

Ηλεκτροχημική Ενίσχυση της Κατάλυσης για την υδρογόνωση του CO₂ σε χρήσιμα χημικά και καύσιμα

Σύνοψη του έργου "ELECTROFUELS ARISTEIA"

Περίληψη

Η κινητική και η ηλεκτροχημική ενίσχυση της υδρογόνωσης του CO₂ προς CH₄ και CO συγκρίνεται για πορώδη καταλυτικά φιλμ Ru εναποτεθειμένα σε στερεούς ηλεκτρολύτες, αγωγούς ιόντων Na⁺, K⁺, H⁺ και O²⁻. Βρέθηκε ότι και στις τέσσερις περιπτώσεις η αύξηση του δυναμικού του καταλύτη και του έργου εξόδου του ενισχύει το ρυθμό της μεθανοποίησης καθώς και την εκλεκτικότητα ως προς το CH₄. Επίσης και στις τέσσερις περιπτώσεις είναι θετικής τάξης ως προς το H₂ και εμφανίζει ένα μέγιστο ως προς το CO₂. Από την άλλη, η αντίδραση παραγωγής του CO (RWGS) παρουσιάζει ένα μέγιστο με την αύξηση της μερικής πίεσης του H₂, p_{H₂} και είναι θετικής τάξης ως προς το CO₂. Επιπλέον και στις τέσσερις περιπτώσεις η εκλεκτικότητα ως προς το CH₄ αυξάνεται με την αύξηση της p_{H₂} και μειώνεται με την αύξηση της p_{CO₂}. Τα αποτελέσματα αυτά παρέχουν μια καθαρή επίδειξη των κανόνων της χημικής και ηλεκτροχημικής ενίσχυσης οι οποίοι και υποδηλώνουν ότι $(\partial r / \partial \Phi)(\partial r / \partial p_D) > 0$ και $(\partial r / \partial \Phi)(\partial r / \partial p_A) < 0$, όπου το r υποδηλώνει τον καταλυτικό ρυθμό, Φ είναι το καταλυτικό έργο εξόδου και οι p_D, p_A υποδηλώνουν τις μερικές πιέσεις του δότη και του δέκτη ηλεκτρονίων αντίστοιχα.

1. Εισαγωγή

Η υδρογόνωση του CO₂ προς υδρογονάνθρακες είναι μια αντίδραση μεγάλης δυναμικής τόσο από άποψη τεχνολογικού όσο και περιβαλλοντολογικού ενδιαφέροντος, καθώς μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή ανανεώσιμων καυσίμων αλλά ταυτόχρονα και να λειτουργήσει ως μέσο για τη μείωση των συνολικών εκπομπών του CO₂. Πολλά μέταλλα έχουν διερευνηθεί ως καταλύτες, ανάμεσα σε αυτά η Pt, Rh, Pd, Ru, Fe, Co και το Ni σε ένα πλήθος φορέων όπως SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ and Nb₂O₃. Μελέτη σε αυτή την περιοχή έχει συνοψιστεί πρόσφατα Work in this

area has been reviewed recently [1-4]. Η υδρογόνωση του CO₂ στο Ru, η οποία είναι γνωστό πως δίνει μόνο CH₄ και CO ως προϊόντα, έχει πρόσφατα τραβήξει το ενδιαφέρον [5-8].

Σε θερμοκρασίες μέχρι και 450 °C η εκλεκτικότητα ως προς το CH₄ αγγίζει το 100% ενώ τα κύρια παραπροϊόντα είναι το CO και ίχνη από C₂ υδρογονάνθρακες [6, 7]. Οι Müller et al. μελέτησαν τη μεθανοποίηση του CO₂ σε έναν εμπορικό καταλύτη με βάση του Ru (RuO₂ διεσπαρμένο σε πυρωμένες πελλέτες Al₂O₃) και βρέθηκε μια ενέργεια ενεργοποίησης ίση με 79 kJ/mol ενώ οι Weatherbee και Bartholomew μελέτησαν την υδρογόνωση του CO₂ σε Ru/SiO₂ (0.5% Ru) και βρήκαν ενέργεια ενεργοποίησης ίση με 72 kJ/mol σε ατμοσφαιρική πίεση και 103 kJ/mol στις 11 atm [9, 10]. Καταλύτες με βάση το Ru με υψηλή διασπορά μετάλλου μελετήθηκαν από τους Kowalczyk et al. οι οποίοι και βρήκαν την εξής σειρά TOFs όσον αφορά την αντίδραση της μεθανοποίησης.: Ru/Al₂O₃>Ru/MgAl₂O₄>Ru/MgO>Ru/C [11].

Αν και η διασπαστική ρόφηση του CO₂ προς CO και O έχει προταθεί στο παρελθόν ως το αρχικό στάδιο της υδρογόνωσης του CO₂ στο Ru, πιστεύεται πλέον ότι τόσο η παραγωγή του CH₄ όσο και του CO λαμβάνουν χώρα μέσω του ενδιάμεσου σχηματισμού φορμικών ειδών στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα. Ο σχηματισμός και η συγκέντρωση αυτών των ειδών έχει αποδειχθεί μέσω IR φασματοσκοπίας [5, 7, 12-14].

Μια παράλληλη προσέγγιση της κλασσικής χημικής ενίσχυσης είναι η ηλεκτροχημική ενίσχυση της κατάλυσης (EPOC) ή μη Φαρανταϊκή ηλεκτροχημική τροποποίηση της καταλυτικής ενεργότητας (φαινόμενο NEMCA) η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προώθηση των καταλυτικών ιδιοτήτων μεταλλικών φιλμ καταλυτών τα οποία δρουν ταυτόχρονα ως ηλεκτρόδια, εναποτεθειμένα σε στερεούς ηλεκτρολύτες, είτε καθαρά αγωγούς ιόντων, όπως η σταθεροποιημένη με ύτριο ζirkονία (YSZ, αγωγός ιόντων O²⁻), Na-β"-Al₂O₃, (αγωγός ιόντων Na⁺), ή K-β"-Al₂O₃, (αγωγός ιόντων K⁺) είτε μεικτούς αγωγούς ιόντων-ηλεκτρονίων, όπως η TiO₂ ή η CeO₂ [15-21]. Η Ηλεκτροχημική Ενίσχυση επιτρέπει τον συνεχόμενο επί τόπου έλεγχο της κάλυψης των προωθητικών ειδών (Na^{δ+}, K^{δ+}, O^{δ-}) στην καταλυτική επιφάνεια.

Η Ηλεκτροχημική Ενίσχυση (EPOC) έχει διερευνηθεί εκτενώς τα τελευταία 30 χρόνια για περισσότερα από 100 καταλυτικά συστήματα αντιδράσεων με τη χρήση διαφόρων μεταλλικών καταλυτών (ή αγωγίμων μεταλλικών οξειδίων), στερεών

ηλεκτρολυτών και καταλυτικών αντιδράσεων. Μελέτη σε αυτή την περιοχή έχει συνοψισθεί αρκετές φορές τα τελευταία χρόνια [18, 19, 22-27].

Ένα πλήθος τεχνικών από την επιστήμη των επιφανειών καθώς και ηλεκτροχημικών τεχνικών έχουν δείξει ότι το EPOC είναι λόγω ηλεκτροχημικά ελεγχόμενης μετανάστευσης (spillover ή πιο συχνά reverse-spillover ή backspillover) των προωθητικών ιοντικών ειδών (π.χ. O^{2-} για την περίπτωση της YSZ, Na^+ ή K^+ για την περίπτωση της $\beta''-Al_2O_3$), από τον ιοντικό ή μεικτό ιοντικό-ηλεκτρονικό αγωγό - φορέα στην εκτεθειμένη στην καταλυτική επιφάνεια αέρια φάση, μέσω του τριφασικού ορίου καταλύτη-αέριας φάσης-ηλεκτρολύτη (tpb) [18, 22-31]. Έτσι, τόσο η καταλυτική ενεργότητα όσο και εκλεκτικότητα επηρεάζονται σημαντικά, αντιστρέπτα, και ως ένα βαθμό προβλέψιμα [18, 24]. Η στενή σύνδεση μεταξύ του EPOC, της κλασικής χημικής ενίσχυσης και των αλληλεπιδράσεων μετάλλου φορέα (MSI) με αγωγούς ιόντων έχει καθιερωθεί από ένα πλήθος τεχνικών [18, 22, 26, 32-35].

Δυο παράμετροι χρησιμοποιούνται συνήθως για την ποσοτικοποίηση του EPOC [18]:

1. ο λόγος προσαύξησης του ρυθμού, ρ , ο οποίος ορίζεται από την Εξίσωση (1):

$$\rho = r / r_0 \quad (1)$$

όπου r είναι ο ηλεκτροενισχυμένος καταλυτικός ρυθμός και r_0 είναι ο καταλυτικός ρυθμός (δηλ. ο ρυθμός του ανοιχτού κυκλώματος), και

2. η φαινόμενη Φαρανταϊκή ενίσχυση, Λ , η οποία ορίζεται από την Εξίσωση (2):

$$\Lambda = \Delta r_{\text{catalytic}} / (I / F) \quad (2)$$

όπου $\Delta r_{\text{catalytic}}$ είναι η διαφορά των καταλυτικών ρυθμών από το κλειστό στο ανοιχτό κύκλωμα (σε g-eq/s), και I είναι το επιβαλλόμενο ρεύμα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, λαμβάνοντας υπόψη τη στοιχειομετρία για τη μεθανοποίηση και τη (RWGS, δηλ.



αυτό υποδηλώνει

$$\Lambda_{CH_4} = 8\Delta r_{CH_4} / (I / F) \quad (5)$$

$$\Lambda_{CO} = 2\Delta r_{CO} / (I / F) \quad (6)$$

όπου r_{CH_4} είναι σε mol CH_4 /s και r_{CO} είναι σε mol CO /s.

Το δυναμικό του καταλύτη, U_{WR} , είναι το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας (W) σε σχέση με ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, R [18]. Το επιβαλλόμενο ρεύμα, I, ρέει ανάμεσα στον καταλύτη και στο μετρητικό ηλεκτρόδιο.

Μια αντίδραση ορίζεται ως ηλεκτρόφοβη (ή νουκλεόφιλη) όταν ο ρυθμός αυξάνεται με την αύξηση του δυναμικού του καταλύτη ($\partial I/\partial U_{WR} > 0$), ηλεκτρόφιλη όταν ο ρυθμός μειώνεται με την αύξηση του δυναμικού του καταλύτη ($\partial I/\partial U_{WR} < 0$), τύπου ηφαιστείου όταν η αντίδραση παρουσιάζει ένα μέγιστο με διαφορετικά δυναμικά, και αντίστροφου ηφαιστείου όταν ο ρυθμός περνάει από ένα ελάχιστο με επιβολή διαφόρων δυναμικών [18]. Το δυναμικό του καταλύτη U_{WR} είναι μια γνησίως αύξουσα συνάρτηση του έργου εξόδου, Φ , της επιφάνειας του καταλύτη και σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών αυτά τα δυο συνδέονται με την Εξίσωση 7 [16, 26]:

$$\Delta\Phi = e\Delta U_{WR} \quad (7)$$

Έχει βρεθεί ότι απλοί κανόνες ισχύουν, έγκυροι τόσο για την κλασική ενίσχυση όσο και για την Ηλεκτροχημική Ενίσχυση [36-38], οι οποίοι επιτρέπουν την πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος κατά την προώθηση με την βάση των κινητικών της αντίδρασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, σε σχέση με τον δότη ηλεκτρονίων (D) και τον δέκτη ηλεκτρονίων (A).

Η Ηλεκτροχημική Ενίσχυση της υδρογόνωσης του CO_2 έχει μελετηθεί σε καταλυτικά φιλμ Ru σε YSZ [39, 40], $Na-\beta''-Al_2O_3$ [40], $K-\beta''-Al_2O_3$ [41] και $BaZrO_{0.85}Y_{0.15}O_{3-\alpha}$ (BZY) [42], έναν αγωγό H^+ . Η ρόφηση του Na [43, 44] και K [45, 46] στο Ru(001) έχει διερευνηθεί διεξοδικά στο παρελθόν [43-46].

Ο Lambert και οι συνεργάτες του έδειξαν ότι ροφημένο Na και K το οποίο εισάγεται μέσω της επιβολής διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη είναι πανομοιότυπο με αυτό το οποίο εισάγεται μέσα από την αέρια φάση [19]. Έχουν επίσης δείξει ότι κατά τη διάρκεια μελετών EPOC παρουσία H_2O και CO_2 , τα περισσότερα από τα αλκαλικά άτομα είναι υπό τη μορφή υδροξειδίων και καρβονικών. Επειδή, όμως, τα K και Na έχουν μεγάλη διπολική ροπή, της τάξης των 10 Debye και επομένως είναι 5 τάξεις μεγαλύτερη από τα ιόντα στο μετρητικό ηλεκτρόδιο [47], η προωθητική ενεργότητα του K και του Na παραμένει πρακτικά η ίδια όπως υπό την απουσία των ιόντων τους στο μετρητικό ηλεκτρόδιο [18, 19].

Στο έργο αυτό γίνεται μια συζήτηση των ομοιοτήτων στα κινητικά αποτελέσματα καθώς και στα αποτελέσματα της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης για τις

τέσσερις διαφορετικές περιπτώσεις καθώς και μια ποσοτική σύγκριση με βάση τους κανόνες της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης, οι οποίοι επιτρέπουν την πρόβλεψη της συμπεριφοράς του ρυθμού σε σχέση με το δυναμικό του καταλύτη ή το έργο εξόδου με βάση τα κινητικά του ανοιχτού κυκλώματος [36-38].

Επιπλέον, μελετήθηκε η υδρογόνωση του CO₂ χρησιμοποιώντας καταλύτες ρουθηνίου και κοβαλτίου εναποθεθειμένους σε υπόστρωμα διοξειδίου του τιτανίου σε μορφή σκόνης. Σκοπός ήταν η μεταξύ τους σύγκριση, καθώς και σύγκριση με διμεταλλικό καταλύτη που περιέχει και τα δύο μέταλλα. Δεδομένου ότι το Ru έχει ως κύριο προϊόν το μεθάνιο σε υψηλή μετατροπή και ότι το κοβάλτιο οδηγεί σε μεγαλύτερο πλήθος υδρογονανθράκων, αλλά με μικρότερη μετατροπή, στόχος του διμεταλλικού καταλύτη ήταν η επίτευξη ταυτόχρονα υψηλότερης μετατροπής και μεγαλύτερου πλήθους υδρογονανθράκων

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Μελέτη της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης (EPOC)

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν σε μορφή δισκίων από

- 8 mol% Y₂O₃-σταθεροποιημένα σε ZrO₂ (YSZ) διαμέτρου 18 mm και πάχους 2mm της εταιρίας Ceraflex,
- β"-Al₂O₃ διαμέτρου 20 mm και πάχους 3 mm της Ionotec
- BZY (BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃ + 1 wt% NiO) με διάμετρο 18 mm πάχους 2 mm της εταιρίας NorECs AS.

Τα ηλεκτρόδια αναφοράς και βοηθητικό, που βρίσκονταν στη μία πλευρά των δισκίων, αποτελούνταν από Au. Ο Au εναποτίθεντο στα δισκία σε μορφή πάστας χρυσού (Metalor A1118) και στην πορεία πυρώνονταν στους 650 °C για 1 hr.

Τυφλά πειράματα έδειξαν ότι ο χρυσός δεν είναι καταλυτικά ενεργός τόσο για την αντίδραση της μεθανοποίησης όσο και της RWGS.

Στην άλλη πλευρά των δισκίων, στο ηλεκτρόδιο εργασίας, εναποτίθεντο το υμένιο Ru με την τεχνική του υγρού εμποτισμού από διάλυμα RuCl₃ σε ισοπροπανόλη συγκέντρωσης 150 mM στους 50 °C. Ακολούθησε πύρωση στους 500 °C για 1 hr. Η φόρτιση του καταλύτη σε Ru ήταν ~1 mg για την περίπτωση του

Ru/Na-β"-Al₂O₃ και του Ru/BZY, ~2 mg για το Ru/K-β"-Al₂O₃ και ~3 mg Ru/YSZ. Πριν από κάθε πείραμα προηγούνταν αναγωγή σε 5% H₂/He στους 300 °C για 1hr. Η αντίδραση έλαβε χώρα σε έναν αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας μονής πελλέτας που περιγράφεται αναλυτικά σε προηγούμενες εργασίες [40,41]. Η πελλέτα τοποθετήθηκε σε ένα σωλήνα χαλαζία όγκου 70 cm³, ο οποίος ήταν κλειστός από τη μία του πλευρά. Τα τρία ηλεκτρόδια (όλα εκτίθεντο στο αέριο μίγμα) συνδέονταν με σύρματα χρυσού τα οποία λειτουργούν σαν ηλεκτρικοί αγωγοί για τη σύνδεση με το εξωτερικό κύκλωμα (γαλβανοστάτης-ποτενσιοστάτης). Η σύσταση του αέριου μίγματος τροφοδοσίας και η συνολική παροχή, F_t, ελέγχονταν από ηλεκτρονικά ροόμετρα μάζας (Brooks). Τα αντιδρώντα ήταν πρότυπα αέρια μίγματα 3% CO₂ και 30% H₂ αραιωμένα σε He. Επιπλέον παρέχόταν καθαρό He (99.999%) για περαιτέρω ρύθμιση της ολικής παροχής αλλά και της σύστασης του εισερχόμενου αέριου μίγματος στα επιθυμητά επίπεδα. Η συνολική ογκομετρική παροχή σε όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν κυμαινόταν μεταξύ 100 έως 400 cm³/min, σε ατμοσφαιρική πίεση. Η αναλογία των αερίων H₂/CO₂ κυμαίνονταν μεταξύ 1 και 15.

