

ΠΑΡΑΓΩΓΗ C₂ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΚΑΙ H₂ ΑΠΟ CH₄ ΚΑΙ H₂O ΣΕ ΚΥΨΕΛΗ ΣΤΕΡΕΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ

Β. Κυριάκου, Ι. Γκαραγκούνης, Μ. Στουκίδης

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης &
Ινστιτούτο Διεργασιών Ενεργειακών Πόρων, ΕΚΕΤΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία προτείνεται ο συνδυασμός της διεργασίας της εκλεκτικής οξειδωσης του μεθανίου προς παραγωγή διμερών προϊόντων (αιθυλένιο και αιθάνιο) με την ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου από την ηλεκτρόλυση υδρατμών σε έναν αντιδραστήρα μεμβράνης αγωγού ιόντων οξυγόνου. Η δυνατότητα πραγματοποίησης ενός τέτοιου εγχειρήματος, αποτελεί μία πολύ σημαντική βελτίωση στον οξειδωτικό διμερισμό του μεθανίου και μπορεί να αυξήσει την οικονομική βιωσιμότητα της διεργασίας. Παράλληλα, η εργασία επεκτείνεται σε έναν συνδυασμό της ηλεκτροκατάλυσης με τη συμβατική ετερογενή κατάλυση στο ίδιο σύστημα αντίδρασης ώστε να βελτιωθούν οι αποδόσεις σε αιθυλένιο και αιθάνιο.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια το υδρογόνο έχει προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον ως το «καθαρό» καύσιμο του μέλλοντος σε μηχανές εσωτερικής καύσης ή ακόμα και σε κυψέλες καυσίμου. Διάφορες διεργασίες παραγωγής και αποθήκευσης του έχουν προταθεί και αναπτυχθεί οι οποίες μπορούν να διαχωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: α) καταλυτική αναμόρφωση ορυκτών καυσίμων (>90% της παγκόσμιας παραγωγής) και β) ηλεκτρόλυση του νερού [1,2].

Το μεθάνιο ως το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου αποτελεί μία πρώτη ύλη μεγάλης σημασίας. Ωστόσο, δύο παράγοντες έχουν περιορίσει τη χρήση του ως πρώτη ύλη. Ο πρώτος είναι ότι η μεταφορά του φυσικού αερίου δεν είναι οικονομική και ο δεύτερος είναι ότι το μεθάνιο έχει πολύ σταθερή δομή, κάνοντας πολύ δύσκολη τη μετατροπή του σε αναβαθμισμένα προϊόντα. Πρόκληση έχει αποτελέσει η μετατροπή του μεθανίου σε C₂ υδρογονάνθρακες μέσω των αντιδράσεων μερικής/εκλεκτικής οξειδωσης, με το CO₂ να είναι ένα παραπροϊόν:

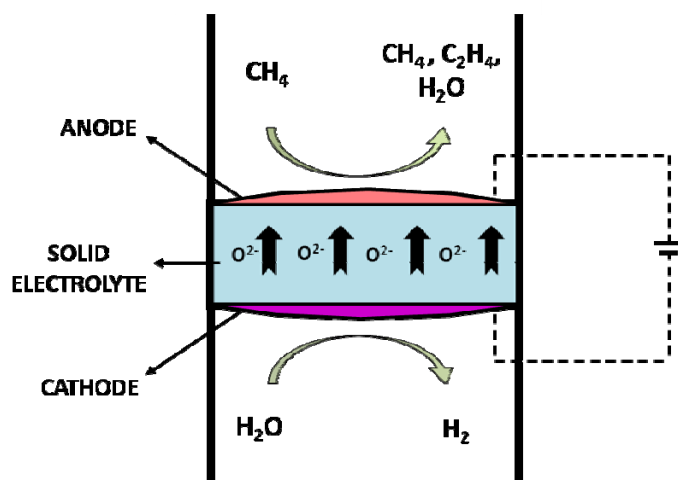


Η έρευνα για αντιδραστήρες και καταλύτες για τον οξειδωτικό διμερισμό του μεθανίου όπου επιτυγχάνεται επιτυχής καταστολή της πλήρους οξειδωσης προς διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμούς έχει ελκύσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών μετά την πρωτοποριακή εργασία των Keller και Bhasin [3]. Έτσι λοιπόν, το ενδιαφέρον εστιάστηκε και στη χρήση αντιδραστήρων μεμβράνης στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Electrolyte Membrane Reactors – SEMRs) στην προσπάθεια μίας ηλεκτροχημικής εναλλαγής του επιφανειακού οξυγόνου για την ενίσχυση της παραγωγής των C₂ υδρογονανθράκων [3-11]. Παρόλα αυτά είτε λόγω χαμηλών μετατροπών του μεθανίου ή εκλεκτικότητας σε επιθυμητά προϊόντα η διεργασία αυτή δεν έχει εφαρμοστεί σε βιομηχανική κλίμακα [11].

Πρόσφατα εξετάστηκε για πρώτη φορά η ταυτόχρονη παραγωγή των C₂ υδρογονανθράκων και υδρογόνου από μεθάνιο και υδρατμούς. Η διεργασία εξετάστηκε σε δύο διαφορετικές διατάξεις, σε κυψέλη αγωγού O²⁻ απλού θαλάμου [12] και σε κυψέλη αγωγού H⁺ διπλού θαλάμου [13,14], όπου αποδείχθηκε η δυνατότητα ενός τέτοιου εγχειρήματος. Στην

περίπτωση της κυψέλης αγωγού H^+ το υδρογόνο διαχωρίζεται άμεσα από το αντιδρών μίγμα, αλλά οι αποδόσεις σε C_2 υδρογονάνθρακες ήταν αρκετά χαμηλές κυρίως λόγω της χαμηλής αγωγιμότητας της κυψέλης [13,14]. Αφετέρου, η χρήση αγωγού O^{2-} βελτίωσε αισθητά την απόδοση προς τα επιθυμητά προϊόντα [12], ωστόσο όμως το παραγόμενο υδρογόνο δε διαχωρίζεται από το αντιδρών μίγμα επηρεάζοντας αρνητικά την παραγωγή τόσο των C_2 's όσο και του υδρογόνου. Με βάση τα όσα αναφέρθηκαν έως τώρα στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε κυψέλη διπλού θαλάμου αγωγού O^{2-} στην οποία συνδυάζονται τα πλεονεκτήματα των δύο προαναφερόμενων διατάξεων.

