

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ (Ru) ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ Ru ΕΝΑΠΟΤΕΘΗΜΕΝΟ ΣΕ ΠΡΩΤΟΝΙΑΚΟ ΑΓΩΓΟ

I. Καλαϊτζίδου¹, Α. Κατσαούνης¹, Κ.Γ. Βαγενάς^{1,2}

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

2. Ακαδημία Αθηνών, Πανεπιστημίου 28, 10679, Αθήνα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε 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 σε καταλύτη ρουθηνίου (Ru) υποστηριζόμενου σε πρωτονιακό αγωγό BZY. Μελετήθηκε η επίδραση της φόρτισης του καταλύτη και βρέθηκε πως ο παράγοντας αυτός παίζει σημαντικό ρόλο στους ρυθμούς παραγωγής των προϊόντων, στην εκλεκτικότητα καθώς και στις παραμέτρους της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι δυσάρεστες επιπτώσεις της συσσώρευσης του CO₂ στην ατμόσφαιρα αντιμετωπίζονται ως ένα από τα μεγαλύτερα περιβαλλοντικά προβλήματα που απειλούν τον πλανήτη μας σήμερα. Οι τρεις σημαντικότερες τεχνολογικές δράσεις που αναπτύσσονται τα τελευταία χρόνια στα πλαίσια της περιβαλλοντικής πολιτικής αφορούν αφορούν τη δέσμευση, αποθήκευση αλλά και περαιτέρω αξιοποίηση του CO₂ ώστε να μειωθεί το συνολικά παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα. Στα πλαίσια της αξιοποίησης του η αντίδραση της υδρογόνωσης προσφέρει δύο πλεονεκτήματα: μπορεί να αναχαιτίσει την καλπάζουσα αύξηση του CO₂ στην ατμόσφαιρα αλλά και ταυτόχρονα να προσφέρει στη θέση του κάποιο πιθανό καύσιμο (CH₄, CH₃OH) ή ακόμα και μονοξείδιο του άνθρακα το οποίο μπορεί να υδρογονωθεί ευκολότερα και να προσφέρει και αυτό με τη σειρά του κάποιο ανώτερο υδρογονάνθρακα.

Στην παρούσα μελέτη αναδεικνύεται αυτή η ελπιδοφόρα, αν και σε πρώιμο στάδιο, λύση της απευθείας μετατροπής 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 ηλεκτροδίο - 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 όπως φαίνεται στο Σχήμα 1 για την περίπτωση της συγκεκριμένης μελέτης [1].

Για την ποσοτικοποίηση του φαινομένου της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης χρησιμοποιούνται δύο παράμετροι:

1. Ο λόγος προσαύξησης του ρυθμού, ρ , οριζόμενος από την εξίσωση:

$$\rho = \frac{r}{r_0} \quad (1)$$

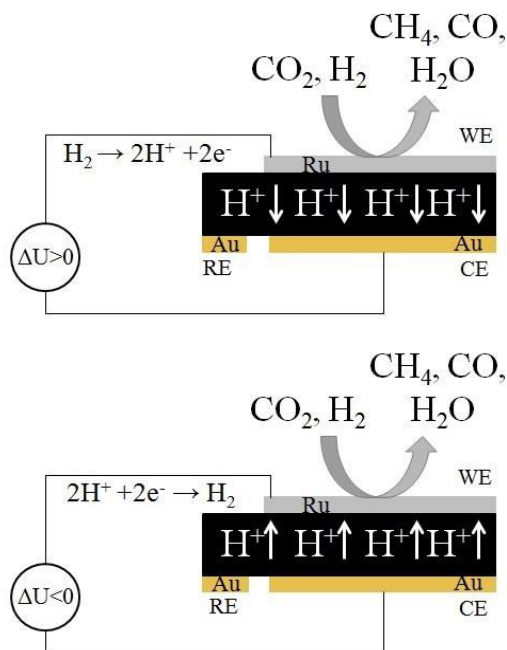
όπου, r , είναι ο ηλεκτροενισχυμένος ρυθμός και r_0 , ο καταλυτικός ρυθμός ανοικτού κυκλώματος (δίχως την επιβολή δυναμικού).

2. Η φαινόμενη φαρανταϊκή απόδοση, Λ , οριζόμενη από την εξίσωση:

$$\Lambda_i = \frac{\Delta r_i(g-eq/s)}{I/F} \quad (2)$$

όπου, Δr_i , η υπό επιβολή ρεύματος ή δυναμικού μεταβολή του καταλυτικού ρυθμού σε g-eq/s, I το ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα και F η σταθερά του Faraday. Το I/F αποτελεί το ιοντικό ρεύμα που διαρρέει τον ηλεκτρολύτη εκφρασμένο σε g-eq/s [2].

