Multidisciplinarni pristop k razvoju novega, večfunkcijskega heterogenega katalizatorja za učinkovito pretvorbo H_2 in CO_2 plinskih mešanic v dodatke gorivom in nadomestke

Temeljni raziskovalni projekt - J7-9401 (ARRS)
Vodja projekta: znan. svet. dr. Albin Pintar, Kemijski inštitut

Vsebina projekta

Glede na dejstva, da se zaloge fosilnih goriv hitro zmanjšujejo, hkrati pa smo priča naraščajočim potrebam po energiji in gorivih, je očitno, da moramo zmanjšati našo odvisnost od fosilnih goriv ter emisije toplogrednih plinov (CO_2, CH_4, N_2O, itn.), s tem da postopno preidemo na uporabo obnovljivih virov energije, biogoriv in odpadkov. Razvoj ustreznega heterogenega katalizatorja, ki bo aktivno in selektivno pretvarjal mešanice CO_2 in H_2 v metanol, ali v obliki tekočega dodatka gorivu ali nadomestka, lahko pomembno prispeva k bolj razširjenemu in obsežnemu izkoriščanju CO_2.

Glavni cilj temeljnega raziskovalnega projekta je razviti katalizator na osnovi prehodnih kovin, ki bo vseboval ustrezna aktivna mesta za neposredno pretvorbo CO_2 in H_2 v metanol (CH_3OH) s produktivnostjo najmanj 2000 g metanola/(kg_{cat} h) pri tlaku 50 bar. Pričakovana selektivnost za metanol je nad 75 % pri pretvorbi 10 % CO_2.

Za učinkovito izvedbo katalitske neposredne pretvorbe CO_2 v metanol bomo sintetizirali večfunkcijske mezoporozne katalizatorje z visoko BET specifično površino ter posledično izpostavili največje število aktivnih mest na površini, tako da bomo uporabili napredne postopke za pripravo katalizatorjev. Sinteza teh trdnih materialov bo temeljila na aktivnih fazah, med drugim tudi Cu in ZnO, ki jih bomo dopirali s prehodnimi kovinami, kot je železo (Fe), ali redkimi zemeljskimi elementi, kot sta indij (In) in galij (Ga). Vloga reducirnih oksifilnih redkih zemeljskih elementov bo stabilizacija delno hidrogeniranih CO_2H_x intermediatov, ki so ključni za visoko selektivnost metanola. Prav tako bosta morfologija in kemijska sestava katalizatorja prilagojeni zmanjševanju vzporedne reakcije reforminga metanola ($CH_3OH+H_2O \rightarrow CO_2+3H_2$), ki povzroča izgubo CH_3OH. Sintetiziranim vzorcem katalizatorja bomo podrobno določili lastnosti z različnimi inštrumentalnimi karakterizacijskimi tehnikami. Prav tako bomo za optimiranje sestave in lastnosti površine katalizatorja ter podrobnega raziskovanja mehanizma reakcije uporabili *in situ* in *operando* spektroskopske tehnike.

Aktivnost in selektivnost sintetiziranih katalizatorjev v procesu neposredne pretvorbe CO_2 v metanol bomo preučevali v laboratorijskem cevnem reaktorju s strnjenim slojem v širokem spektru obratovalnih pogojev (180-300°C, 10-80 bar, WHSV 40-400 L/(g_{kat} h), sistematično spreminjanje koncentracij H_2 in CO_2). Tako bomo pridobili podrobne podatke o kinetiki za raziskovano reakcijo in izolirali najustreznejšo formulacijo katalizatorja. Poudarek bo na raziskovanju in določanju kvantitativnih strukturno-aktivnostnih in strukturno-selektivnostnih odvisnosti (QSAR) za izbrane vzorce katalizatorjev. Na koncu bomo izvedli dolgoročne stabilnostne poskuse za optimalne sestave katalizatorja.

