

Μελέτη της επίδρασης της φόρτισης του καταλύτη (Ru) στην αντίδραση της Υδρογόνωσης του Διοξειδίου του Άνθρακα με τη χρήση του φαινομένου NEMCA σε πρωτονιακό αγωγό

Ιωάννα Καλαϊτζίδου¹, Αλέξανδρος Κατσαούνης¹ και Κωνσταντίνος Βαγενάς^{1,2*}

¹Εργαστήριο Χημικών Διεργασιών & Ηλεκτροχημείας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26504, Πάτρα

²Ακαδημία Αθηνών, Πανεπιστημίου 28,10679, Αθήνα

Η Υδρογόνωση του Διοξειδίου του Άνθρακα έχει τραβήξει διεθνώς το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τόσο ως πιθανή πηγή ανανεώσιμων καυσίμων όσο και ως μέσο μείωσης των εκπομπών του CO₂. Στην παρούσα μελέτη αναδεικνύεται αυτή η ελπιδοφόρα, αν και σε πρώιμο στάδιο, λύση για την απευθείας μετατροπή του CO₂ σε υδρογονάνθρακες, αξιοποιώντας το φαινόμενο της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης της κατάλυσης (EPOC) ή μη- Φαρανταϊκή Ηλεκτροχημική Τροποποίηση της καταλυτικής ενεργότητας (φαινόμενο NEMCA) για την ενίσχυση του ρυθμού και της εκλεκτικότητας της υδρογόνωσης του CO₂ [1]. Το φαινόμενο NEMCA έχει ερευνηθεί διεξοδικά για περισσότερα από 100 καταλυτικά συστήματα. Σε μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης το αγωγίμο ηλεκτρόδιο - καταλύτης είναι σε επαφή με έναν ιοντικό αγωγό και ενισχύεται ηλεκτροχημικά με την επιβολή ενός ρεύματος ή δυναμικού μεταξύ του καταλυτικού φιλμ και του βοηθητικού ή του ηλεκτροδίου αναφοράς, αντίστοιχα.

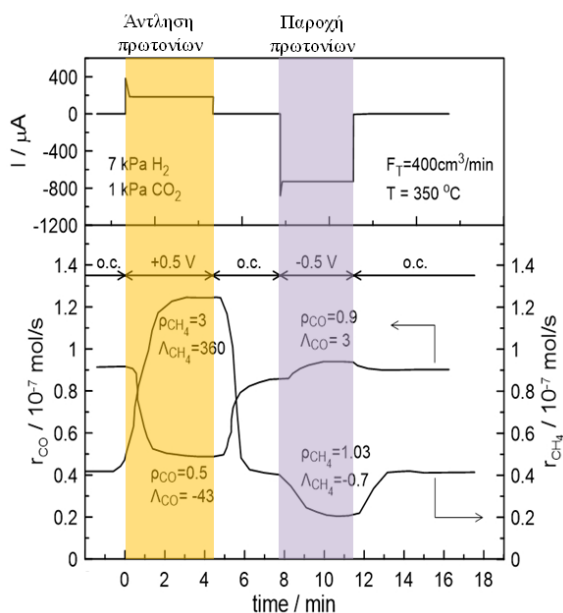
Η κινητική αλλά και η ηλεκτροχημική ενίσχυση της υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα μελετήθηκε σε καταλύτες ρουθηνίου (Ru) διαφορετικής φόρτισης εναποθεθειμένους σε πρωτονιακής αγωγιμότητας (BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃ + 1% NiO) στερεούς ηλεκτρολύτες και θερμοκρασιακό εύρος 350-450 °C. Στις συγκεκριμένες συνθήκες παρατηρήθηκε παραγωγή CO και CH₄. Επιβολή θετικού δυναμικού, δηλαδή απομάκρυνση πρωτονίων από την καταλυτική επιφάνεια, επέφερε σημαντική αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς το μεθάνιο (Σχήμα 1). Από την άλλη, παροχή πρωτονίων στην καταλυτική επιφάνεια είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγής του CO και τη μείωση του ρυθμού μεθανοποίησης. Παρατηρήθηκαν τιμές της φαινόμενης Φαρανταϊκής απόδοσης, Λ, μεγαλύτερες της μονάδας (έως και 550) στην περίπτωση ανοδικής πόλωσης. Οι τιμές αυτές ήταν υψηλότερες σε χαμηλές θερμοκρασίες και έντονα αναγωγικές συνθήκες (π.χ. 350 °C, 15 kPa H₂, 1 kPa CO₂).