Σχήμα 1: Σχηματική αναπαράσταση του δείγματος με τα 3 ηλεκτρόδια κατά την επιβολή θετικού (επάνω), αλλά και αρνητικού (κάτω) δυναμικού.



Η φαρανταϊκή απόδοση, Λ , εκφράζει τον αριθμό των ροφημένων αντιδρώντων που υποχρεώνονται σε αντίδραση λόγω της ύπαρξης του προωθητικού είδους (π.χ. H^+ , O^{2-}) στην καταλυτικά ενεργή επιφάνεια. Επιπλέον, όταν η ενίσχυση αντιβαίνει το νόμο του Faraday (δηλαδή όταν $\Lambda > 1$), το όφελος από την επιβολή του ρεύματος ή του δυναμικού είναι μεγαλύτερο του κόστους.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

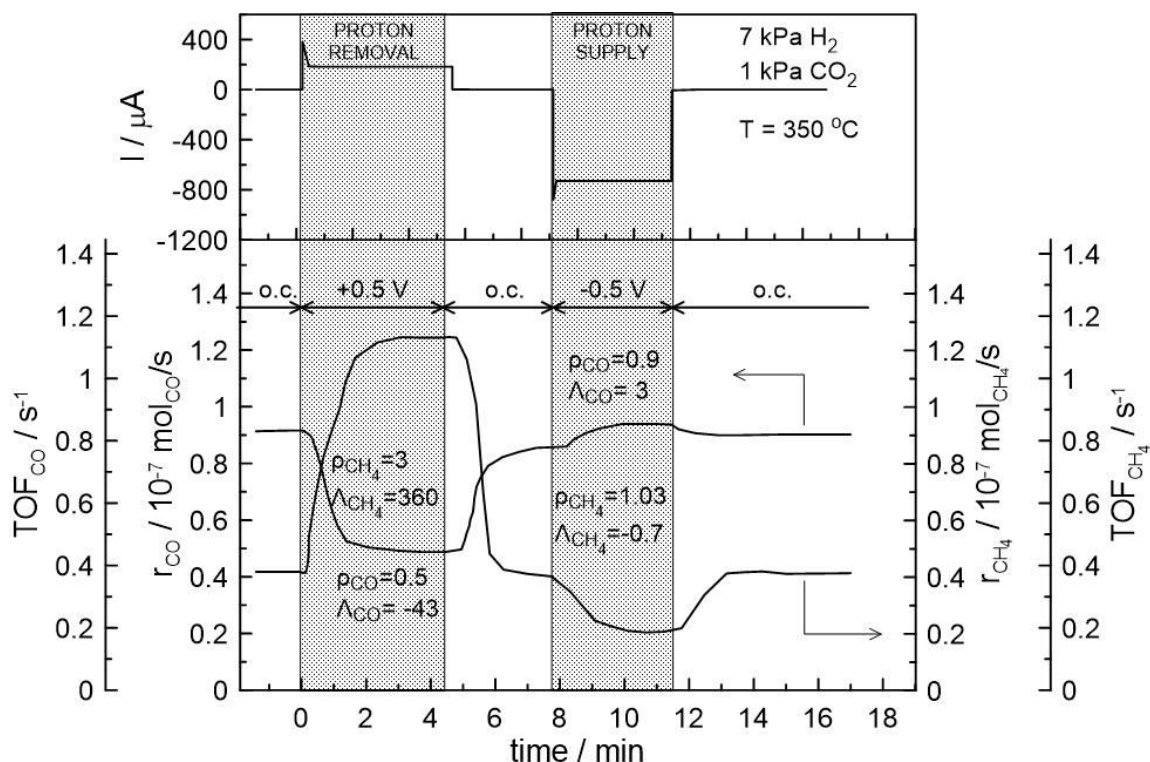
Ο στερεός ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν ζirkονικό βάριο πρωτονιακής αγωγιμότητας (BZY, $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2.925} + 1\% \text{ w\% NiO}$) διαμέτρου 18 mm και πάχους 2 mm. Οργανομεταλλική πάστα χρυσού (Metalor, A1118) χρησιμοποιήθηκε για την εναπόθεση των ηλεκτροδίων μέτρησης και αναφοράς από τη μια μεριά του ηλεκτρολύτη και ακολούθησε πύρωση στους 650 °C για 1 h. Τα ηλεκτρόδια εργασίας Ru εναποτέθηκαν στην άλλη μεριά του ηλεκτρολύτη με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού από διάλυμα RuCl_3 συγκέντρωσης 150 mM σε ισοπροπανόλη στους 50 °C και ακολούθησε πύρωση στους 500 °C για 1 h. Τέσσερις διαφορετικές φορτίσεις καταλύτη μελετήθηκαν που κυμαίνονται από 1 έως 6.1 mg/cm^2 σε θερμοκρασιακό εύρος 350 - 450 °C.