Za preučevanje načinov aktivacije H_2 in CO_2 na katalizatorjih kot funkcije geometrije aktivnega mesta, prisotnosti prehodnih kovin ali redkih zemeljskih elementov bomo uporabili teoretični DFT računski pristop. Prav tako bomo analizirali reakcijske intermediate in energijske bariere za posamezne korake reakcije. Te informacije bodo v pomoč pri dokazovanju ugotovitev poskusov ali za določanje možnih kinetičnih ozkih grl in njihovega izboljšanja s kemijskimi spremembami katalizatorja.

Pripravili bomo obsežno dokumentacijo, ki bo v prihodnosti omogočala načrtovanje pilotnega reaktorskega sistema za proizvodnjo 1 g metanola/min (ki ustreza volumskemu napajalnemu toku ogljikovega dioksida, enakemu približno 10 L/min, za doseganje ciljne konverzije in selektivnosti).

Rezultati raziskovalnega projekta (na dan 29. februar 2020)

Pred kratkim je bila pretvorba CO_2 v spojine z dodano vrednostjo, med drugimi tudi metanol, deležna velike pozornosti zaradi njihove široke uporabe, kot so topila, alternativna goriva in vmesne snovi (intermediati) za številne petrokemične sinteze. Vendar se metanol industrijsko sintetizira z uporabo komercialnih katalizatorjev $Cu/Zn/Al_2O_3$ pri visokem tlaku (50-100 barov) iz sintezkega plina. Kljub temu, da je bil postopek hidrogenizacije CO_2 uveljavljen kot najprimernejši, je sinteza metanola zaradi kinetičnih in termodinamičnih omejitev zahtevna.

Kot so poročali v več raziskavah, so komercialno uporabljeni Al_2O_3 nosilci katalitično neaktivni, brez kakršnega koli sodelovanja v katalitični reakciji. Al_2O_3 deluje le kot preprosti nosilec za razpršitev Cu in Zn faz. V zadnjem času so bili v procesu katalitske hidrogenacije ogljikovega dioksida preučevani različni nosilci, na primer CeO_2, ZrO_2, ZnO, SiO_2, TiO_2 in Ga_2O_3, bodisi zaradi njihove sposobnosti za shranjevanje kisika v kristalni rešetki bodisi zaradi njihove sposobnosti tvorbe defektne strukture. O CeO_2 nosilcu so pogosto poročali, da omogoča boljšo učinkovitost sinteze metanola v primerjavi z drugimi nosilci zaradi večje zmogljivosti za shranjevanje kisika in edinstvene interakcije s kovinskimi skupki kot aktivnimi fazami na površini katalizatorja. Poleg CeO_2 smo se pri sintezi katalizatorjev za proces katalitske hidrogenacije ogljikovega dioksida osredotočili tudi na uporabo ZrO_2 in ZnO kot nosilcev.

1) Sinteza nanostrukturnih katalizatorjev za neposredno selektivno hidrogenacijo CO_2 v CH_3OH

V zadevnem temeljnem raziskovalnem projektu smo posebno pozornost namenili sintezni metodi z namenom tvorbe nanostrukturiranih CeO_2 delcev različnih morfologij (palčke, kocke, poliedri in delci). CeO_2 nanodelci so bili pripravljeni po postopku koprecipitacije. Cerijev prekurzor ($Ce(NO_3)_3{\times}6H_2O$) smo raztopili v predpisanem volumnu deionizirane vode do nastanka bistre raztopine. V kontinuirno mešano vodno raztopino soli smo pri sobni temperaturi po kapljicah dodajali raztopino amoniaka (5% v/v), dokler pH ni dosegel vrednosti 9-10. Nastalo oborino smo starali 3 ure, čemur je sledilo temeljito izpiranje z deionizirano vodo za odstranjevanje natrijevih ionov. Nastali produkt smo sušili 12 ur pri 110 °C in nato kalcinirali 2 uri v pretoku zraka pri 500 °C.