Η ανάλυση των αερίων αντιδρώντων και προϊόντων στην έξοδο του αντιδραστήρα γινόταν χρησιμοποιώντας αέρια χρωματογραφία (χρησιμοποιώντας στήλες Porapaq QS και Molecular Sieve 5A) σε συνδυασμό με έναν αναλυτή υπερύθρου CO₂-CO-CH₄ (Fuji Electric). Τα σταθερά ρεύματα και δυναμικά επιβάλλονταν χρησιμοποιώντας ένα γαλβανοστάτη/ποτενσιοστάτη AMEL 2053.

Ο χαρακτηρισμός των καταλυτών παρουσιάζεται αναλυτικά σε προηγούμενες εργασίες [39-41]. Η ενεργός καταλυτική επιφάνεια των υμενίων Ru/YSZ και Ru/BZY υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας δεδομένα από γαλβανοστατικά διαγράμματα δυναμικής απόκρισης (galvanostatic transient technique), μετρώντας το χρόνο χαλάρωσης, τ, που προσδιορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει ο ρυθμός στο 63% της τελικής του τιμής (σε μόνιμη κατάσταση) σε ένα τυπικό πείραμα δυναμικής απόκρισης [18, 39, 40, 42]. Με αυτή την τεχνική είναι δυνατό να υπολογιστούν τα ενεργά κέντρα του οξυγόνου ή του υδρογόνου, N_G, στην πολωμένη ανοδική επιφάνεια. Υποθέτοντας αναλογία 1:1 ενεργών κέντρων της καταλυτικής επιφάνειας: αναλογία O ή 2H, η ενεργός καταλυτική επιφάνεια, N_G, εκφρασμένη σε mol μετάλλου, μπορεί να υπολογιστεί κατά τη διάρκεια επιβολής ρεύματος από την εξίσωση [18,26]:

$$N_G = \frac{I_t}{2F} \quad (8)$$

Χρησιμοποιώντας την Εξίσωση (8) και γαλβανοστατικά διαγράμματα δυναμικής απόκρισης, η ενεργός καταλυτική επιφάνεια, N_G , υπολογίστηκε ίση με $\sim 5 \times 10^{-7}$ mol για την περίπτωση του Ru/YSZ και $\sim 1.1 \times 10^{-7}$ mol για την περίπτωση του Ru/BZY [39, 40, 42].

Η ενεργός καταλυτική επιφάνεια των καταλυτών Ru/Na-β"-Al₂O₃ και Ru/K-β"-Al₂O₃ υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας γαλβανοστατικά διαγράμματα δυναμικής απόκρισης σε συνδυασμό με την Εξίσωση του Helmholtz και του Νόμου του Faraday, όπως περιγράφεται σε προηγούμενες εργασίες [18, 48].

Από την κλίση, dU_{WR} / dt , που προκύπτει από τα γαλβανοστατικά πειράματα και τα διαγράμματα δυναμικής απόκρισης αυτών, καθώς και χρησιμοποιώντας το επιβαλλόμενο ρεύμα, I , αλλά και τις τιμές των διπολικών ροπών του Na στο Ru(001) ($P_{o,Na} = 2 \times 10^{-29}$ C·m ή 6 Debye [47]) ή του K στο Ru(001) ($P_{o,K} = 4.6 \times 10^{-29}$ C·m or 13.8 Debye [47]) είναι δυνατό να υπολογιστούν οι τιμές N_G για τους καταλύτες Ru/Na-β"-Al₂O₃ και Ru/K-β"-Al₂O₃, υποθέτοντας αναλογία στοιχειομετρικής ρόφησης 1:1 και είναι ίσες με 4×10^{-7} mol και 1.4×10^{-6} mol αντίστοιχα. Οι παραπάνω τιμές για την ενεργό καταλυτική επιφάνεια, N_G , χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των ρυθμών αναστροφής (turnover frequency, TOFs)

2.2. Καταλυτική Μελέτη υποστηριγμένων καταλυτών (καταλυτικές κονιές)

Τα πειράματα εκτελέστηκαν σε αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης σε θερμοκρασιακό εύρος 140 - 460°C και σε πιέσεις μέχρι 7 bar. Πριν από κάθε πείραμα, προηγούνταν αναγωγή του δείγματος υπό ροή υδρογόνου 10% (υπόλοιπο: He) σε θερμοκρασία 400°C. Σε κάθε πείραμα η τροφοδοσία ήταν στα 100 ml/min και περιείχε τα αντιδρώντα σε συγκεντρώσεις 7% H₂ και 1% CO₂ (υπόλοιπο: He). Τα προϊόντα της αντίδρασης με καταλύτη Ru ήταν κυρίως CH₄ και CO, ενώ με χρήση Co εμφανίστηκαν και υψηλότερα αλκάνια. Ο διμεταλλικός καταλύτης έδωσε ακόμα μεγαλύτερο πλήθος υδρογονανθράκων από το Co (μέχρι και εξάνιο), χωρίς να χάσει την υψηλή μετατροπή του καταλύτη Ru.

Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Αρχικά, παρασκευαζόταν υδατικό διάλυμα (~70 ml) πρόδρομων ενώσεων (Ruthenium (III) nitrosyl nitrate, Ru 31.1% min, Alfa Aesar και Cobalt (II) nitrate, Alfa) συγκεντρώσεως τέτοιας ώστε να επιτευχθεί η τελική επιθυμητή κατά βάρος φόρτιση του καταλύτη, και στη συνέχεια προστίθετο προκαθορισμένη ποσότητα

φορέα (5g TiO₂ P25, Degussa). Το μίγμα τοποθετούταν σε περιστροφικό εξατμιστήρα σε θερμοκρασία ~60-70 °C και πίεση 50 mbar και παρέμενε εκεί υπό συνεχή ανάδευση έως πλήρους εξατμίσεως του ύδατος. Ακολουθούσε συλλογή του ιζήματος από τα τοιχώματα της φιάλης και παραμονή σε ξηραντήρα (10-15min) με αφυγραντικά μέσα σε θερμοκρασία 100 °C. Τέλος, ο καταλύτης πυρωνόταν στους 500 °C για 1 h σε ατμοσφαιρικό αέρα.

Ο αντιδραστήρας ήταν ένα τμήμα γραμμής (σωλήνα) μεταφοράς αερίων ανοξείδωτου χάλυβα 1/4", στο μέσον του οποίου βρισκόταν υαλοβάμβακας για την στήριξη του καταλύτη. Επίσης, μέσα στον αντιδραστήρα, στο ύψος της κλίνης, βρισκόταν η απόληξη θερμοστοιχείου, το οποίο χρησιμοποιείτο για τον έλεγχο της λειτουργίας φούρνου, στον οποίο βρισκόταν ο αντιδραστήρας, μέσω κατάλληλου θερμορυθμιστή. Το σύστημα τροφοδοσίας αποτελούνταν από φιάλες που περιείχαν τα αέρια αντιδρώντα υπό πίεση, καθώς και ροόμετρα για τη ρύθμιση της ροής.

Το σύστημα ανάλυσης αποτελούνταν από ένα χρωματογράφο αερίων Shimadzu GC-2010 Plus με τριχοειδή στήλη ValcoPlot Alumina και αναλυτή ιονισμού φλόγας (FID) για την ανάλυση των υδρογονανθράκων και έναν αναλυτή υπερύθρων Fuji Electric Gas Analyzer για την ανάλυση του CO₂ και του CO.

Τα πειράματα εκτελούνταν σε μόνιμη κατάσταση σε θερμοκρασιακό εύρος 140 – 460 °C (ανά 40 °C) και σε πιέσεις μέχρι 7 bar (με χρήση στραγγαλιστικής βαλβίδας μετά την έξοδο του αντιδραστήρα). Κάθε δείγμα αποτελούνταν από 200 mg καταλύτη ενώ πριν από κάθε πείραμα προηγούνταν αναγωγή του δείγματος υπό ροή υδρογόνου 10% (υπόλοιπο He) σε θερμοκρασία 400°C. Η τροφοδοσία ήταν σταθερή στα 100 ml/min και περιείχε τα αντιδρώντα σε συγκεντρώσεις 7% H₂ και 1% CO₂ (υπόλοιπο He).

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1. Μελέτη της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης (EPOC)

3.1.1. Επισκόπηση της κινητικής συμπεριφοράς και ενίσχυσης του Ru/YSZ

Τα Σχήματα 1a και 1b αντιστοιχούν στον καταλύτη Ru/YSZ και απεικονίζουν την εξάρτηση του ρυθμού μαθανοποίησης, r_{CH_4} , και του ρυθμού σχηματισμού του CO, r_{CO} , από τις μερικές πιέσεις των H₂, p_{H_2} , (Σχήμα 1a) και CO₂, p_{CO_2} , (Σχήμα 1b). Είναι αξιοσημείωτο ότι ο ρυθμός της μεθανοποίησης είναι θετικής τάξης ως προς

το H_2 , δηλαδή $(\partial r_{CH_4} / \partial p_{H_2}) > 0$ και αρνητικής τάξης ως προς το CO_2 , δηλαδή $(\partial r_{CH_4} / \partial p_{CO_2}) < 0$.

Σύμφωνα με τους κανόνες της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης [36-38] αυτό συνεπάγεται ότι η αντίδραση μεθανοποίησης είναι ηλεκτρόφοβη (πυρηνόφιλη), δηλαδή αναμένεται $(\partial r_{CH_4} / \partial U_{WR}) > 0$, όπως πράγματι παρατηρείται πειραματικά (Σχήμα 1c).

Ομοίως, στα Σχήματα 1a και 1b παρατηρείται ότι ο ρυθμός σχηματισμού του CO μέσω της αντίδρασης RWGS είναι αρνητικής τάξης ως προς το H_2 , δηλαδή $\partial r_{CO} / \partial p_{H_2} < 0$ και θετικής τάξης ως προς το CO_2 , δηλαδή $\partial r_{CO} / \partial p_{CO_2} > 0$. Σύμφωνα με τους κανόνες της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης αυτό συνεπάγεται ότι η αντίδραση RWGS είναι ηλεκτρόφιλη, δηλαδή $(\partial r_{CO} / \partial U_{WR}) < 0$, όπως παρατηρείται πειραματικά και φαίνεται στο Σχήμα 1c.

3.1.2 Κινητική της αντίδρασης της μεθανοποίησης

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται η εξάρτηση του ρυθμού της μεθανοποίησης από τη μερική πίεση του υδρογόνου, p_{H_2} , και για τους 4 καταλύτες, δηλαδή Ru/YSZ, Ru/BZY(H^+), Na-β"- Al_2O_3 και K-β"- Al_2O_3 . Αυτό που μπορεί να παρατηρήσει κανείς είναι ότι και για τα τέσσερα δείγματα, σε χαμηλές τιμές p_{H_2} η κινητική είναι θετικής τάξης ως προς το H_2 , δηλ. $\partial r_{CH_4} / \partial p_{H_2} > 0$, τόσο για τη μη ενισχυμένη κατάσταση όσο και υπό πόλωση. Στις περιπτώσεις των φορέων YSZ και BZY, η μη ενισχυμένη κατάσταση αντιστοιχεί σε μη επιβολή ρεύματος ή δυναμικού, το οποίο δηλώνεται στο Σχήμα 2 ως ανοιχτό κύκλωμα. Στην περίπτωση των Na-β"- Al_2O_3 και K-β"- Al_2O_3 στερεών ηλεκτρολυτών, η μη ενισχυμένη κατάσταση αντιστοιχεί σε καθαρή από ιόντα επιφάνεια η οποία επιτυγχάνεται με την επιβολή θετικού δυναμικού ($U_{WR} = 0.8$ V) για 30 λεπτά.

Από το Σχήμα 2 μπορεί κανείς να παρατηρήσει επίσης ότι στην περίπτωση των φορέων ιόντων O^{2-} και H^+ , όπου ο ρυθμός παραμένει θετικής τάξης ως προς το H_2 και σε υψηλές p_{H_2} , ο ρυθμός της μεθανοποίησης είναι μια αυξανόμενη συνάρτηση και του δυναμικού του καταλύτη, $(\partial r / \partial U) > 0$, δηλ. η αντίδραση είναι ηλεκτρόφοβη. Εν αντιθέσει, στην περίπτωση των φορέων ιόντων Na^+ και K^+ , όπου ο ρυθμός μειώνεται με αύξηση της p_{H_2} , ο ρυθμός παρουσιάζει ένα μέγιστο συναρτησει του δυναμικού, δηλ. παρουσιάζει συμπεριφορά ηφαιστείου.

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η εξάρτηση του ρυθμού της μεθανοποίησης, r_{CH_4} , από τη μερική πίεση του CO_2 , p_{CO_2} . Από το Σχήμα αυτό μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι ο ρυθμός περνά από ένα μέγιστο, κάτι που υποδηλώνει ισχυρή ρόφηση του CO_2 , και ότι είναι μηδενικής προς αρνητικής τάξης ως προς το CO_2 για $p_{\text{CO}_2} > 1 \text{ kPa}$, δηλ. $(\partial r_{\text{CH}_4} / \partial p_{\text{CO}_2}) < 0$. Το μέγιστο αυτό του ρυθμού είναι γνωστό ότι αντιστοιχεί σε περίπου ίσες καλύψεις των αντιδρώντων [18]. Επίσης, για τις περιπτώσεις των αγωγών O^{2-} και H^+ ο ρυθμός αυξάνεται μονότονα με το δυναμικό $(\partial r_{\text{CH}_4} / \partial U_{\text{WR}}) > 0$, δηλ. παρατηρείται ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά, ενώ στην περίπτωση των αγωγών Na^+ και K^+ , ο ρυθμός περνά από μέγιστο παρουσιάζοντας συμπεριφορά ηφαιστείου.

3.1.3 Κινητική της αντίδρασης παραγωγής CO, RWGS

Η κινητική της αντίδρασης RWGS (παραγωγή CO) (εξίσωση 4), απεικονίζεται στα Σχήματα 4 και 5. Στο Σχήμα 4 παρουσιάζεται η εξάρτηση του ρυθμού από την p_{H_2} , η οποία είναι μηδενικής ή αρνητικής ως προς το H_2 για $p_{\text{H}_2} > 2 \text{ kPa}$. Αντίθετα, ο ρυθμός της RWGS είναι πάντα θετικής τάξης ως προς το CO_2 και για τους 4 αγωγούς, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.

Επιπρόσθετα, μπορεί κανείς να παρατηρήσει από το Σχήμα 5 ότι ο ρυθμός σχηματισμού του CO μειώνεται αυξανόμενου του δυναμικού (ηλεκτρόφιλη συμπεριφορά, δηλ. $(\partial r_{\text{CO}} / \partial U_{\text{WR}}) < 0$) και για τους 4 φορείς.

3.1.4 Εξάρτηση της εκλεκτικότητας από τη σύσταση των αντιδρώντων

Ως απόρροια των αποτελεσμάτων των ενοτήτων 3.1.2 και 3.1.3, η εκλεκτικότητα του CH_4 , S_{CH_4} , αυξάνεται σημαντικά με αύξησης της p_{H_2} (Σχ. 6), ενώ η εκλεκτικότητα του CO, S_{CO} , επιδεικνύει την αντίθετη συμπεριφορά.

Στις περιπτώσεις των YSZ και BZY αυτή η αύξηση της εκλεκτικότητας είναι πολύ μεγάλη καθώς αυξάνεται από 10% σε 90%, στην περίπτωση του YSZ και από ~0% σε 88%, στην περίπτωση του BZY σε δυναμικό $U_{\text{WR}} = 0.5 \text{ V}$, (Σχ. 6).

Από το Σχήμα 6 είναι φανερό ότι αύξηση του δυναμικού οδηγεί γενικά σε αύξηση της S_{CH_4} και μείωση της S_{CO} , γεγονός που θα συζητηθεί παρακάτω.

3.1.5 Εξάρτηση του ρυθμού από τη θερμοκρασία, το δυναμικό του καταλύτη και το έργο εξόδου.

Η ενέργεια ενεργοποίησης για την παραγωγή του CO, E_{CO} , βρέθηκε να είναι 71 kJ/mol για το Ru/YSZ (για εύρος θερμοκρασιών 260-320°C), για το Ru/BZY και οι δύο ενέργειες ενεργοποίησης E_{CO} και E_{CH_4} βρέθηκαν να είναι 92 kJ/mol για το θερμοκρασιακό εύρος 330-450°C και 75-79 kJ/mol για το Ru/K-β"-Al₂O₃ στο εύρος 300-380°C. Αυτές οι τιμές είναι σε συμφωνία με τις βιβλιογραφικές τιμές των 72 kJ/mol για Ru/SiO₂ [10] και 79 kJ/mol για Ru/Al₂O₃ [9] και για πολύ καλά διεσπαρμένο καταλύτη Ru.