Τα πειράματα διεξήχθησαν σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας [3] σε ατμοσφαιρική πίεση και η συνολική ροή κυμαίνονταν από 200 έως 400 $\text{cm}^3 \text{ STP/min}$. Στις συγκεκριμένες συνθήκες παρατηρήθηκε παραγωγή CO και CH_4 . Προεργασία αναγωγής (5% H_2/He) ελάμβανε χώρα πριν από κάθε πειραματική μέτρηση στους 450 °C για 1 h. Η ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων έγινε μέσω αέριας χρωματογραφίας (Shimadzu GC-2014) σε συνδυασμό με αναλυτή υπερύθρου τριών καναλιών $\text{CO}_2\text{-CO-CH}_4$ (Futzi Electric ZRE) και τετραπολικό φασματογράφο μάζας (Pfeiffer Omnistar). Η επιβολή ρευμάτων ή δυναμικών έγινε με τη χρήση ενός γαλβανοστάτη - ποτενσιοστάτη (AMEL 2053).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στο Σχήμα 2 φαίνεται η δυναμική απόκριση ενός θετικού (+0.5 V) και ενός αρνητικού (-0.5 V) δυναμικού στο ρεύμα και στους ρυθμούς παραγωγής των CH_4 και CO για δείγμα φόρτισης 1 mg στους 350 °C. Επιβολή θετικού δυναμικού, δηλαδή απομάκρυνση πρωτονίων από την καταλυτική επιφάνεια, επέφερε σημαντική αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς το μεθάνιο. Από την άλλη, παροχή πρωτονίων στην καταλυτική επιφάνεια είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγής του CO και τη μείωση του ρυθμού μεθανοποίησης. Και στις δύο περιπτώσεις κατά τη διακοπή του δυναμικού οι ρυθμοί επιστρέφουν στις αρχικές τους τιμές γεγονός που υποδηλώνει ότι το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό. Κατά την επιβολή θετικού δυναμικού οι αντίστοιχες τιμές της Φαρανταϊκής ενίσχυσης είναι $\Lambda_{\text{CH}_4} = 360$ και $\Lambda_{\text{CO}} = -43$, δηλαδή απομάκρυνση ενός πρωτονίου στη μονάδα του χρόνου οδηγεί σε σχηματισμό 360 επιπλέον μορίων CH_4 και 43 λιγότερων μορίων CO. Συνεπώς το φαινόμενο είναι ισχυρά μη - Φαρανταϊκό.

Σχήμα 2: Δυναμική απόκριση της επιβολής θετικού και αρνητικού δυναμικού στο ρεύμα του κελιού και στους ρυθμούς παραγωγής των CH₄ και CO.



Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η κινητική συμπεριφορά του δείγματος τόσο υπο συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος όσο και υπό ανοδική αλλά και καθοδική πόλωση (± 0.5 V). 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). Ο ρυθμός της μεθανοποίησης, r_{CH_4} , είναι θετικής τάξης ως προς το H₂ και αρνητικής τάξης ως προς το CO₂, σε όλες τις περιπτώσεις. Από την άλλη, ο ρυθμός παραγωγής του CO είναι σχεδόν μηδενικής τάξης ως προς το H₂, ενώ γίνεται θετικής τάξης κατά την επιβολή αρνητικού δυναμικού. Ως προς το CO₂, η RWGS αντίδραση είναι θετικής τάξης.