Za sintezo CeO_2 nanopoliedrov, nanokock in nanopalčk smo uporabili hidrotermalno sintezo. 45 ml 0,13 M vodne raztopine $Ce(NO_3)_3{\times}6H_2O$ smo intenzivno mešali z 20 ml 6 M vodne raztopine NaOH. Nastalo mlečno kašo smo pustili mešati 1 uro pri sobni temperaturi. Nastala suspenzija je bila prenesena v 100-mililitrski teflonski rektor in starana 24 ur pri 90 ºC za nanopoliedre in 180 ºC za nanokocke. Produkt smo nato centrifugirali pri 5000 obr/min in ga sprali z deionizirano vodo, da smo zagotovili popolno odstranitev natrijevih ionov. Nastali material smo sušili 12 ur pri 90 °C in kalcinirali 2 uri v toku zraka pri 500 °C. Za sintezo nanopalčk smo uporabili isti protokol, s to razliko, da je koncentracija NaOH znašala 36 M namesto 6 M.

Priprava Pd/CeO_2 katalizatorja: V več literaturnih virih je omenjeno, da je Pd splošno sprejet kot katalizator za proces hidrogeniranja CO_2 zaradi povečane sposobnosti aktivacije H_2 na osnovi spillover efekta. Pd/CeO_2 katalizatorji (nanos kovine; 0,5, 2 in 5 %) so bili sintetizirani z uporabo metode mokre impregnacije. 1 g CeO_2 v obliki prahu (nanopoliedri) smo dispergirali v 25 ml deionizirane vode in mešali 1 uro. V raztopino CeO_2 smo dodali želeno količino vodne raztopine paladijevega (II) nitrata dihidrata in raztopino nato mešali 6 ur pri sobni temperaturi. Temperaturo smo nadalje povišali na 60 °C s stalnim mešanjem čez noč. Dobljeni posušeni prah smo nadalje kalcinirali 2 h pri 400 °C v atmosferi zraka.

Nanostrukturirani in morfološko definirani katalitski nosilci pričakovano izboljšujejo medsebojno delovanje in razpršitev aktivnih specij na nosilcu. Sinteza nanodelcev ZnO in

nosilcev v obliki nanopalčk je bila optimizirana s tehnikama sočasnega obarjanja in hidrotermalne sinteze. Nato so bili ZnO nanodelci uporabljeni za sintezo katalizatorjev z Au kot aktivno fazo. Nanostrukturni nosilci ZrO_2 so bili sintetizirani s tremi različnimi morfologijami, in sicer kot nanodelci ZrO_2 z amorfno naravo ter kot nanostrukturi ZrO_2 z monoklinsko in tetragonalno kristalno fazo. Optimizacija sinteznih pogojev je bila izvedena z različnimi temperaturami in različnimi pH vrednostmi.

2) Karakterizacija katalizatorjev

Sintetizirane CeO_2 in Pd/CeO_2 materiale smo analizirali s pomočjo SEM, HR-TEM, pXRD, BET in H_2-TPR tehnik z namenom preučevanja njihove morfologije, kristalnih ravnin in površinskih lastnosti. S pomočjo SEM in HR-TEM analiz smo potrdili štiri različne morfologije CeO_2 (nanodelci, nanopoliedri, nanokocke in nanopalčke). pXRD difraktogrami prikazujejo čisto fazo CeO_2 s kubično strukturo za vse sintetizirane morfologije. pXRD difraktogram Pd/CeO_2 katalizatorja prikazuje vrhove, ki ustrezajo samo CeO_2 fazi; za Pd v kovinskem stanju ali PdO fazo v difraktogramu nismo opazili vrhov. Delci CeO_2 z različnimi morfologijami imajo različne strukturne lastnosti, ki lahko signifikantno vplivajo na njihovo katalitično aktivnost.

