

# ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΤΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΟΥ CO<sub>2</sub> ΣΕ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ Ru ΚΑΙ Co ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΑΡΝΗΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΤΙΚΩΝ ΠΡΟΩΘΗΤΩΝ

Μαριαλένα Μακρή<sup>1</sup>, Ιωάννα Καλαϊτζίδου<sup>1</sup>, Δημήτριος Θελερίτης<sup>1</sup>,  
Σταμάτιος Σουεντίε<sup>1</sup>, Δημήτριος Γρηγορίου<sup>1</sup>, Αλέξανδρος Συμιλλίδης<sup>1</sup>,  
Αλέξανδρος Κατσαούνης<sup>1</sup>, και Κωνσταντίνος Γ. Βαγενάς<sup>1,2</sup>.

*1) Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26504, Πάτρα*

*2) Ακαδημία Αθηνών, Πανεπιστημίου 28, 10679 Αθήνα*

# Περιεχόμενα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ



• ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

• ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΤΟΥ  $\text{CO}_2$

• ΣΚΟΠΟΣ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ  
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



• YSZ

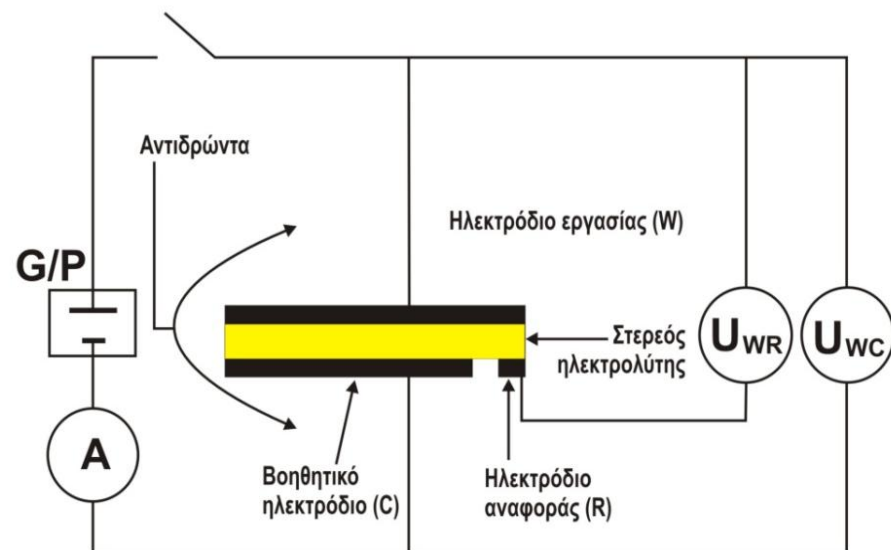
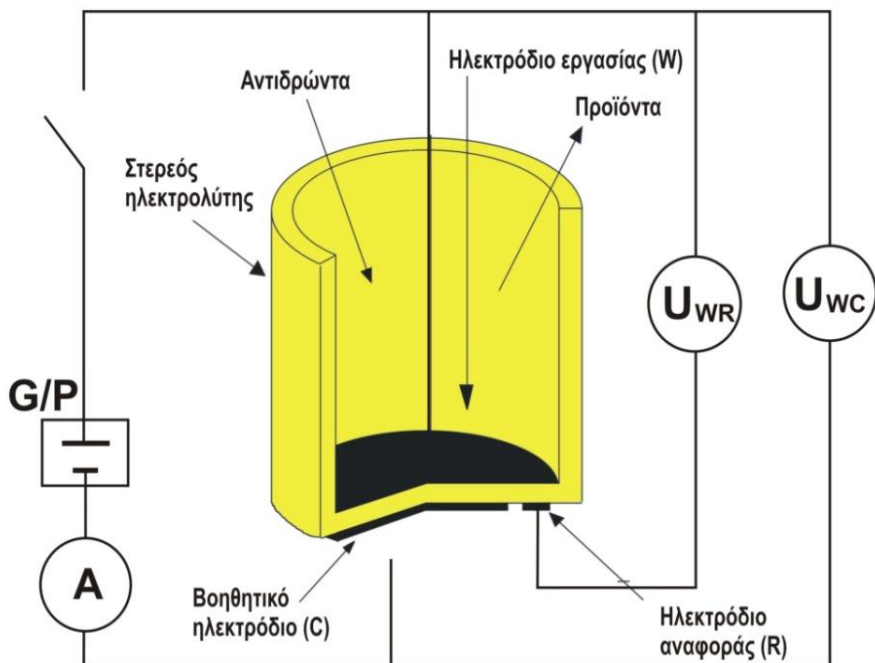
•  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$

• BZY

• Υποστηριγμένοι  
καταλύτες Ru-Co

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

# Ηλεκτροχημική Ενίσχυση της Κατάλυσης (NEMCA)

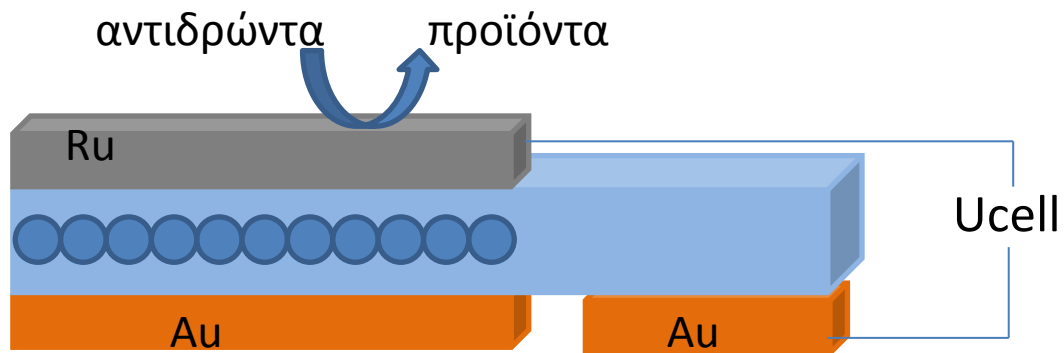


Επιβολή δυναμικού ή  
ρεύματος σε έναν καταλύτη  
που βρίσκεται σε επαφή με  
έναν στερεό ηλεκτρολύτη