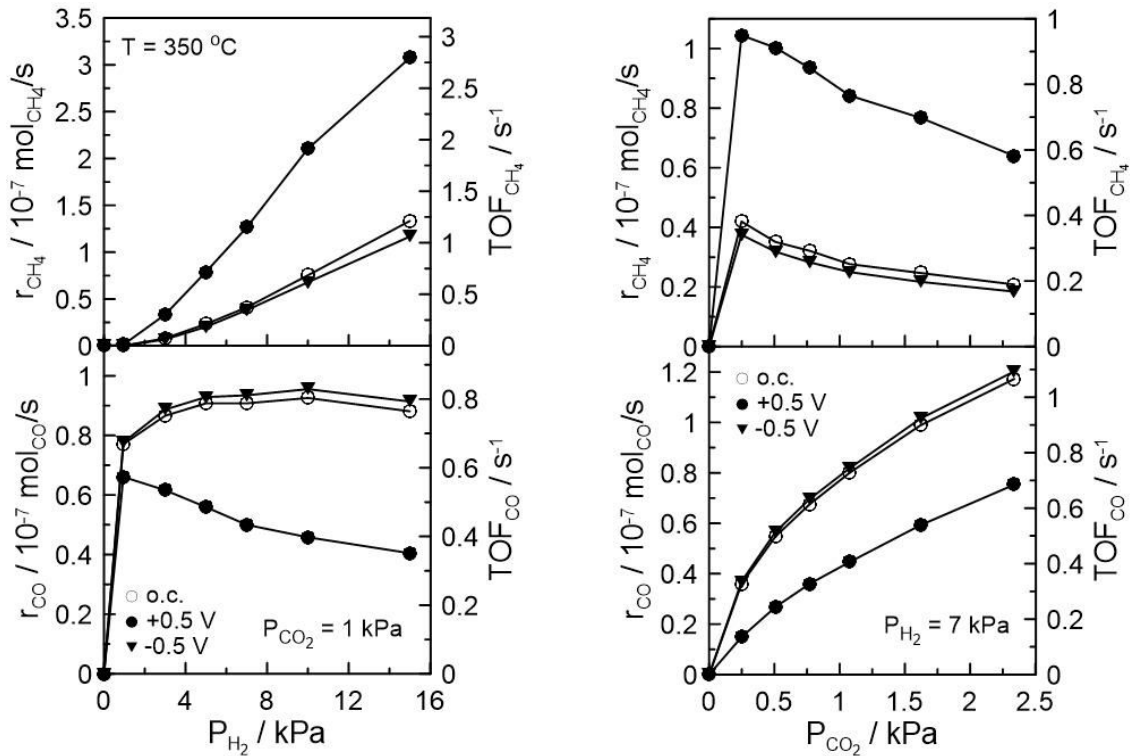
Η παρατηρούμενη ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά ως προς το CH₄ ($\partial r/\partial U_{WR} > 0$) και ηλεκτρόφιλη ως προς την παραγωγή του CO ($\partial r/\partial U_{WR} > 0$) βρίσκονται σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, τόσο σε YSZ όσο και σε β"-Al₂O₃ [3, 4] και συνάδουν με τους κανόνες της Χημικής και Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης [5, 6].

Δύο είναι οι πιθανοί μηχανισμοί που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξήγηση της παραπάνω συμπεριφοράς. Ο πρώτος απλά επικαλείται το σχηματισμό μιας κενής θέσης χημοροφημένου υδρογόνου στην επιφάνεια του Ru, μέσω της απομάκρυνσης ενός πρωτονίου κατά την επιβολή ενός θετικού δυναμικού. Έτσι αναμένεται αύξηση του έργου εξόδου του καταλύτη, καθώς ηλεκτροθετικά είδη απομακρύνονται από την καταλυτική επιφάνεια με συνέπεια να ενισχύεται η ρόφηση του υδρογόνου που έρχεται από την αέρια φάση.

