

# ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΜΕΡΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΓΩΓΟΥ ΙΟΝΤΩΝ ΟΞΥΓΟΝΟΥ YSZ

**Κ. Αθανασίου<sup>α,β</sup>, Γ. Μαρνέλλος<sup>β,γ</sup>, Ε. Αντωνάκου<sup>β</sup>, Ε. Πατσιατζή<sup>α</sup>, Α. Μπούσης<sup>α</sup>,  
Ν. Κυρατζής<sup>α</sup> και Π. Τσιακάρας<sup>δ</sup>**

<sup>α</sup> Τμήμα Τεχνολογιών Αντιρρύπανσης, Τ.Ε.Ι. Δ. Μακεδονίας, 50 100, Κοίλα, Κοζάνη, Ελλάδα

<sup>β</sup> Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών, 6<sup>ο</sup> Χλμ. Οδού Χαριλάου-Θέρμης, Τ.Θ. 361, 570 01 Θέρμη, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα (Tel: +302310-991305, e-mail: marnel@enman.auth.gr)

<sup>γ</sup> Τμ. Μηχ. Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων, Παν. Δ. Μακεδονίας, Καστοριάς & Φλέμινγκ, 50 100 Κοζάνη, Ελλάδα

<sup>δ</sup> Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Πεδίον Άρεος, 383 34, Βόλος, Ελλάδα

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ηλεκτροκαταλυτική μερική οξείδωση του μεθανίου μελετήθηκε σε ηλεκτρόδιο/καταλύτη περοβσκίτη  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$  (LSCF), εναποτεθειμένο σε αντιδραστήρα μεμβράνης αγωγού ιόντων οξυγόνου από οξειδίο του ζirkονίου σταθεροποιημένο με 9 % οξειδίο του υτρίου (Yttria Stabilized Zirconia, YSZ). Τα πειράματα διεξήχθησαν σε ατμοσφαιρική ολική πίεση και θερμοκρασία 880 °C, όπου στην αντίδραση συμμετέχουν κυρίως τα  $\text{O}^{2-}$  του κρυσταλλικού πλέγματος του περοβσκίτη. Για την ερμηνεία της κατανομής των προϊόντων χρησιμοποιήθηκε μία αλληλουχία αντιδράσεων που περιελάμβανε την αρχική ολική καύση μέρους της τροφοδοτούμενης ποσότητας μεθανίου, την αναμόρφωση της περίσσειας του μεθανίου και του CO από τους παραγόμενους υδρατμούς ατμό. Όταν το οξυγόνο τροφοδοτήθηκε ηλεκτροχημικά με τη μορφή ιόντων  $\text{O}^{2-}$ , αντί της συμβατικής συντροφοδοσίας του μαζί με το μεθάνιο από την αέρια φάση, παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές στην μετατροπή του μεθανίου και την παραγωγή υδρογόνου. Οι μεταβολές αυτές αποδόθηκαν στην ταχύτερη αναπλήρωση του επιφανειακού πλεγματοειδούς οξυγόνου των ενεργών κέντρων του περοβσκίτη LSCF από την ηλεκτροχημική διάχυση των  $\text{O}^{2-}$  προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον γύρω από το υδρογόνο έχει αυξηθεί κατακόρυφα λόγω της διαγραφόμενης προοπτικής ανάπτυξης ενός ενεργειακού δικτύου, που θα παρέχει καθαρές και βιώσιμες ενεργειακές λύσεις. Η οικονομία που θα στηρίζεται στην αξιοποίηση του υδρογόνου, ως ενεργειακού φορέα μπορεί να επιλύσει μόνιμα τις ανησυχίες για την εντεινόμενη εξάντληση των αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων, την ατμοσφαιρική ρύπανση που προκαλείται από τη χρήση τους και τις κλιματικές μεταβολές λόγω του φαινομένου του θερμοκηπίου. Το υδρογόνο ως καύσιμο, προσφέρει τη δυνατότητα ενός αξιόπιστου και ανανεώσιμου ενεργειακού συστήματος, το οποίο να παράγει σχεδόν μηδενικές εκπομπές αερίων ρύπων και διοξειδίου του άνθρακα. Η επερχόμενη οικονομία του υδρογόνου, εντούτοις, προϋποθέτει την εντατική έρευνα σε διάφορους επιστημονικούς τομείς μεταξύ των οποίων και αυτός της παραγωγής υδρογόνου [ 1-4 ].

Η κλιμάκωση της χρήσης υδρογόνου πρέπει, ωστόσο, να συνοδεύεται από μια ισοδύναμη αύξηση της παραγωγή υδρογόνου από τις μητρικές του ενώσεις, κυρίως το νερό, τα ορυκτά καύσιμα ή τη βιομάζα [1,4]. Η ηλεκτρόλυση αποφεύγει πλήρως τις εκπομπές αερίων ρύπων και διοξειδίου του άνθρακα, αλλά εμφανίζεται να είναι αποτελεσματική μόνο εάν η απαιτούμενη ηλεκτρική ισχύ

παρέχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας [2,5]. Προς το παρόν, η ηλεκτρόλυση είναι λιγότερο αποδοτική και οικονομικά συμφέρουσα από την παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα και η κατάσταση δεν αναμένεται για να αλλάξει σημαντικά τις επόμενες δεκαετίες. Η αναμόρφωση του φυσικού αερίου με ατμό, είναι μια καταλυτική διαδικασία που περιλαμβάνει την αντίδραση του μεθανίου και άλλων ελαφρών υδρογονανθράκων με ατμό για την παραγωγή μιγμάτων πλούσιων σε υδρογόνο και αντιπροσωπεύει, σήμερα, το 48% της παγκόσμιας παραγωγής του [1-3]. Το κυριότερο μειονέκτημα της αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό :

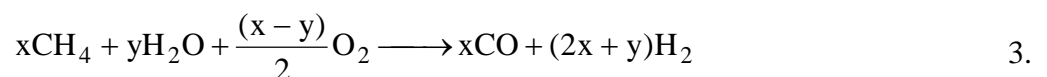


είναι η υψηλή ενδοθερμικότητά της αντίδρασης και η εναπόθεση στερεού άνθρακα [6,7]. Η μερική οξειδωση των αέριων ορυκτών καυσίμων είναι μια δεύτερη μέθοδος θερμικής παραγωγής υδρογόνου που μπορεί να εφαρμοστεί σε ένα ευρύ φάσμα των υδρογονανθράκων (και του μεθανίου) και περιορίζεται κυρίως από την απενεργοποίηση του καταλύτη λόγω της απόθεσης στερεού άνθρακα στην επιφάνεια του [8,9] :

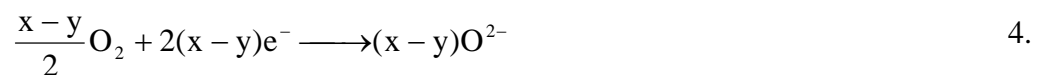


Συνδυασμοί των παραπάνω αντιδράσεων έχουν επίσης εξεταστεί σε μια προσπάθεια να μειωθούν τόσο οι θερμικές απαιτήσεις όσο και η εναπόθεση άνθρακα [6]. Η διεξαγωγή των αντιδράσεων αυτών σε ηλεκτροχημικούς αντιδραστήρες μεμβράνης, παρουσιάζεται αποδοτικότερη της συμβατικής καταλυτικής προσέγγισης, δεδομένου ότι μπορεί να επηρεάσει θετικά τα παραπάνω προβλήματα [6]. Σε έναν τέτοιο αντιδραστήρα (Σχήμα 1), ο καταλύτης εναποτίθεται σε μια κεραμική μεμβράνη στερεού ηλεκτρολύτη και ενεργεί επίσης ως ηλεκτρόδιο ενός ηλεκτροκαταλυτικού κελιού. Εκτός από τη συμβατική τροφοδοσία του οξυγόνου από την αέρια φάση, σε έναν αντιδραστήρα μεμβράνης αγωγού ιόντων οξυγόνου ( $\text{O}^{2-}$ ), το οξυγόνο μπορεί να τροφοδοτηθεί ηλεκτροχημικά στην επιφάνεια του καταλύτη, απλά, με την επιβολή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων του κελιού [8,10].

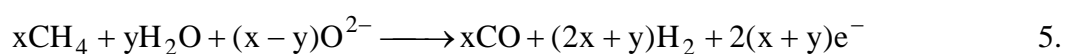
Σε αυτήν την περίπτωση, το μεθάνιο ή/και ο ατμός μπορούν να τροφοδοτηθούν από την αέρια φάση, στο θάλαμο της ανόδου/καταλύτη, ενώ η κάθοδος εκτίθεται σε μίγμα οξυγόνου (αέρας) και η συνολική αντίδραση :



μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από τις παρακάτω ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στην κάθοδο :



και την άνοδο :

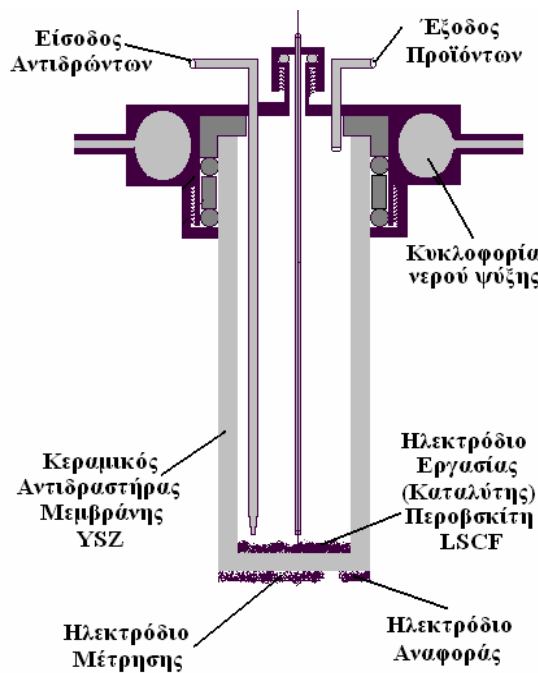


του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα.

Η ηλεκτροκαταλυτική μετατροπή του μεθανίου σε  $H_2$  (αέριο σύνθεσης), έχει μελετηθεί, τόσο παρουσία όσο και απουσία ατμού, σε διάφορα ηλεκτρόδια/καταλύτες, συμπεριλαμβανομένων των ηλεκτροδίων περοβσκιτών [11], οδηγώντας συνήθως στην ενίσχυση του σχηματισμού  $H_2$  και την ελάττωση της εναπόθεσης στερεού άνθρακα στον καταλύτη [6]. Στην παρούσα ανακοίνωση, η καταλυτική οξείδωση του μεθανίου μελετήθηκε σε ηλεκτρόδιο περοβσκίτη  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$  (LSCF) εναποτεθειμένο αγωγό  $O^{2-}$  9%  $Y_2O_3/ZrO_2$  (YSZ). Οι περοβσκίτες LSCF παρουσιάζουν μικτή αγωγιμότητα ( $O^{2-}$  και  $e^-$ ) [12], γεγονός που επιτρέπει υψηλές παροχές  $O^{2-}$  προς την επιφάνεια τους [13] και χρησιμοποιούνται εκτενώς ως υλικά ηλεκτροδίων [13,14] σε διάταξη στερεών ηλεκτρολυτών. Τα καταλυτικά αποτελέσματα που επιτυγχάνονται με τη χρησιμοποίηση αερίου  $O_2$  συγκρίνονται με εκείνα που λαμβάνονται με τη χρησιμοποίηση του ηλεκτροχημικού  $O^{2-}$ .

## 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη, έχει περιγραφεί στις προηγούμενες δημοσιεύσεις [15]. Το σχηματικό διάγραμμα του αντιδραστήρα μεμβράνης YSZ, ο οποίος αποτελείται από έναν σωλήνα YSZ (19 mm OD, 16 mm ID, 15 cm μήκος), επίπεδα κλειστό από τη μία πλευρά, παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.



Σχήμα 1. Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα μεμβράνης αγωγού ιόντων οξυγόνου YSZ.