Vzorci ZnO in ZrO_2 nosilcev so bili okarakterizirani z naslednjimi tehnikami: SEM, SEM-EDX, N_2 fizorpcija, rentgenska difrakcija (XRD) in temperaturno programirana redukcija (TPR). Nosilec ZnO vsebuje makropore in izkazuje specifično BET površino 32 m^2/g. Velikost kristalitov heksagonalne kristalne faze znaša 29 nm. Nosilci ZrO_2 imajo BET specifično površino 155 m^2/g (amorfni vzorec), 26 m^2/g (monoklinska kristalna faza) in 85 m^2/g (prevladujoča tetragonalna kristalna faza). Reducibilnost vzorca z amorfno ZrO_2 fazo je veliko večja v primerjavi z vzorcema s kristaliničnima ZrO_2 fazama.

3) Določevanje aktivnosti in selektivnosti sintetiziranih multifunkcijskih katalizatorjev v cevnem reaktorju s strnjenim slojem

Preučevanje katalitičnih lastnosti sintetiziranih materialov (aktivnost, selektivnost, življenjska doba) v procesu katalitske hidrogenacije ogljikovega dioksida v metanol vršimo v računalniško vodenem, kontinuirno obratujočem cevnem reaktorju s strnjenim slojem katalizatorja (PID Eng&tech, model MA-Ref), ki je povezan s kromatografskim sistemom (Agilent, model 7890A) za on-line analizo koncentracije nastalih produktov in preostalih reaktantov. Reaktor je izdelan iz jeklene cevi (SS 316) z notranjim premerom 9 mm. Aktivnost in selektivnost katalizatorjev preučujemo v širokem območju obratovalnih in reakcijskih pogojev (T=200-260 ^oC, P=20-50 bar), pri čemer v reaktorski sistem vodimo napajalno plinsko zmes z razmerjem reaktantov CO_2:H_2=1:3.



Fotografija reaktorskega sistema (PID Eng&Tech, model MA-Ref), sklopljenega s plinskim kromatografom (Agilent, model 7890A), za vodenje procesa katalitske hidrogenacije ogljikovega dioksida v metanol.

Preučevanje lastnosti katalizatorjev (aktivnost, selektivnost) izvajamo tudi v sodelovanju s tujim partnerjem v okviru bilateralnega znanstvenega sodelovanja. Nekateri vzorci katalizatorjev so preučevani na N.D. Zelinsky inštitutu za organsko kemijo (Moskva, Ruska federacija). Aktivnost vzorcev katalizatorjev preučujemo pri T=250 ^{o}C in pogojih superkritičnega ogljikovega dioksida.

4) Teoretični DFT računski pristop

Za preučevanje načinov aktivacije H_2 in CO_2 na katalizatorjih kot funkcije geometrije aktivnega mesta, prisotnosti prehodnih kovin ali redkih zemeljskih elementov, bomo uporabili teoretični DFT računski pristop. Prav tako bomo analizirali reakcijske intermediate in energijske bariere za posamezne korake reakcije. Te raziskave, ki bodo omogočale nadaljnjo optimizacijo kemijske sestave in površinskih lastnosti katalizatorja za katalitsko hidrogenacijo ogljikovega dioksida v metanol, bomo pričeli izvajati, ko bomo na podlagi zgoraj opisanih katalitskih testov razpolagali s podatki o perspektivnih vzorcih katalizatorjev.
Z referencami za cilje projekta v obliki člankov in konferenčnih referatov zaenkrat še ne razpolagamo. Prve znanstvene objave so načrtovane za drugo polovico leta 2020.

Ocena stopnje realizacije programa dela na raziskovalnem projektu in zastavljenih raziskovalnih ciljev (na dan 29. februar 2020)

1) Sinteza nanostrukturnih katalizatorjev za neposredno selektivno hidrogenacijo CO_2 v CH_3OH
Stopnja uresničitve: 100 %

Aktivnosti, povezane s sintezo nanostrukturnih katalizatorjev za katalitsko hidrogenacijo ogljikovega dioksida v metanol, so zaključene.

2) Karakterizacija katalizatorjev
Stopnja uresničitve: 70 %

Karakterizacija katalizatorjev na osnovi CeO_2 je v veliki meri že opravljena; potrebno je še izvesti XPS in Raman analize in meritve na osnovi temperaturno-programiranih (TPO, TPD) in kemisorpcijskih tehnik.
Del aktivnosti na področju karakterizacije katalizatorjev na osnovi ZnO in ZrO_2 je opravljen, potrebne so še naslednje analize: SEM, SEM-EDX, HR-TEM, XPS, Raman, *in-situ* DRIFTS.

