

Effet des conditions de réaction sur l'activité de nouveaux catalyseurs Cu / ZrO₂ à base de nanofibres de carbone pour l'hydrogénation du CO₂ en méthanol

Comptes Rendus. Chimie, 2020, 23, no. 1, p. 57-61

Israf Ud Din ; Maizatul S. Shaharun ; A. Naeem ; Mshari A. Alotaibi ; Abdulrahman I. Alharthi ; Qazi Nasir

Résumé

Les concentrations croissantes de CO₂ dans l'environnement entraînent des phénomènes catastrophiques comme le réchauffement climatique. L'hydrogénation du CO₂ émis en méthanol est l'une des stratégies économiquement viables pour s'attaquer au problème. Dans les travaux actuels, la synthèse du méthanol par hydrogénation de CO₂ a été étudiée sur des catalyseurs Cu / ZrO₂ à base de nanofibres de carbone. L'effet sur la vitesse de réaction en faisant varier la température de réaction, la pression de réaction et le rapport de gaz d'alimentation ont été étudiés. La vitesse de réaction augmentait avec l'augmentation de la température et 220 ° C était une température de réaction optimale. L'étude a révélé une relation linéaire entre la vitesse de réaction et la pression appliquée des gaz d'alimentation. La vitesse de réaction a été accélérée en augmentant le rapport de gaz d'alimentation et l'activité la plus élevée a été enregistrée pour H₂ / CO₂.

1. Introduction

Le réchauffement climatique, dû aux émissions de gaz à effet de serre comme le CO₂, est l'un des phénomènes catastrophiques auxquels le monde est confronté aujourd'hui. De nombreuses stratégies ont été élaborées pour réduire les émissions de CO₂; cependant, la conversion du CO₂ en méthanol fournit une voie vitale car elle diminue la concentration de CO₂ d'une part et produit un carburant précieux comme le méthanol d'autre part [1 , 2 , 3 , 4].

La synthèse du méthanol est généralement réalisée en utilisant un mélange de CO₂ et de gaz de synthèse au niveau industriel [5]. Cependant, l'hydrogénation du CO₂ pur en méthanol est plus préférable que la voie traditionnelle du gaz de synthèse du point de vue environnemental. La synthèse du méthanol par voie de gaz de synthèse a été largement étudiée; cependant, la littérature sur la première voie est très limitée [6]. Les performances des catalyseurs pour la conversion du CO₂ pur en méthanol ont été affectées par divers paramètres de réaction tels que la pression de réaction, la température et la composition des gaz d'alimentation. En général, la vitesse de réaction est directement proportionnelle à la température de réaction. Néanmoins, la température de réaction pour le CO₂ la réduction au méthanol n'a pas été univoque dans la littérature. La vitesse de synthèse du méthanol par hydrogénation du CO₂ a été augmentée en augmentant la température de réaction et 220 ° C a été enregistré comme température de réaction optimale [7]. De même, selon An et al. [8], 250 ° C ont été rapportés comme la température de réaction maximale pour une meilleure sélectivité du méthanol et une meilleure conversion du CO₂. De même, la production de méthanol et la conversion du CO₂ ont été améliorées en augmentant la température jusqu'à 250 ° C [9].

Thermodynamiquement, selon le principe de Le Chatelier, une pression de réaction élevée est favorable à l'hydrogénation du CO₂ en méthanol. Liu et coll. [10] ont affirmé que l'hydrogénation du CO₂ en méthanol pouvait être synthétisée à une faible pression de réaction de 20 bars. Une autre étude réalisée par Liaw et al. [

11] ont résumé qu'à 210 ° C, le rendement en méthanol était plus élevé en augmentant la pression totale de réaction.

La réduction du CO₂ en méthanol est également affectée par la variation du rapport de gaz d'alimentation.

Du point de vue thermodynamique, H₂/CO₂ = 3 est considéré comme favorable pour le procédé.

