

Ηλεκτροχημική Σύνθεση Αμμωνίας σε Ατμοσφαιρική Πίεση με Χρήση Ηλεκτρολυτών Τύπου $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.9}$

Ε. Βασιλείου, Β. Κυριάκου, Ι. Γκαραγκούνης, Α. Βούρρος και Μ. Στουκίδης*

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πολυτεχνική Σχολή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης &

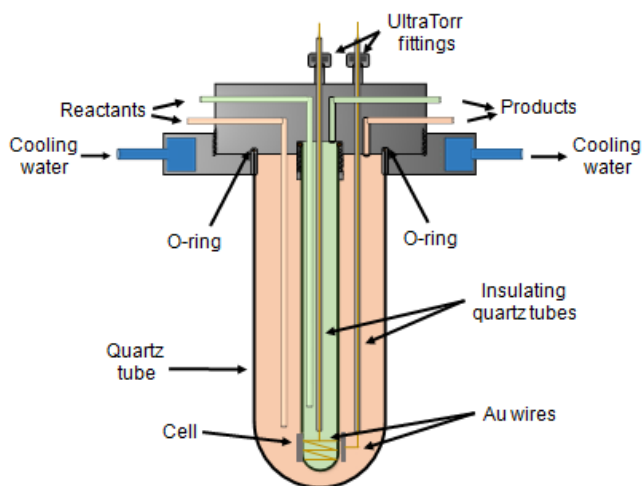
Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών & Ενεργειακών Πόρων, Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ)

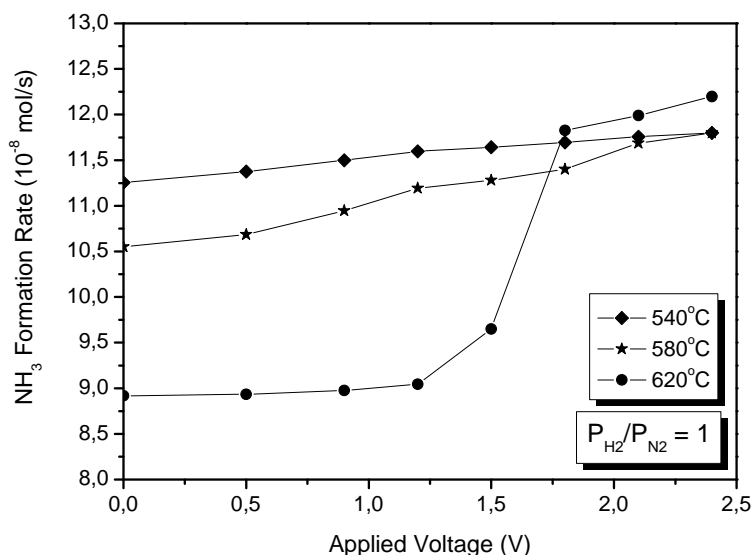
ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αμμωνία είναι ένα χημικό προϊόν με σημαντικό ρόλο στην παγκόσμια οικονομία λόγω της ευρείας χρήσης της στα λιπάσματα. Σήμερα, η αμμωνία παράγεται με τη μέθοδο Haber-Bosch, η οποία ανακαλύφθηκε στις αρχές του 1900. Το 1998 προτάθηκε για πρώτη φορά η σύνθεση αμμωνίας ηλεκτροχημικά και σε ατμοσφαιρική πίεση [1]. Η ηλεκτροχημική μέθοδος σύνθεσης αμμωνίας παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με την συμβατική, όπως: 1) ότι δεν υπάρχουν θερμοδυναμικοί περιορισμοί, 2) είναι φιλικότερη προς το περιβάλλον και 3) είναι λιγότερο ενεργειακόβαρα. Πρόσφατα, η αμμωνία προτείνεται και ως μέσο αποθήκευσης υδρογόνου και δύναται να συνδυαστεί με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας [2,3]. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται καταλυτικά αποτελέσματα για τη σύνθεση αμμωνίας με καταλύτη Ni σε φορέα περοβσκίτικού οξειδίου. Παρουσιάζονται, επίσης, αποτελέσματα ενίσχυσης του καταλυτικού ρυθμού με την επιβολή ρεύματος.

Πραγματοποιήθηκαν τόσο καταλυτικά (ανοικτού κυκλώματος) όσο και ηλεκτροχημικά πειράματα. Μελετήθηκαν διάφοροι καταλύτες σύνθεσης αμμωνίας, οι οποίοι χαρακτηρίστηκαν πριν και μετά τη χρήση τους. Όσον αφορά στα ηλεκτροχημικά πειράματα, χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας μεμβράνης διπλού θαλάμου, όπως φαίνεται στο Σχήμα δεξιά. Αποτελείται από ένα πρωτονιακό αγωγό, τύπου περοβσκίτη της μορφής $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ (BCZY27) (Coors Tek Inc., Golden, CO, USA) [4]. Το ηλεκτρόδιο εργασίας (καταλύτης σύνθεσης αμμωνίας) αποτελείται από Ni εμποτισμένο σε φορέα BCZY27. Η ανάλυση της αμμωνίας πραγματοποιήθηκε με έναν αναλυτή αμμωνίας πραγματικού χρόνου που βασίζεται στην τεχνική Φασματομετρίας Απόσβεσης Κοιλότητας (CRDS) [5].

Τόσα στα καταλυτικά όσο και στα ηλεκτροχημικά πειράματα, εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό της αντίδρασης σε θερμοκρασιακό εύρος 450-750°C, καθώς και η επίδραση της μερικής πίεσης των αντιδρώντων. Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση του επιβαλλόμενου δυναμικού στην ενίσχυση του καταλυτικού ρυθμού.





Το κεραμομεταλλικό υλικό Ni-BCZY27 αποδείχτηκε ένας πολύ ενεργός καταλύτης για τη σύνθεση αμμωνίας. Επίσης, είναι αγωγίμος, γεγονός που τον καθιστά κατάλληλο ως ηλεκτρόδιο εργασίας. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα αριστερά, ο καταλυτικός ρυθμός (ρυθμός ανοιχτού κυκλώματος) μπορεί να ενισχυθεί έως και 40% με την επιβολή ρεύματος, σε θερμοκρασία 620 °C και σε αναλογία αντιδρώντων (H₂:N₂) 1:1.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θερμές ευχαριστίες εκφράζονται προς την Ευρωπαϊκή Ένωση και τη Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας (Δράση ΑΡΙΣΤΕΙΑ, Κωδικός 1089) για την οικονομική υποστήριξη της παρούσας ερευνητικής εργασίας. Επίσης, εκφράζονται ευχαριστίες προς τις υποτροφίες Αριστείας Ι.Κ.Υ. μεταπτυχιακών σπουδών στην Ελλάδα – Πρόγραμμα Siemens.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] G. Marnellos and M. Stoukides, *Science*, 282 (1998) 95-98.
- [2] R. Lan, J.T.S. Irvine, S. Tao, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 1482-1494.
- [3] I. Garagounis, V. Kyriakou, A. Skodra, E. Vasileiou, M. Stoukides, *Frontiers in Energy Research* 2:1. doi: 10.3389/fenrg.2014.00001
- [4] S. Robinson, A. Manerbino, W.G. Coors, *Journal of Membrane Science*, 446 (2013) 99-105.
- [5] A. O'Keefe and D.A.G. Deacon, *Review of Scientific Instruments*, 59 (1988) 2544.