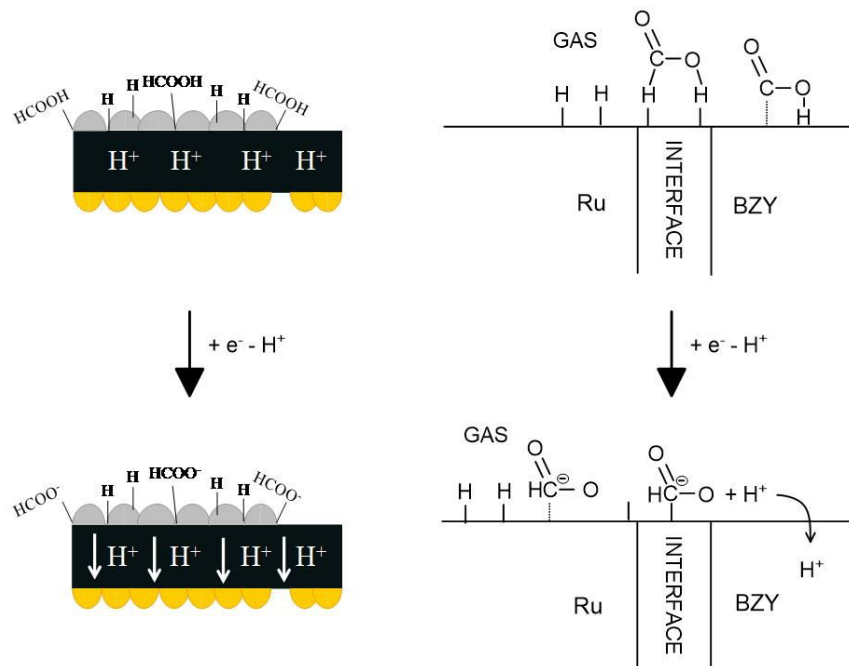
Ο δεύτερος μηχανισμός βασίζεται σε πρόσφατες μελέτες κατεργασίας υδρογόνωσης CO₂, σε υποστηριγμένους καταλύτες Ru, οι οποίες έδειξαν μέσω FTIR την παρουσία φορμικών ειδών στο τριφασικό όριο [7] και επικαλείται το σχηματισμό προωθητικών ανιονικών ειδών στο τριφασικό όριο μετάλλου/ηλεκτρολύτη/αερίου (Ru/BZY/gas) μέσω της αποπρωτονίωσης του φορμικού οξέος όπως φαίνεται στο Σχήμα 4. Η σημασία αυτών των ενδιάμεσων φορμικών ειδών εκδηλώνεται επίσης στο παρόν σύστημα από την παρατηρούμενη ισχυρή εξάρτηση της καταλυτικής ενεργότητας και εκλεκτικότητας όχι μόνο από το δυναμικό του καταλύτη αλλά και από τη φόρτιση του καταλύτη και το πάχος του φιλμ. Αυτό συνεπώς, υποδηλώνει τη διάχυση ενός προωθητικού είδους, το οποίο και σχηματίζεται στο τριφασικό όριο μετάλλου/φορέα/αέριας φάσης, προς όλη την καταλυτικά ενεργή διεπιφάνεια μετάλλου/αέριας φάσης.

Με βάση τα υπάρχοντα πειραματικά δεδομένα δεν είναι δυνατό να συμπεράνει κανείς ποιος από τους δύο μηχανισμούς είναι ο κυρίαρχος και είναι πολύ πιθανό να λαμβάνουν χώρα και οι δύο παράλληλα. Παρόλα αυτά και οι δύο μπορούν να εξηγήσουν την παρατηρούμενη επίδραση του δυναμικού στους δύο καταλυτικούς ρυθμούς [8].

Σχήμα 3: Επίδραση της μερικής πίεσης του H₂ (αριστερά) και της μερικής πίεσης του CO₂ (δεξιά) στους ρυθμούς παραγωγής των CH₄ και CO, σε ανοιχτό κύκλωμα, υπό την επιβολή θετικού και αρνητικού δυναμικού. T = 350 °C. m_{Ru} = 1 mg. F_T = 400 cm³/min.