Néanmoins, ce facteur a également été assez discuté dans la littérature. La synthèse du méthanol par hydrogénation de CO₂ à divers rapports de gaz d'alimentation et à une température de réaction constante de 260 ° C et à une pression de 360 bar sur un catalyseur Cu/ZnO/Al₂O₃ a été étudiée par Bansode et Urakwa [12]. Ils ont observé une augmentation remarquable du taux de synthèse du méthanol ainsi que de la conversion du CO₂ en augmentant le rapport du gaz d'alimentation H₂/CO₂ de 3 à 10. Ces résultats ont également été documentés par Kim et al. [13] pour l'hydrogénation du CO₂ en méthanol effectuée dans un réacteur en phase slurry. En résumé, la réduction du CO₂ en méthanol est affectée par l'ampleur des conditions de réaction et donc les performances des catalyseurs sont déterminées par le milieu réactionnel.

Le travail actuel décrit la réduction du CO₂ en méthanol sur des catalyseurs Cu / ZrO₂ supportés par les CNF. En outre, l'effet des paramètres de réaction tels que la pression, la température et la composition du gaz d'alimentation sur les performances des catalyseurs a également été étudié.

2. Expériences

2.1. Synthèse de catalyseurs

La méthode de précipitation par dépôt a été adoptée pour synthétiser des catalyseurs Cu / ZrO₂ à base de CNF . La procédure détaillée de synthèse des catalyseurs a été documentée ailleurs [14 , 15 , 16]. Les catalyseurs Cu·ZrO₂ / CNF avec 15% en poids chacun de Cu et ZrO₂ avec des CNF comme support ont été synthétisés. Les catalyseurs préparés ont été refroidis, filtrés et séchés pendant une nuit à 100 ° C. Les catalyseurs séchés ont été calcinés sous azote 2 écoulement à 450 ° C pendant 3 h. A 0,5 g de catalyseurs pré-réduits (réduit en H₂ pendant 6 h avec 2000 cm³ h⁻¹ débit à 380 °C) a été utilisé pour les études de réaction.

2.2. Variation des paramètres de réaction

Le modèle de réacteur à suspension autoclave Parr, Parr 4593, a été utilisé pour les études d'activité des catalyseurs. La procédure détaillée est rapportée ailleurs [17 , 18]. La synthèse du méthanol par hydrogénation du CO₂ a d'abord été optimisée en termes de température de réaction. Par conséquent, une gamme de températures de réaction: 180, 200, 220 et 240 ° C, a été sélectionnée à une pression de réaction constante de 30 bars. Après avoir identifié une température de réaction optimisée, la synthèse du méthanol a été testée à différentes pressions de réaction de 20, 30, 40 et 50 bar à une température de réaction constante de 220 ° C. De même, l'effet du rapport de gaz d'alimentation a également été étudié en effectuant synthèse du méthanol à différents rapports H₂/CO₂ de 0,8, 1,5 et 3 à 220 ° C et 30 bars de température et de pression de réaction respectivement. La teneur en méthanol a été évaluée en utilisant un détecteur à ionisation de flamme (FID). La chromatographie en phase gazeuse GC Agilent 6890 a été utilisée pour l'étude actuelle.

Le taux de synthèse du méthanol a été calculé par l'équation suivante:

$$\begin{aligned} & \text{Rate of methanol yield} \\ & = g \text{ of methanol produced/kg of catalyst} \times h \end{aligned}$$

3. Résultats et discussions

3.1. Effet de la température de réaction

La vitesse de synthèse du méthanol a été étudiée dans un réacteur à suspension à pression fixe de 30 bars dans une plage de 180 à 240 ° C. La corrélation entre la température de réaction et la vitesse de synthèse du méthanol est présentée sur la figure 1 .