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται η διάταξη του αντιδραστήρα κυψέλης στερεού ηλεκτρολύτη που θα χρησιμοποιηθεί στην παρούσα μελέτη. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από δύο θαλάμους οι οποίοι διαχωρίζονται από τον κεραμικό στερεό ηλεκτρολύτη υψηλών θερμοκρασιών. Στις δύο πλευρές του ηλεκτρολύτη έχουν εναποτεθεί σε μορφή λεπτών υμενίων (φιλμ) τα δύο ηλεκτρόδια, ανοδικό και καθοδικό.

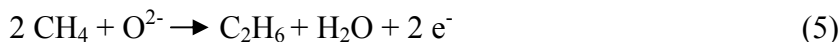


Σχήμα 1. Διάταξη του αντιδραστήρα μεμβράνης αγωγού ιόντων οξυγόνου για παραγωγή C_2 υδρογονανθράκων και υδρογόνου.

Αδρανές αέριο, κορεσμένο σε υδρατμούς τροφοδοτείται συνεχώς πάνω από την κάθοδο της κυψέλης, όπου και με την κατάλληλη επιβολή ρεύματος οι υδρατμοί θα ηλεκτρολύονται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Το παραγόμενο υδρογόνο μαζί με τους υδρατμούς που δεν ηλεκτρολύθηκαν οδηγούνται στην έξοδο του αντιδραστήρα, ενώ τα O^{2-} θα μεταφέρονται διαμέσου του πλέγματος του ηλεκτρολύτη στην άνοδο, όπου και αντιδρούν με το μεθάνιο σύμφωνα με την ημι-αντίδραση κελίου:

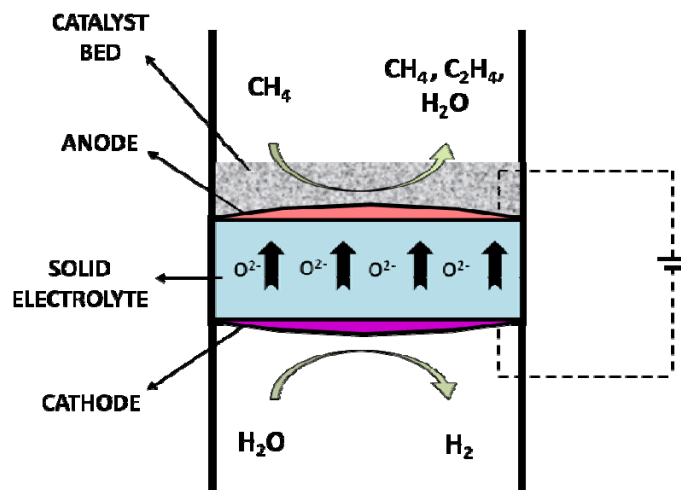


Η συνολική αντίδραση στην κυψέλη θα είναι λαμβάνοντας υπόψη τις αντιδράσεις (4) και (5):



Στην αέρια φάση του θαλάμου της ανόδου το παραγόμενο αιθάνιο μπορεί να μετατραπεί χημικά σε αιθυλένιο μέσω της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης:





Σχήμα 2. Προσθήκη καταλυτικής κλίνης στον αντιδραστήρα μεμβράνης αγωγού ιόντων οξυγόνου για περιορισμό της πλήρους οξείδωσης του μεθανίου στην αέρια φάση.

Εκτός από τις παραπάνω αντιδράσεις, η πλήρης οξείδωση του μεθανίου είναι η κύρια παράλληλη αντίδραση και λαμβάνει χώρα τόσο στο ανοδικό ηλεκτρόδιο όσο και στην αέρια φάση της ανόδου. Για αυτό το λόγο στην παρούσα εργασία εξετάστηκε και ο συνδυασμός της κυψέλης με καταλυτική κλίνη, ώστε να περιορισθεί η πλήρης οξείδωση του μεθανίου στην αέρια φάση από οξυγόνο που εκροφήθηκε από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου (Σχήμα 2).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η πειραματική διάταξη του αντιδραστήρα κυψέλης στερεού ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιήθηκε έχει παρουσιαστεί λεπτομερώς [15]. Ο αγωγός ιόντων οξυγόνου που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένας κυλινδρικός σωλήνας (150 mm μήκος, 16 mm ID, 18 mm OD) σταθεροποιημένης ζirkονίας (YSZ), κλειστός στο ένα άκρο του. Στο κλειστό άκρο του σωλήνα εναποτέθηκαν εσωτερικά και εξωτερικά τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου αντίστοιχα. Το καθοδικό ηλεκτρόδιο ήταν Pt, ενώ το ανοδικό ηλεκτρόδιο ήταν Ag. Τα ηλεκτρόδια παρασκευάστηκαν από τα αντίστοιχα οργανομεταλλικά αιωρήματα (resinates) με πύρωση στους 880 °C. Η γεωμετρική επιφάνεια των ηλεκτροδίων ήταν περίπου 3.0 cm². Οι ηλεκτρικές συνδέσεις της κυψέλης με το εξωτερικό κύκλωμα έγιναν με χρήση συρμάτων Au. Ο σωλήνας YSZ έπειτα τοποθετείται σε κυλινδρικό σωλήνα χαλαζία (200 mm μήκος, 37 mm ID, 40 mm OD) κλειστό στο ένα άκρο. Όπως έχει αποδειχθεί η συμπεριφορά του αντιδραστήρα είναι αντίστοιχη με εκείνη ενός ιδανικού αντιδραστήρα συνεχούς ροής και πλήρους ανάμειξης (CSTR) για τις ογκομετρικές παροχές που χρησιμοποιήθηκαν [16,17].