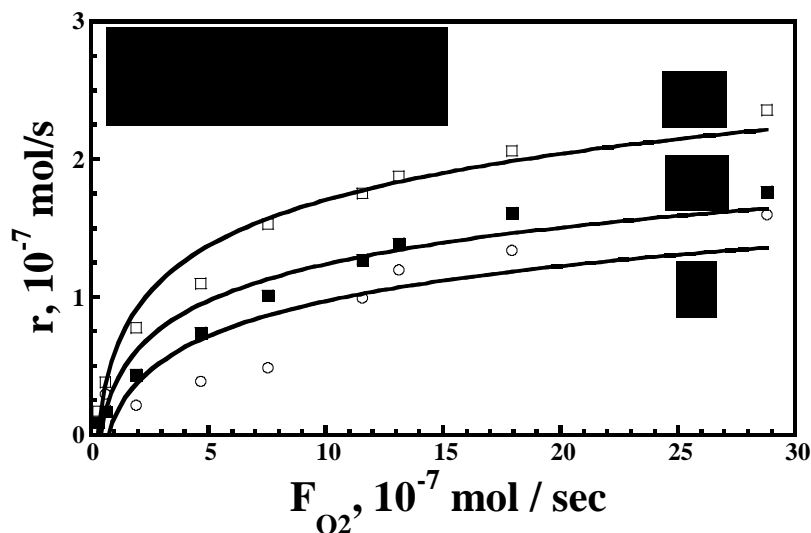
Ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων εναποτέθηκε στο κάτω μέρος του σωλήνα YSZ. Το ηλεκτρόδιο εργασίας, το οποίο ταυτόχρονα αποτελούσε και τον καταλύτη της αντίδρασης, συνίστατο σε ένα πορώδες στρώμα περοβσκίτη LSCF, φαινόμενης επιφάνειας  $2 \text{ cm}^2$  και πάχους 20  $\mu\text{m}$ . Η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός των ηλεκτροδίων μπορούν, επίσης, να βρεθούν σε προηγούμενες ανακοινώσεις [15]. Εφαρμόζοντας ένα κατάλληλο ρεύμα  $I$  μεταξύ του ηλεκτροδίου μέτρησης (κάθοδος) και του ηλεκτροδίου εργασίας (άνοδος), προκαλείται μία ισοδύναμη, σύμφωνα με το νόμο του Faraday :

$$J_{O_2} = \frac{I}{4F} \text{ mol/sec} \quad 6.$$

ροή  $O^{2-}$ , η οποία συμβολίζεται ως  $J_{O_2}$ , μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη YSZ, προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας (καταλύτης). Το ηλεκτροχημικά τροφοδοτούμενο  $O^{2-}$  εκλύεται στην μονοδιάστατη τριεπιφάνεια αέριας φάσης-ηλεκτροδίου-YSZ και διαχέεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου/καταλύτη, όπου αντιδρά με το μεθάνιο. Τα επιφανειακά είδη οξυγόνου, που δημιουργούνται με αυτό τον τρόπο, είναι ισχυρότερα συνδεδεμένα στην επιφάνεια του καταλύτη, από ότι τα ροφημένα από την αέρια φάση άτομα οξυγόνου, παρουσιάζοντας έτσι ενισχυμένη εκλεκτικότητα σε αντιδράσεις μερικής οξειδωσης [16]. Ειδικά, όσον αφορά στα ηλεκτρόδια περοβσκιτών, τα οποία, εκτός από ηλεκτρονιακή, παρουσιάζουν και αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου, η έκλυση του ηλεκτροχημικά τροφοδοτούμενου οξυγόνου δεν περιορίζεται στην προαναφερθείσα τριεπιφάνεια, αλλά εκτείνεται σε ολόκληρη τη διεπιφάνεια μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση αυτή, σε αντίθεση με την χρήση ηλεκτροδίων μετάλλων, η διάχυση των ηλεκτροχημικά τροφοδοτούμενων ειδών οξυγόνου συμβαίνει κυρίως μέσω της κύριας μάζας του ηλεκτροδίου, επιτυγχάνοντας υψηλότερες παροχές [13]. Η τεχνική της ηλεκτροχημική άντλησης οξυγόνου (Electrochemical Oxygen Pumping, EOP), έχει ήδη εφαρμοστεί επιτυχώς σε διάφορες αντιδράσεις οξειδωσης [6,16-18] ενώ οι ιδιότητες, οι εφαρμογές και τα χαρακτηριστικά της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης της κατάλυσης έχουν επανειλημμένα συνοψισθεί [6,16].

### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Αρχικά, η ενεργοποίηση του μεθανίου μελετήθηκε κατά την ταυτόχρονη τροφοδοσία στο  $O_2$  και  $CH_4$  από τη αέρια φάση. Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται η εξάρτηση των ρυθμών σχηματισμού των προϊόντων πλήρους και μερικής οξειδωσης, από το ρυθμό τροφοδοσίας μοριακού οξυγόνου ( $F_{O_2}$ ) από την αέρια φάση, σε σταθερή θερμοκρασία (880 °C) και σταθερή μερική πίεση μεθανίου ( $P_{CH_4} = 5$  kPa). Η τροφοδοσία του μεθανίου, από την αέρια φάση, ελέγχονταν κατά τέτοιο τρόπο ώστε να παραμένει σταθερή στην έξοδο του αντιδραστήρα, ο οποίος προσομοίαζε σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής και πλήρους ανάμιξης [15]. Αντίθετα, ο ρυθμός τροφοδοσίας του αέριου μοριακού οξυγόνου, που αναγράφεται στον οριζόντιο άξονα αφορά στην είσοδο του αντιδραστήρα. Σε κάθε περίπτωση τροφοδοσίας μοριακού οξυγόνου από την αέρια φάση, οι μετατροπές δεν υπερέβησαν το 10 %. Από το Σχήμα 2 φαίνεται ότι, σε όλο εύρος αέριων τροφοδοσιών οξυγόνου, που μελετήθηκαν, τα μόνα προϊόντα που παρατηρήθηκαν ήταν το διοξείδιο του άνθρακα, το νερό και το υδρογόνο.