Η παρατηρούμενη ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά ως προς το CH₄ ($\partial r/\partial U_{WR} > 0$) και ηλεκτρόφιλη ως προς την παραγωγή του CO ($\partial r/\partial U_{WR} > 0$) βρίσκονται σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, τόσο στο Ru/YSZ όσο και στο Ru/β"-Al₂O₃ [2, 3] και συνάδουν με τους κανόνες της Χημικής και Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης [1, 4].

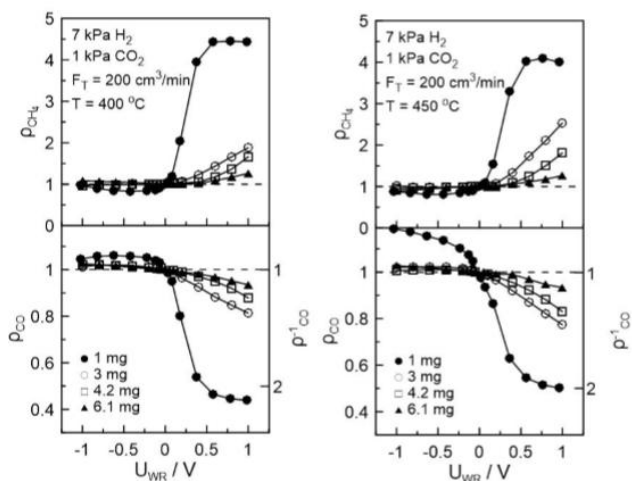
Το πάχος του φιλμ του καταλύτη βρέθηκε να επιδρά σημαντικά στις παραμέτρους ρ και Λ αλλά και στην εκλεκτικότητα των προϊόντων. Καθώς η φόρτιση του καταλύτη αυξάνεται (από 1 έως 6.1 mg), οι τιμές των r_{CH_4} και $1/r_{CO}$ μειώνονται (Σχήμα 2) ενώ σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος αυξάνεται η εκλεκτικότητα ως προς το CH₄.

Η παρατηρούμενη κινητική και ηλεκτροενισχυμένη κινητική συμπεριφορά υποδεικνύουν πως ένα προωθητικό ανιονικό είδος σχηματίζεται στη διεπιφάνεια μεταλλου/φορέα (Ru/BZY), κατά την επιβολή θετικών δυναμικών ή ρευμάτων, δηλαδή κατά την αφαίρεση πρωτονίων από τον καταλύτη στον πρωτονιακής αγωγιμότητας BZY φορέα. Είναι πολύ πιθανό, αυτό το προωθητικό ανιονικό είδος να είναι το φορμικό ανιόν, το οποίο και

λαμβάνεται μέσω ηλεκτροχημικής απο- πρωτονίωσης του φορμικού οξέος που ροφάται στη διεπιφάνεια Ru/BZY.



Σχήμα 1: Δυναμική απόκριση της επιβολής θετικού και αρνητικού δυναμικού στο ρεύμα του κελιού και στους ρυθμούς παραγωγής των CH₄ και CO.



Σχήμα 2: Επίδραση της φόρτισης του καταλύτη και του δυναμικού του καταλύτη στους λόγους προσαύξησης, στους 400 °C (αριστερά) και 450 °C (δεξιά).

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η μελέτη υλοποιείται στο πλαίσιο της Πράξης "ΑΡΙΣΤΕΙΑ" του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο-ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] P. Vernoux, L. Lizarraga, M.N. Tsampas, F.M. Sapountzi, A. De Lucas-Consuegra, J.-L. Valverde, S. Souentie, C.G. Vayenas, D. Tsiplakides, S. Balomenou and E.A. Baranova, *Chemical Reviews* 113 (2013) 8192-8260.
- [2] D. Theleritis, S. Souentie, A. Siokou, A. Katsaounis and C.G. Vayenas, *ACS Catalysis* 2 (2012) 770-780.
- [3] D. Theleritis, M. Makri, S. Souentie, A. Caravaca, A. Katsaounis and C.G. Vayenas, *ChemElectroChem* 1 (2014) 254-262.
- [4] S. Brosda, C.G. Vayenas, J. Wei, *Appl. Catal. B: Environmental* 68 (2006) 109.