Στην περίπτωση της προσθήκης καταλυτικής κλίνης παρουσιάζονται αποτελέσματα δύο υλικών, του περοβσκιτικού οξειδίου Sr-Zr-Y (SZY) και του μεικτού οξειδίου Ce-Na₂WO₄/SiO₂ (CNWS). Η παρασκευή του SZY πραγματοποιήθηκε με βάση τη μέθοδο που πρότειναν οι Iwahara και συνεργάτες [18], ενώ το CNWS παρασκευάστηκε στο εργαστήριο του Καθ. J. Faria στο Πανεπιστήμιο του Πόρτο. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε έχει παρουσιαστεί σε προηγούμενες δημοσιεύσεις [13,19].

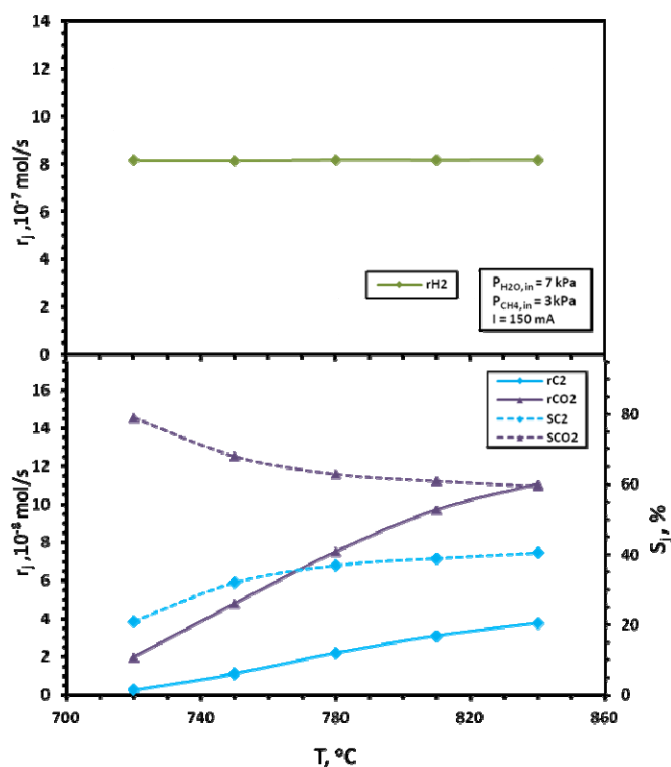
Η ανάλυση των αέριων στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα γινόταν με χρήση της τεχνικής αέριας χρωματογραφίας. Για την ανάλυση του θαλάμου της ανόδου χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος SHIMADZU GC-2014 εξοπλισμένος με στήλες Molecular Sieve 13X και Porapak N και φέρον αέριο He. Η συγκέντρωση του υδρογόνου στον θάλαμο της καθόδου γινόταν με χρήση αέριου χρωματογράφου SHIMADZU GC-14B εξοπλισμένου με στήλη Molecular Sieve 5A και φέρον αέριο N₂. Για την επιβολή σταθερών

ρευμάτων ή δυναμικών, αλλά και για την παρακολούθηση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος που αναπτυσσόταν στην κυψέλη χρησιμοποιήθηκε γαλβανοστάτης-ποτενσιοστάτης (AMEL 7050).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΗ ΚΥΨΕΛΗ Ag/YSZ/Pt

Αρχικά εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στην ηλεκτροκαταλυτική απόδοση της κυψέλης Ag/YSZ/Pt για σταθερό ρεύμα 150 mA ($7.77 \cdot 10^{-7}$ mol O²/s ή ισοδύναμα 1.04 kPa O₂) και μερική πίεση μεθανίου 3 kPa. Στο σχήμα 3 έχει σχεδιαστεί η μεταβολή των ρυθμών παραγωγής και των εκλεκτικοτήτων του διοξειδίου του άνθρακα και των C₂ υδρογονανθράκων στο θερμοκρασιακό εύρος 720 – 840 °C. Τα αέρια προϊόντα που ανιχνεύτηκαν σε όλες τις θερμοκρασίες στον ανοδικό θάλαμο (θάλαμος Ag) ήταν αιθυλένιο, αιθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Μονοξείδιο του άνθρακα δεν ανιχνεύτηκε κατά την άντληση O²⁻ στο ηλεκτρόδιο Ag. Εργασίες οι οποίες έχουν πραγματοποιηθεί σε αντίστοιχα συστήματα έχουν αποδείξει ότι ο Ag δεν αποτελεί ενεργό καταλύτη για την μερική οξείδωση του μεθανίου [20,21]. Οι ρυθμοί παραγωγής των προϊόντων όπως φαίνεται αυξάνουν