Σχήμα 2. Επίδραση του ρυθμού τροφοδοσίας αέριου μοριακού  $O_2$  στο ρυθμό σχηματισμού των διαφόρων προϊόντων, σε σταθερή μερική πίεση μεθανίου και θερμοκρασία 880 °C.

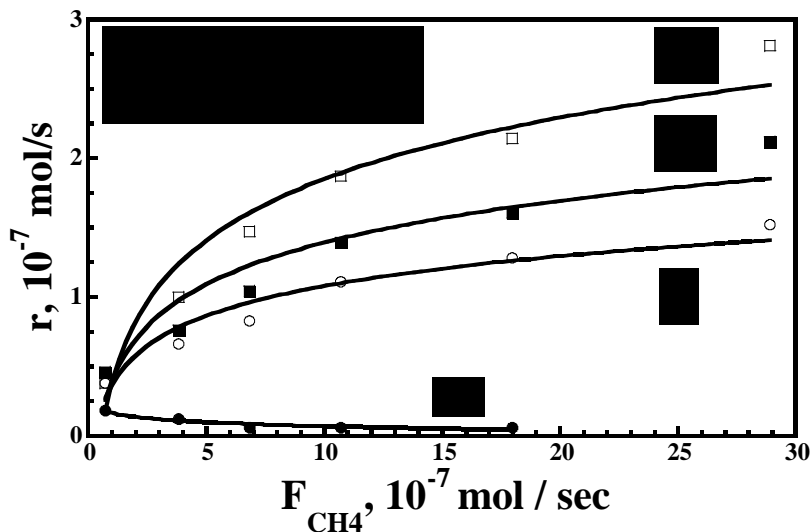
Αντίστοιχα, στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η εξάρτηση των ρυθμών σχηματισμού των διαφόρων προϊόντων από το ρυθμό τροφοδοσίας  $\text{CH}_4$  ( $F_{\text{CH}_4}$ ), στην ίδια θερμοκρασία και σταθερή μερική πίεση οξυγόνου ( $P_{\text{O}_2} = 5 \text{ kPa}$ ), στην έξοδο του αντιδραστήρα. Στο συγκεκριμένο εύρος συνθηκών, τα προϊόντα που παρατηρήθηκαν ήταν το  $\text{CO}_2$  και το  $\text{H}_2\text{O}$  (προϊόντα πλήρους καύσης του μεθανίου) καθώς και  $\text{H}_2$ , ενώ μικρές ποσότητες  $\text{CO}$  εμφανίστηκαν σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου. Αξίζει να σημειωθεί ότι, οι συνθήκες στις οποίες σχηματίστηκε  $\text{CO}$ , δεν ευνοούν τη μερική οξείδωση. Αυτό το γεγονός δείχνει μια διαφορετική διαδρομή για την παραγωγή  $\text{H}_2$ . Εκτός από την απευθείας μερική οξείδωση, το  $\text{H}_2$  μπορεί επίσης να σχηματισθεί μέσω της αρχικής πλήρους καύσης του μεθανίου :



και την συνακόλουθη αναμόρφωση του, από τα προϊόντα της Αντίδρασης 7, μέσω της Αντίδρασης 1, ή ακόμη και της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης :



Μία επιπλέον αντίδραση, που ενδέχεται να συμβαίνει, σε συνδυασμό με τις παραπάνω, είναι και η ακόλουθη (water gas shift reaction) :

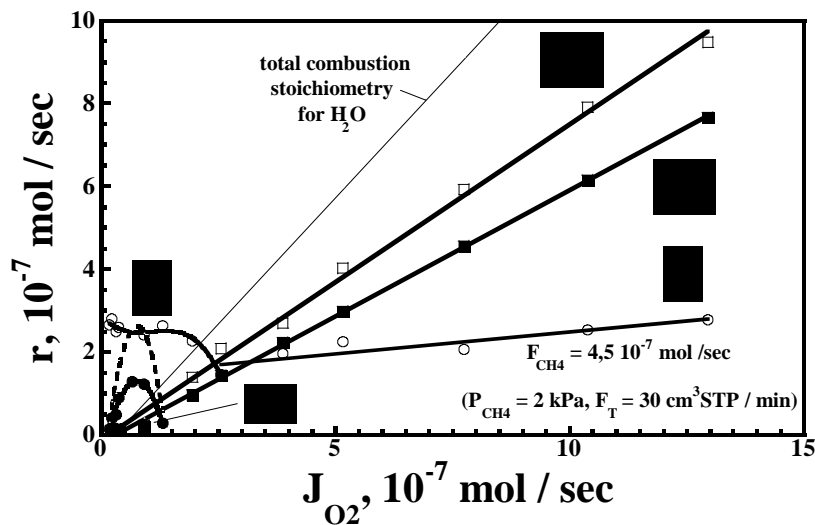


Σχήμα 3. Επίδραση του ρυθμού τροφοδοσίας μεθανίου στο ρυθμό σχηματισμού των διαφόρων προϊόντων, υπό σταθερή μερική πίεση οξυγόνου, στην αέρια φάση και θερμοκρασία  $880 \text{ }^\circ\text{C}$ .