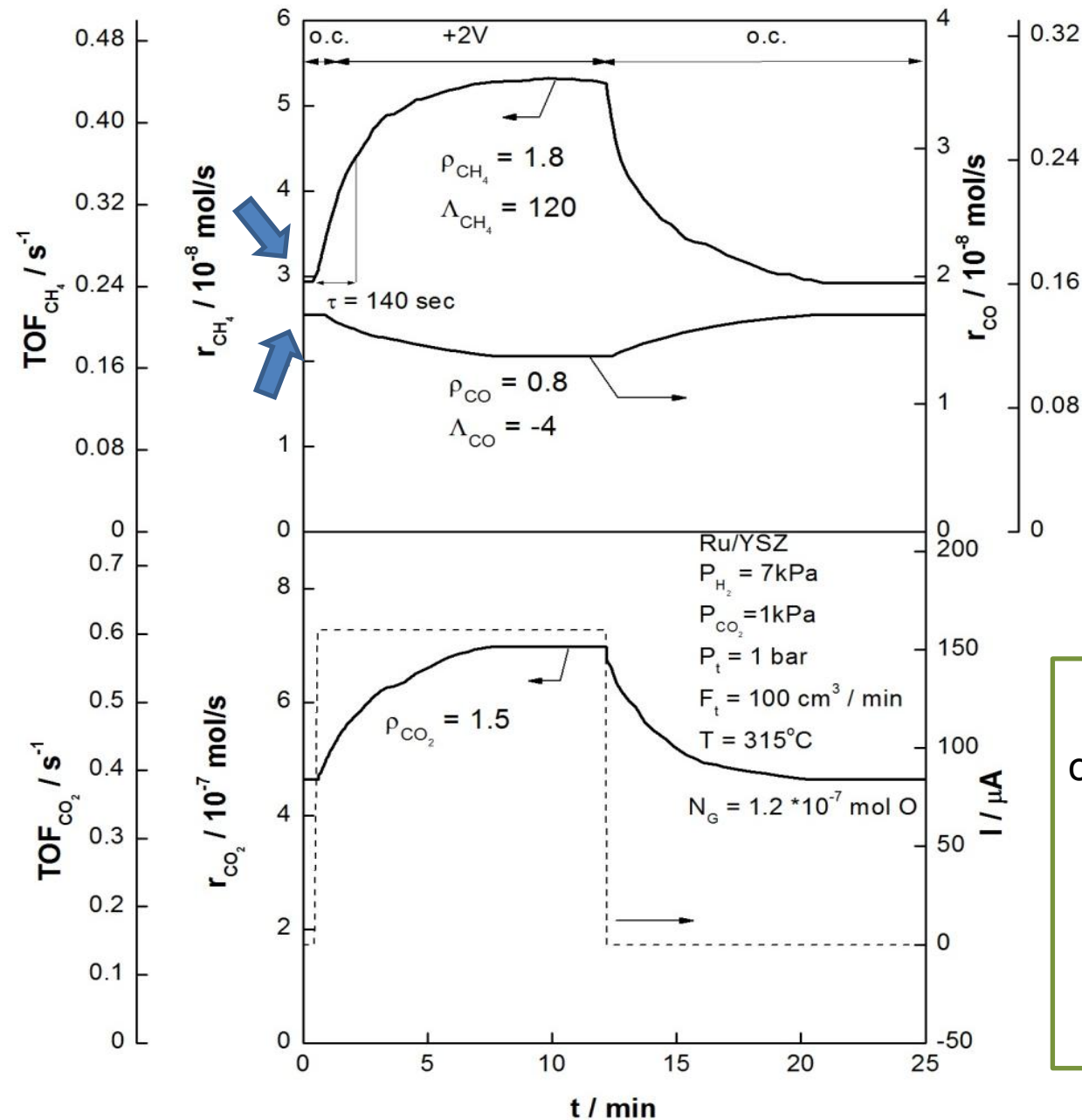


Μη-Φαρανταϊκές  
μεταβολές στην  
καταλυτική ενεργότητα  
και εκλεκτικότητα

# Σχηματική αναπαράσταση



# Ηλεκτροχημική Ενίσχυση της Κατάλυσης (NEMCA)



## Μεγέθη:

Λόγος ενίσχυσης:

$$\rho = r/r_0$$

Συντελεστής Φαρανταϊκής

Απόδοσης:

$$\Lambda = (r - r_0) / (I/nF)$$

$\Lambda > 1 \rightarrow \text{NEMCA}$

Παράγοντας Ενίσχυσης από συρροφημένα είδη (π.χ.  $\text{Na}^+$ ):

$$PI_{\text{Na}} = \frac{\frac{r - r_0}{r_0}}{\theta_{\text{Na}}}$$

## Τα αέρια του θερμοκηπίου αυξάνονται με τον ταχύτερο ρυθμό των τελευταίων 30 ετών

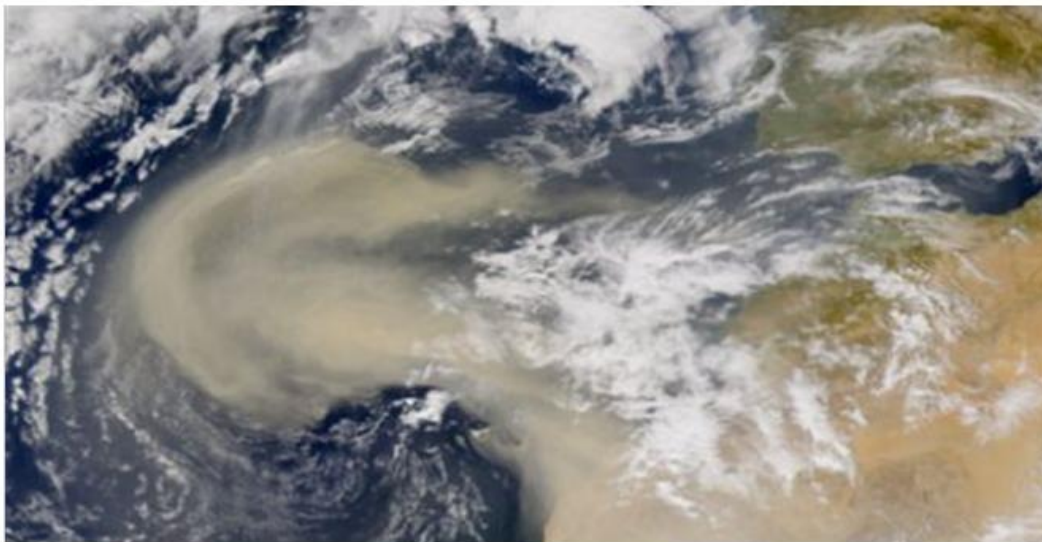
Η ετήσια έκδοση "Greenhouse Gas Bulletin" του Οργανισμού, σύμφωνα με το BBC, καταγράφει πόσα από αυτά τα αέρια παραμένουν στην ατμόσφαιρα μετά τις πολύπλοκες φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ του αέρα, της ξηράς και των θαλασσών.



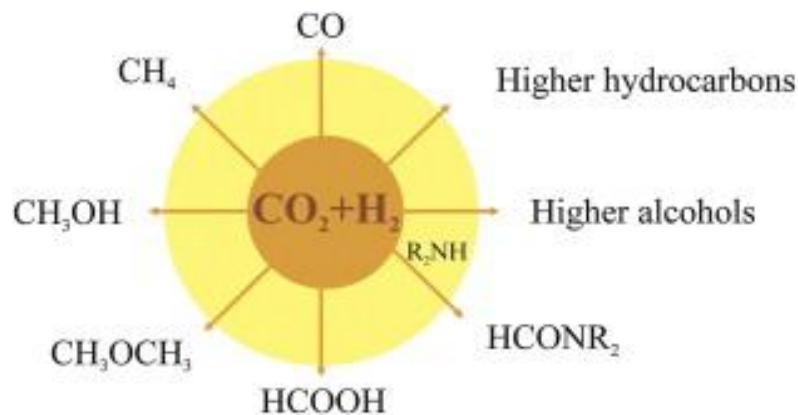
### ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

## Σπάει ρεκόρ το διοξείδιο του άνθρακα

Παρατηρείται μεγάλη συγκέντρωση των ρύπων στην ατμόσφαιρα, από τη στιγμή που οι ωκεανοί και τα δάση δεν μπορούν να απορροφήσουν τεράστιες ποσότητες