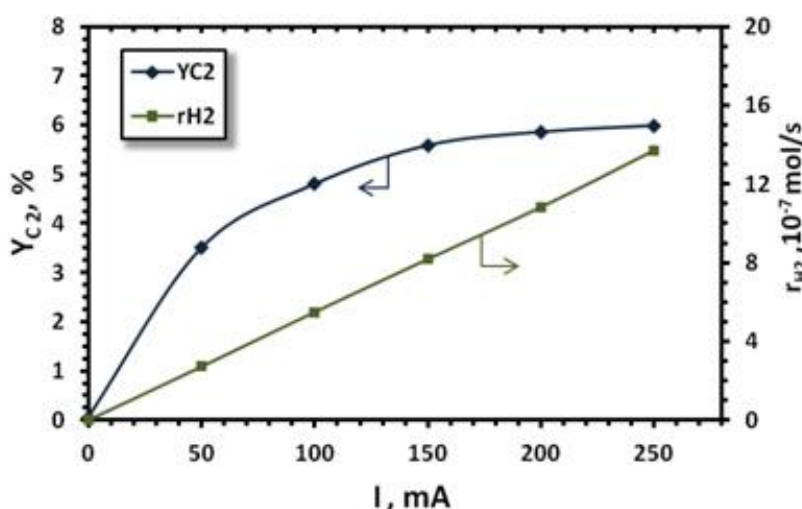


Σχήμα 3. Μεταβολή των ηλεκτροκαταλυτικών ρυθμών παραγωγής των προϊόντων της διεργασίας καθώς και της εκλεκτικότητας των προϊόντων του άνθρακα από τη θερμοκρασία για εφαρμοζόμενο ρεύμα στη κυψέλη 150 mA παρουσία καταλύτη Ag.

με τη θερμοκρασία, ενώ συγχρόνως η συνολική εκλεκτικότητα προς αιθυλένιο και αιθάνιο τείνει να σταθεροποιηθεί σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 810 °C στο 40 %. Για τις ίδιες θερμοκρασίες παρουσιάζεται και ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου και φαρανταϊκή απόδοση της διεργασίας με βάση το υδρογόνο. Η παραγωγή του υδρογόνου όπως φαίνεται δεν εξαρτάται από την θερμοκρασία, αφού προέρχεται από την ηλεκτρόλυση των υδρατμών στην πλευρά της Pt. Στις πειραματικές μετρήσεις βρέθηκαν και ίχνη υδρογόνου στον θάλαμο του ανοδικού ηλεκτροδίου για τα χαμηλότερα ρεύματα που επιβλήθηκαν. Οι ρυθμοί υδρογόνου

όμως ήταν κατά τουλάχιστον 2 τάξεις μεγέθους χαμηλότεροι σε σχέση με το παραγόμενο υδρογόνο στο θάλαμο της Pt οπότε μπορούν να αγνοηθούν.

Στο Σχήμα 4 φαίνεται η μεταβολή της απόδοσης σε C₂ υδρογονάνθρακες και ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου για επιβαλλόμενα ρεύματα στη κυψέλη από 0 έως 250 mA. Οι μερικές πιέσεις του μεθανίου και των υδρατμών ήταν σταθερές στα 3.0 και 7.0 kPa αντίστοιχα, για θερμοκρασία λειτουργίας 840 °C. Παρατηρείται ότι το ρεύμα επιδρά θετικά τόσο στην απόδοση προς C₂ υδρογονάνθρακες όσο και στο ρυθμό παραγωγής του υδρογόνου. Μάλιστα, το παραγόμενο H₂ είναι ανάλογο με το επιβαλλόμενο ρεύμα, αποδεικνύοντας την καθαρά ηλεκτροχημική προέλευσή του (φαρμανταϊκή διεργασία). Η ταυτόχρονη αύξηση της απόδοσης της κυψέλης σε C₂ υδρογονάνθρακες δεν οφείλεται στην αύξηση της εκλεκτικότητας σε C₂ (η οποία άλλωστε περιορίζεται αισθητά), αλλά στην σημαντική αύξηση του βαθμού μετατροπής του μεθανίου.



Σχήμα 4. Εξάρτηση του ηλεκτροκαταλυτικού ρυθμού παραγωγής H₂ και της απόδοσης προς C₂ υδρογονάνθρακες από το επιβαλλόμενο ρεύμα στην κυψέλη.

Στο κλειστό κύκλωμα, η λειτουργία ηλεκτροχημικής άντλησης οξυγόνου παρέχει τη δυνατότητα της ρύθμισης της ροής αντιδρώντος οξυγόνου μέσω της μεμβράνης YSZ. Τα ιόντα οξυγόνου φτάνοντας στο τριφασικό όριο (ηλεκτρόδιο-ηλεκτρολύτης-αέρια φάση) μετατρέπονται σε χημειοροφημένα ατομικά οξυγόνα και στη συνέχεια εκροφώνται ως αέριο μοριακό οξυγόνο σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Η αντίδραση (8) λαμβάνει χώρα στο τριφασικό όριο [26], ενώ η Αντίδραση (9) είναι ταχύτερη σε υψηλές θερμοκρασίες όπως της παρούσας μελέτης, οδηγώντας σε χαμηλές επικαλύψεις προσροφημένου οξυγόνου O_(a).

Στην περίπτωση του ηλεκτροδίου-καταλύτη Ag, υπάρχει και ακόμα μία ηλεκτροχημική αντίδραση που συμβαίνει στη διεπιφάνεια YSZ-Ag που σχηματίζει διαλυμένο οξυγόνο, O_(d):



Όσο συνεχίζεται η τροφοδοσία ιόντων οξυγόνων στη διεπιφάνεια YSZ-Ag επέρχεται κορεσμός στους κρυσταλλίτες του Ag με διαλυμένο οξυγόνο από την Αντίδραση (10) και ξεκινά η εμφάνιση διαλυμένου οξυγόνου στην επιφάνεια του Ag που είναι εκτεθειμένη στην

αέρια φάση. Με αυτόν τον τρόπο προκαλείται αύξηση του ρυθμού αντίδρασης οξειδωτικού διμερισμού. Ουσιαστικά, ο Ag λειτουργεί ως ένα ‘σφουγγάρι’ διαλυμένου οξυγόνου όσο τροφοδοτείται η διεπιφάνεια YSZ-Ag με ιόντα οξυγόνου, τα οποία τα απελευθερώνει στην επιφάνεια του Ag.