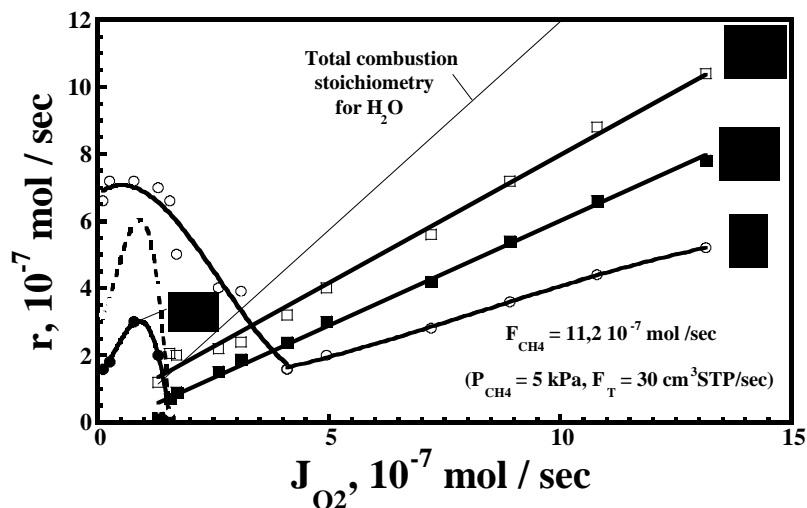
Από τα Σχήματα 2 και 3 φαίνεται ότι, ο ρυθμός παραγωγής νερού υπολείπεται της στοιχειομετρίας της αντίδρασης πλήρους καύσης του μεθανίου (Αντίδραση 7), σύμφωνα με την οποία θα έπρεπε να είναι διπλάσιος του ρυθμού παραγωγής του διοξειδίου του άνθρακα. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι ένα μέρος του παραγόμενου υδρατμού καταναλώνεται μέσω της Αντίδρασης 1, προς  $\text{CO}$  και  $\text{H}_2$ , χωρίς να μπορεί να αποκλεισθεί η πραγματοποίηση και της Αντίδρασης 8. Παρόλα αυτά δεν παρατηρείται  $\text{CO}$  στα προϊόντα, παρά μόνο σε συνθήκες χαμηλής συγκέντρωσης υδρατμών. Έτσι, συμπεραίνεται ότι η Αντίδραση 9, συμμετέχει καθοριστικά στο αντιδρών σύστημα. Η διεξαγωγή της μερικής οξείδωσης του μεθανίου, μέσω της αρχικής πλήρους καύσης του, η οποία ακολουθείται από την αναμόρφωση του από τον ατμό, που παράγεται, αναφέρεται συχνά ως η

κυρίαρχη οδός μετατροπής του σε αέριο σύνθεσης, η οποία συνδυάζεται συχνά με την αντίδραση water gas shift (Αντίδραση 9) [ 7].

Στα Σχήματα 4 έως 7 παρουσιάζεται η επίδραση του ρυθμού ηλεκτροχημικής τροφοδοσίας δισθενών ιόντων οξυγόνου ( $O^{2-}$ ), μέσω της τεχνικής της ηλεκτροχημικής άντλησης (EOP). Η τεχνική συνίσταται στην εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων μέτρησης και εργασίας του αντιδραστήρα μεμβράνης YSZ του Σχήματος 1. Τα τέσσερα διαγράμματα σε αναφέρονται σε διαδοχικά αυξανόμενες σταθερές μερικές πιέσεις αέριας τροφοδοσίας  $CH_4$ , στην έξοδο του αντιδραστήρα. Συγκρίνοντας τους ρυθμούς τροφοδοσίας μεθανίου και οξυγόνου, σε κάθε περίπτωση, φαίνεται ότι οι αντίστοιχες μετρήσεις διεξήχθησαν σε περίσσεια καυσίμου.



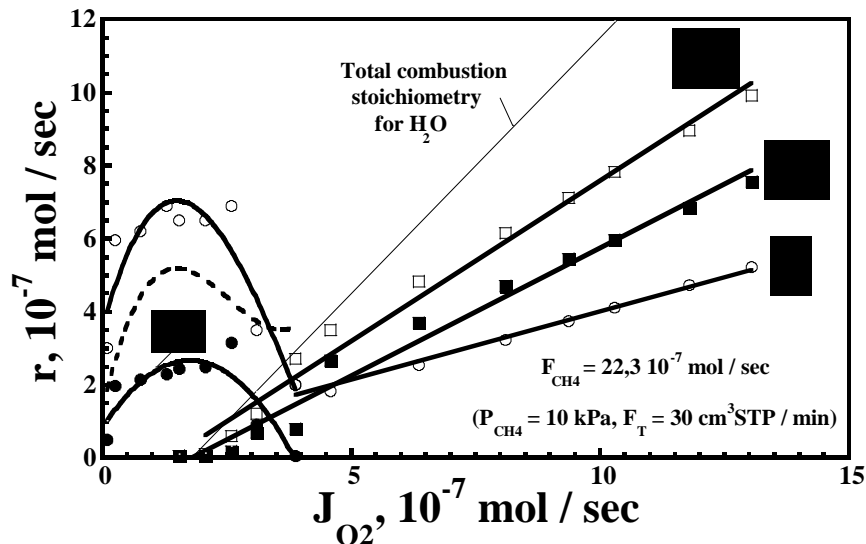
Σχήμα 4. Εξάρτηση των ρυθμών σχηματισμού ποσοστού προϊόντων από το ρυθμό ηλεκτροχημικής τροφοδοσίας  $O^{2-}$ , σε θερμοκρασία 880 °C και  $P_{CH_4} = 2$  kPa, στην έξοδο του αντιδραστήρα.



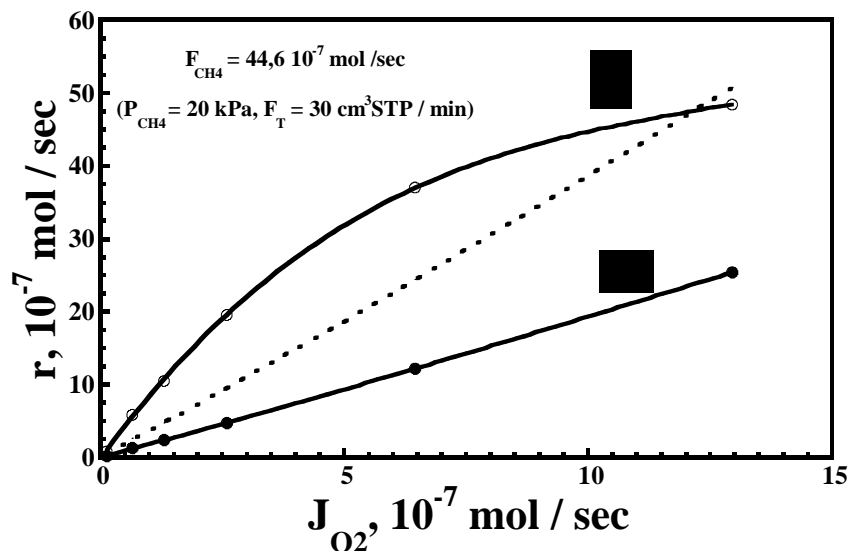
Σχήμα 5. Εξάρτηση των ρυθμών σχηματισμού ποσοστού προϊόντων από το ρυθμό ηλεκτροχημικής τροφοδοσίας  $O^{2-}$ , σε θερμοκρασία 880 °C και  $P_{CH_4} = 5$  kPa, στην έξοδο του αντιδραστήρα.