# Υδρογόνωση του CO<sub>2</sub>



## Μεθανοποίηση



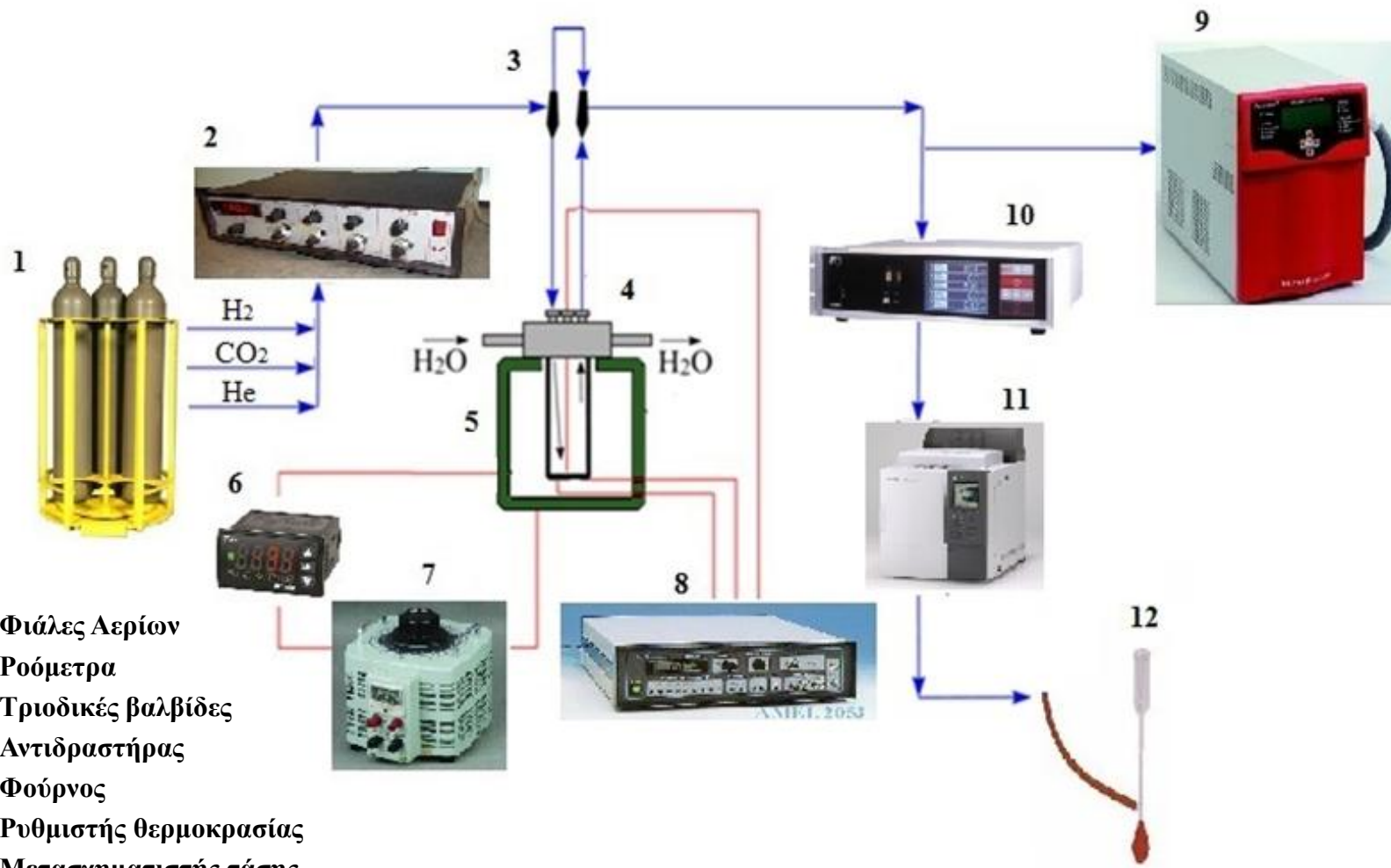
## RWGS



# Σκοπός της Μελέτης

- Στην παρούσα εργασία μελετάται το φαινόμενο της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης για την αντίδραση της Υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα, σε χαμηλές θερμοκρασίες (200-450°C) χρησιμοποιώντας καταλύτη ρουθηνίου (Ru) εναποτεθειμένο με τη μέθοδο του εμποτισμού σε YSZ ( $O^{2-}$ ),  $\beta''$ - $Al_2O_3$  ( $Na^+$  ή  $K^+$ ) και BZY ( $H^+$ ).
- Προηγήθηκε αναγωγή του καταλύτη στους 350°C για 2 h σε ατμόσφαιρα  $H_2$ .

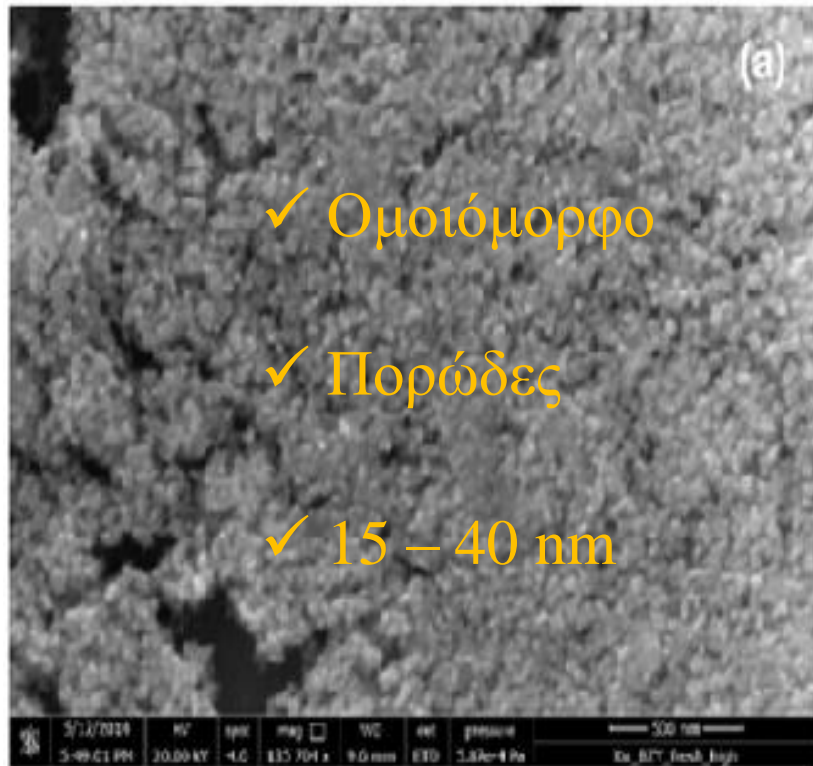
# Πειραματική διάταξη



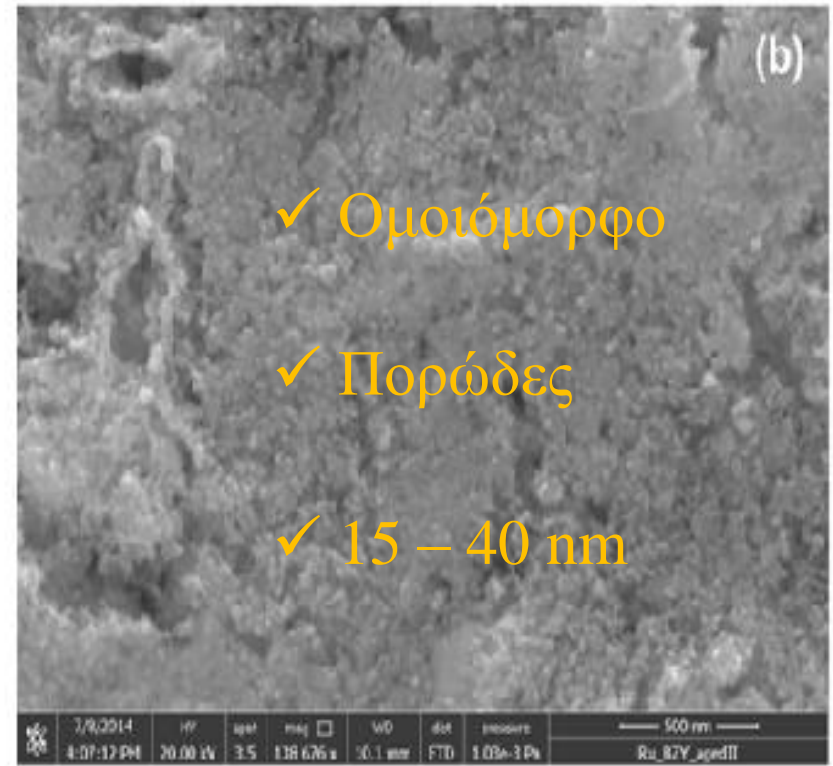
1. Φιάλες Αερίων
2. Ροόμετρα
3. Τριοδικές βαλβίδες
4. Αντιδραστήρας
5. Φούρνος
6. Ρυθμιστής θερμοκρασίας
7. Μετασχηματιστής τάσης
8. Γαλβανιστάτης/ Ποτενσιοστάτης
9. Φασματογράφος μάζας
10. Αναλυτής υπερύθρου
11. Αέριος χρωματογράφος
12. Φυσαλιδόμετρο