Τα βασικά χαρακτηριστικά της εξάρτησης του ρυθμού από το δυναμικό του καταλύτη φαίνονται από τα Σχήματα 1-5 και παρουσιάζονται λεπτομερώς στο Σχήμα 7. Ο ρυθμός σχηματισμού CO μειώνεται μονότονα με αύξηση του δυναμικού και για τους τέσσερις αγωγούς, δηλ. παρουσιάζει ηλεκτροφίλη συμπεριφορά ($\partial r / \partial U_{WR} < 0$).

Αντιθέτως, ο ρυθμός της μεθανοποίησης αυξάνεται μονότονα με το δυναμικό (πυρυνόφιλη συμπεριφορά, $\partial r / \partial U_{WR} > 0$) μόνο για τους αγωγούς YSZ και BZY (Σχ. 7). Στην περίπτωση των Na-β"-Al₂O₃ και K-β"-Al₂O₃ στερεών ηλεκτρολυτών, ο ρυθμός της μεθανοποίησης, r_{CH_4} , παρουσιάζει εένα μέγιστο με αύξηση του δυναμικού, δηλ. παρουσιάζει συμπεριφορά ηφαιστείου, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7. Αυτή η συμπεριφορά είναι φανερή και από το Σχήμα 8 που απεικονίζει τη δυναμική εξάρτηση των ρυθμών αναστροφής TOF_{CO} και TOF_{CH_4} από το δυναμικό του καταλύτη, U_{WR} . Ο δεύτερος άξονας δυναμικού, $U_{WR(Na)}$, που εμφανίζεται σε αυτά τα Σχήματα αναφέρεται μόνο στα αποτελέσματα με τον αγωγό Na-β"-Al₂O₃. Έχει οριστεί ως $U_{WR(Na)} = U_{WR} + 0.65$, έτσι ώστε τα μέγιστα του r_{CH_4} και κατ'επέκταση του TOF_{CH_4} που εμφανίζονται στα δείγματα Na-β"-Al₂O₃ και K-β"-Al₂O₃, να συμπίπτουν. Αυτή η διόρθωση είναι πολύ λογική καθώς η τιμή του U_{WR} για τους αγωγούς ιόντων Na⁺ και K⁺ εξαρτάται από την κάλυψη του ηλεκτροδίου αναφοράς από τα κατιόντα αυτά, γεγονός που δεν μπορεί να ελεγχθεί a priori, δηλ. κατά την παρασκευή του καταλύτη.

Η εμφάνιση της συμπεριφοράς ηφαιστείου στις περιπτώσεις των Na-β"-Al₂O₃ και K-β"-Al₂O₃ σχετίζεται με το γεγονός ότι οι καμπύλες του ρυθμού συναρτήσεως της p_{H_2} και p_{CO_2} παρουσιάζουν τοπικό μέγιστο, όπως φαίνεται στα Σχήματα 2 και 3 και αναλύεται στην ενότητα 3.1.6.

Είναι σημαντικό να αναφέρουμε στο Σχήμα 8, ότι ενώ ο TOF_{CH_4} κοντά σε δυναμικό $U_{WR} = 0$ μεταβάλλεται ελάχιστα, λιγότερο από 5 φορές, από τον ένα φορέα στον άλλο, ο TOF_{CO} μειώνεται κατά 2 τάξεις μεγέθους, συγκρίνοντας τον BZY και τους αγωγούς ιόντων αλκαλίου. Αυτό οφείλεται στην υψηλότερη κινητικότητα των πρωτονίων έναντι των ιόντων αλκαλίων. Τα πρωτόνια έτσι μπορούν να μεταναστεύουν από τον ηλεκτρολύτη BZY στον καταλύτη ακόμα και σε δυναμικό $U_{WR} = 0$ ενισχύοντας έτσι την παραγωγή CO, όπως παρατηρήθηκε και πειραματικά.

Αυτή η συμπεριφορά είναι συμβατή με τη δυναμική εξάρτηση των εκλεκτικοτήτων S_{CH_4} και S_{CO} , όπως φαίνεται και στο Σχήμα 9. Από αυτό το Σχήμα είναι φανερό ότι η S_{CH_4} είναι εμφανώς υψηλότερη για τα δείγματα Na-β''-Al₂O₃ και K-β''-Al₂O₃ σε σχέση με τους αγωγούς ιόντων O²⁻ και H⁺ και αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω του χαμηλότερου TOF του CO που παράγεται από την αντίδραση RWGS σε Ru εναποτεθειμένο σε αγωγούς Na-β''-Al₂O₃ και K-β''-Al₂O₃.

3.1.6 Ποσοτική σύγκριση των δεδομένων με τους κανόνες ενίσχυσης

Οι κανόνες ενίσχυσης που έχουν ήδη προκύψει από παλαιότερες εργασίες [36-38] μπορούν να περιγραφούν από τις ανισώσεις:

$$\left(\frac{\partial r}{\partial U_{\text{WR}}}\right)\left(\frac{\partial r}{\partial p_{\text{D}}}\right) > 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial r}{\partial U_{\text{WR}}}\right)\left(\frac{\partial r}{\partial p_{\text{A}}}\right) < 0 \quad (9)$$

όπου p_{D} και p_{A} αναφέρονται στο αντιδρών-ηλεκτρονιοδότη και στο αντιδρών-ηλεκτρονιοδέκτη αντίστοιχα. Η ρόφηση ενός δότη/δέκτη ηλεκτρονίων προκαλεί ελάττωση/αύξηση στο έργο εξόδου, Φ , και επομένως, μέσω της εξ. (7), στο δυναμικό U_{WR} . Συνεπώς η ηλεκτρονιοδοτική ή ηλεκτρονιοδεκτική φύση ενός αντιδρώντος μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί πειραματικά παρατηρώντας το πρόσημο του ΔU_{WR} κατά τη ρόφηση του αντιδρώντος.

Στην παρούσα περίπτωση οι ανισότητες (9) παίρνουν τη μορφή:

$$\left(\frac{\partial r}{\partial U_{\text{WR}}}\right)\left(\frac{\partial r}{\partial p_{\text{H}_2}}\right) > 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial r}{\partial U_{\text{WR}}}\right)\left(\frac{\partial r}{\partial p_{\text{CO}_2}}\right) < 0 \quad (10)$$

Από αυτές συνεπάγεται ότι ο καταλυτικός ρυθμός αυξάνεται με το δυναμικό, $(\partial r / \partial U_{\text{WR}}) > 0$, όταν η αντίδραση είναι θετικής τάξεως ως προς το αντιδρών-ηλεκτρονιοδότη (δηλ. H₂), και αρνητικής τάξεως ως προς το αντιδρών-ηλεκτρονιοδέκτη, δηλ. (CO₂). Αυτό συμβαίνει στην περίπτωση της αντίδρασης της μεθανοποίησης (Σχήματα 2 και 3) και όντως η αντίδραση της μεθανοποίησης επιδεικνύει $(\partial r_{\text{CH}_4} / \partial U_{\text{WR}}) > 0$, δηλ. ηλεκτρόφοβη (ή ισοδύναμα πυρηνόφιλη) συμπεριφορά.

Στην αντίθετη περίπτωση, σύμφωνα με τους ίδιους κανόνες (εξ. 9 και 10), ο καταλυτικός ρυθμός ελαττώνεται με το δυναμικό $(\partial r / \partial U_{\text{WR}}) < 0$ όταν η αντίδραση είναι αρνητικής τάξεως ως προς το αντιδρών-ηλεκτρονιοδότη (δηλ. H₂), και θετικής

τάξεως ως προς το αντιδρών-ηλεκτρονιοδέκτη, δηλ. (CO_2). Όπως φαίνεται και στα Σχήματα 4 και 5 αυτό συμβαίνει στην περίπτωση της αντίστροφης αντίδρασης μετατοπίσεως του υδραερίου (RWGS) η οποία όντως επιδεικνύει $(\partial r_{\text{CO}} / \partial U_{\text{WR}}) < 0$, δηλ. ηλεκτρόφιλη συμπεριφορά (Σχήματα 4, 5 και 7).

Συνεπώς όλα τα δεδομένα ρυθμού vs p_{H_2} , ρυθμού vs p_{CO_2} και ρυθμού vs U_{WR} είναι σε συμφωνία με τους κανόνες ενίσχυσης (εξ. 9 και 10), όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.

Σε αυτό το Σχήμα έχουν χρησιμοποιηθεί τα δεδομένα από τα Σχήματα 1 έως 5 για να υπολογισθούν οι παράμετροι:

$$\Omega_{\text{CH}_4, \text{H}_2} = \left(\frac{\partial r_{\text{CH}_4}}{\partial U_{\text{WR}}} \right)_{p_{\text{H}_2}, p_{\text{CO}_2}} \cdot \left(\frac{\partial r_{\text{CH}_4}}{\partial p_{\text{H}_2}} \right)_{U_{\text{WR}}, p_{\text{CO}_2}} \quad (11)$$

$$\Omega_{\text{CH}_4, \text{CO}_2} = \left(\frac{\partial r_{\text{CH}_4}}{\partial U_{\text{WR}}} \right)_{p_{\text{H}_2}, p_{\text{CO}_2}} \cdot \left(\frac{\partial r_{\text{CH}_4}}{\partial p_{\text{CO}_2}} \right)_{U_{\text{WR}}, p_{\text{H}_2}} \quad (12)$$

$$\Omega_{\text{CO}, \text{H}_2} = \left(\frac{\partial r_{\text{CO}}}{\partial U_{\text{WR}}} \right)_{p_{\text{H}_2}, p_{\text{CO}_2}} \cdot \left(\frac{\partial r_{\text{CO}}}{\partial p_{\text{H}_2}} \right)_{U_{\text{WR}}, p_{\text{CO}_2}} \quad (13)$$

$$\Omega_{\text{CO}, \text{CO}_2} = \left(\frac{\partial r_{\text{CO}}}{\partial U_{\text{WR}}} \right)_{p_{\text{H}_2}, p_{\text{CO}_2}} \cdot \left(\frac{\partial r_{\text{CO}}}{\partial p_{\text{CO}_2}} \right)_{U_{\text{WR}}, p_{\text{H}_2}} \quad (14)$$

και για να εξετασθεί αν το πρόσημο συνάδει με τις προβλέψεις των κανόνων ενίσχυσης. Πράγματι παρατηρείται ότι για πρακτικά όλα τα δεδομένα ισχύει:

$$\Omega_{\text{CH}_4, \text{H}_2} > 0 \quad \Omega_{\text{CO}, \text{H}_2} > 0 \quad (15)$$

$$\Omega_{\text{CH}_4, \text{CO}_2} < 0 \quad \Omega_{\text{CO}, \text{CO}_2} < 0 \quad (16)$$

σε πολύ καλή συμφωνία με τις εξισώσεις (9) και (10). μερικές μικρές αποκλίσεις εμφανίζονται σε χαμηλές τιμές των p_{H_2} και p_{CO_2} όπου ο ρυθμός γίνεται αναπόφευκτα πρώτης τάξεως ως προς το H_2 και το CO_2 ακόμα και όταν προβλέπεται εξάρτηση αρνητικής τάξεως, η οποία όντως προκύπτει για σε υψηλότερες τιμές p_{H_2} και p_{CO_2} .

Οι κανόνες των εξισώσεων (9) και (10) [36] προβλέπουν επίσης την παρατηρούμενη εξάρτηση της εκλεκτικότητας από το δυναμικό του καταλύτη (Σχ. 6). Αφού

$$S_{CH_4} = r_{CH_4} / (r_{CH_4} + r_{CO}) \quad (17)$$

$$S_{CO} = r_{CO} / (r_{CH_4} + r_{CO}) \quad (18)$$

και επίσης

$$(\partial r_{CH_4} / \partial U_{WR}) > 0 \quad , \quad (\partial r_{CO} / \partial U_{WR}) < 0 \quad (19)$$

προκύπτει

$$\partial S_{CH_4} / \partial U_{WR} > 0 \quad (20)$$

$$\partial S_{CO} / \partial U_{WR} < 0 \quad (21)$$

όπως παρατηρείται και πειραματικά (Σχήμα 9).

3.2. Καταλυτικές μελέτες υποστηριγμένων καταλυτών (κόνεις)

Αρχικά, οι μονομεταλλικοί καταλύτες δοκιμάστηκαν ξεχωριστά (σε ατμοσφαιρική πίεση) (Σχ. 11, Σχ. 12).

όπως φαίνεται στα Σχήματα 11 και 12, το Co οδηγεί σε μεγαλύτερο πλήθος υδρογονανθρακικών προϊόντων από ότι το Ru, αλλά χωρίς να επιτυγχάνονται οι υψηλότεροι ρυθμοί παραγωγής μεθανίου του δεύτερου. Στο ακόλουθο σχήμα (Σχ. 13) παρατίθενται τα αποτελέσματα του διμεταλλικού καταλύτη Ru 2% / Co 15 % κ.β. σε TiO_2 . Στο Σχ. 13 φαίνεται ότι ο διμεταλλικός καταλύτης οδηγεί σε μεγαλύτερο πλήθος υδρογονανθράκων από τον καταλύτη Co, διατηρώντας και τον υψηλότερο ρυθμό παραγωγής μεθανίου του καταλύτη Ru. Η επίδραση αυτής της συνέργειας μπορεί να παρατηρηθεί καθαρά για κάθε προϊόν στο Σχήμα 14.

Όπως φαίνεται στο Σχ. 15, αύξηση στην πίεση ενισχύει την παραγωγή υδρογονανθράκων και υποβαθμίζει την παραγωγή του CO. Ακολούθως, για τα αποτελέσματα του διμεταλλικού καταλύτη, έγινε ανάλυση σύμφωνα με το μοντέλο κατανομής πολυμερικών αλυσίδων Schultz – Flory (S-F). Ο πολυμερισμός S-F περιγράφει έναν μη-επιλεκτικό πολυμερισμό επιφανειακών ειδών, μέσω της προσθήκης μονάδων άνθρακα, μία τη φορά, στο άκρο μίας αυξανόμενης αλυσίδας. Ένα μόριο πολυμερούς παράγεται από κάθε αλυσίδα με την προσθήκη της τερματικής του μονάδας άνθρακα. Σε κάθε στάδιο της διαδικασίας του πολυμερισμού, το μοντέλο υποθέτει ότι κάθε επιφανειακό είδος έχει την ίδια πιθανότητα να αντιδράσει, ανεξάρτητα από το μέγεθος της αλυσίδας. Η κατανομή περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\log \frac{W_n}{n} = n \log P + \log \frac{(1-P)^2}{P} \quad (22)$$

$$P = \frac{DP-1}{DP} \quad (23)$$

Όπου:

Όπου W_n το κατά βάρος κλάσμα των αλυσίδων με n άτομα άνθρακα προς τη συνολική μάζα των παραχθέντων υδρογονανθράκων, P η πιθανότητα αύξησης της αλυσίδας και DP ο βαθμός πολυμερισμού.

Από τις εξισώσεις προκύπτει ότι η ποσότητα $\log(W_n/n)$ είναι γραμμική συνάρτηση του n και έχει μόνο μία παράμετρο (το P , που εκφράζεται μέσω του DP). Παραθέτοντας τα δεδομένα μας σε ένα διάγραμμα $\log(W_n/n)$ VS n , δοκιμάζοντας διάφορες τιμές του DP , επιλέγουμε την τιμή που οδηγεί στην ευθεία S-F που περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα. Αυτή η ανάλυση παρουσιάζεται στο Σχήμα 16.

Από το Σχήμα 7, παρατηρούμε ότι το μοντέλο S-F δεν περιγράφει αρκετά ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα. Παρατηρώντας την απόκλιση του μεθανίου από μία, κατά τ' άλλα, ευθεία γραμμή, υποψιαζόμαστε ότι το πρώτο βήμα πολυμερισμού ($C1 \rightarrow C2$) είναι πιο δύσκολο από τα υπόλοιπα, άρα δεν ισχύει η παραδοχή S-F για αυτό το βήμα. Προκειμένου να επιβεβαιώσουμε την παραπάνω υπόθεση, επαναλαμβάνουμε την παραπάνω ανάλυση, αγνοώντας το μεθάνιο (θεωρώντας δηλαδή ότι το πρώτο είδος είναι το αιθάνιο). Αυτή η ανάλυση παρουσιάζεται στο Σχήμα 17.

Όπου W_n' το κατά βάρος κλάσμα των αλυσίδων με n άτομα άνθρακα προς τη συνολική μάζα των παραχθέντων υδρογονανθράκων πλην μεθανίου. Από την καλή συμφωνία του S-F για $DP = 1,3$ με την παραπάνω ανάλυση, συμπεραίνουμε ότι η παραγωγή υδρογονανθράκων με $n \geq 2$ μπορεί να μοντελοποιηθεί ως μη επιλεκτικός πολυμερισμός επιφανειακών ειδών με την προσθήκη μίας μονάδας άνθρακα τη φορά.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η συγκριτική μελέτη της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης του CO₂ προς CH₄ και CO σε καταλυτικά ηλεκτρόδια Ru εναποτεθειμένα επί κεραμικών φορέων αγωγών ιόντων O²⁻, H⁺, Na⁺ και K, φανερώνει μεγάλες ομοιότητες και μικρές διαφορές μεταξύ αυτών των καταλυτικών συστημάτων. Στην περίπτωση της YSZ και του BZY, θετική επιβολή δυναμικού, η οποία αντιστοιχεί σε παροχή O²⁻ στον καταλύτη, ή απομάκρυνση H⁺ από αυτόν, οδηγεί σε ενισχυμένο ρυθμό μεθανοποίησης και μειωμένο ρυθμό παραγωγής CO.

