλληλεπίδραση της μεθανόλης με την καταλυτική επιφάνεια συμβαίνει ευχερέστερα στους ανηγμένους καταλύτες.