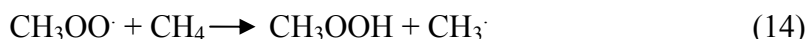
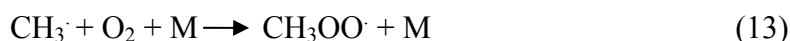
Τα διαλυμένα οξυγόνα είναι τα μόνα είδη οξυγόνου που επιβιώνουν σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες στην καταλυτική επιφάνεια και πρέπει να είναι υπεύθυνα για την απόσπαση του υδρογόνου από το μεθάνιο για να αρχίσει η αντίδραση του οξειδωτικού διμερισμού:



Η παραπάνω αντίδραση επιβεβαιώνεται από τις εργασίες των Anshits [27,28] και συνεργατών, αλλά και των Τσιακάρα και Βαγενά [15]. Από τη στιγμή που δημιουργούνται οι ρίζες OH^\cdot και CH_3^\cdot εισάγονται στην αέρια φάση και ο μηχανισμός του οξειδωτικού διμερισμού είναι ο κλασικός των καταλυτικών μελετών [15]:



με το M να είναι η ίδια η καταλυτική επιφάνεια [29].



Σύμφωνα, με τις Αντιδράσεις (12) – (14) το διοξείδιο ή και μονοξείδιο του άνθρακα προέρχονται από την καύση του συμπλόκου CH_3OOH , με το αιθυλένιο να παράγεται από την οξειδωτική αφυδρογόνωση του αιθανίου (Αντίδραση 7).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΗ ΚΥΨΕΛΗ Ag-Καταλύτης/YSZ/Pt

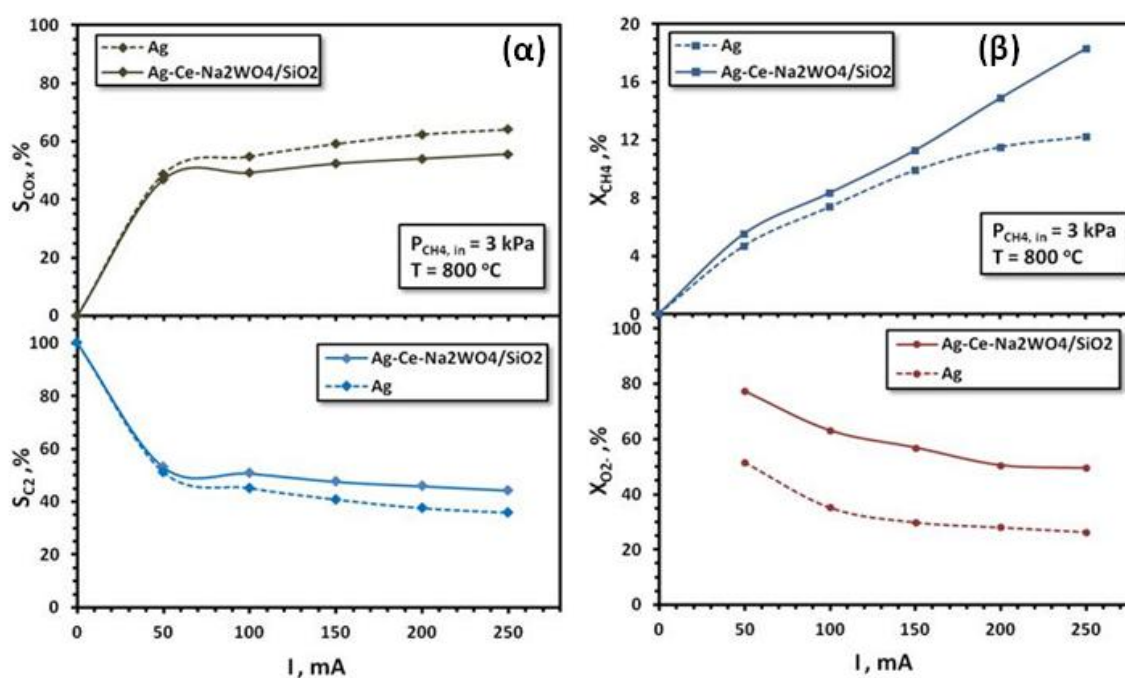
Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν με τον αντιδραστήρα κυψέλης Ag/YSZ/Pt παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον μιας και αποδεικνύεται η δυνατότητα της ταυτόχρονης C_2 υδρογονανθράκων και H_2 από CH_4 και H_2O στη παρούσα διάταξη. Όσον αφορά το H_2 , η παραγωγή του κρίνεται άκρως ικανοποιητική, αφού μέχρι και το 60% των τροφοδοτούμενων H_2O μετατρέπεται σε H_2 στην επιφάνεια της Pt. Ωστόσο, οι αποδόσεις προς C_2 υδρογονάνθρακες παρέμειναν χαμηλότερες του 6% στους 840 °C κυρίως λόγω των ιόντων οξυγόνου που δεν αντέδρασαν και απελευθερώνονταν στην αέρια φάση του θαλάμου της ανόδου σύμφωνα με τις αντιδράσεις (8) και (9). Στα αποτελέσματα της μελέτης που ακολουθεί κατασκευάστηκε υβριδικός αντιδραστήρας κυψέλης στερεού ηλεκτρολύτη και καταλυτικής κλίνης για να αυξηθεί η απόδοση συνδυάζοντας την ηλεκτροκατάλυση με την ετερογενή κατάλυση ο οποίος παρουσιάστηκε στο σχήμα 2.

Πίνακας 1. Πειραματικά αποτελέσματα των καλύτερων καταλυτών οξειδωτικού διμερισμού του CH_4 στους 720 και 800 °C.