Σε χαμηλούς ρυθμούς τροφοδοσίας  $O^{2-}$  ( $J_{O_2}$ ), το μόνο προϊόν που περιείχε οξυγόνο ήταν το CO. Αυξάνοντας το ρυθμό ηλεκτροχημικής τροφοδοσίας οξυγόνου, ο ρυθμός σχηματισμού CO παρουσίαζε μέγιστο και στη συνέχεια ελαττωνόταν μέχρι της οριστικής εξαφάνισης του

συγκεκριμένου προϊόντος. Στην τιμή ηλεκτροχημικής τροφοδοσίας  $O^{2-}$ , στην οποία το CO παρουσιάζει μέγιστο, εμφανίζονται τα προϊόντα πλήρους καύσης  $CO_2$  και  $H_2O$ . Η συμπεριφορά αυτή δεν μεταβάλλονται με την αύξηση της πίεσης  $CH_4$  από 2 kPa σε 20 kPa, ενώ η σημαντικότερη διαφορά που παρουσιάζεται στα Σχήματα 3 έως 7, είναι η μετατόπιση της παραγωγής CO σε υψηλότερους ρυθμούς ηλεκτροχημικής τροφοδοσίας οξυγόνου. Στην περιοχή αυτή, ο ρυθμός του  $H_2$  φαινόταν να ακολουθεί το προφίλ του σχηματισμού CO, υπερβαίνοντας, εντούτοις, τη στοιχειομετρία της Αντίδρασης 2 (διακεκομμένες γραμμές).

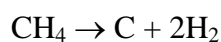


Σχήμα 6. Εξάρτηση των ρυθμών σχηματισμού ποσοστού προϊόντων από το ρυθμό ηλεκτροχημικής τροφοδοσίας  $O^{2-}$ , σε θερμοκρασία 880 °C και  $P_{CH_4} = 10$  kPa, στην έξοδο του αντιδραστήρα.



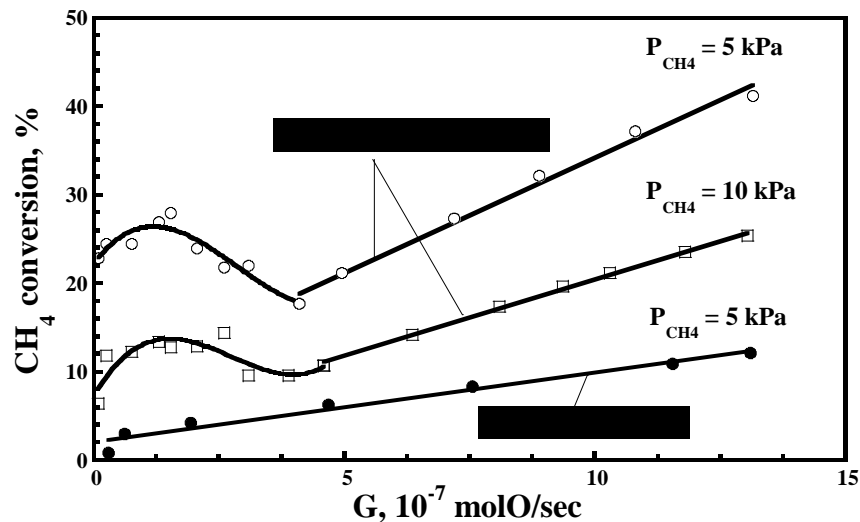
Σχήμα 7. Εξάρτηση των ρυθμών σχηματισμού ποσοστού προϊόντων από το ρυθμό ηλεκτροχημικής τροφοδοσίας  $O^{2-}$ , σε θερμοκρασία 880 °C και  $P_{CH_4} = 20$  kPa, στην έξοδο του αντιδραστήρα.

Το γεγονός αυτό αποτελεί ένδειξη ότι, σε χαμηλούς ρυθμούς ηλεκτροχημικής τροφοδοσίας οξυγόνου, λάμβανε χώρα η καταλυτική πυρόλυση του μεθανίου :



η οποία οδηγούσε στην απόθεση στερεού άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια, και την έκλυση  $H_2$  σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της Αντίδρασης 11. Σε υψηλότερες παροχές  $O^{2-}$ , ο ρυθμός σχηματισμού  $H_2$  ακολουθεί τους αντίστοιχους ρυθμούς σχηματισμού του  $CO_2$  και του  $H_2O$ . Στην περιοχή αυτή, όπως στην περίπτωση της αέριας τροφοδοσίας μοριακού  $O_2$ , το  $H_2O$  υπολείπεται της στοιχειομετρίας της ολικής καύσης του  $CH_4$  (Αντίδραση 7), σε συνέπεια με την προτεινόμενη ακολουθία των αντιδράσεων πλήρους καύσης – αναμόρφωσης. Σύμφωνα με την ακολουθία αυτή, το  $CO$  που παράγεται από την Αντίδραση 1 (ή ακόμα και την Αντίδραση 8), αντιδρά με τους παραγόμενους υδρατμούς, προς σχηματισμό επιπλέον ποσοτήτων  $H_2$ , μέσω της Αντίδρασης 9.