Comme le montre la (réaction 1), la réduction du CO₂ en méthanol est de nature exothermique, de sorte qu'une basse température est thermodynamiquement favorable. Cependant, en gardant à l'esprit la plus grande stabilité du CO₂, une énergie adéquate est nécessaire pour briser une molécule aussi stable. De plus, la vitesse de synthèse du méthanol augmente cinétiquement avec l'augmentation de la température de réaction. Par conséquent, la productivité du méthanol est contrôlée par la cinétique ainsi que par la thermodynamique. Une vitesse maximale de synthèse du méthanol est obtenue au point critique où la réaction passe de la cinétique à la thermodynamique. Ce point critique de réaction dépend d'un certain nombre de facteurs de réactivité tels que la nature du catalyseur, le nombre de sites actifs et l'exposition de ces sites de catalyseur aux molécules de réactif qui approchent. Par conséquent, la littérature concernant le point critique n'est pas univoque et différents degrés de température sont signalés par différents catalyseurs et systèmes d'exploitation. De même, la réaction inverse de changement de gaz de l'eau (RWGS) est également associée à l'hydrogénation principale du CO₂ en méthanol (réaction 2).



Le RWGS étant de nature endothermique, une augmentation de la température de réaction facilite cette réaction. De même, une augmentation de la température de réaction peut également entraîner la décomposition du méthanol en CO, selon (réaction 3).



Dans le cas actuel, la vitesse de synthèse du méthanol a été augmentée en augmentant la température de réaction. La vitesse optimale a été observée à 220 ° C avant de décliner à la température de réaction la plus élevée de 240 ° C. Une tendance similaire de la vitesse de synthèse du méthanol en fonction de la température de réaction a été documentée par Xin et al. [8] sur un catalyseur fibreux Cu / Zn / Al / Zr. De même, le rendement en méthanol en fonction de la température de réaction a également révélé une dépendance similaire de la synthèse du méthanol par voie de réduction du CO₂ [19]. La baisse de la vitesse de synthèse du méthanol à la température de réaction la plus élevée pourrait être due à la sélectivité des réactions RWGS. Cela peut également être justifié par le fait que la réaction RWGS a une énergie d'activation apparente plus élevée que la formation de méthanol [20 , 21]. Par conséquent, la vitesse de formation de CO était plus rapide que la formation de méthanol à une température de réaction plus élevée. De même, la décomposition du méthanol en CO à une température de réaction plus élevée pourrait également être l'une des raisons de la diminution de la vitesse de synthèse du méthanol.