Η ίδια υποβάθμιση της παραγωγής του CO αυξανομένου του δυναμικού παρατηρείται και με χρήση των φορέων αγωγών Na⁺ και K⁺. Σε αυτήν την περίπτωση, βέβαια, ο ρυθμός της μεθανοποίησης περνάει από μέγιστο αυξανομένου του δυναμικού, δηλ. παρατηρείται συμπεριφορά τύπου ηφαιστείου. Σε όλες τις περιπτώσεις η παρατηρούμενη συμπεριφορά ενίσχυσης βρίσκεται σε άριστη συμφωνία με του κανόνες ενίσχυσης που περιγράφονται με τις εξισώσεις (10) και, πιο γενικά, με τις εξισώσεις (9), οι οποίες μπορούν και οι δύο να δικαιολογηθούν από αλληλεπιδράσεις «μέσω του κενού» (“through the vacuum”) λαμβάνοντας υπόψιν τις ελκτικές ή απωστικές αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου στην αποτελεσματική διπλοστιβάδα που βρίσκεται στη διεπιφάνεια μετάλλου-αερίου [18, 26, 30, 38], ή επίσης από αλληλεπιδράσεις «μέσω του μετάλλου» (“through the metal”) λαμβάνοντας υπόψιν τη μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας μεταξύ μετάλλου και ροφημένων ειδών (donation / backdonation) [30, 38].

Όσον αφορά τους υποστηριγμένους καταλύτες, έχει παρατηρηθεί ότι ο διμεταλλικός καταλύτης οδηγεί σε μεγάλο πλήθος υδρογονανθράκων, διατηρώντας ταυτόχρονα και τον υψηλό ρυθμό παραγωγής μεθανίου. Η αύξηση της πίεσης ενισχύει την παραγωγή των υδρογονανθράκων, ενώ υποβαθμίζει την παραγωγή του CO. Και τελικά, • Η παραγωγή υδρογονανθράκων με $n \geq 2$ μπορεί να μοντελοποιηθεί ως μη επιλεκτικός πολυμερισμός επιφανειακών ειδών σύμφωνα με το μοντέλο κατανομής Schultz – Flory.

REFERENCES

- [1] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chemical Society Reviews*, 40 (2011) 3703-3727.
- [2] J. Ma, N. Sun, X. Zhang, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei, Y. Sun, *Catalysis Today*, 148 (2009) 221-231.
- [3] U. Rodemerck, M. Holeňa, E. Wagner, Q. Smejkal, A. Barkschat, M. Baerns, *ChemCatChem*, 5 (2013) 1948-1955.
- [4] S. Saeidi, N.A.S. Amin, M.R. Rahimpour, *Journal of CO₂ Utilization*, 5 (2014) 66-81.
- [5] M.R. Prairie, A. Renken, J.G. Highfield, K. Ravindranathan Thampi, M. Grätzel, *Journal of Catalysis*, 129 (1991) 130-144.
- [6] S. Sharma, Z. Hu, P. Zhang, E.W. McFarland, H. Metiu, *Journal of Catalysis*, 278 (2011) 297-309.
- [7] S. Tada, O.J. Ochieng, R. Kikuchi, T. Haneda, H. Kameyama, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 10090-10100.
- [8] C. Janke, M.S. Duyar, M. Hoskins, R. Farrauto, *Applied Catalysis B: Environmental*, 152-153 (2014) 184-191.
- [9] K. Müller, M. Städter, F. Rachow, D. Hoffmannbeck, D. Schmeißer, *Environmental Earth Sciences*, 70 (2013) 3771-3778.
- [10] G.D. Weatherbee, C.H. Bartholomew, *Journal of Catalysis*, 87 (1984) 352-362.
- [11] Z. Kowalczyk, K. Stołeczki, W. Raróg-Pilecka, E. Miśkiewicz, E. Wilczkowska, Z. Karpiński, *Applied Catalysis A: General*, 342 (2008) 35-39.
- [12] M. Marwood, R. Doepper, A. Renken, *Applied Catalysis A: General*, 151 (1997) 223-246.
- [13] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 1220-1230.
- [14] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Catalysis Today*, 181 (2012) 138-147.
- [15] M. Stoukides, C.G. Vayenas, *Journal of Catalysis*, 70 (1981) 137-146.
- [16] C.G. Vayenas, S. Bebelis, S. Ladas, *Nature*, 343 (1990) 625-627.
- [17] J. Pritchard, *Nature*, 343 (1990) 592-593.
- [18] C.G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda, D. Tsiplakides, *Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion and Metal-Support Interactions*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001.
- [19] R.M. Lambert, *Electrochemical and Chemical Promotion by Alkalies with Metal Films and Nanoparticles*, in: A. Wieckowski, E.R. Savinova, C.G. Vayenas (Eds.) *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, CRC Press, 2003.
- [20] N.A. Anastasijevic, H. Baltruschat, J. Heitbaum, *Electrochimica Acta*, 38 (1993) 1067-1072.
- [21] M.I. Rojas, M.M. Mariscal, E.P.M. Leiva, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 8673-8679.
- [22] C.G. Vayenas, C.G. Koutsodontis, *Journal of Chemical Physics*, 128 (2008) 182506.
- [23] A. Katsaounis, *Journal of Applied Electrochemistry*, 40 (2010) 885-902.
- [24] C.G. Vayenas, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15 (2011) 1425-1435.
- [25] D. Tsiplakides, S. Balomenou, *Catalysis Today*, 146 (2009) 312-318.
- [26] 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, E.A. Baranova, *Chemical Reviews*, 113 (2013) 8192-8260.
- [27] B.C. Jiménez, d.L.C. Antonio, V.J. Luis, D. Fernando, Caravaca Ángel, C.J. González, *One of the Recent Discoveries in Catalysis: The Phenomenon of Electrochemical Promotion in: T.J. C. (Ed.) Advances in Chemistry Research*, Nova Science Publishers, 2012.
- [28] O.A. Marina, I.V. Yentekakis, C.G. Vayenas, A. Palermo, R.M. Lambert, *Journal of Catalysis*, 166 (1997) 218-228.
- [29] I.V. Yentekakis, G. Moggridge, C.G. Vayenas, R.M. Lambert, *Journal of Catalysis*, 146 (1994) 292-305.

- [30] G. Pacchioni, F. Illas, S.G. Neophytides, C.G. Vayenas, J. Phys. Chem. , 100 (1996) 16653-16661.
- [31] C.A. Cavalca, G. Larsen, C.G. Vayenas, G.L. Haller, Journal of Physical Chemistry, 97 (1993) 6115-6119.
- [32] A. de Lucas-Consuegra, J. González-Cobos, V. Carcelén, C. Magén, J.L. Endrino, J.L. Valverde, Journal of Catalysis, 307 (2013) 18-26.
- [33] M.A. Fortunato, A. Princivalle, C. Capdeillayre, N. Petigny, C. Tardivat, C. Guizard, M.N. Tsampas, F.M. Sapountzi, P. Vernoux, Topics in Catalysis, 57 (2014) 1277-1286.
- [34] C.G. Vayenas, R.M. Lambert, S. Ladas, S. Bebelis, S. Neophytides, M.S. Tikhov, N.C. Filkin, M. Makri, D. Tsiplakides, C. Cavalca, K. Besocke, Direct STM, XPS and TPD observation of spillover phenomena over mm distances on metal catalyst films interfaced with solid electrolytes, in: Studies in Surface Science and Catalysis, 1997, pp. 39-47.
- [35] X. Li, F. Gaillard, P. Vernoux, Topics in Catalysis, 44 (2007) 391-398.
- [36] S. Brosda, C.G. Vayenas, J. Wei, Applied Catalysis B: Environmental, 68 (2006) 109-124.
- [37] C.G. Vayenas, S. Brosda, C. Pliangos, Journal of Catalysis, 203 (2001) 329-350.
- [38] C. Vayenas, S. Brosda, Top Catal, 57 (2014) 1287-1301.
- [39] D. Theleritis, S. Souentie, A. Siokou, A. Katsaounis, C.G. Vayenas, ACS Catalysis, 2 (2012) 770-780.
- [40] D. Theleritis, M. Makri, S. Souentie, A. Caravaca, A. Katsaounis, C.G. Vayenas, ChemElectroChem, 1 (2014) 254-262.
- [41] M. Makri, A. Katsaounis, C. Vayenas, Electrochimica Acta, (2015) DOI: 10.1016/j.electacta.2015.1003.1144.
- [42] I. Kalaitzidou, A. Katsaounis, T. Norby, C.G. Vayenas, Journal of Catalysis, (2015) DOI: 10.1016/j.cat.2015.1008.1023.
- [43] C. Benndorf, T.E. Madey, Chemical Physics Letters, 101 (1983) 59-64.
- [44] T. Hertel, H. Over, H. Bludau, M. Gierer, G. Ertl, Surface Science, 301 (1994) 1-10.
- [45] M. Gierer, H. Bludau, T. Hertel, H. Over, W. Moritz, G. Ertl, Surface Science, 279 (1992) L170-L174.
- [46] R.A. DePaola, J. Hrbek, F.M. Hoffmann, The Journal of Chemical Physics, 82 (1985) 2484-2498.
- [47] G. Pirug, C. Ritke, H.P. Bonzel, Surface Science, 257 (1991) 50-62.
- [48] C.G. Vayenas, S. Bebelis, M. Despotopoulou, Journal of Catalysis, 128 (1991) 415-435.

ΛΕΖΑΝΤΕΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Επίδραση της p_{H_2} (a), p_{CO_2} (b) και του δυναμικού του καταλύτη (c) στους ρυθμούς της μεθανοποίησης και της RWGS σε καταλύτη Ru/YSZ. Σημειώστε τη συμβατότητα με τους κανόνες προώθησης, δηλ.. $(\partial r / \partial U_{WR})(\partial r / \partial p_{H_2}) > 0$ και $(\partial r / \partial U_{WR})(\partial r / \partial p_{CO_2}) < 0$, όπου $\Delta\Phi = e\Delta U_{WR}$ (Εξ. (7)) [35].

Σχήμα 2: Επίδραση της p_{H_2} και του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό της μεθανοποίησης για τους καταλύτες Ru/YSZ, Ru/BZY, Ru/Na-β"-Al₂O₃ και Ru/K-β"-Al₂O₃ $p_{CO_2}=1$ kPa.

Σχήμα 3: Επίδραση της P_{CO_2} και του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό της μεθανοποίησης για τους καταλύτες Ru/YSZ, Ru/BZY, Ru/Na-β"-Al₂O₃ και Ru/K-β"-Al₂O₃ $p_{H_2}=7$ kPa.

Σχήμα 4: Επίδραση της p_{H_2} και του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό της RWGS για τους καταλύτες Ru/YSZ, Ru/BZY, Ru/Na-β"-Al₂O₃ και Ru/K-β"-Al₂O₃, $p_{CO_2}=1$ kPa.

Σχήμα 5: Επίδραση της μερικής πίεσης του CO₂, p_{CO_2} , στους ρυθμούς παραγωγής του CO για τα ηλεκτροχημικά κελιά Ru/YSZ, Ru/BZY, Ru/Na-β"-Al₂O₃ και Ru/K-β"-Al₂O₃. $P_{H_2}=7$ kPa.

Σχήμα 6: Επίδραση της μερικής πίεσης του H₂, p_{H_2} , και του δυναμικού στις εκλεκτικότητες των CH₄ και CO για τα ηλεκτροχημικά κελιά Ru/YSZ, Ru/BZY, Ru/Na-β"-Al₂O₃ και Ru/K-β"-Al₂O₃. $P_{CO_2}=1$ kPa.

Σχήμα 7: Επίδραση του δυναμικού στους ρυθμούς παραγωγής των CH₄ και CO για τα ηλεκτροχημικά κελιά Ru/YSZ, Ru/BZY, Ru/Na-β"-Al₂O₃ και Ru/K-β"-Al₂O₃. $P_{H_2}=7$ kPa, $P_{CO_2}=1$ kPa.

Σχήμα 8: Επίδραση του δυναμικού στις συχνότητες TOF των CH₄ και CO για τα ηλεκτροχημικά κελιά Ru/YSZ, Ru/BZY, Ru/Na-β"-Al₂O₃ και Ru/K-β"-Al₂O₃. $P_{H_2}=7$ kPa, $P_{CO_2}=1$ kPa.

Σχήμα 9: Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη στις εκλεκτικότητες του CH₄ και CO για Ru/YSZ, Ru/BZY(H⁺), Ru/Na-β"-Al₂O₃ και Ru/K-β"-Al₂O₃, $p_{CO_2}=1$ kPa, $p_{H_2}=7$ kPa

Σχήμα 10: (α) Επίδραση της p_{H_2} στο σήμα της παραμέτρου Ω_{CH_4, H_2} ορισμένο στην εξίσωση (11) και ειλημένο από τα δεδομένα του Σχήματος 2 και για τους τεσσερις φορείς. **(β)** Επίδραση της p_{CO_2} στο σήμα της παραμέτρου Ω_{CH_4, CO_2} ορισμένο στην

εξίσωση (12) και ειλημένο από τα δεδομένα του Σχήματος 3. **(γ)** Επίδραση της p_{H_2} στο σήμα της παραμέτρου Ω_{CO, H_2} ορισμένο στην εξίσωση (13) και ειλημένο από τα δεδομένα του Σχήματος 4. **(δ)** Επίδραση της p_{CO_2} στο σήμα της παραμέτρου Ω_{CO, CO_2} ορισμένο στην εξίσωση (14) και ειλημένο από τα δεδομένα του Σχήματος 5.

Σχήμα 11: Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς παραγωγής CO και CH₄, χρησιμοποιώντας 200mg Ru 5% w/w / TiO₂ υπό ατμοσφαιρική πίεση (P = 1 bar).

Σχήμα 12: Επίδραση της θερμοκρασία στους ρυθμούς παραγωγής CO και υδρογονανθράκων, χρησιμοποιώντας 200mg Co 15% w/w / TiO₂ υπό ατμοσφαιρική πίεση (P = 1 bar).

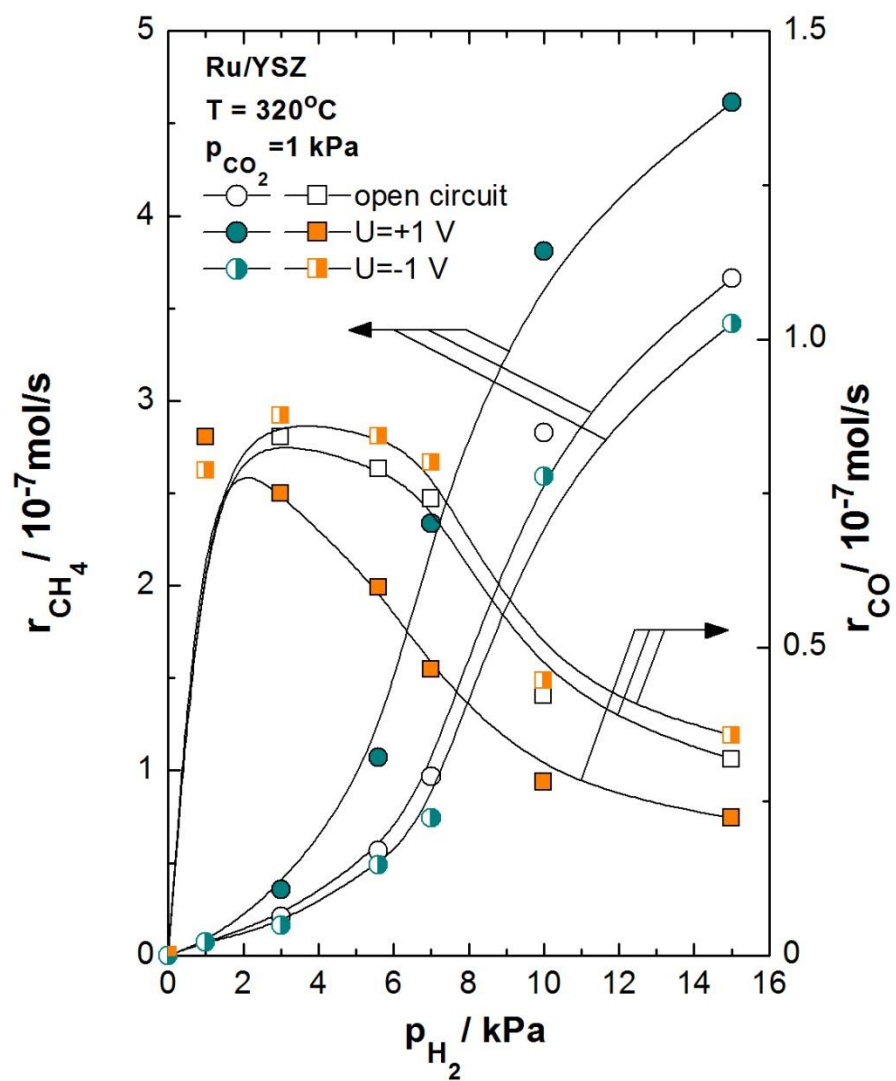
Σχήμα 13: Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς παραγωγής υδρογονανθράκων και CO με χρήση 200 mg καταλύτη Ru 2% / Co 15% κ.β. σε TiO₂ σε πίεση P = 1bar.

Σχήμα 14: Επίδραση της συνέργειας των κατλυτών στους ρυθμούς παραγωγής υδρογονανθράκων και CO με χρήση 200 mg καταλύτη Ru 2% / Co 15% κ.β. σε TiO₂ σε πίεση 1 bar.