Καταλύτης	T °C	X _{CH4} %	X _{O2} %	S _{C2H4} %	S _{C2H6} %	S _{CO2} %	S _{CO} %	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	S _{C2} %	Y _{C2} %
Ce-Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	720	7.3	29.5	22.3	19.5	8.1	35.4	1.14	56.6	3.05
	800	15.9	71.7	35.2	24.6	13.5	26.7	1.44	59.8	9.44
SrZr _{0.95} Y _{0.05} O _{3-a}	720	18.6	70.1	22.1	27.7	39.3	10.9	0.79	49.8	9.31
	800	24.3	79.8	16.1	12.9	64.2	6.8	1.24	29.1	7.07

Αρχικά, μελετήθηκε η συμπεριφορά διαφόρων υλικών τα οποία έχουν αναφερθεί ως ενεργά στον οξειδωτικό διμερισμό του μεθανίου χωρίς την προϋπόθεση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας [22,23]. Ως πιο ενεργά βρέθηκαν τα οξειδία Ce-Na₂WO₄/SiO₂ (CNWS) και SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-a} (SZY). Η μέθοδος παρασκευής των δύο υλικών έχει περιγραφεί λεπτομερώς σε άλλες εργασίες [18,19] και τα σημαντικότερα καταλυτικά αποτελέσματα των δύο υλικών φαίνονται στον πίνακα 1. Τα δύο υλικά τοποθετούνται στον αντιδραστήρα κυψέλης του σχήματος 1 πάνω από το φιλμ Ag (σχήμα 2) με σκοπό το περισσευόμενο οξυγόνο που ελευθερώνεται στην αέρια φάση να αντιδρά στην επιφάνεια του καταλύτη.

Δύο διαφορετικές κυψέλες κατασκευάστηκαν με την προσθήκη στο σύστημα Ag/YSZ/Pt σκόνης CNWS στη μία περίπτωση και SZY στην δεύτερη. Το βάρος των καταλυτών ήταν στη κάθε περίπτωση 0.1 g. Τα αποτελέσματα της ταυτόχρονης παραγωγής C₂ υδρογονανθράκων και H₂ από CH₄ και H₂O στις υβριδικές κυψέλες παρουσιάζονται στα σχήματα 5 και 6, όπου CO_x είναι το άθροισμα του CO και του CO₂. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν συγκρίνονται με τα αντίστοιχα αποτελέσματα του συστήματος Ag/YSZ/Pt.

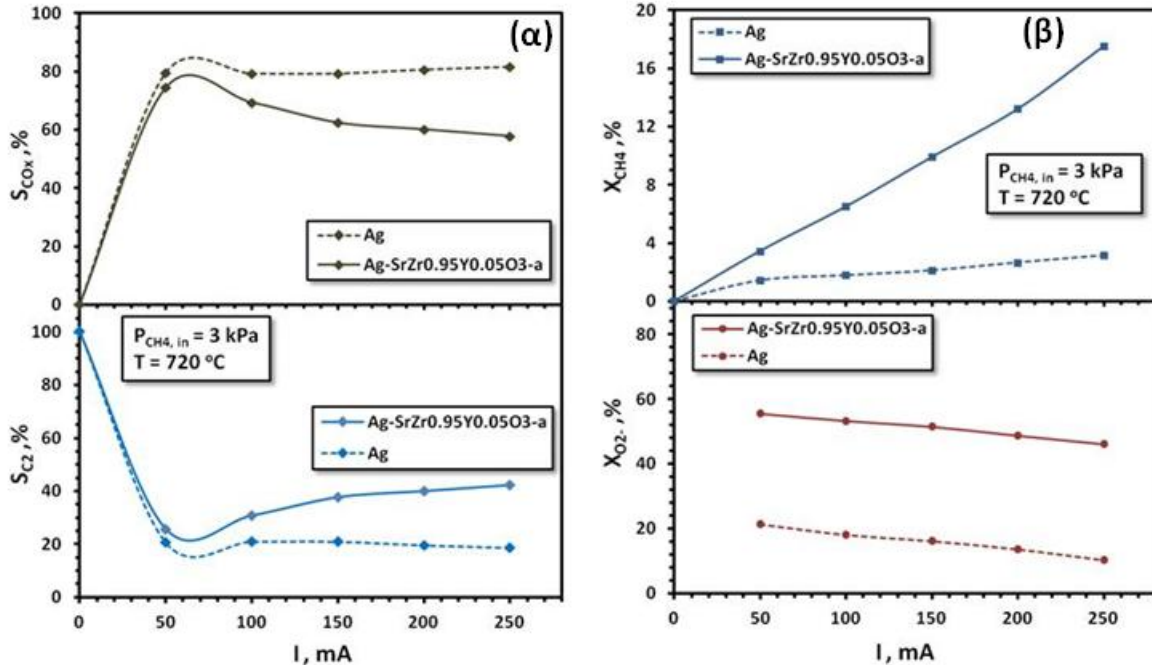


Σχήμα 5. Μεταβολή α) της εκλεκτικότητας των CO_x και C₂ υδρογονανθράκων και β) της μετατροπής μεθανίου και ιόντων οξυγόνου από το εφαρμοζόμενο ρεύμα στις κυψέλες Ag/YSZ/Pt και Ag-CNWS/YSZ/Pt στους 800 °C.

Στο σχήμα 5 παρουσιάζεται η εξάρτηση της εκλεκτικότητας των προϊόντων του άνθρακα καθώς και η μετατροπή των αντιδρώντων από το επιβαλλόμενο ρεύμα στη κυψέλη. Τα πειράματα διεξήχθησαν στους 800 °C για μερική πίεση μεθανίου 3 kPa και επιβαλλόμενα ρεύματα 0 έως 250 mA. Το οξείδιο CNWS υπέστη θερμική κατεργασία στους 800 °C οπότε δεν πραγματοποιήθηκαν πειράματικές μετρήσεις σε υψηλότερες θερμοκρασίες που ο Ag εμφάνισε βέλτιστη απόδοση. Είναι φανερό ότι η προσθήκη του καταλύτη έχει ευεργετική δράση στην απόδοση της διεργασίας βελτιώνοντας τόσο τη μετατροπή μεθανίου και ιόντων οξυγόνου όσο και την εκλεκτικότητα των C₂'s.