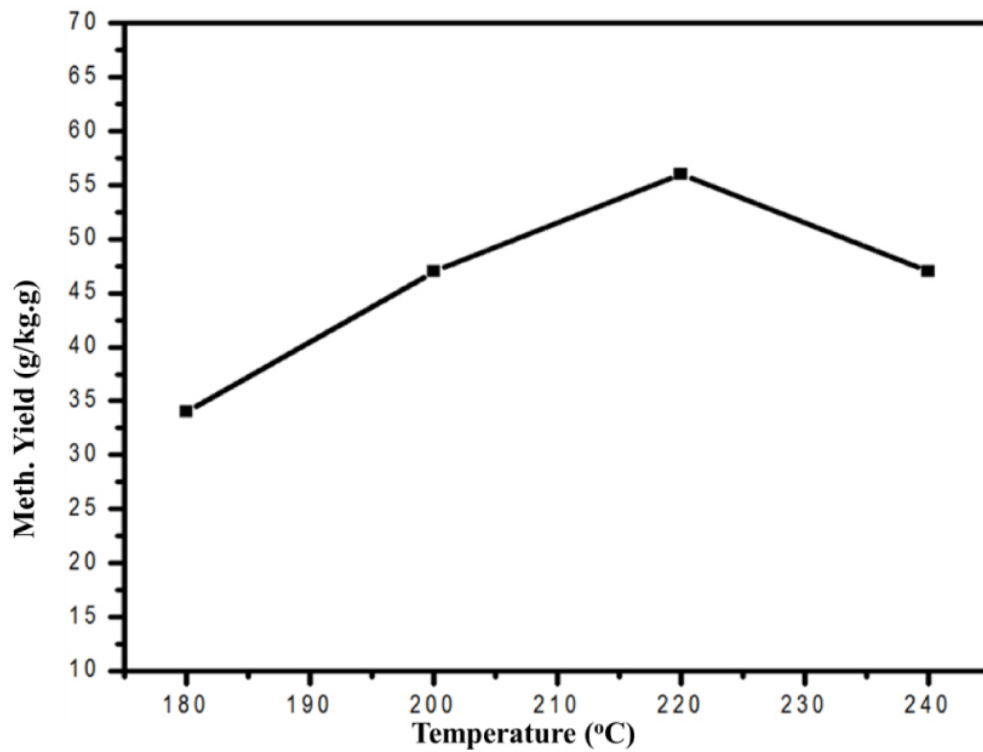


Figure 1. Corrélation de la température de réaction et du taux de synthèse du méthanol.

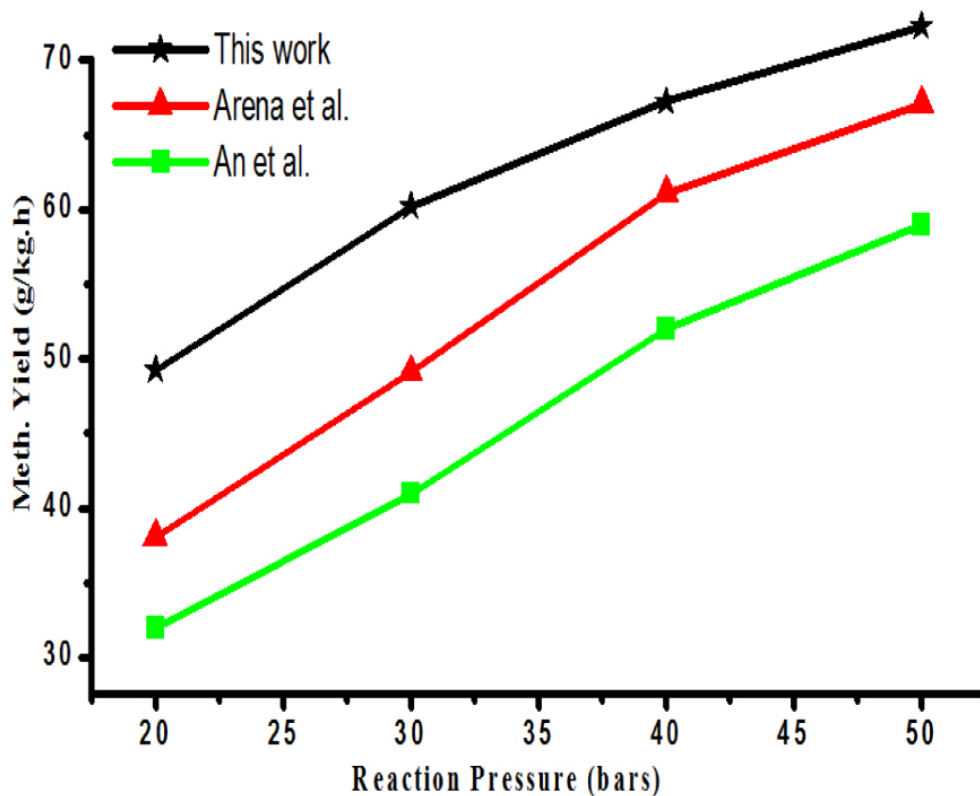


Figure 2. Corrélation de la pression de réaction et du taux de synthèse du méthanol.

3.2. Effet de la pression

La synthèse du méthanol par hydrogénation de CO_2 a également été étudiée à différentes pressions comme 20, 30 et 40 bars. La figure 2 montre la corrélation de la pression de réaction et de la vitesse de synthèse du méthanol. Comme observé, la réduction du CO_2 en méthanol est une réaction de diminution des molécules de sorte qu'elle est facilitée thermodynamiquement à une pression plus élevée. Dans l'étude actuelle, une relation linéaire a été observée entre la pression et le taux de synthèse du méthanol. La vitesse de synthèse du méthanol a été augmentée de 45 à 57 g/kg.h lorsque la pression a été augmentée de 20 à 30 bar. Une

tendance similaire d'augmentation de la vitesse s'est poursuivie avec une augmentation supplémentaire de la pression et la vitesse maximale a été obtenue avec la pression de réaction la plus élevée.