# Χαρακτηρισμός του καταλύτη - SEM

Φρέσκο δείγμα  
μετά από αναγωγή



Χρησιμοποιημένο δείγμα  
μετά από αρκετά πειράματα



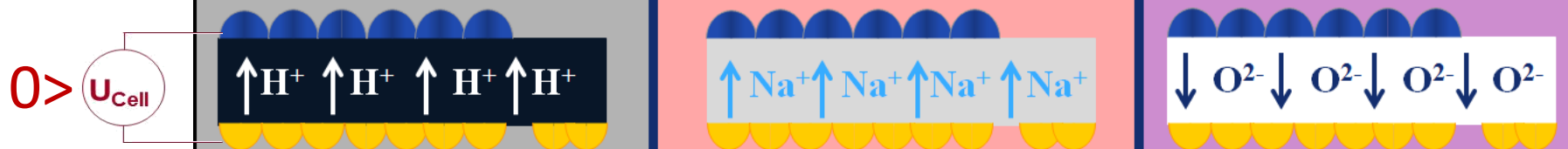
# Πειραματικά αποτελέσματα

BZY Proton Conductor	$\beta''$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Alkaline Conductor	YSZ Oxygen Conductor
-------------------------	---	-------------------------

## Positive Potential Application



## Negative Potential Application



# Επίδραση του δυναμικού στους $r_{\text{CH}_4}$ και $r_{\text{CO}}$

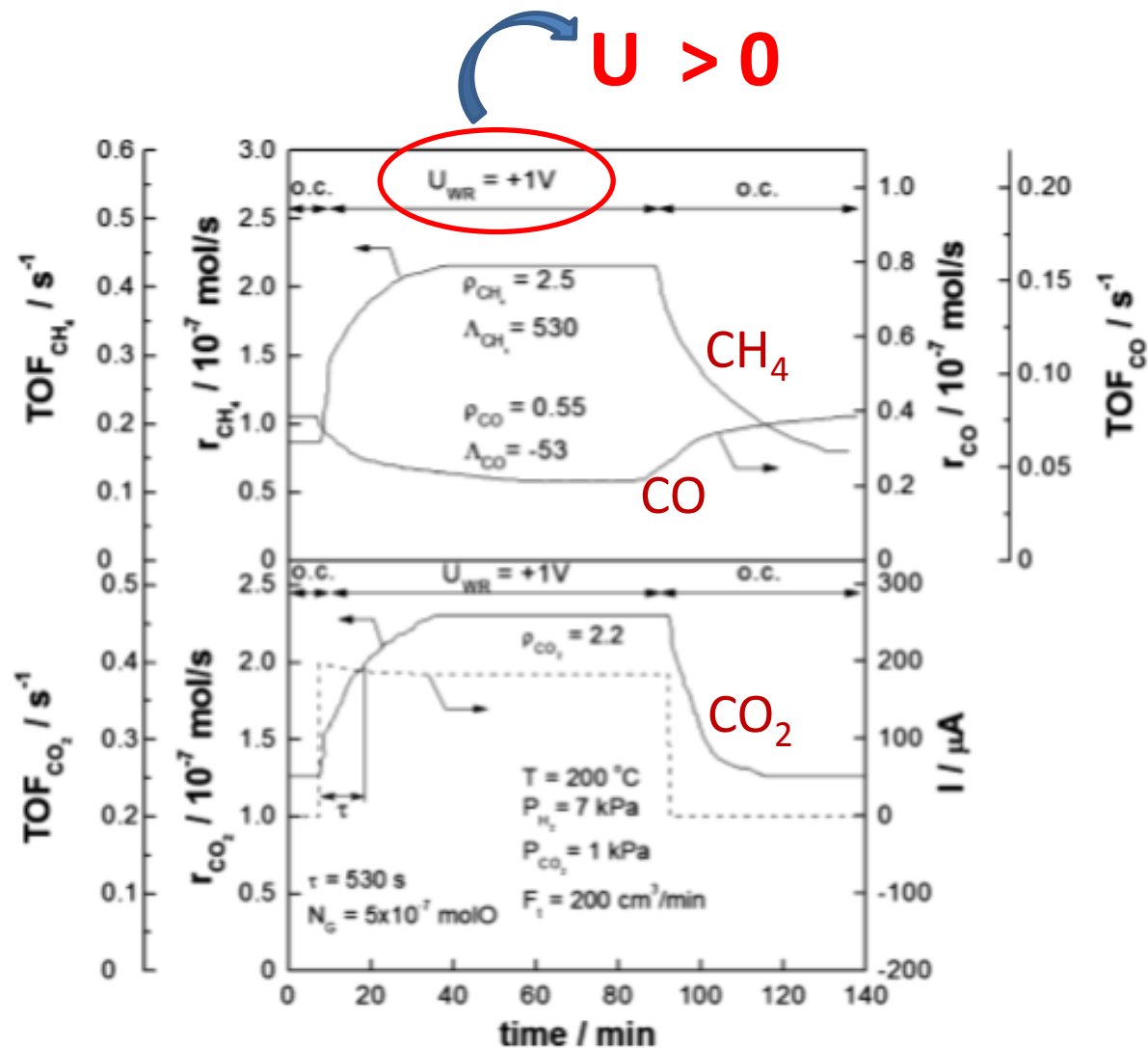
YSZ ( $\text{O}^{2-}$ )