3) Določevanje aktivnosti in selektivnosti sintetiziranih multifunkcijskih katalizatorjev v cevnem reaktorju s strnjenim slojem
Stopnja uresničitve: 30 %

Reaktorski sistem, skupaj z analitsko opremo, je bil ustrezno skonfiguriran. Izvajanje katalitskih testov, vodenih v kontinuirno obratujočem cevnem reaktorju s strnjenim slojem katalizatorja, je v teku. Pričakujemo, da bodo te aktivnosti zaključene konec leta 2020.

4) Teoretični DFT računski pristop
Stopnja uresničitve: 0 %

Raziskave na osnovi teoretičnega DFT računskega pristopa, ki bodo omogočale nadaljnjo optimizacijo kemijske sestave in površinskih lastnosti katalizatorja za katalitsko hidrogenacijo ogljikovega dioksida v metanol, bomo pričeli izvajati, ko bomo na podlagi katalitskih testov razpolagali s podatki o perspektivnih vzorcih katalizatorjev. Pričetek izvajanja teh raziskav načrtujemo za drugo polovico leta 2020.

Izvedba aktivnosti za celoten projekt poteka v skladu z načrtovano časovnico, stopnja

uresničitve je zadovoljiva.

Objave, konferenčni prispevki, vabljena predavnaja

dr. Anton Kokalj, član projektne skupine, je rezultate znanstvenoraziskovalnega dela v obliki predavanja z naslovom »Edinstvena reaktivnost Ag/SiO_2 katalizatorja za hidrogenacijo CO_2 v formate in nadaljnja esterifikacija z metanolom do metil formata« predstavil na konferenci "14th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry" (25.-26. september 2018, Beograd, Srbija). [COBISS.SI-ID 31740711]

dr. Anton Kokalj, član projektne skupine, je imel vabljeno (keynote) predavanje na konferenci "Slovenski kemijski dnevi 2019":
KOKALJ, Anton. DFT modelling as a tool to understand the molecule- surface chemistry. V: PINTAR, Albin (ur.). Zbornik povzetkov = Book of abstracts, 25th Annual Meeting of the Slovenian Chemical Society, 25.-27. september 2019, Maribor, Slovenija. Ljubljana: Slovensko kemijsko društvo. 2019, str. 26. [COBISS.SI-ID 32746791]

dr. Vikram Sagar Tatiparthi je imel vabljeno predavanje z naslovom "Catalytic conversion of carbon dioxide to value-added products" na dogodku Forum40, organiziranem na Kemijskem inštitutu v Ljubljani.

dr. Vikram Sagar Tatiparthi in dr. Albin Pintar sta avtorja vabljenega preglednega prispevka z naslovom "Supported metal nanoparticles and single-atoms for catalytic CO_2 utilization", ki je bil sprejet v objavo in bo leta 2020 izšel v monografiji v založništvu Ameriškega kemijskega društva (American Chemical Society).

Sodelujoči na projektu J7-9401

Kemijski inštitut, Odsek za anorgansko kemijo in tehnologijo

Albin Pintar, vodja
Špela Božič (17283)
Petar Djinović (28557)
Rohini Ashokrao Khobragade (53850)
Vikram Sagar Tatiparthi (52492)
Gregor Žerjav (32927)

Institut Jožef Stefan, Odsek za fizikalno in organsko kemijo

Anton Kokalj (16188)
Ingrid Milošev (01290)
Matic Poberžnik (37480)

JAVNA AGENCIJA ZA RAZISKOVALNO DEJAVNOST REPUBLIKE SLOVENIJE

Projekt financira Javna agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije.
Številka projekta: J7-9401
Trajanje projekta: 1. 7. 2018 - 30. 6. 2021
Tip projekta: temeljni raziskovalni projekt