Στο Σχήμα 7, σε  $P_{CH_4} = 20$  kPa, ο σχηματισμός  $CO$  επεκτάθηκε σε όλο το εύρος ρυθμών τροφοδοσίας  $O^{2-}$ , που μελετήθηκαν. Στην περίπτωση αυτή, ο ρυθμός σχηματισμού  $H_2$  είναι υψηλότερος από εκείνοι που προβλέπεται από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης μερικής οξείδωσης (διακεκομμένη γραμμή). Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό άνθρακα, μέσω της καταλυτικής πυρόλυσης του  $CH_4$ , στην περιοχή υψηλής περισσειας καυσίμου. Η εναπόθεση αυτή τείνει να ελαχιστοποιηθεί με την αύξηση της τροφοδοσίας  $O^{2-}$ . Στην πραγματικότητα, η κατάσταση όταν  $P_{CH_4} = 20$  kPa, είναι η ίδια με τις προηγούμενες περιπτώσεις ( $P_{CH_4} = 2, 5$  και  $10$  kPa), με μόνη διαφορά ότι η περιοχή σχηματισμού  $CO$  είχε επεκταθεί σε ρυθμούς τροφοδοσίας  $O^{2-}$  υψηλότερους από εκείνους που μελετήθηκαν.

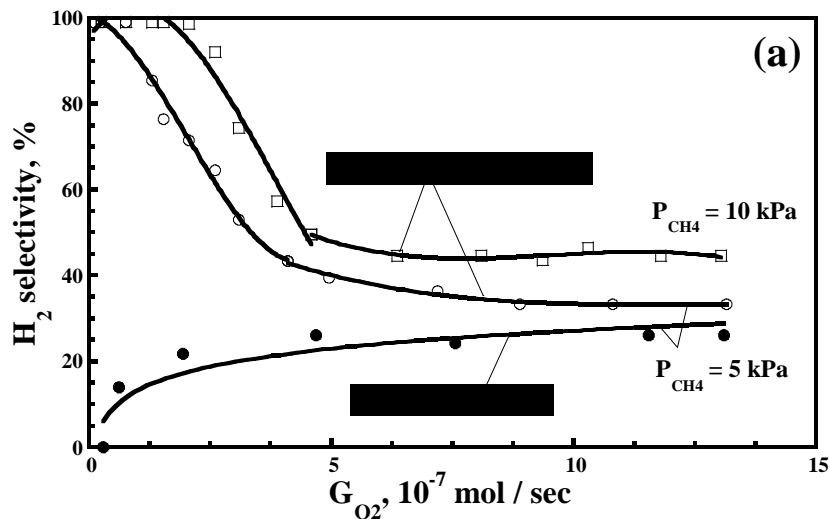


Σχήμα 8. Επίδραση του ρυθμού τροφοδοσίας οξυγόνου στην μετατροπή  $CH_4$  σε διαφορετικές μερικές πιέσεις  $CH_4$  και  $T = 880$  °C, για τις δύο τεχνικές τροφοδοσίας που χρησιμοποιήθηκαν (ηλεκτροχημική και από την αέρια φάση).

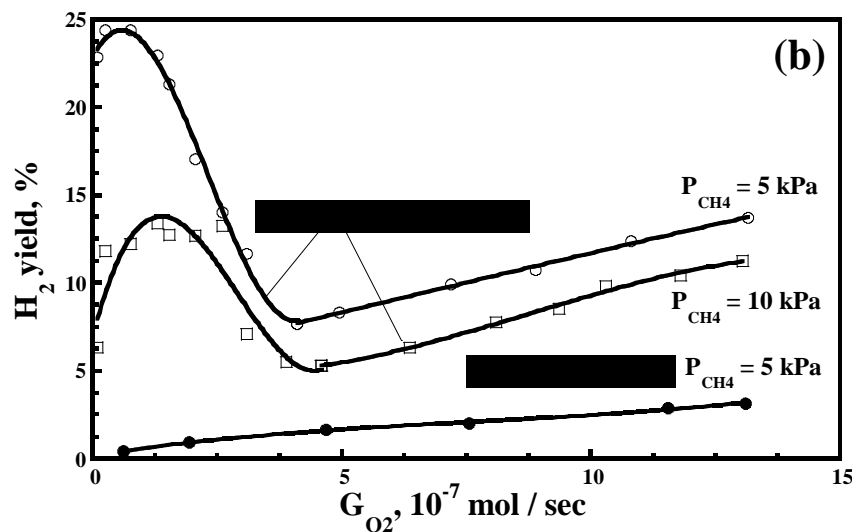
Στο Σχήμα 8, συγκρίνεται η καταλυτική ενεργότητα του ηλεκτροχημικού τροφοδοτούμενου  $O_2$ - με την αντίστοιχη του οξυγόνου που τροφοδοτήθηκε από την αέρια φάση, στις ίδιες συνθήκες ( $T = 880$  °C,  $P_{CH_4} = 5$  και  $10$  kPa). Στον οριζόντιο άξονα παριστάνεται ο ρυθμός τροφοδοσίας οξυγόνου ( $G$ ) ανεξάρτητα από τον τρόπο με τον οποίο πραγματοποιήθηκε η τροφοδοσία αυτή. Η μετατροπή του  $CH_4$  ήταν σημαντικά υψηλότερη όταν χρησιμοποιήθηκε ηλεκτροχημικό  $O^{2-}$ , και παρέμεινε υψηλότερη ακόμη και στην περίπτωση του διπλασιασμού της αέριας τροφοδοσίας  $CH_4$  ( $P_{CH_4} = 10$  kPa). Στην περίπτωση του ηλεκτροχημικού  $O^{2-}$ , η μετατροπή  $CH_4$  ακολούθησε το προφίλ του σχηματισμού  $CO$ , στην αντίστοιχη περιοχή ρυθμών τροφοδοσίας του Σχήματος 5 και παρουσίαζε ελάχιστο στις τιμές ηλεκτροχημικής τροφοδοσίας, όπου το  $CO$  εξαλείφονταν. Σε υψηλότερες παροχές  $O^{2-}$ , η μετατροπή του  $CH_4$  παρουσίαζε γραμμική αύξηση. Οι



υψηλές μετατροπές CH<sub>4</sub>, σε χαμηλούς ρυθμούς ηλεκτροχημικής τροφοδοσίας οξυγόνου μπορεί να αποδοθεί στην εναπόθεση άνθρακα, η οποία παρατηρήθηκε στις συνθήκες αυτές.