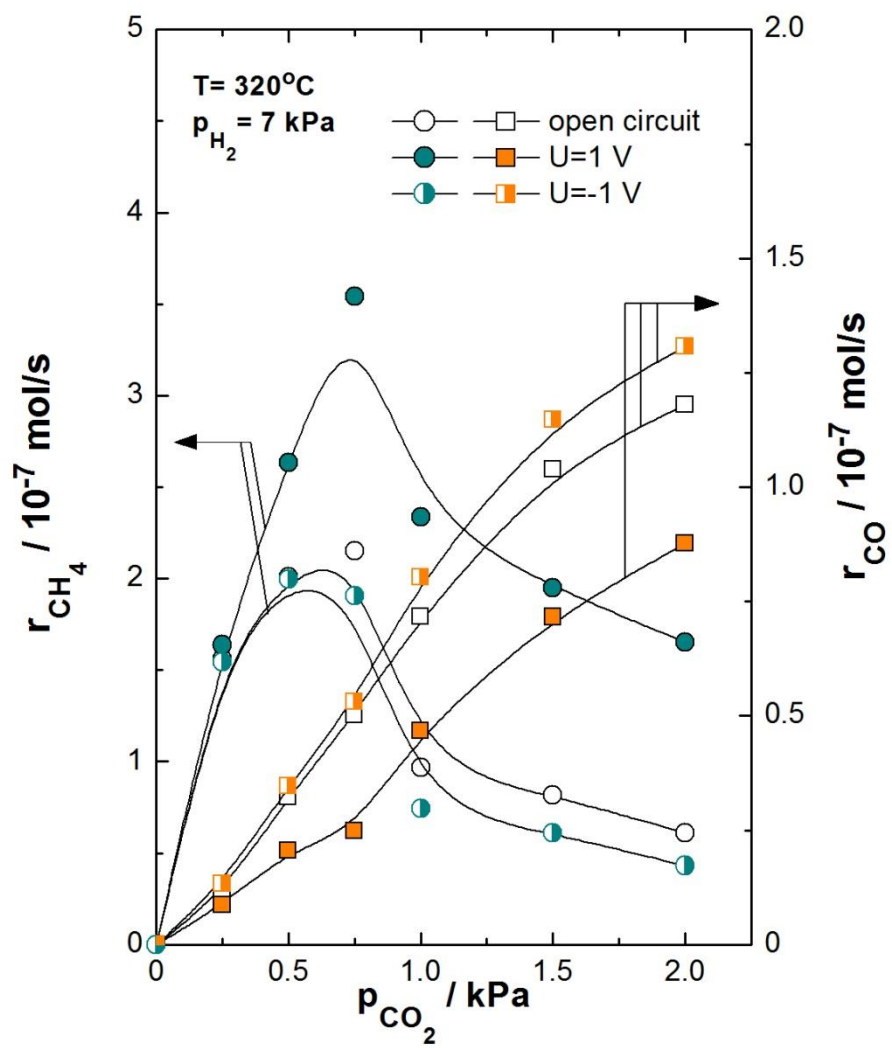
Σχήμα 15: Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς παραγωγής υδρογονανθράκων και μονοξειδίου του άνθρακα με χρήση 200 mg καταλύτη Ru 2% / Co 15% κ.β. σε TiO₂ σε διάφορες τιμές πίεσης σε bar.

Σχήμα 16: Ανάλυση κατά Schultz - Flory για τα πειραματικά δεδομένα του καταλύτη Ru 2% / Co 15% κ.β. σε TiO₂, όπου προκύπτει DP = 1,12.

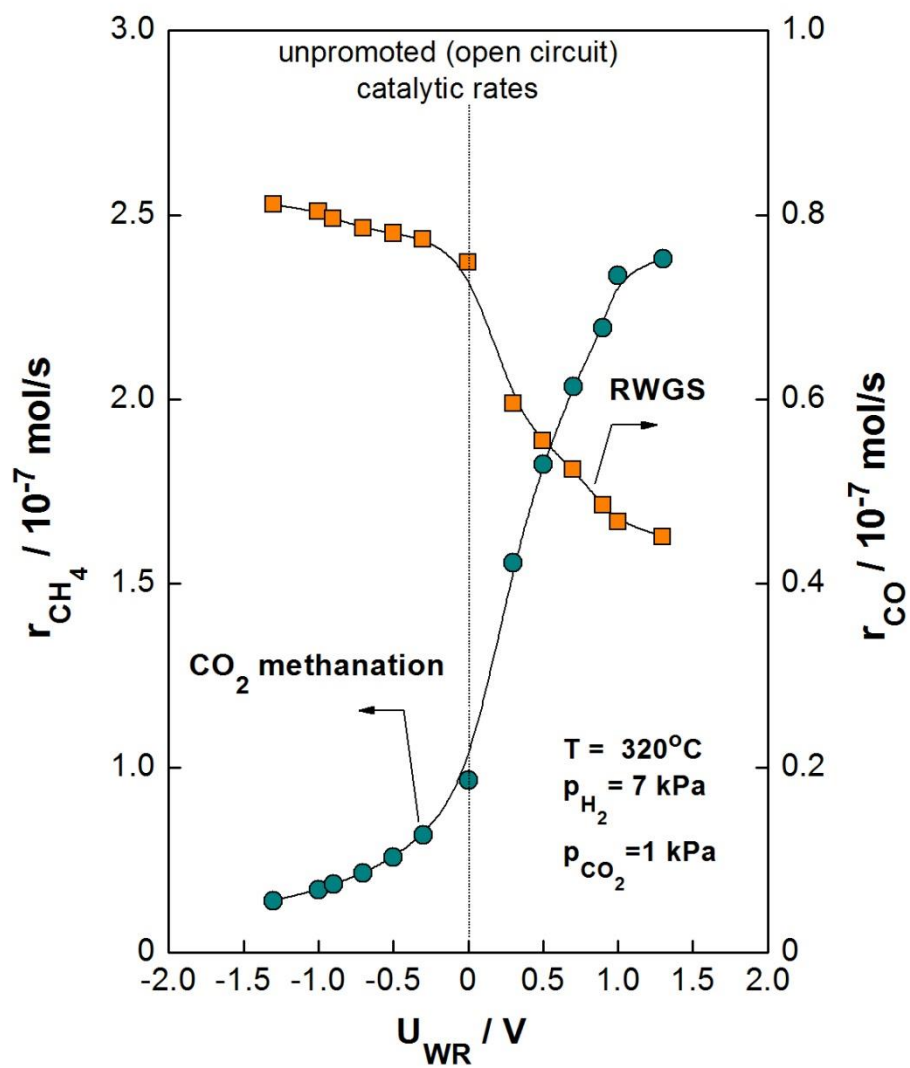
Σχήμα 17: Ανάλυση κατά Schultz - Flory για τα πειραματικά δεδομένα του καταλύτη Ru 2% / Co 15% κ.β. σε TiO₂ (αγνοώντας το μεθάνιο), όπου προκύπτει DP = 1.3.