Les observations obtenues étaient en bon accord avec les travaux d'An et al. [8] et Arena et al. [22]. Bien que le procédé soit favorable à une pression de réaction élevée, une pression trop élevée exige une exigence plus élevée de résistance des matériaux, un coût de fonctionnement élevé et il est associé à des problèmes de sécurité.

3.3. Effet de la composition du gaz d'alimentation

La vitesse de synthèse du méthanol par hydrogénation du CO_2 a également été étudiée en faisant varier la composition du gaz d'alimentation. La figure 3 montre le taux de synthèse du méthanol en fonction de l'augmentation du rapport H_2/CO_2 . La vitesse de synthèse du méthanol a été augmentée de 32 à 41 g/kg.h lorsque le rapport H_2/CO_2 a été augmenté de 0,8 à 1,5. Une tendance similaire a été observée avec une nouvelle augmentation du rapport H_2/CO_2 . Cette tendance est tout à fait compréhensible compte tenu de la chimie stoechiométrique de la réaction d'hydrogénation du CO_2 .

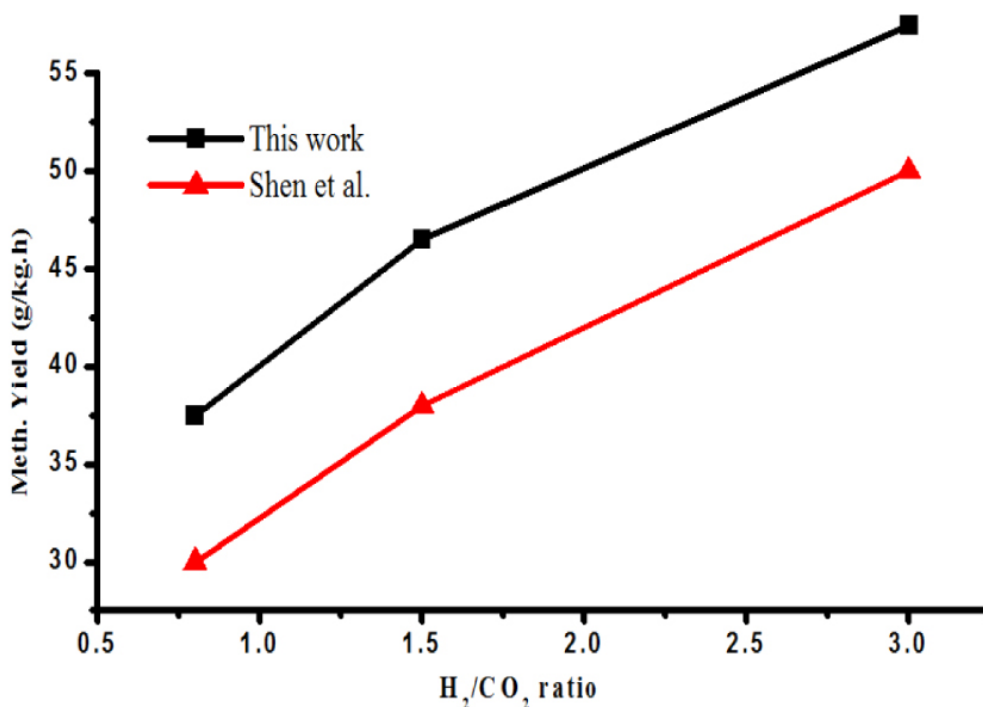


Figure 3. Corrélation du rapport H_2/CO_2 et du taux de synthèse du méthanol.