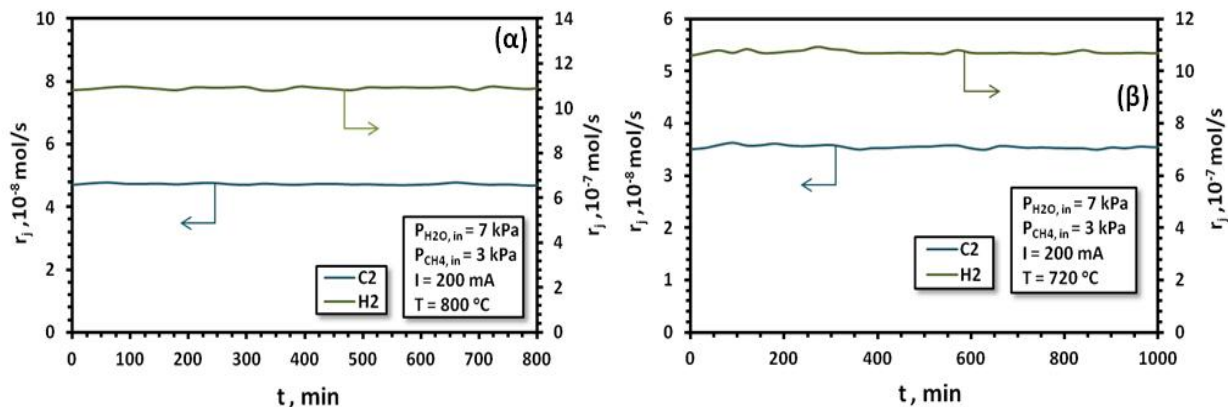
Τα αντίστοιχα συγκριτικά αποτελέσματα μετατροπής και εκλεκτικότητας με την κυψέλη Ag/YSZ/Pt και Ag-SZY/YSZ/Pt παρουσιάζονται στο σχήμα 6. Η θερμοκρασία όμως σε αυτήν την περίπτωση ήταν 720 °C, όπου το οξείδιο SZY παρουσίασε καταλυτικά τις

υψηλότερες αποδόσεις. Όπως αναμενόταν η ενεργότητα του καθαρού Ag σε αυτή τη θερμοκρασία είναι χαμηλή οπότε η επίδραση του καταλύτη SZY είναι πολύ προφανέστερη από την αντίστοιχη του CNWS. Να σημειωθεί ότι για τον ίδιο λόγο το κύριο προϊόν διμερισμού είναι το αιθάνιο για όλα τα επιβαλλόμενα ρεύματα εκτός των 250 mA όπου η οξειδωτική αφυδρογόνωση του αιθανίου (αντίδραση 7) γίνεται κυρίαρχη.



Σχήμα 6. Μεταβολή α) της εκλεκτικότητας των CO_x και C₂ υδρογονανθράκων και β) της μετατροπής μεθανίου και ιόντων οξυγόνου από το εφαρμοζόμενο ρεύμα στις κυψέλες Ag/YSZ/Pt και Ag-SZY/YSZ/Pt στους 720 °C.

Στο σχήμα 7 φαίνεται ο έλεγχος σταθερότητας των συστημάτων Ag-CNWS/YSZ/Pt (800 °C) και Ag-SZY/YSZ/Pt (720 °C) για 800 και 1000 λ αντίστοιχα. Η μερική πίεση του μεθανίου στην άνοδο είναι 3 kPa, ενώ των H₂O στην κάθοδο 7 kPa με το εφαρμοζόμενο ρεύμα στα 200 mA. Παρατηρείται ότι και οι δύο κυψέλες παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα για το χρόνο που εξετάζονται χωρίς μεταβολές στη παραγωγή των προϊόντων. Η παραγωγή των C₂'s στην



Σχήμα 7. Μεταβολή των ρυθμών σχηματισμού C₂ υδρογονανθράκων και H₂ με το χρόνο για σταθερό επιβαλλόμενο ρεύμα 200 mA στην κυψέλη α) Ag-CNWS/YSZ/Pt και β) Ag-SZY/YSZ/Pt.

Τέλος, στον πίνακα 2 συγκεντρώνονται οι βέλτιστες αποδόσεις των τριών συστημάτων που εξετάστηκαν. Η υψηλότερη απόδοση προς συνολικά αιθάνιο και αιθυλένιο επιτεύχθηκε στη κυψέλη Ag-CNWS/YSZ/Pt στη θερμοκρασία των 800 °C και ήταν 8.09 %. Πολύ ενδιαφέροντα αποτελέσματα απέδωσε και η κυψέλη Ag-SZY/YSZ/Pt με μέγιστη απόδοση σε C₂'s 7.57 %, αλλά σε αρκετά χαμηλότερη θερμοκρασία. Παράλληλα, η παραγωγή υδρογόνου προερχόμενη καθαρά από την ηλεκτρόλυση στο ηλεκτρόδιο Pt ήταν στα ίδια επίπεδα σε όλες τις εξεταζόμενες κυψέλες.

Πίνακας 2. Σύγκριση της απόδοσης των 3 διαφορετικών συστημάτων που εξετάστηκαν για παραγωγή C₂ υδρογονανθράκων.