$$\rho_{\text{CH}_4} = 2.5$$

$$\Lambda_{\text{CH}_4} = 530$$

$$\rho_{\text{CO}} = 0.55$$

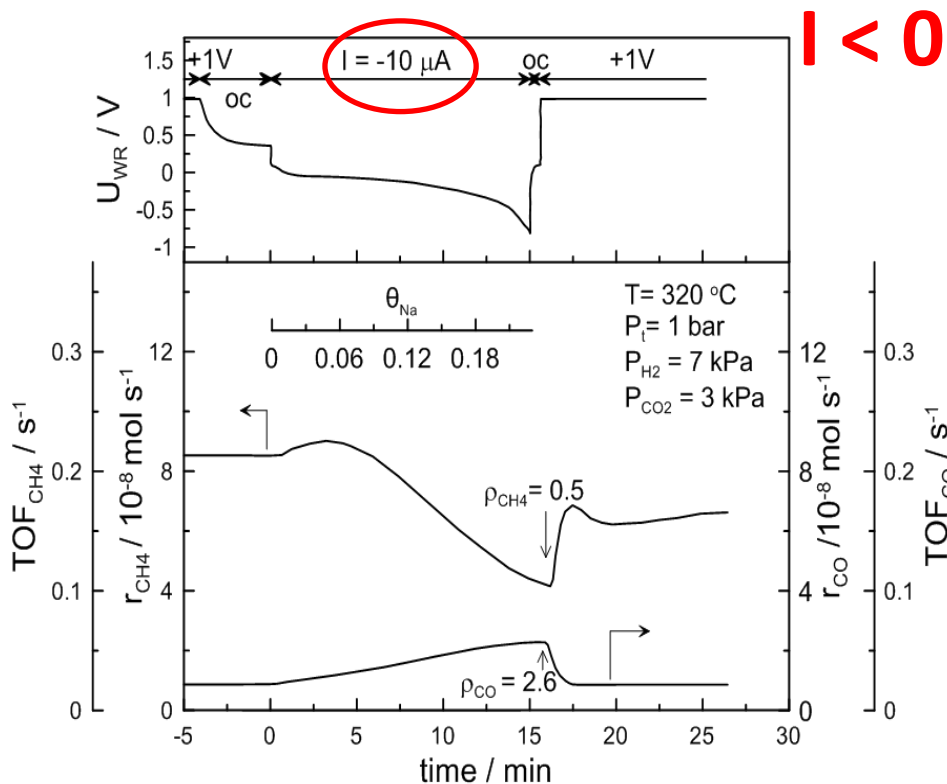
$$\Lambda_{\text{CO}} = -53$$



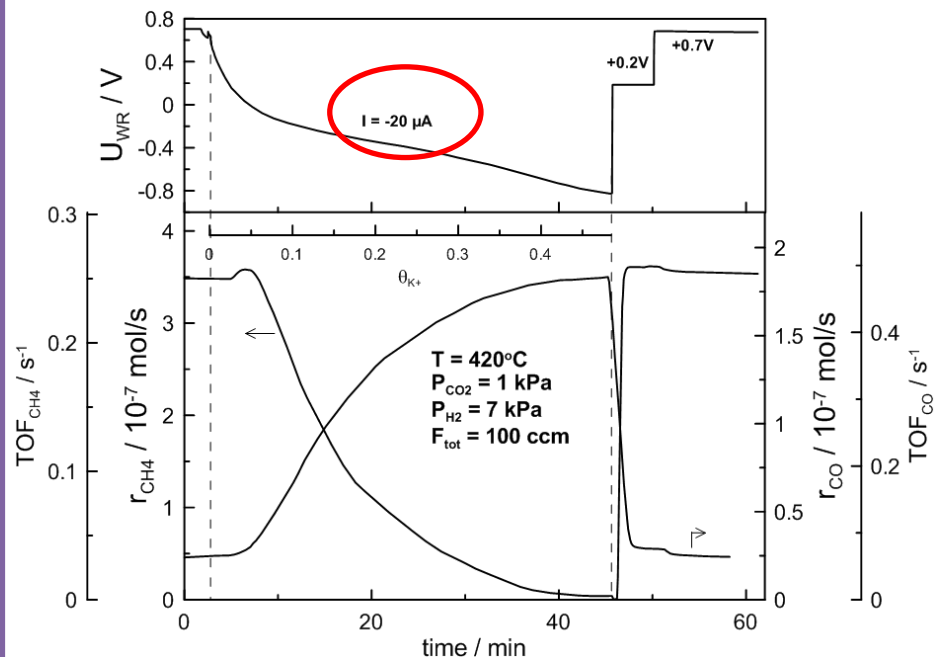
D. Theleritis, S. Souentie, A. Siokou, A. Katsaounis, C.G. Vayenas, ACS Catalysis 2 (2012) 770

# Επίδραση του θετικού δυναμικού στους $r_{\text{CH}_4}$ και $r_{\text{CO}}$

$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3 (\text{Na}^+)$



$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3 (\text{K}^+)$



$$\rho_{\text{CH}_4} = 0.03$$

$$PI_{\text{K}^+} = -1.94$$

$$\rho_{\text{CO}} = 7.6$$

$$PI_{\text{K}^+} = 13$$

D. Theleritis, M. Makri, S. Souentie, A. Caravaca, A. Katsaounis, C.G. Vayenas, *ChemElectroChem* 1 (2014) 254

M. Makri, A. Katsaounis, C.G. Vayenas, *in preparation*

# Επίδραση του θετικού δυναμικού στους $r_{\text{CH}_4}$ και $r_{\text{CO}}$

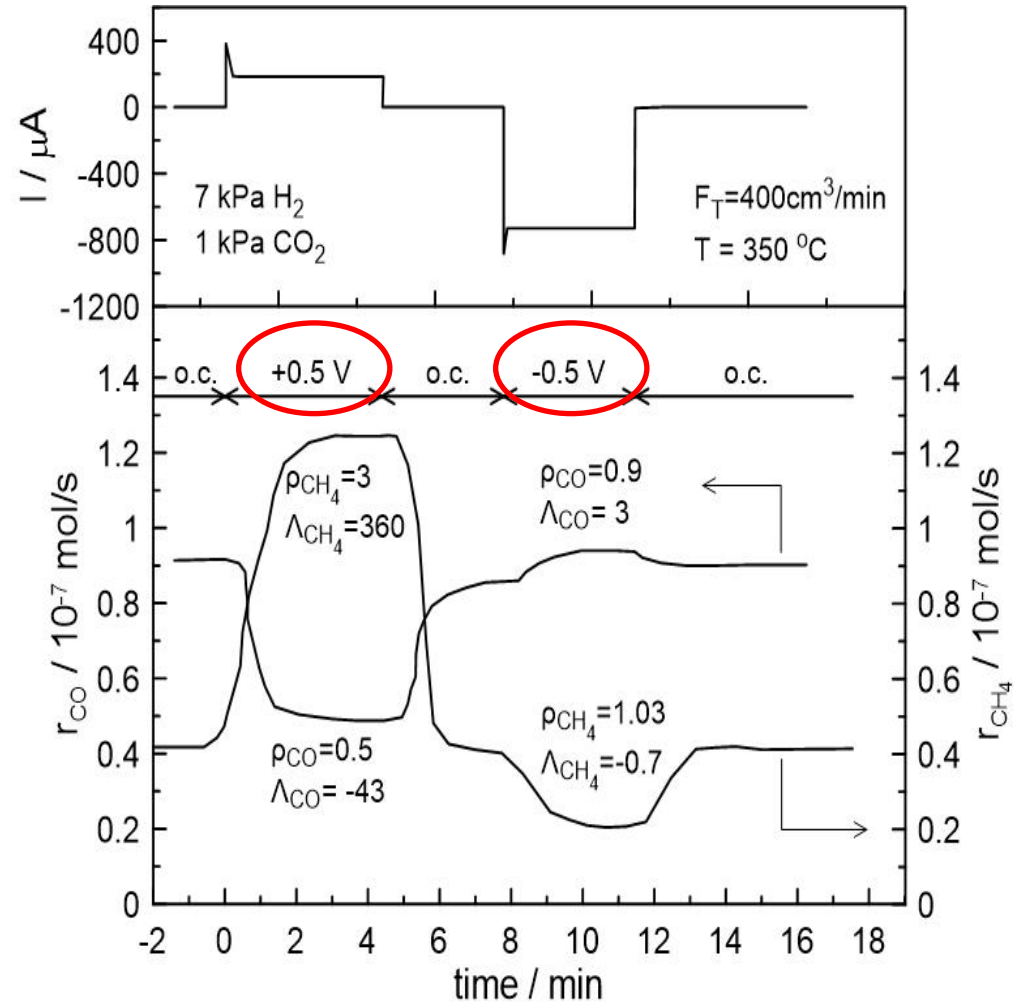
BZY( $\text{H}^+$ )