Même si le rapport de l'unité H_2/CO_2 a été favorable à la formation de CO comme produit principal, le taux de synthèse du méthanol a été amélioré en augmentant le rapport H_2/CO_2 . L'équation (réaction 1) justifie à juste titre cette tendance, où un rapport H_2/CO_2 plus élevé était souhaitable pour un meilleur rendement en méthanol. Cela pourrait être l'une des raisons de la moindre activité de la synthèse du catalyseur au méthanol avec un rapport $\text{H}_2/\text{CO}_2 < 3,0$. De plus, Shen et al. [23], ont rapporté des observations similaires pour la synthèse du méthanol par hydrogénation de CO_2 sur catalyseur $\text{Cu}/\text{Zr}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

4. Conclusion

Les travaux actuels ont documenté l'effet des variables de réaction sur la réduction du CO_2 en méthanol. La vitesse de synthèse du méthanol était significativement modifiée avec la variation de la température de réaction. Il a été initialement augmenté avec l'augmentation de la température et le taux le plus élevé a été observé à 220 °C avant de décliner avec une nouvelle augmentation de la température. De même, l'influence de la pression de réaction a été étudiée en conduisant la synthèse du méthanol à différentes magnitudes de pression totale. Il a été conclu à partir de l'étude de variation de pression que le taux de synthèse du méthanol

augmentait progressivement en fonction de l'augmentation de la pression totale. Enfin, la vitesse de synthèse du méthanol a également été optimisée en termes de rapport de gaz d'alimentation. L'étude a conclu qu'il existait une relation linéaire entre le taux de synthèse du méthanol et l'augmentation du rapport H_2/CO_2 .

Remerciements

Le soutien financier fourni par le ministère de l'Enseignement supérieur de Malaisie via FRGS No: FRGS / 1/2011 / SG / UTP / 02/13 est apprécié. Le soutien fourni par le Département de chimie de l'Université Prince Sattam bin Abdulaziz, Arabie saoudite est également très apprécié.

Bibliographie

1. D. Allam; S. Bennici; L. Limousy; S. Hocine Improved Cu- and Zn-based catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol, *Comptes Rendus Chimie*, Volume 22 (2019), pp. 227-237
2. H. Ahouari; A. Soualah; A. Le Valant; L. Pinard; Y. Pouilloux Hydrogenation of CO₂ into hydrocarbons over bifunctional system Cu–ZnO/Al₂O₃ + HZSM-5: Effect of proximity between the acidic and methanol synthesis sites, *Comptes Rendus Chimie*, Volume 18 (2015), pp. 1264-1269
3. L. Angelo; K. Kobl; L. M. M. Tejada; Y. Zimmermann; K. Parkhomenko; A.-C. Roger Study of CuZnMO_x oxides (M=Al, Zr, Ce, CeZr) for the catalytic hydrogenation of CO₂ into methanol, *Comptes Rendus Chimie*, Volume 18 (2015), pp. 250-260
4. M. Frey; D. Édouard; A.-C. Roger Optimization of structured cellular foam-based catalysts for low-temperature carbon dioxide methanation in a platelet milli-reactor, *Comptes Rendus Chimie*, Volume 18 (2015), pp. 283-292
5. I. U. Din; M. S. Shaharun; D. Subbarao; A. Naeem Synthesis, characterization and activity pattern of carbon nanofibres based Cu-ZrO₂ catalyst in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol, *Adv. Mater. Res.*, *Trans. Tech. Publ.* (2014), pp. 349-353
6. I. Ud Din; M. S. Shaharun; D. Subbarao; A. Naeem Homogeneous deposition precipitation method for synthesis of carbon nanofibre based Cu-ZrO₂ catalyst for hydrogenation of CO₂ to methanol, *Appl. Mech. Mater.*, *Trans. Tech. Publ.* (2014), pp. 83-87
7. T. Fujitani; J. Nakamura The chemical modification seen in the Cu/ZnO methanol synthesis catalysts, *Appl. Catal. A: General*, Volume 191 (2000), pp. 111-129
8. X. An; Y. Zuo; Q. Zhang; J. Wang Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation with a Cu/Zn/Al/Zr fibrous catalyst, *Chin. J. Chem. Eng.*, Volume 17 (2009), pp. 88-94
9. H. Ahouari; A. Soualah; A. Le Valant; L. Pinard; P. Magnoux; Y. Pouilloux Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over copper based catalysts, *React. Kinetics, Mech. Catal.*, Volume 110 (2013), pp. 131-145
10. X.-M. Liu; G. Q. Lu; Z.-F. Yan; J. Beltramini Recent advances in catalysts for methanol synthesis via hydrogenation of CO and CO₂, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Volume 42 (2003), pp. 6518-6530
11. B. J. Liaw; Y. Z. Chen Liquid-phase synthesis of methanol from CO₂H₂ over ultrafine CuB catalysts, *Appl. Catal. A: General*, Volume 206 (2001), pp. 245-256
12. A. Bansode; A. Urakawa Towards full one-pass conversion of carbon dioxide to methanol and methanol-derived products, *J. Catal.*, Volume 309 (2014), pp. 66-70
13. J.-S. Kim; S.-B. Lee; M.-C. Kang; K.-W. Lee; M.-J. Choi; Y. Kang Promotion of CO₂ hydrogenation to hydrocarbons in three-phase catalytic (Fe-Cu-K-Al) slurry reactors, *Korean J. Chem. Eng.*, Volume 20 (2003), pp. 967-972
14. I. Ud Din; M. S. Shaharun; D. Subbarao; A. Naeem Synthesis, characterization and activity pattern of carbon nanofibers based copper/zirconia catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol: Influence of calcination temperature, *J. Power Sources*, Volume 274 (2015), pp. 619-628
15. I. U. Din; M. S. Shaharun; D. Subbarao; A. Naeem; F. Hussain Influence of niobium on carbon nanofibres based CuZrO₂ catalysts for liquid phase hydrogenation of CO₂ to methanol, *Catal. Today*, Volume 259 (2016), pp. 303-311
16. I. U. Din; M. S. Shaharun; A. Naeem; S. Tasleem; M. Rafie Johan Carbon nanofibers based copper/zirconia catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol: Effect of copper concentration, *Chem. Eng. J.*, Volume 334 (2018), pp. 619-629
17. I. U. Din; M. S. Shaharun; A. Naeem; S. Tasleem; M. R. Johan Carbon nanofiber-based copper/zirconia catalyst for hydrogenation of CO₂ to methanol, *J. CO₂ Utilization*, Volume 21 (2017), pp. 145-155