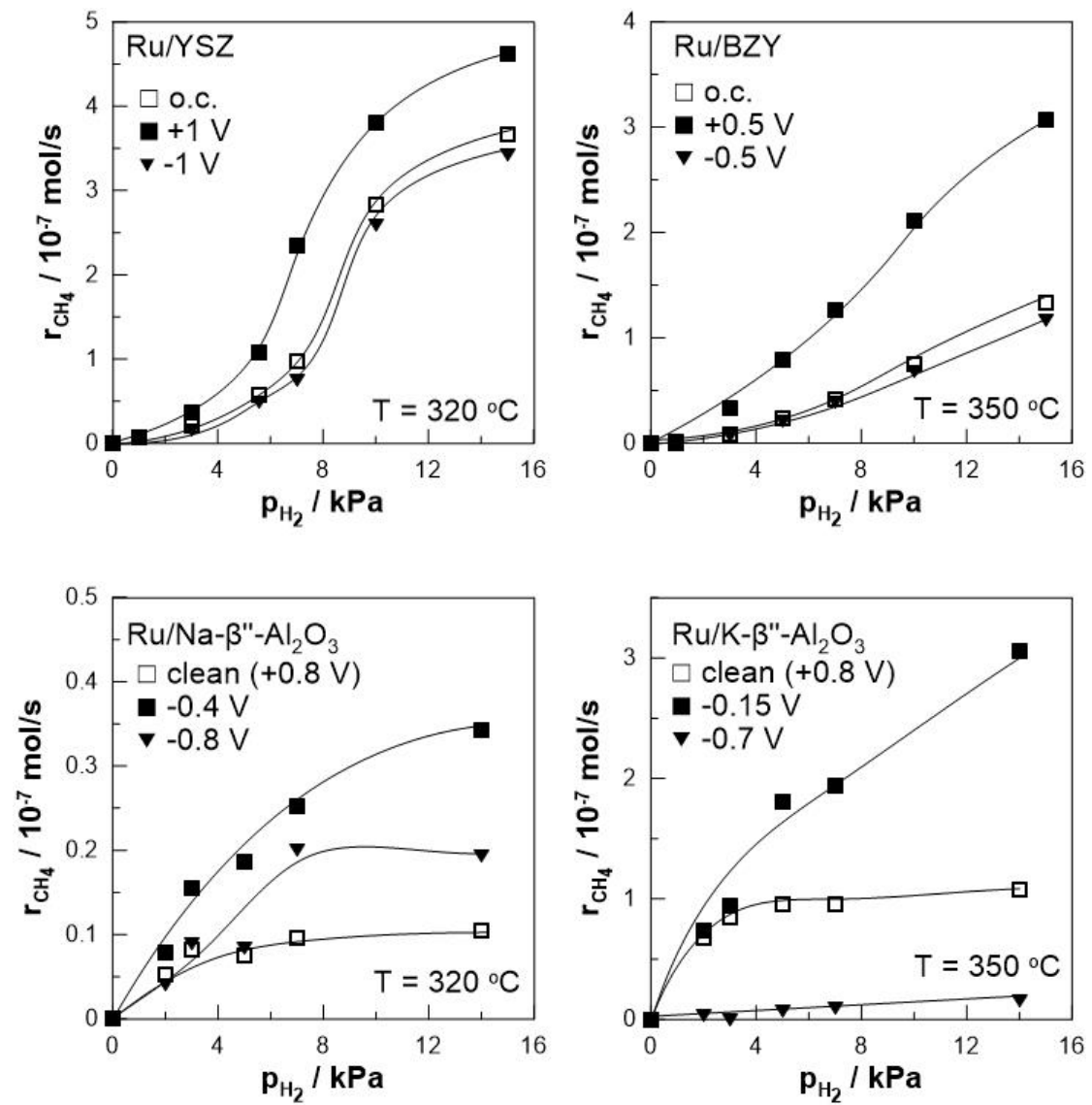
Σχήμα 1a



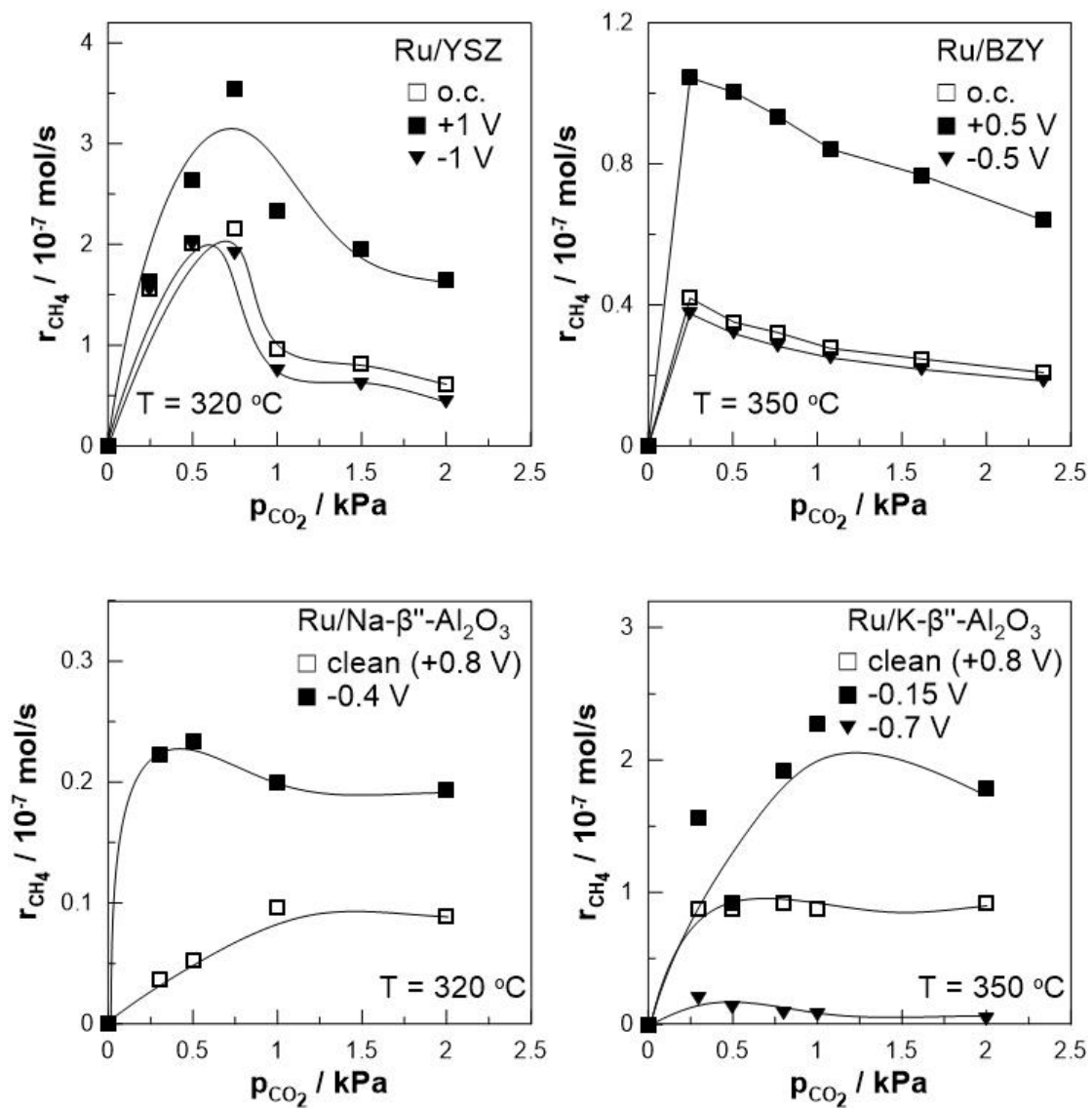
Σχήμα 1b



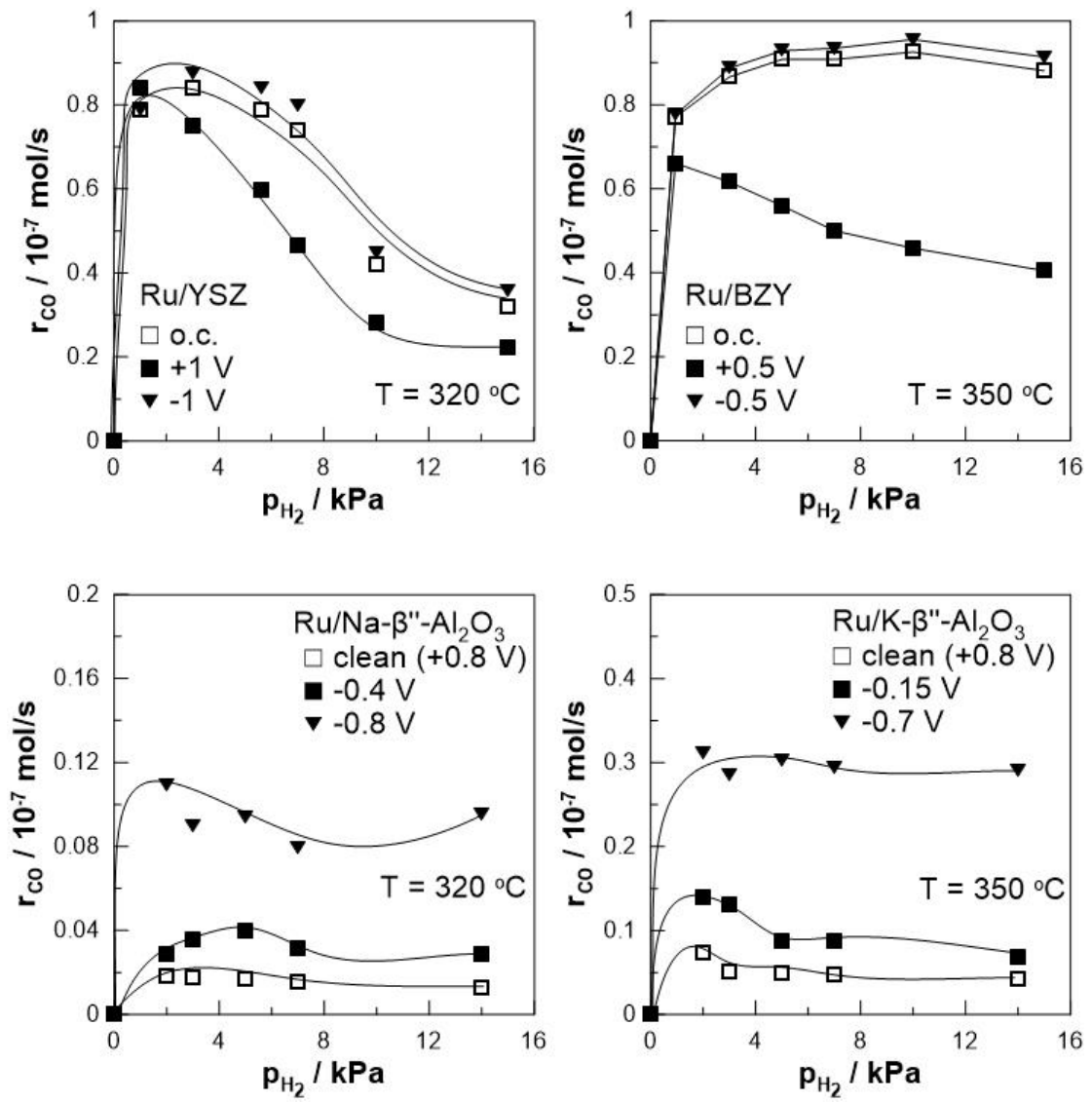
Σχήμα 1c



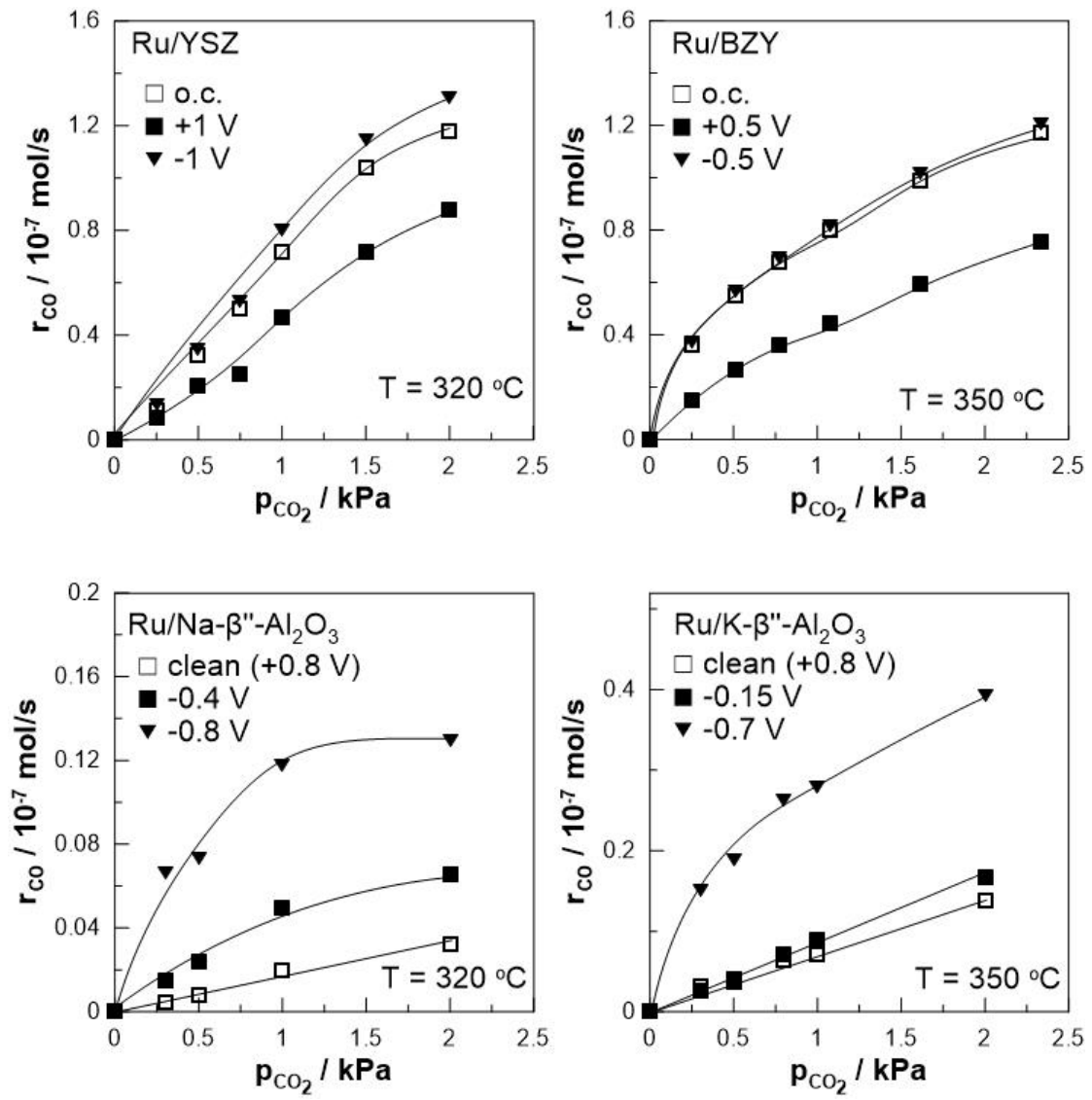
Σχήμα 2



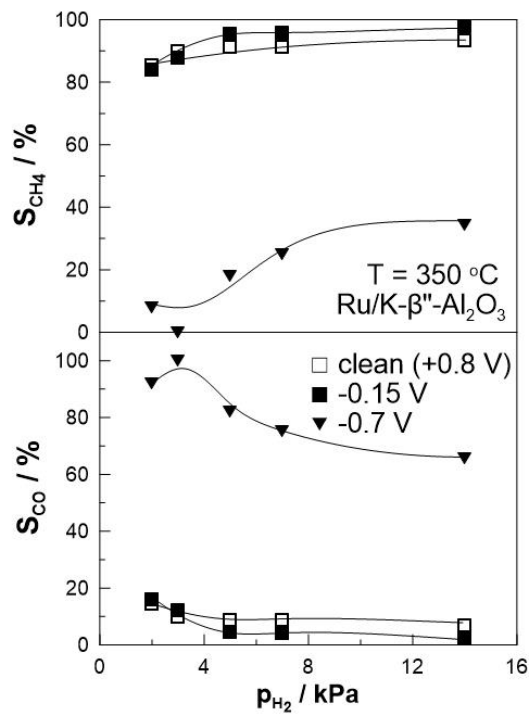
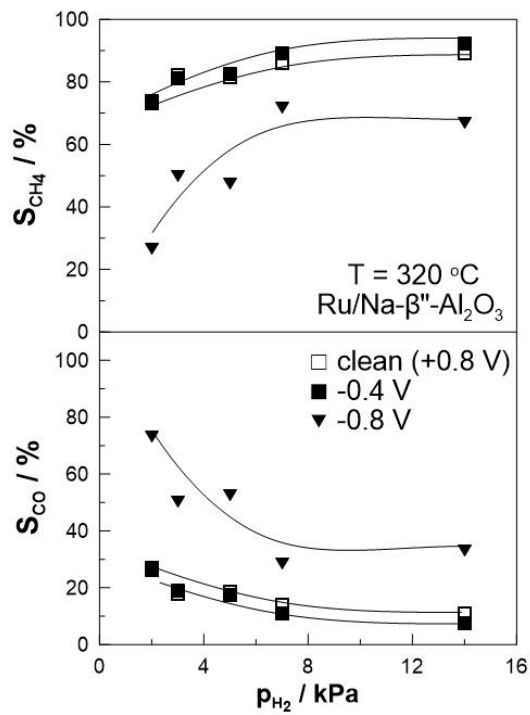
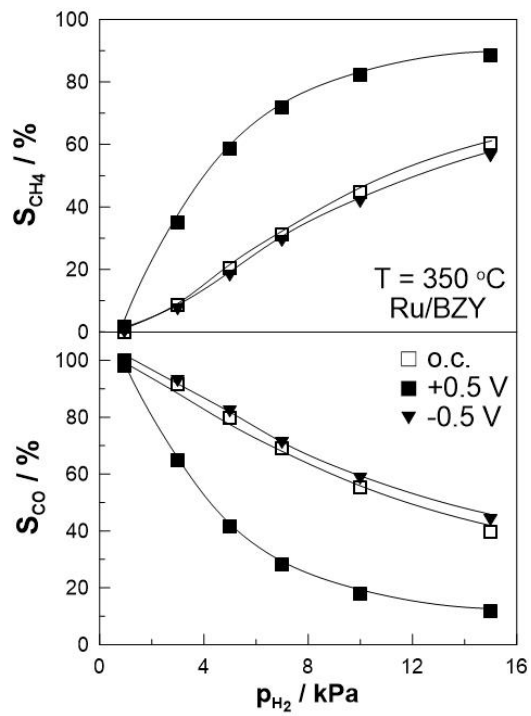
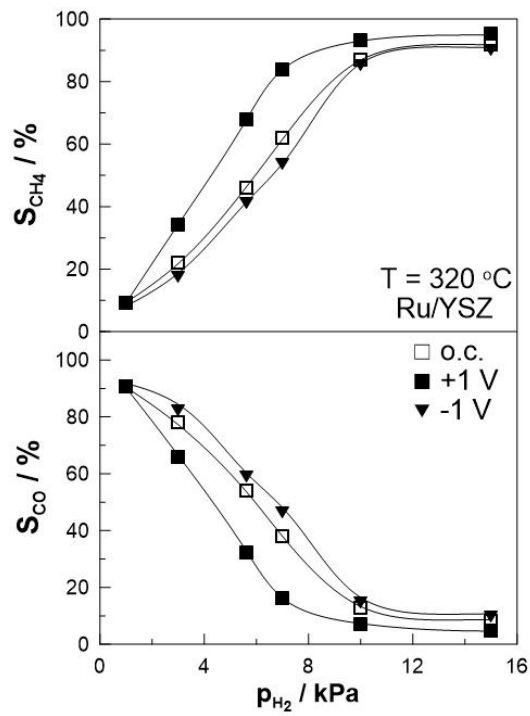
Σχήμα 3