$$\rho_{\text{CH}_4} = 3$$

$$\Lambda_{\text{CH}_4} = 360$$

$$\rho_{\text{CO}} = 0.5$$

$$\Lambda_{\text{CO}} = -43$$



# Κινητικά πειράματα – Κανόνες της ΗΕ

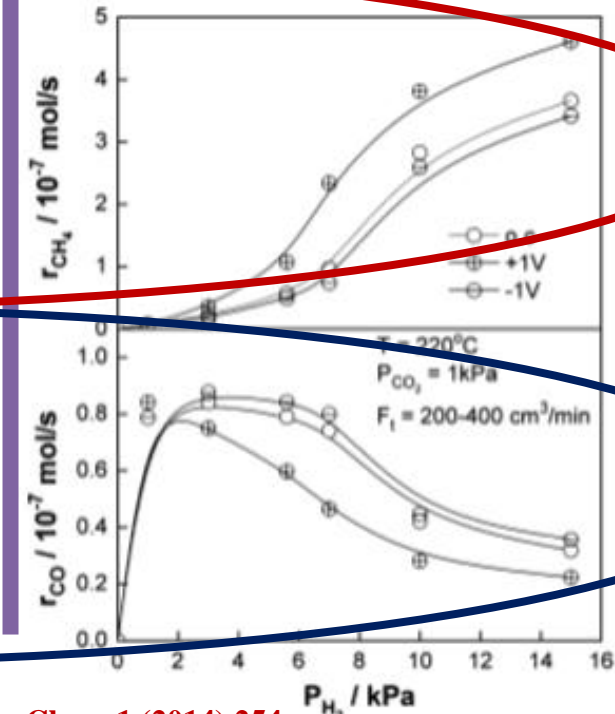
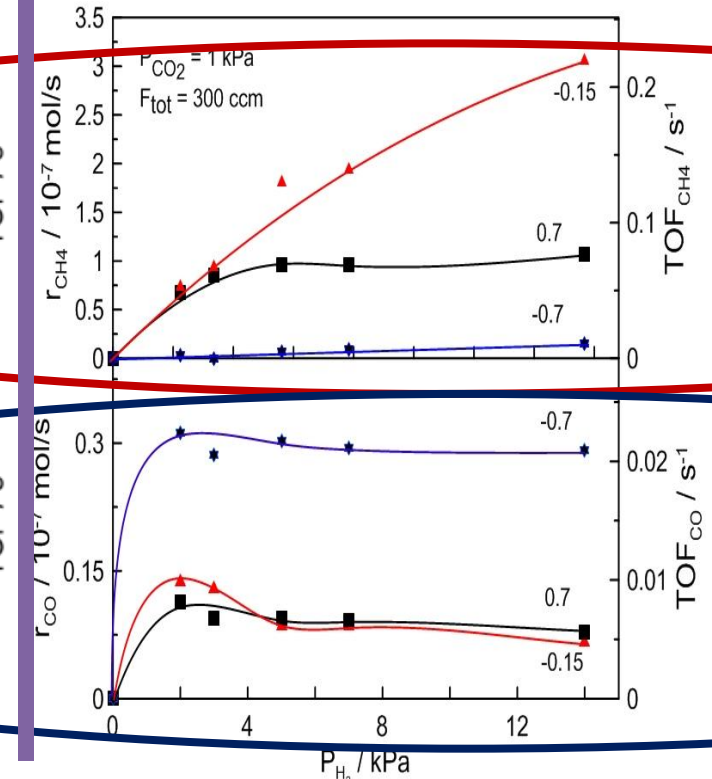
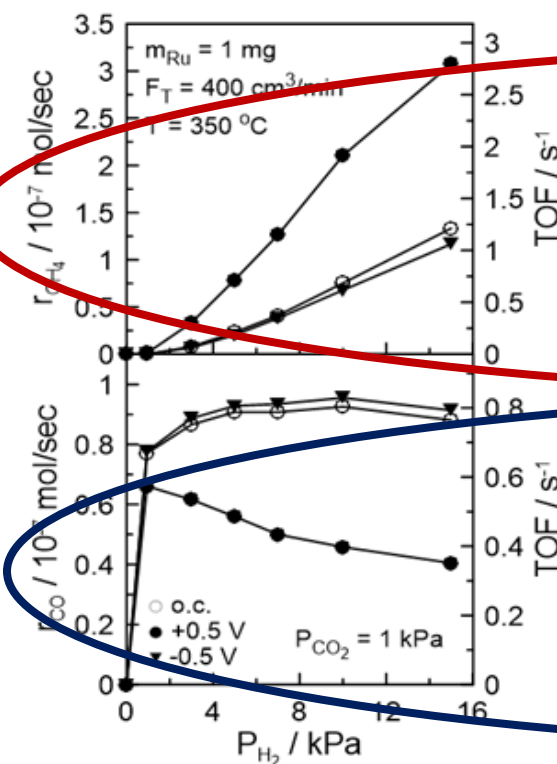
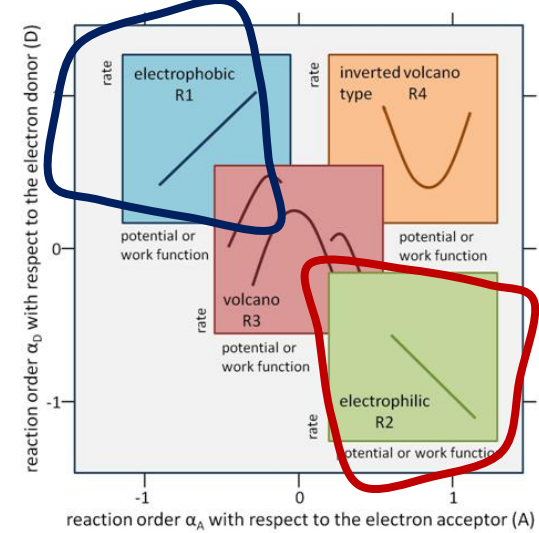
$$\frac{\mathcal{R}_i}{\mathcal{P}_{H_2}}$$