18. I. U. Din; M. S. Shaharun; A. Naeem; S. Tasleem; P. Ahmad Revalorization of CO₂ for methanol production via ZnO promoted carbon nanofibers based Cu-ZrO₂ catalytic hydrogenation, *J. Energy Chem.*, Volume 39 (2019), pp. 68-76
19. X. Guo; D. Mao; G. Lu; S. Wang; G. Wu Glycine–nitrate combustion synthesis of CuO–ZnO–ZrO₂ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation, *J. Catal.*, Volume 271 (2010), pp. 178-185
20. I. Melián-Cabrera; M. López Granados; J. L. G. Fierro Reverse topotactic transformation of a Cu–Zn–Al catalyst during wet Pd impregnation: Relevance for the performance in methanol synthesis from CO₂H₂ mixtures, *J. Catal.*, Volume 210 (2002), pp. 273-284
21. J. Yoshihara; C. T. Campbell Methanol synthesis and reverse water–gas shift kinetics over Cu(110) model catalysts: Structural sensitivity, *J. Catal.*, Volume 161 (1996), pp. 776-782
22. F. Arena; G. Mezzatesta; G. Zafarana; G. Trunfio; F. Frusteri; L. Spadaro Effects of oxide carriers on surface functionality and process performance of the Cu–ZnO system in the synthesis of methanol via CO₂ hydrogenation, *J. Catal.*, Volume 300 (2013), pp. 141-151
23. W.-J. Shen; K.-W. Jun; H.-S. Choi; K.-W. Lee Thermodynamic investigation of methanol and dimethyl ether synthesis from CO₂ Hydrogenation, *Korean J. Chem. Eng.*, Volume 17 (2000), pp. 210-216