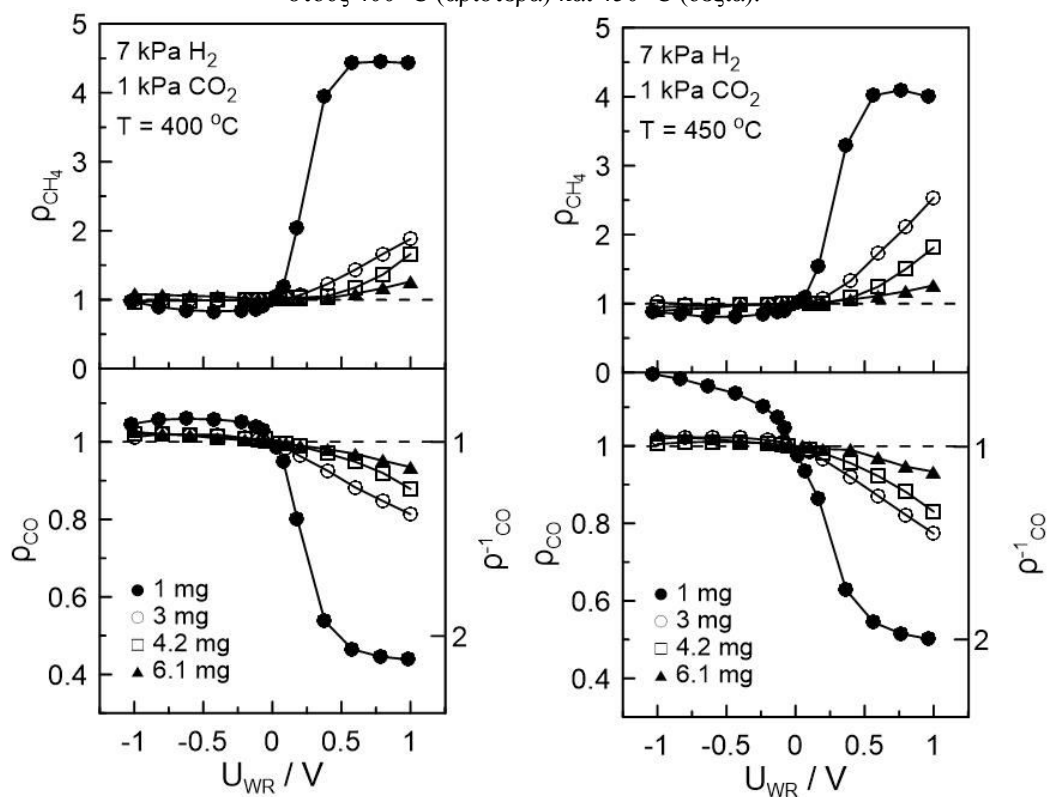


Σχήμα 4: Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού παραγωγής ανιονικού προωθητή στη διεπιφάνεια Ru/BZY.

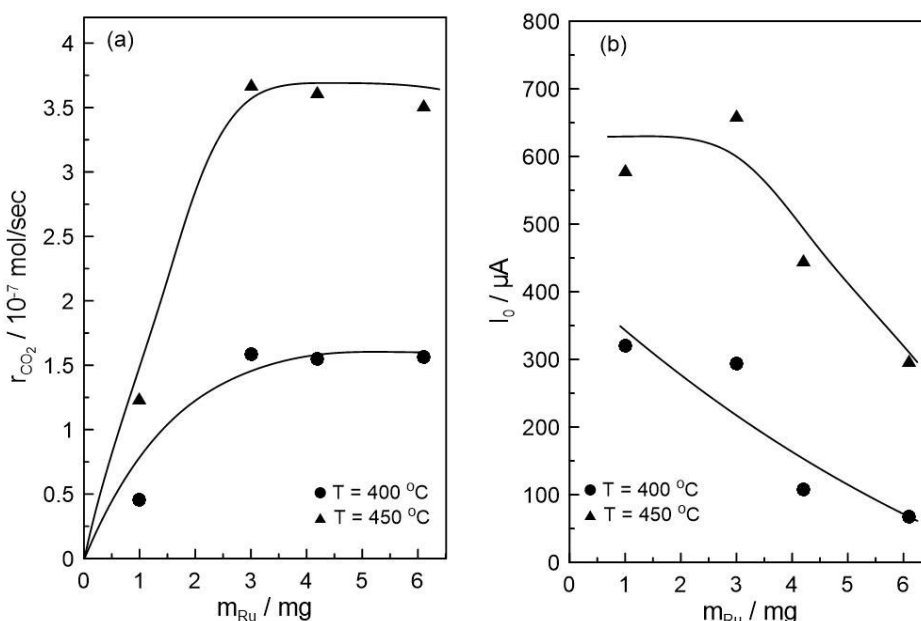


Το πάχος του φιλμ του καταλύτη βρέθηκε να επιδρά σημαντικά στις παραμέτρους ρ και Λ αλλά και στην εκλεκτικότητα των προϊόντων. Καθώς η φόρτιση του καταλύτη αυξάνεται (από 1 έως 6.1 mg), οι τιμές των ρ_{CH_4} και $1/\rho_{\text{CO}}$ μειώνονται (Σχήμα 5) πλησιάζοντας τη μονάδα. Μια τέτοια συμπεριφορά θα μπορούσε να υποδηλώνει περιορισμούς εσωτερικής ή εξωτερικής διάχυσης κάτι που όμως δε συμβαίνει στη περίπτωση αυτή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6 όπου παρουσιάζεται η επίδραση της φόρτισης του καταλύτη στο συνολικό ρυθμό της υδρογόνωσης του CO_2 στους 400 και 450 °C από όπου και προκύπτει ότι η ενέργεια ενεργοποίησης είναι αρκετά υψηλή (~92 kJ/mol) για διεργασία η οποία ελέγχεται από διάχυση αερίων και συνεπώς η επίδραση της φόρτισης του καταλύτη είναι κινητικής φύσεως. Επιπλέον, όπως φαίνεται στο ίδιο σχήμα, η αύξηση της φόρτισης του καταλύτη οδηγεί σε μείωση του ρεύματος ανταλλαγής, I_0 , υποδηλώνοντας έτσι ότι το μήκος του τριφασικού ορίου, l_{tpb} , μπορεί επίσης να παίζει σημαντικό ρόλο.

Σχήμα 5: Επίδραση της φόρτισης του καταλύτη και του δυναμικού του καταλύτη στους λόγους προσαύξησης, στους 400 °C (αριστερά) και 450 °C (δεξιά).