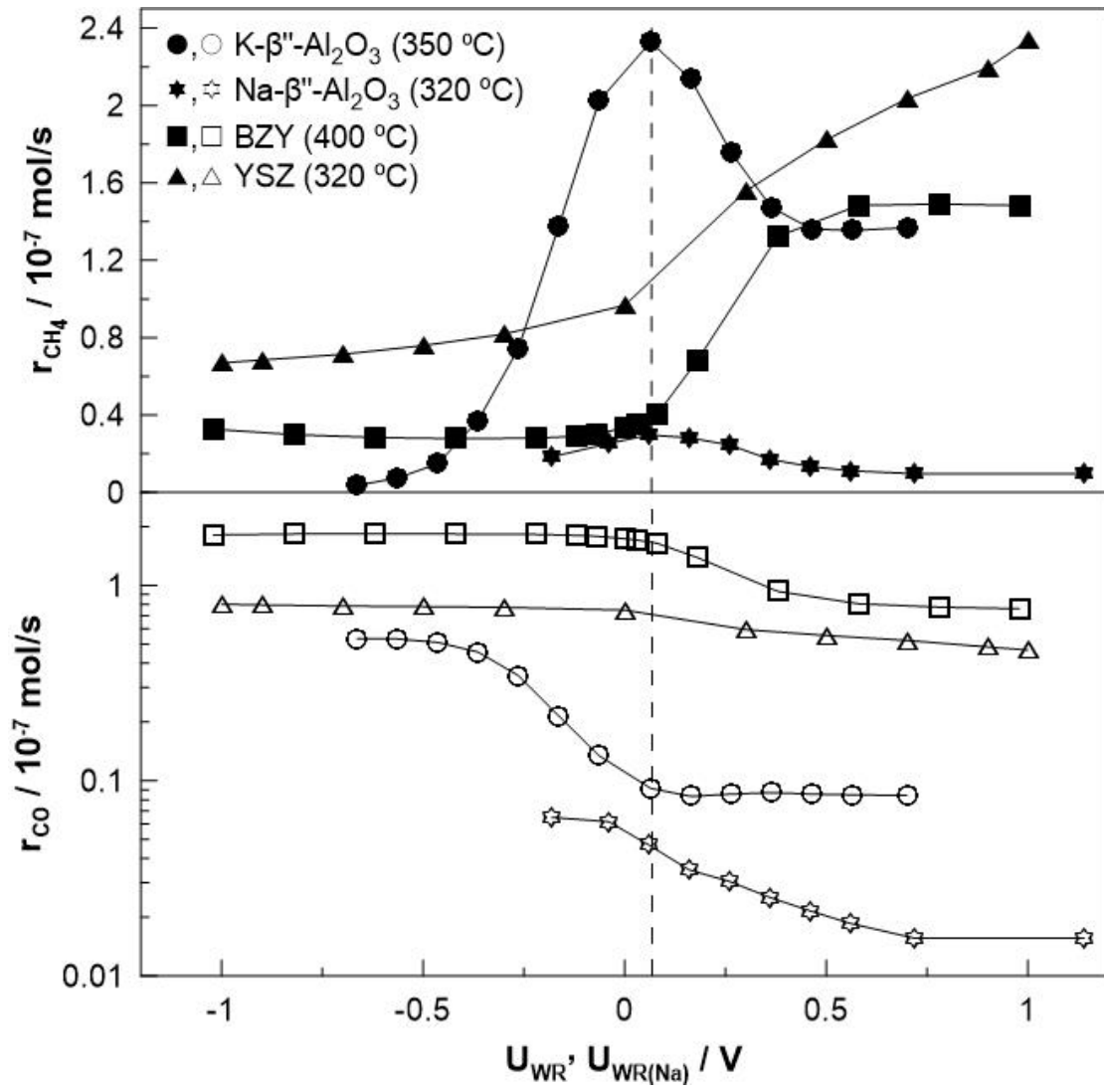
Σχήμα 4



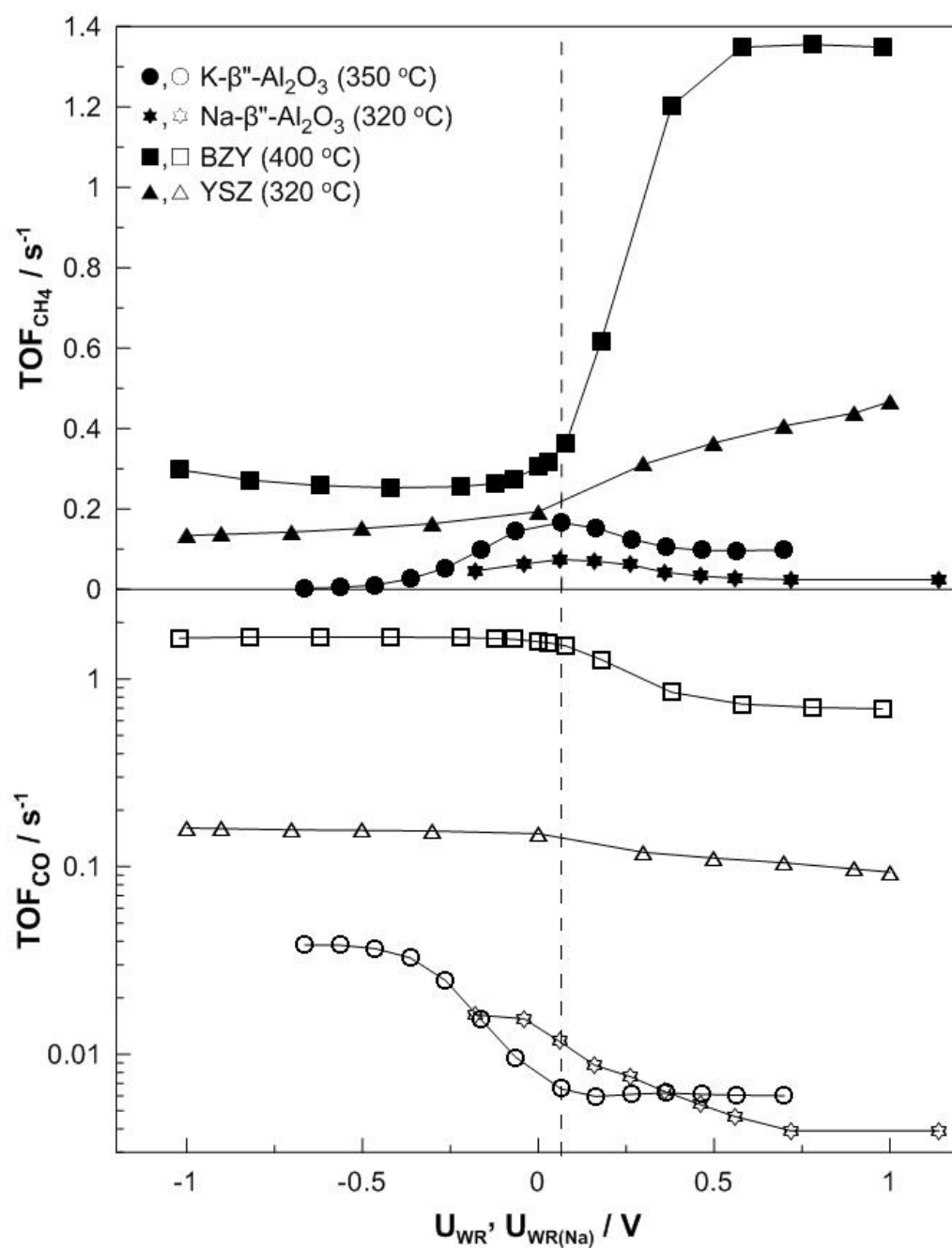
Σχήμα 5



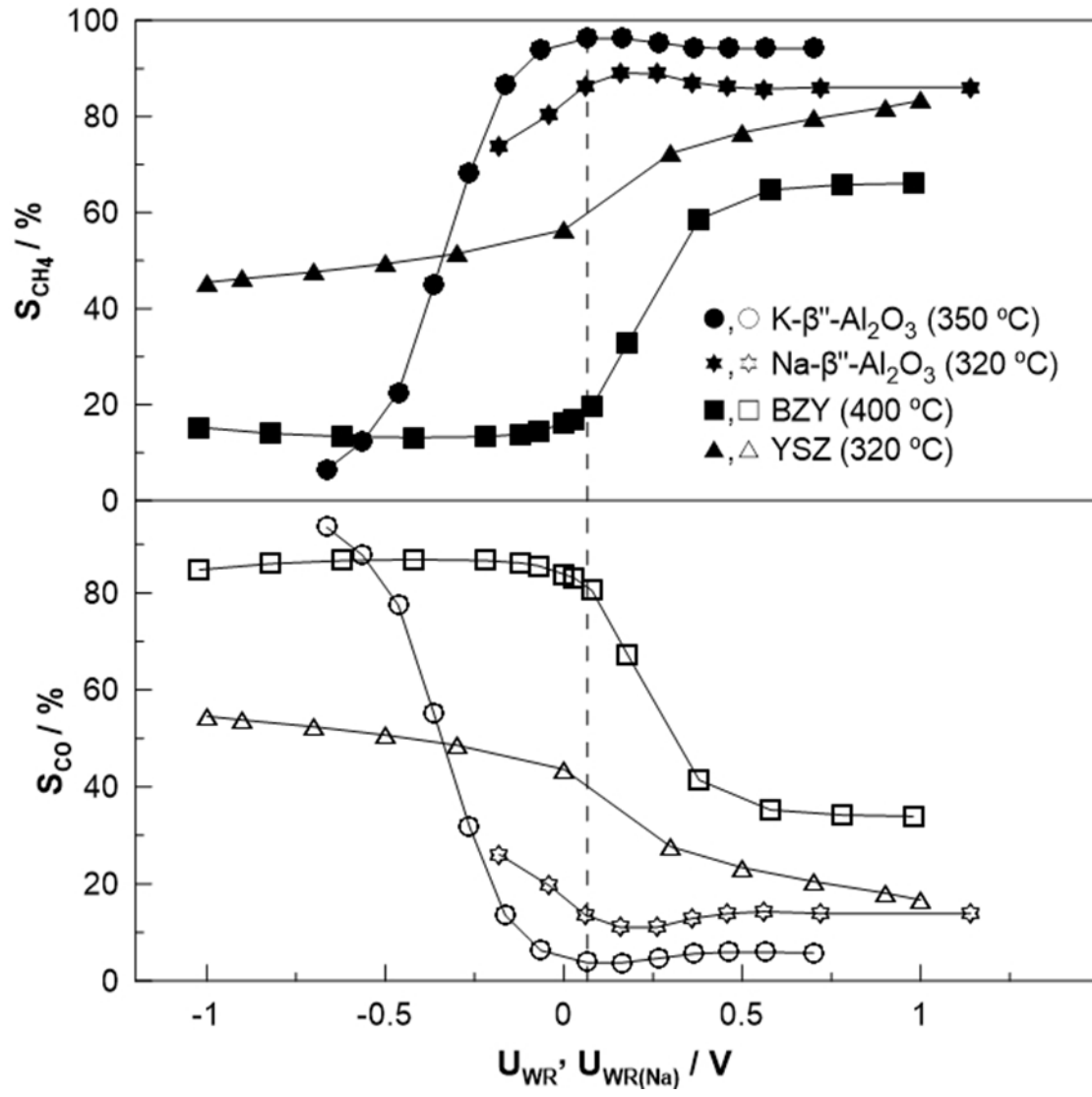
Σχήμα 6



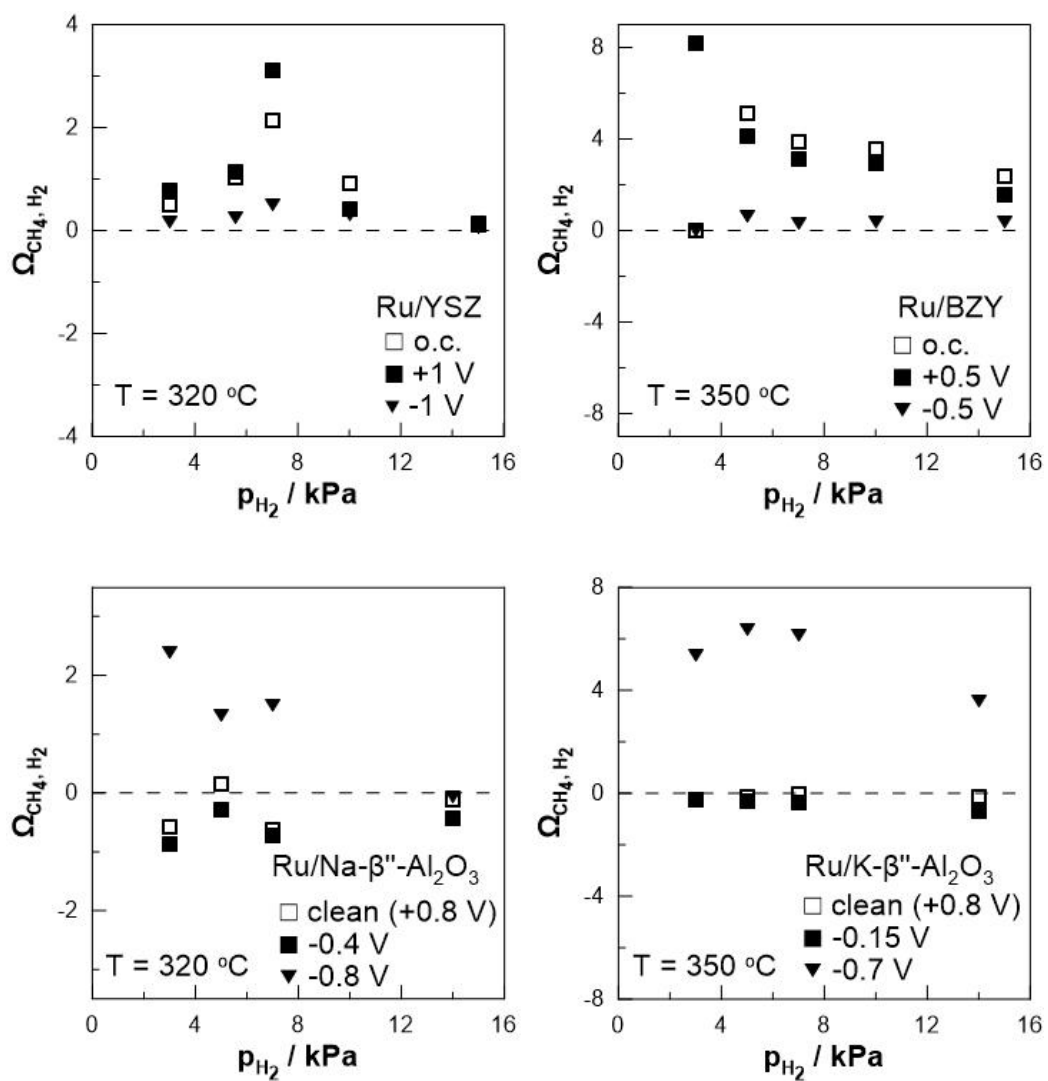
Σχήμα 7



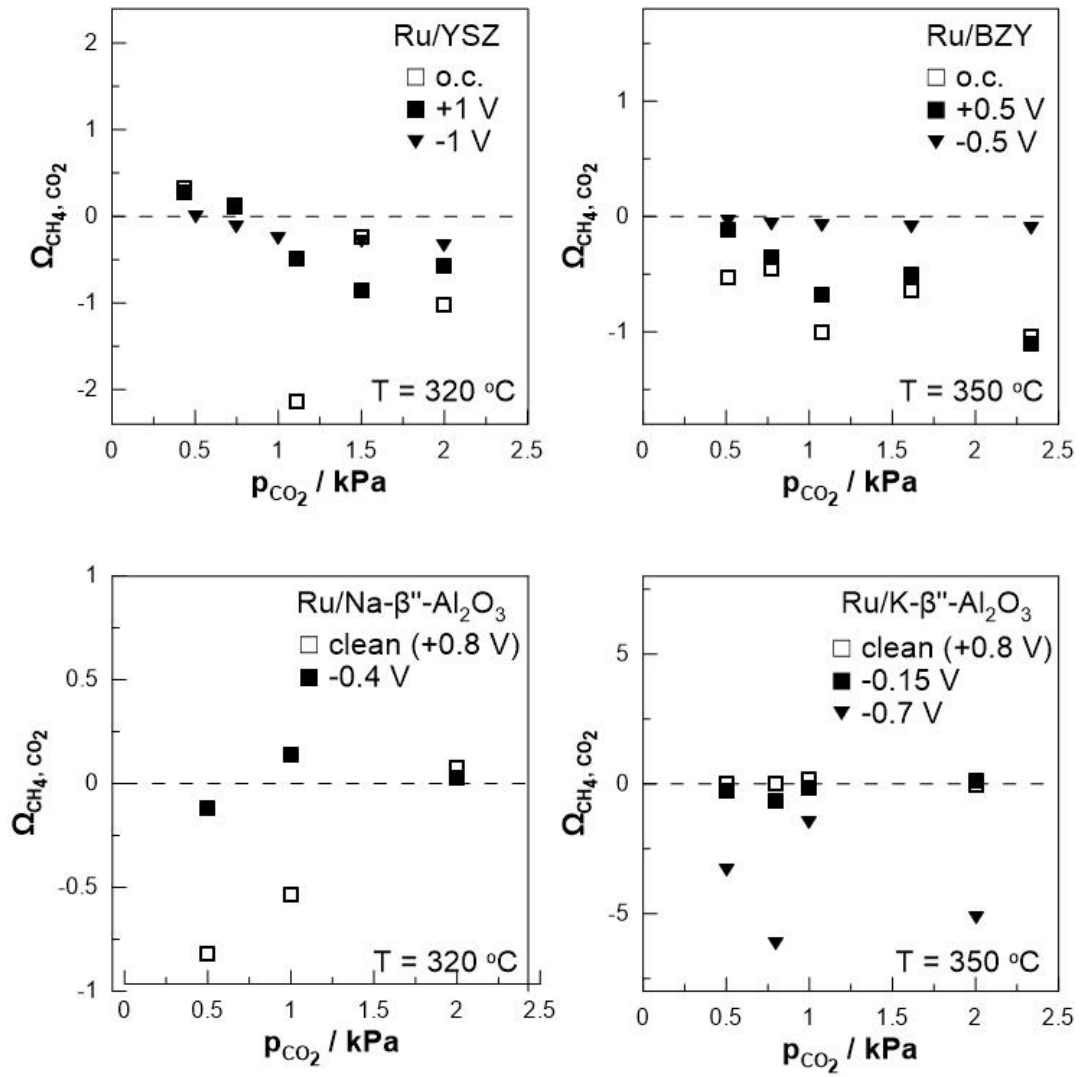
Σχήμα 8



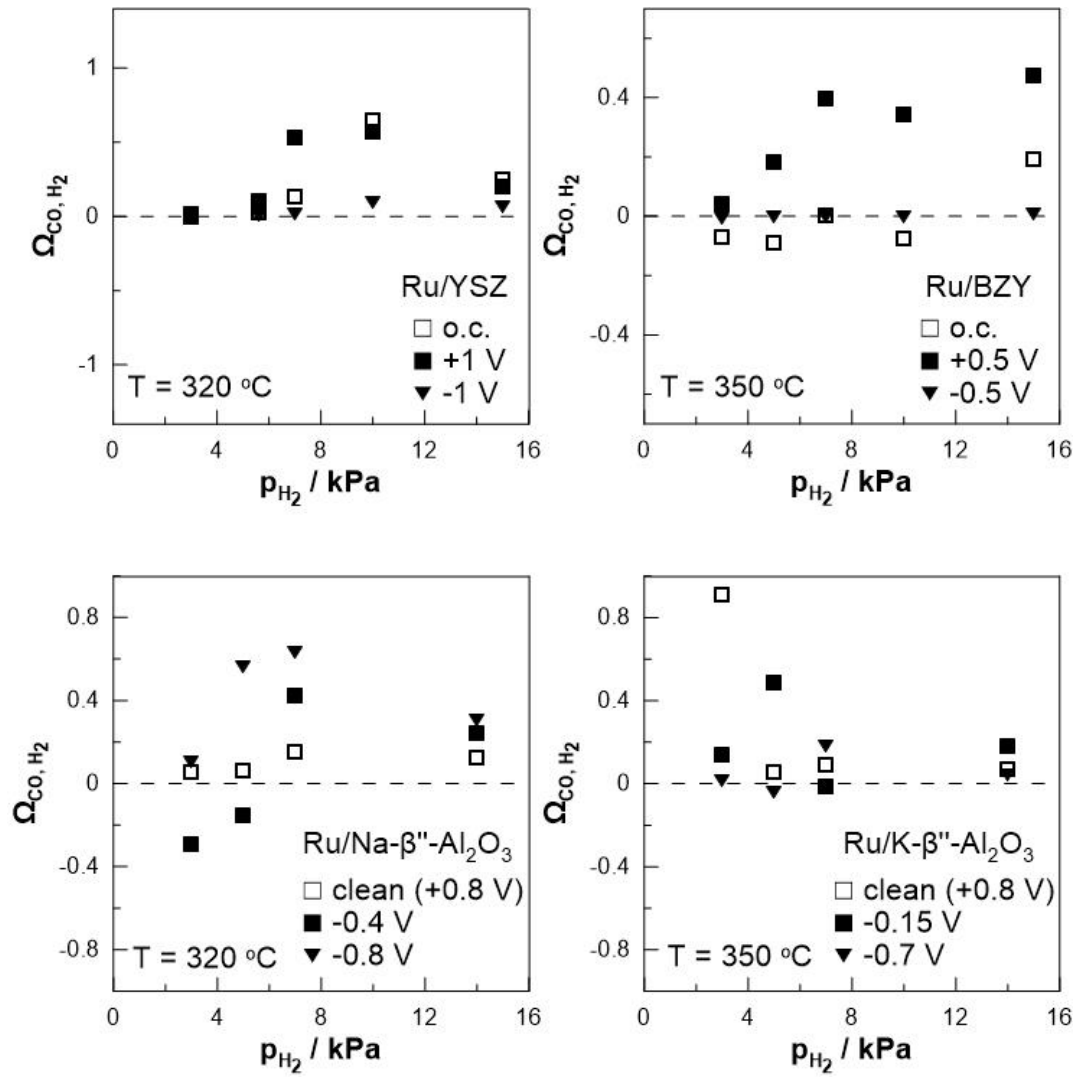
Σχήμα 9



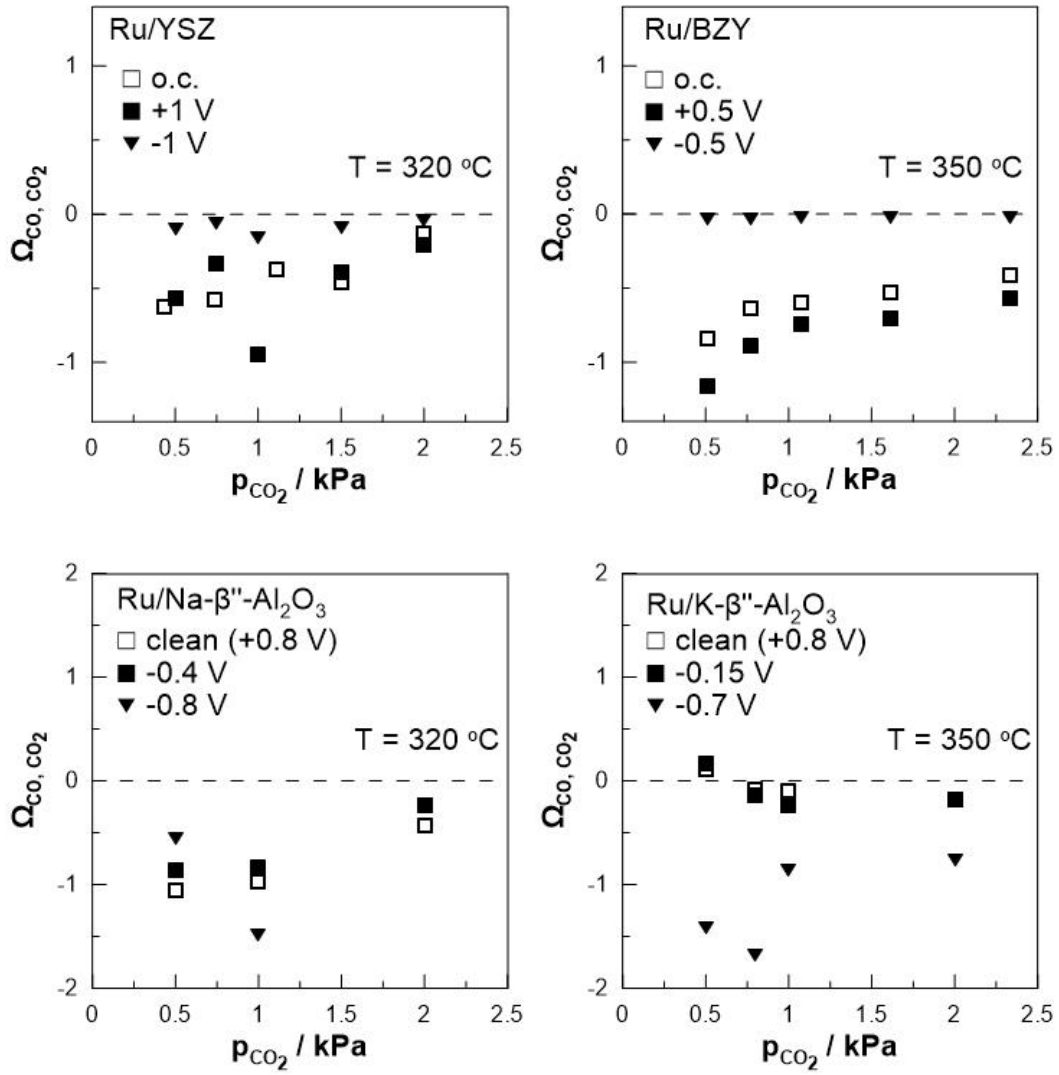
Σχήμα 10a



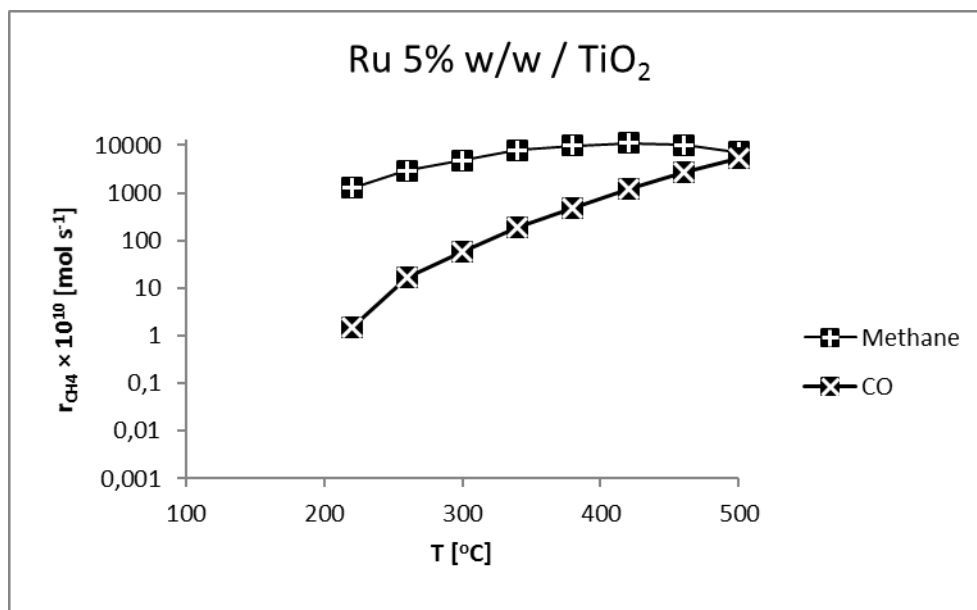
Σχήμα 10b