— CH<sub>4</sub>  
— CO

BZY

β'' - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

YSZ



# Κινητικά πειράματα – Κανόνες της ΗΕ

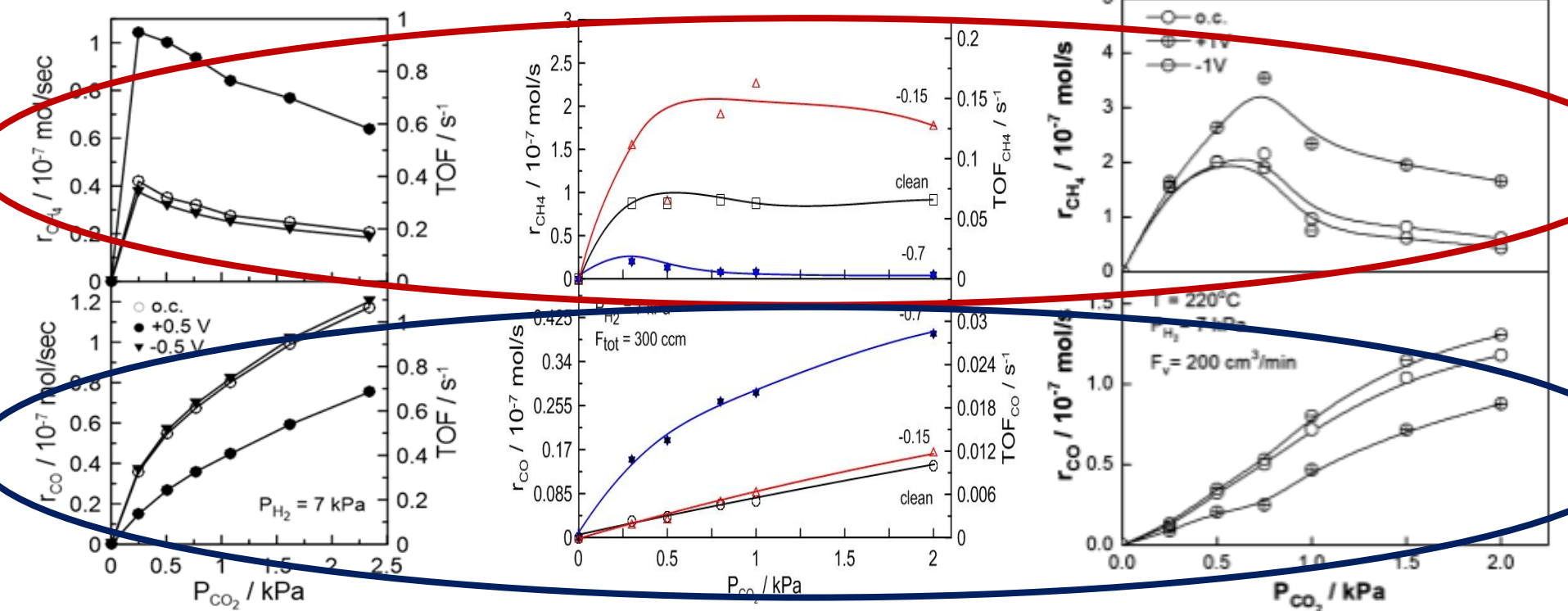
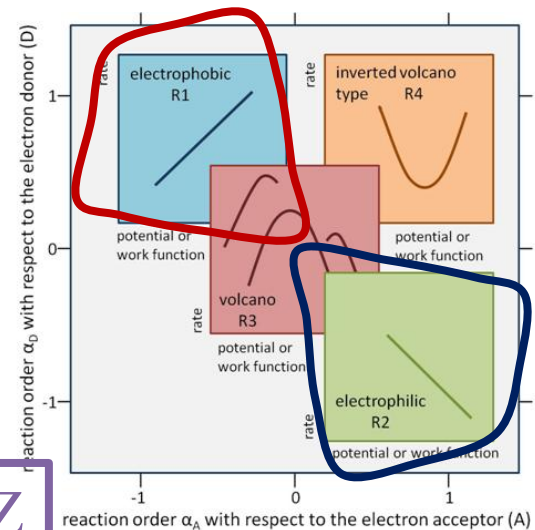
$$\frac{\partial r_i}{\partial P_{CO_2}}$$

BZY

— CH<sub>4</sub>  
— CO

β'' - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

YSZ

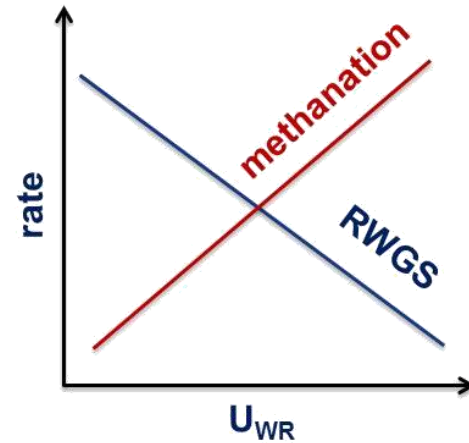
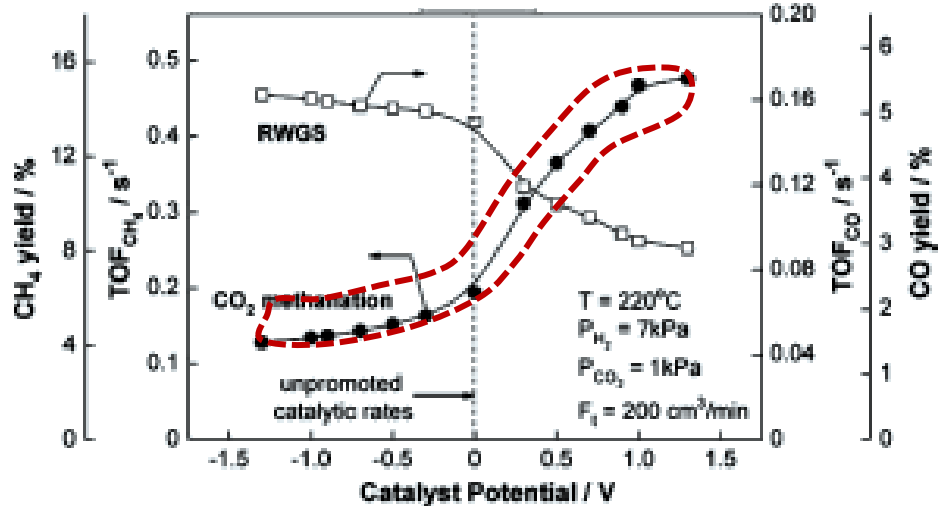


D. Theleritis, M. Makri, S. Souentie, A. Caravaca, A. Katsaounis, C.G. Vayenas, ChemElectroChem 1 (2014) 254

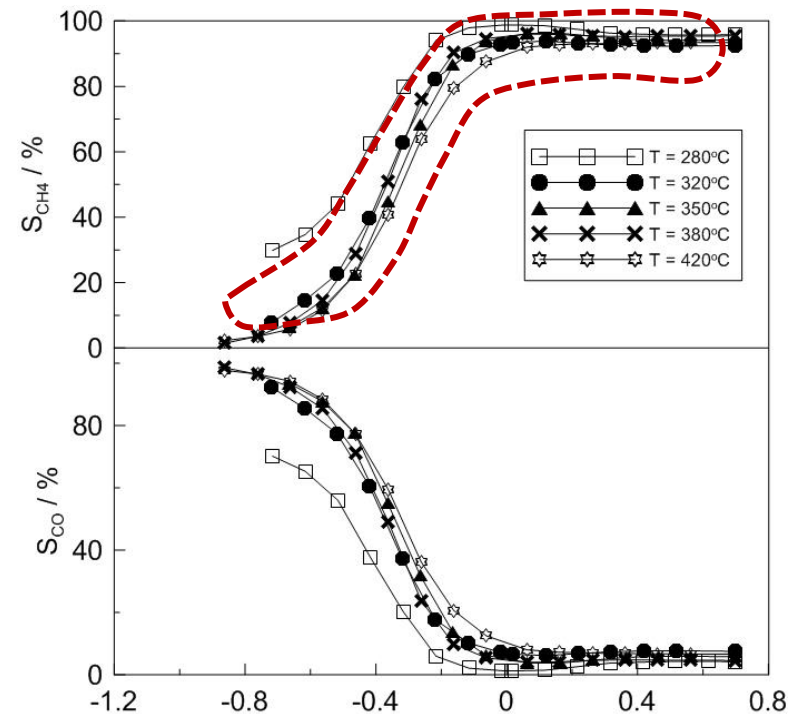
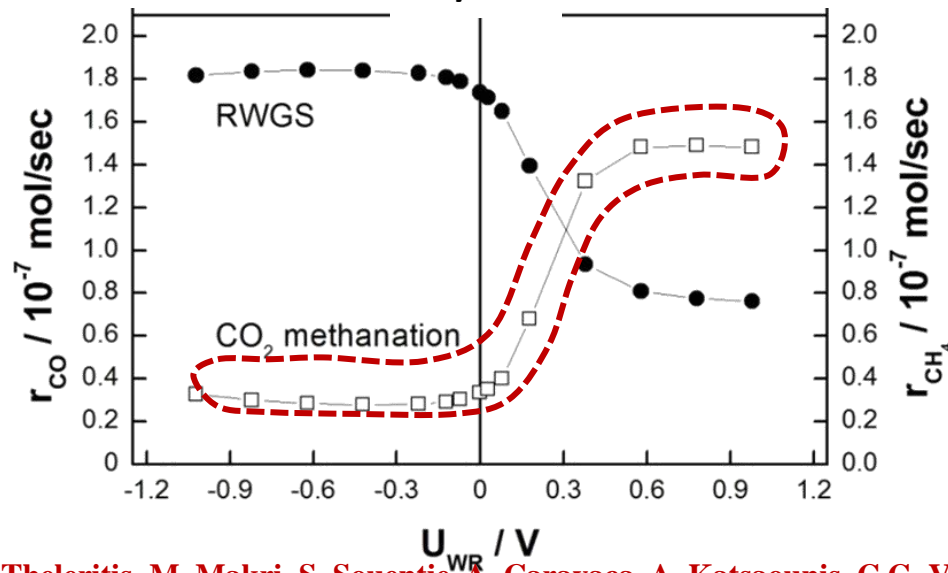
M. Makri, A. Katsaounis, C.G. Vayenas, in preparation