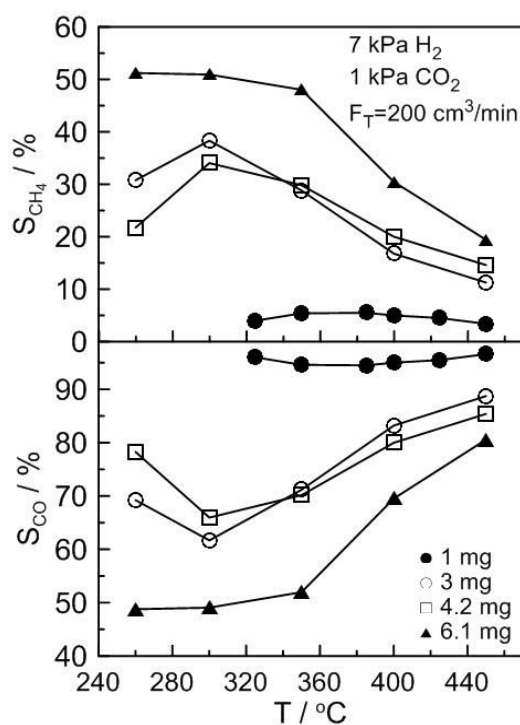
Σχήμα 6: Επίδραση της φόρτισης του Ru στο ρυθμό κατανάλωσης του CO₂ και στο ρεύμα ανταλλαγής I₀ στους 400 και 450 °C.



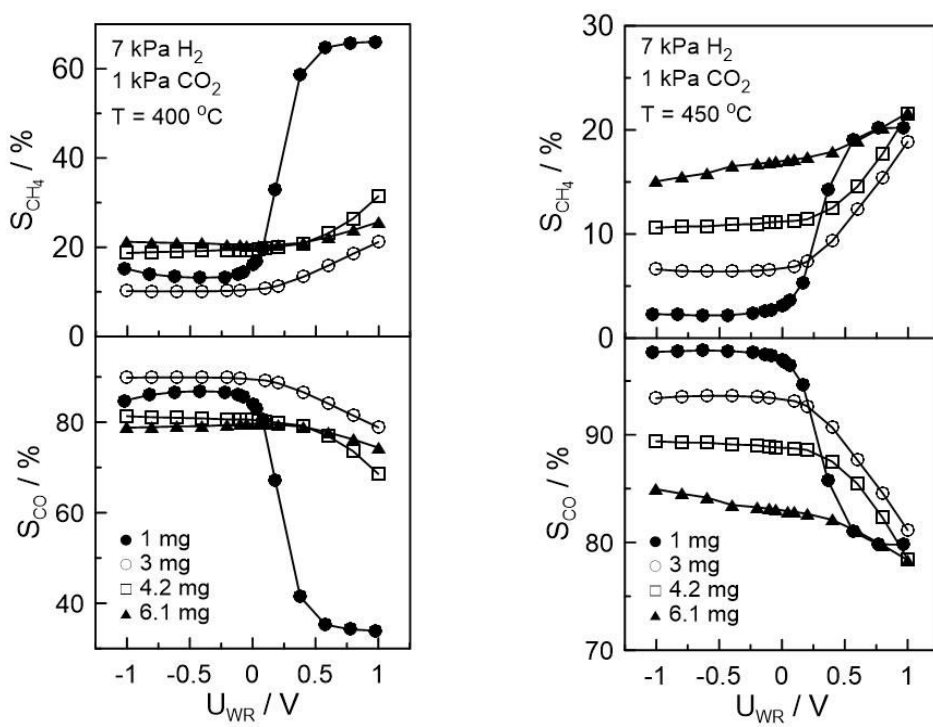
Στο Σχήμα 7 φαίνεται η επίδραση της θερμοκρασίας και της φόρτισης του καταλύτη στην εκλεκτικότητα των προϊόντων υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος. Η εκλεκτικότητα του μεθανίου, S_{CH_4} , μειώνεται από 0.5 στο 0.05 κατά την αύξηση της φόρτισης του Ru. Παρουσιάζει επίσης ένα μικρό μέγιστο με τη θερμοκρασία και μειώνεται σημαντικά σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 360 °C. Στο Σχήμα 8 παρουσιάζεται η επίδραση της φόρτισης του καταλύτη και του δυναμικού στην εκλεκτικότητα των CH₄ και CO. Η αύξηση αυτών των δύο παραμέτρων οδηγεί σε αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς το μεθάνιο, η οποία στους 400 °C αγγίζει το 0.65, τιμή σημαντικά υψηλότερη από οποιαδήποτε έχει παρατηρηθεί σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος. Το μέγεθος της ενίσχυσης της εκλεκτικότητας ελαττώνεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 400 °C.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως η αύξηση της φόρτισης του καταλύτη οδηγεί σε μείωση του μήκους του τριφασικού ορίου, l_{pb} . Συνεπώς, απουσία επιβολής ρεύματος, ο ρυθμός μεταφοράς πρωτονίων από τον ηλεκτρολύτη στον καταλύτη (backspillover) μειώνεται αυξανόμενης της φόρτισης όπως μειώνεται η ενεργότητα και η συγκέντρωση των πρωτονίων στην καταλυτική επιφάνεια. Άρα η συγκέντρωση των προωθητικών ειδών (HCOO⁻) ή των ελεύθερων θέσεων H αυξάνεται (λόγω της ισορροπίας $HCOOH \leftrightarrow HCOO^- + H^+$), προκαλώντας έτσι αύξηση του ρυθμού και της εκλεκτικότητας της μεθανοποίησης στο ανοιχτό κύκλωμα για υψηλές φορτίσεις καταλύτη, όπως παρατηρείται και πειραματικά. Ακριβώς επειδή στις υψηλές φορτίσεις Ru η συγκέντρωση των HCOO⁻ είναι αρκετά υψηλή και υπάρχουν αρκετές ελεύθερες θέσεις H δεν υπάρχει μεγάλο περιθώριο βελτίωσης με την περαιτέρω μείωση των πρωτονίων κατά την επιβολή θετικού δυναμικού, και για το λόγο αυτό η επίδραση της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης είναι μικρότερη.