Καταλυτικό Σύστημα	T °C	X _{CH4} %	X _{O2} %	S _{C2H4} %	S _{C2H6} %	S _{CO2} %	S _{CO} %	C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆	Y _{C2} %
Ag	840	16.17	38.94	20.47	14.62	64.12	0.79	1.40	5.65
Ag-Ce-Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	800	18.19	49.53	29.91	14.29	47.42	8.38	2.09	8.09
Ag-SrZr _{0.95} Y _{0.05} O _{3-a}	720	17.96	46.84	20.88	21.31	56.11	1.44	0.98	7.57

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία αποδείχθηκε η δυνατότητα ηλεκτροχημικής παραγωγής αιθανίου, αιθυλενίου και υδρογόνου από μεθάνιο και υδρατμούς σε κυψέλη αγωγού ιόντων οξυγόνου. Η μετατροπή του μεθανίου στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις του στην είσοδο του αντιδραστήρα ξεπέρασε το 30% για σταθερό ρεύμα 150 mA στη θερμοκρασία των 840 °C. Την ίδια στιγμή όμως η εκλεκτικότητα του διοξειδίου του άνθρακα ξεπερνούσε το 84% περιορίζοντας την απόδοση προς C₂'s στις συγκεκριμένες συνθήκες. Το μεγαλύτερο ποσοστό του αντλούμενου σε μορφή ιόντων οξυγόνου δεν προλαβαίνει να αντιδράσει στην επιφάνεια της ανόδου και εκροφάται ως αέριο οξυγόνο. Το παραπάνω συμβαίνει επειδή οι θερμοκρασίες που εξετάζονται είναι πολύ υψηλές κάνοντας την εκρόφιση του αερίου ταχύτατη [20].

Η βιωσιμότητα του εγχειρήματος της ηλεκτροχημικής μεθόδου βελτιώθηκε με την εκμετάλλευση του εκροφημένου οξυγόνου. Η λύση που εξετάστηκε ήταν η προσθήκη καταλυτικής κλίνης πάνω στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Διάφορα υλικά μελετήθηκαν ως προς την καταλυτική τους δράση στην αντίδραση του οξειδωτικού διμερισμού του μεθανίου. Τα υλικά που απέδωσαν τα καλύτερα αποτελέσματα ήταν το Ce-Na₂WO₄/SiO₂ (CNWS) στη θερμοκρασία των 800 °C και ο περοβσκίτης SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-a} (SZY) στους 720 °C.

Η μετατροπή του ηλεκτροχημικού οξυγόνου και του μεθανίου ήταν σαφώς βελτιωμένη και σε συνδυασμό με τις υψηλότερες εκλεκτικότητες που επιτεύχθηκαν οδήγησαν στην αύξηση της απόδοσης προς C₂'s. Πιο συγκεκριμένα, η απόδοση αυξήθηκε από 4.4 σε 8.1 % στην κυψέλη Ag/YSZ/Pt παρουσία του καταλύτη CNWS στους 800 °C και από 0.6 σε 7.4 % παρουσία του καταλύτη SZY στους 720 °C. Οι αποδόσεις είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες που λήφθηκαν στις καθαρές σκόνες καταλυτών παρόλα αυτά η βελτίωση ήταν θεαματική και γινόταν μεγαλύτερη με την αύξηση του επιβαλλόμενου ρεύματος, δηλαδή της τροφοδοσίας ιόντων οξυγόνου.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστίες εκφράζονται προς την Ευρωπαϊκή Ένωση (ερευνητικό πρόγραμμα ACE.07.016) και την Επιτροπή Ερευνών του Α.Π.Θ. για την χρηματοδότηση της παρούσας έρευνας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Athanassiou C., Pekridis G., Kaklidis N., Kalimeri K., Vartzoka S., Marnellos G., *Int. J. Hydrogen Energy* **32**:38 (2007).
- [2] Ritter S.A, Ebner A.D., *Sep. Sci. Technol.* **42**:1123 (2007).
- [3] Keller G.E., Bhasin M.M., *J. Catal.* **73**: 9 (1982).
- [4] Amenomiya Y., Birss V.I., Goledzinowski M., Galuszka J., Sanger A., *Cat. Rev. Sci. Eng.*, **32**:163 (1990).
- [5] Ito T., Lunsford J.H., *Nature* **314**:721 (1985).
- [6] Sanchez J., Marcano G. Tsotsis T.T., *Cat. Membr. & Membr. Reactors.* Wiley-VCH, Weinheim (2002).
- [7] Liu S., Tan X., Li K., Hughes R., *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **43**:147 (2001).
- [8] Otsuka K., Sekiyu Gakkaishi **30**:385 (1987).
- [9] Lee J.S., Oyama S.T., *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **30**:249 (1988).
- [10] Stoukides M., *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **42**:1 (2000).
- [11] Stoukides M., *Res. Chem. Intermed.* **32**:187 (2006).
- [12] Caravaca A., de Lucas-Consuegra A., Gonzalez-Cobos J., Valverde JL, Dorado F., *Appl. Catal. B: Environ.* **113**:192 (2012).
- [13] Kyriakou V., Athanassiou C., Garagounis I., Skodra A., Stoukides M., *Int. J. Hydrogen Energy* **37**:16636 (2012).
- [14] Kyriakou V., Athanassiou C., Garagounis I., Skodra A., Stoukides M., *Solid State Ionics* **225**:219 (2012).
- [15] Skodra A., Stoukides M., *Solid State Ionics* **180**:1332 (2009).
- [16] Kokkofitis C., Ouzounidou M., Skodra A., Stoukides M., *Solid State Ionics* **178**:507 (2007).
- [17] Tsiakaras P., Athanassiou C., Marnellos G., Stoukides M., ten Elshof J.E., Bouwmeester H.J.M., *Appl. Catal. A: Gen.* **169**:249 (1998).
- [18] Iwahara H., Yajima T., Hibino T., Ozaki K., Suzuki H., *Solid State Ionics* **61**:65 (1993).
- [19] Caravaca A., Ferreira V.J., de Lucas-Consuegra A., Figueiredo J.L., Faria J.L., Valverde J.L., Dorado F., *Int. J. Hydrogen Energy* **38**:3111 (2013).
- [20] Tsiakaras P., Vayenas C.G., *J. Catal.* **144**:333 (1993).
- [21] Lapeña-Rey N., Middleton P.H., *Appl. Catal. A.* **240**:207 (2003).
- [22] Eng D., Stoukides M., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **33**:375 (1991).
- [23] Wang D.J., Rosynek M.P., Lunsford J.H., *J. Catal.*, **155**:390 (1995).