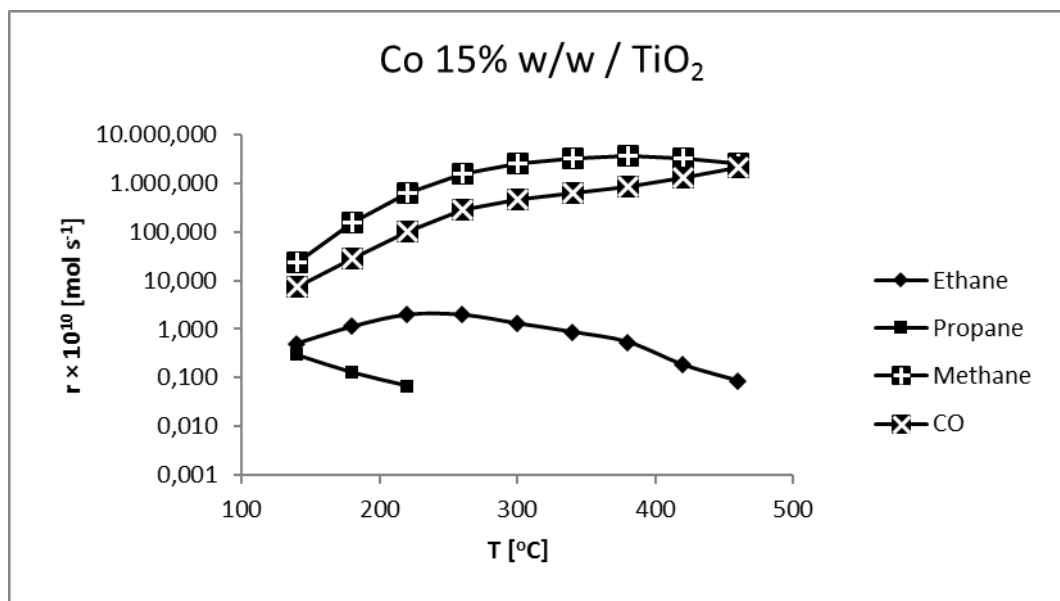
Σχήμα 10c



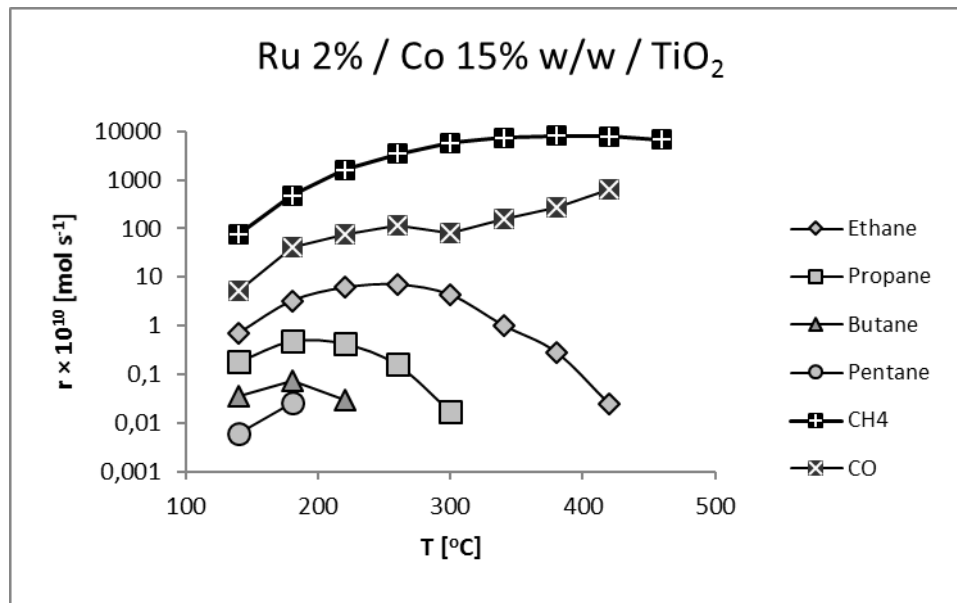
Σχήμα 10d



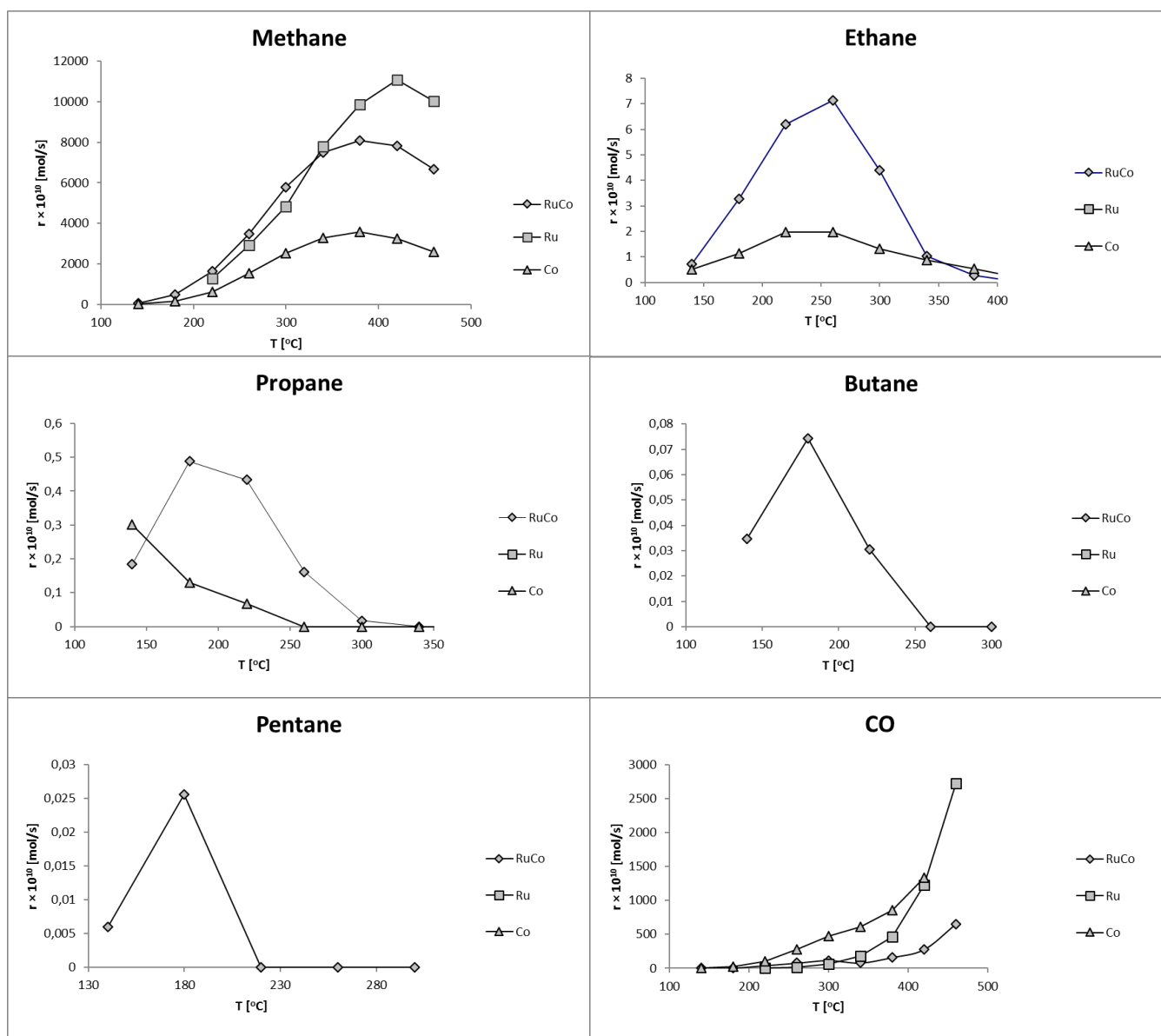
Σχήμα 11



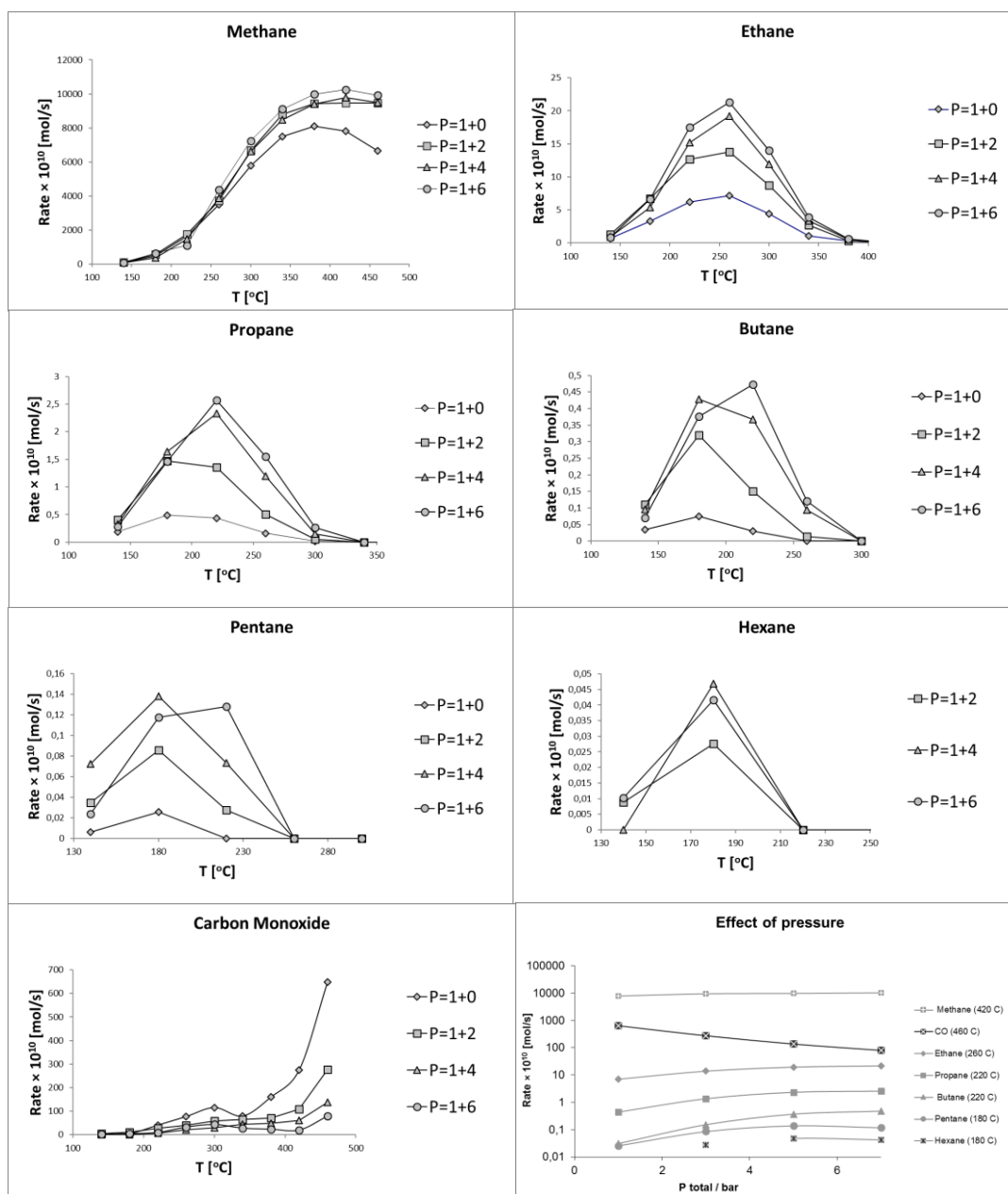
Σχήμα 12



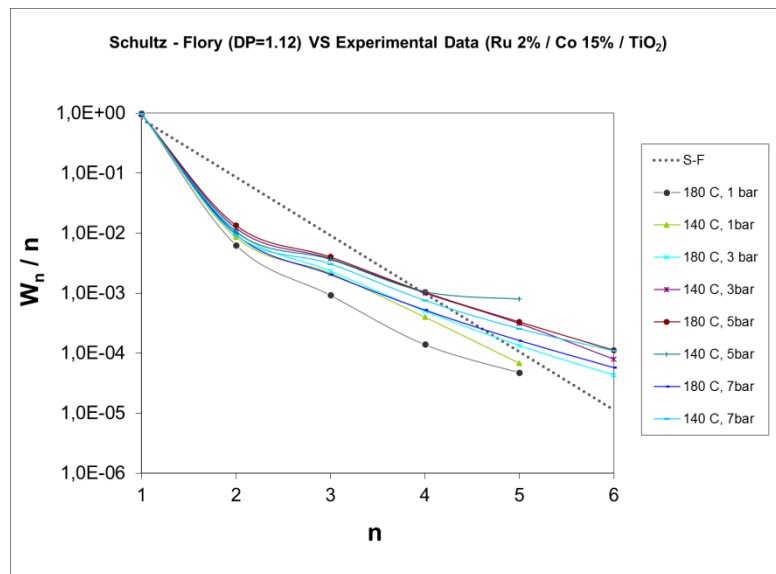
Σχήμα 13



Σχήμα 14



Σχήμα 15



Σχήμα 16

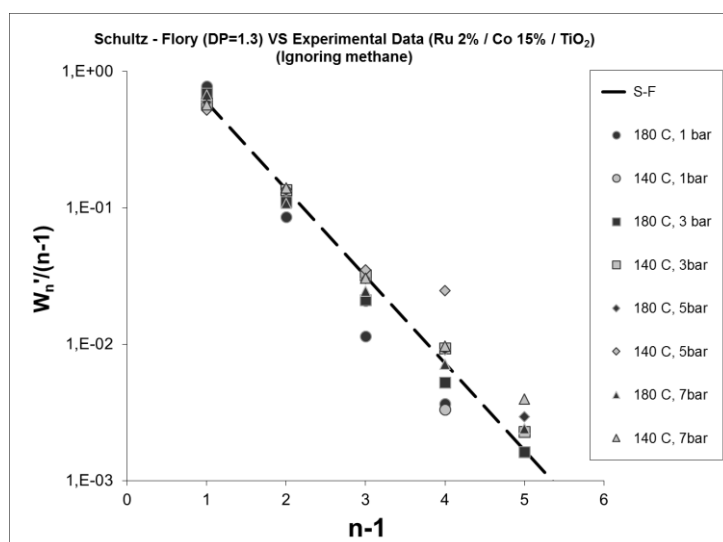


Figure 17



Το παρόν Έργο 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».