Σχήμα 7: Επίδραση της θερμοκρασίας και της φόρτισης του καταλύτη στην εκλεκτικότητα των CH₄ και CO.



Σχήμα 8: Επίδραση της φόρτισης του καταλύτη και του δυναμικού στην εκλεκτικότητα των CH₄ και CO.



ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση της φόρτισης του καταλύτη σε διάφορες παραμέτρους κατά την αντίδραση της υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα με τη χρήση ενός πρωτονιακού αγωγού και βρέθηκε ότι η παράμετρος αυτή επηρεάζει τους ρυθμούς παραγωγής των προϊόντων, την εκλεκτικότητα αλλά και τις παραμέτρους της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης (ρ και Λ).

Βρέθηκε έως και τετραπλάσια αύξηση του ρυθμού σχηματισμού του CH_4 με ταυτόχρονη μείωση του ρυθμού του CO κατά 50%. Αυτή είναι μια σπάνια περίπτωση κατά την οποία τα ίδια ηλεκτροχημικά παραγόμενα είδη δρουν ταυτόχρονα ως προωθητές για μια καταλυτική αντίδραση (μεθανοποίηση) και ως δηλητήριο για μια ανταγωνιστική αντίδραση (RWGS). Είναι επίσης η πρώτη φορά που έχουν παρατηρηθεί τόσο υψηλές τιμές της Φαινόμενης Φαρανταϊκής Ενίσχυσης για μια αντίδραση υδρογόνωσης. Τα αποτελέσματα αυτά μπορεί μελλοντικά να έχουν πρακτική χρησιμότητα και υποδηλώνουν πως το BZY-NiO θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως ένας αποτελεσματικός φορέας τόσο στη συγκεκριμένη αντίδραση όσο και σε άλλες αντιδράσεις υδρογόνωσης.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το παρόν συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και εθνικούς πόρους στο πλαίσιο της πράξης "ΑΡΙΣΤΕΙΑ Ι" (467) του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση».



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. C.G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda and D. Tsiplakides, *Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion, and Metal-Support Interactions*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 2001.
- [2]. A. Katsaounis, Recent developments and trends in the electrochemical promotion of catalysis (EPOC. *Journal of Applied Electrochemistry*, 5 (2010) 885-902.
- [3]. D. Theleritis, S. Souentie, A. Siokou, A. Katsaounis and C.G. Vayenas, *ACS Catalysis* 2 (2012) 770-780.
- [4]. D. Theleritis, M. Makri, S. Souentie, A. Caravaca, A. Katsaounis and C.G. Vayenas, *ChemElectroChem* 1 (2014) 254-262.
- [5]. 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.
- [6]. S. Brosda, C.G. Vayenas, J. Wei, *Appl. Catal. B: Environmental* 68 (2006) 109.
- [7]. P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Catalysis Today*, 181 (2012) 138-147.
- [8]. I. Kalaitzidou, A. Katsaounis, T. Norby, C.G. Vayenas, *Journal of Catalysis*, (submitted)