# Σύγκριση ηλεκτρарνητικού και ηλεκτροθετικού προωθητή

Ru/YSZ

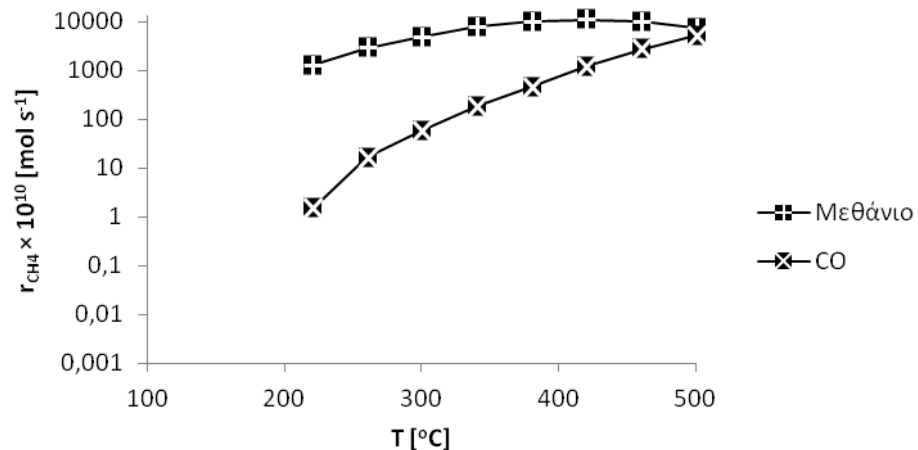


Ru/BZY

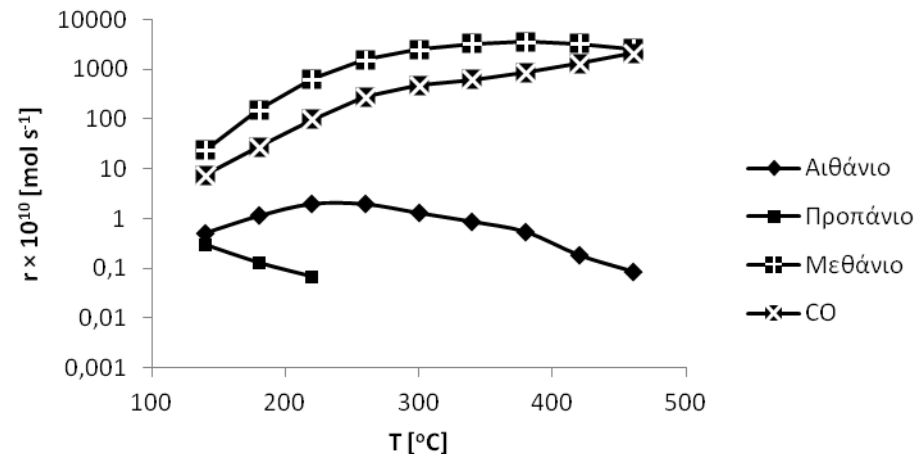


# Υποστηριγμένοι καταλύτες Ru και Co σε $\text{TiO}_2$

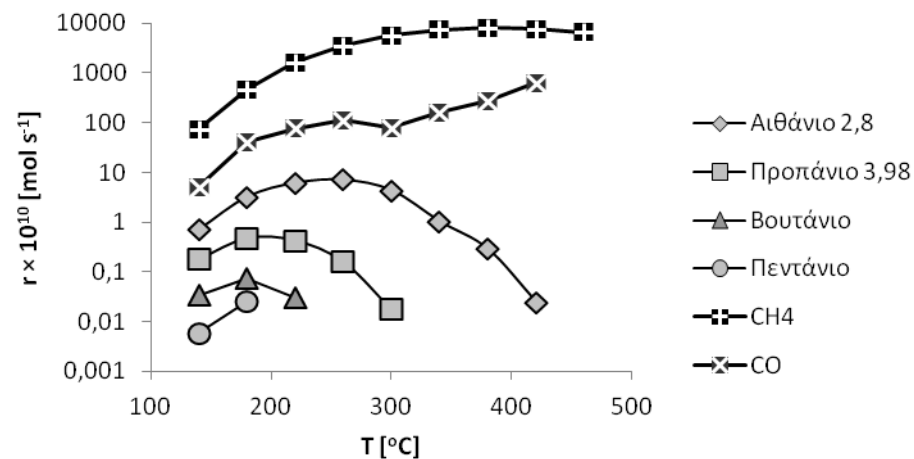
Ru 5% w/w σε  $\text{TiO}_2$



Co 15% w/w σε  $\text{TiO}_2$



Ru 2% και Co 15% w/w σε  $\text{TiO}_2$



# Συμπεράσματα

- Είναι δυνατή η ΗΕ της υδρογόνωσης του  $\text{CO}_2$  σε καταλύτη Ru και Co, με χρήση ηλεκτροθετικών και ηλεκτραρνητικών προωθητών.
- Το  $\text{CH}_4$  και το CO ήταν τα μόνα προϊόντα της αντίδρασης στις συγκεκριμένες συνθήκες.
- Στους υποστηριγμένους καταλύτες Co και Ru-Co σε  $\text{TiO}_2$ , υπήρχε ρυθμός παραγωγής και άλλων υδρογονανθράκων.
- Η συμπεριφορά των ρυθμών παραγωγής των προϊόντων κατά την επιβολή δυναμικών ή ρευμάτων ήταν **ίδια** σε όλους τους ηλεκτρολύτες, **ανεξάρτητα** από το είδος του προωθητή. Ηλεκτρόφοβη για το  $\text{CH}_4$  και ηλεκτρόφιλη για το CO.
- Ο μέγιστος λόγος ενίσχυσης  $\rho_{\max} = 3$  και η μέγιστη φαρανταϊκή απόδοση  $\Lambda_{\max} = 530$ .



**Η εργασία υποστηρίχθηκε οικονομικά από τη δράση ΑΡΙΣΤΕΙΑ Ι (έργο 467) η οποία χρηματοδοτείται από ευρωπαϊκούς και εθνικούς πόρους.**