Σχήμα 9. Επίδραση του ρυθμού τροφοδοσίας οξυγόνου στην εκλεκτικότητα του H<sub>2</sub>, σε διαφορετικές μερικές πιέσεις CH<sub>4</sub> και T= 880 °C, για τις δύο τεχνικές τροφοδοσίας που χρησιμοποιήθηκαν (ηλεκτροχημική και από την αέρια φάση).



Σχήμα 10. Επίδραση του ρυθμού τροφοδοσίας οξυγόνου στην απόδοση της αντίδρασης σε H<sub>2</sub>, σε διαφορετικές μερικές πιέσεις CH<sub>4</sub> και T= 880 °C, για τις δύο τεχνικές τροφοδοσίας που χρησιμοποιήθηκαν (ηλεκτροχημική και από την αέρια φάση).

Εναπόθεση άνθρακα δεν παρατηρήθηκε κατά την τροφοδοσία μοριακού οξυγόνου από την αέρια φάση και το γεγονός αυτό μπορεί να ερμηνευθεί από την φύση των ηλεκτρενεργών ειδών οξυγόνου που εγκαθίστανται στην καταλυτική επιφάνεια, κατά την εφαρμογή της τεχνικής EOP. Τα είδη αυτά τείνουν να διατηρήσουν ένα μέρος του φορτίου τους ακόμα και μετά την έκλυση τους με τη μορφή O<sup>2-</sup> στην τριεπιφάνεια αερίου - ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα να ελαττώνουν το έργο εξόδου το έργο εξόδου των ηλεκτρονίων της καταλυτικής επιφάνειας [16-18]. Το γεγονός αυτό ενδέχεται να ενισχύει την οξύτητα των ενεργών καταλυτικών κέντρων της επιφάνειας του περοβσκίτη, ενώ τα όξινα ενεργά κέντρα αναφέρονται να καταλύουν την καταλυτική πυρόλυση των υδρογονανθράκων [27]. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι η έκλυση CO στην ίδια περιοχή τροφοδοσιών ηλεκτροχημικού οξυγόνου, ενδέχεται να οφείλεται επίσης στην εναπόθεση

στερεού άνθρακα [19,21]. Σε υψηλότερους ρυθμούς ηλεκτροχημικής τροφοδοσίας  $O^{2-}$ , η αύξηση της κάλυψης της καταλυτικής επιφάνειας, αποτρέπει την εναπόθεση στερεού άνθρακα και την συνακόλουθη οξείδωση του προς CO.

Στο Σχήμα 9 παρουσιάζεται η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε  $H_2$  με την χρήση των δύο διαφορετικών τρόπων τροφοδοσίας του οξυγόνου. Η ηλεκτροχημική τροφοδοσία  $O^{2-}$ , οδήγησε σε πολύ υψηλές τιμές εκλεκτικότητας, ιδίως στην περιοχή σχηματισμού CO. Με την αύξηση του ρυθμού παροχής ηλεκτροχημικού οξυγόνου, η εναπόθεση άνθρακα αποτρέπεται και αποκαθίσταται η ακολουθία αντιδράσεων που συμβαίνει και κατά την τροφοδοσία αέριου μοριακού  $O_2$ . Στην περιοχή αυτή η εκλεκτικότητα του αντιδρώντος συστήματος σε υδρογόνο, συγκλίνει με την αντίστοιχη εκλεκτικότητα όταν το οξυγόνο συντροφοδοτείται μαζί με το μεθάνιο από την αέρια φάση. Αντίστοιχα, στο Σχήμα 10 παρουσιάζεται η απόδοση (μετατροπή × εκλεκτικότητα) του συστήματος σε  $H_2$ . Η απόδοση αυτή εμφανίζεται επίσης ενισχυμένη στην περίπτωση της ηλεκτροχημικής τροφοδοσίας  $O^{2-}$ , ιδίως σε χαμηλές παροχές. Στην περιοχή, όμως, αυτή, όπως αναφέρθηκε, η συμπεριφορά της αντίδρασης οφείλεται κυρίως στην εναπόθεση στερεού άνθρακα, η οποία είναι γενικά ανεπιθύμητη. Σε υψηλότερους ρυθμούς ηλεκτροχημικής τροφοδοσίας οξυγόνου, η αυξημένη απόδοση οφείλεται κυρίως στην ενισχυμένη μετατροπή του μεθανίου, και όχι σε μεταβολή του μηχανισμού ή της σχετικής έκτασης των ενδιάμεσων αντιδράσεων του σχήματος που προτάθηκε.

#### 4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Σε μια προσπάθεια να μεγιστοποιηθεί η παραγωγή του αερίου σύνθεσης ( $CO$  και  $H_2$ ), η μερική οξείδωση και η αναμόρφωση μετατροπή του μεθανίου με ατμό, έχουν μελετηθεί και κατά το παρελθόν σε αντιδραστήρες μεμβράνης YSZ, σε ηλεκτρόδια Ni-YSZ ή Fe. Σε όλες τις περιπτώσεις, η ηλεκτροχημική τροφοδοσία  $O^{2-}$  αναφέρθηκε να παρουσιάζεται αποτελεσματικότερη από τη συμβατική παροχή αέριου μοριακού  $O_2$  [19], ενώ σε υψηλούς ρυθμούς ηλεκτροχημικής άντλησης αναφέρθηκε, επίσης, να ελαχιστοποιεί και την εναπόθεση στερεού άνθρακα [19-21].

Επίσης, διάφορα μικτά οξειδία τύπου περοβσκίτη έχουν εξεταστεί, τόσο για τη μερική όσο και για την πλήρη οξείδωση του  $CH_4$  [22-24]. Μελέτες προσρόφησης / εκρόφησης του οξυγόνου, στα παραπάνω συστήματα, κατέδειξαν δύο τύπους οξυγόνου, με διαφορετική ισχύ δεσμών με την καταλυτική επιφάνεια, οι οποίοι μπορούσαν να συνυπάρχουν στην επιφάνεια του περοβσκίτη και να συμβάλουν στην οξείδωση του μεθανίου [23]. Ο πρώτος τύπος, ο οποίος συμβολίζεται ως  $\alpha$  - οξυγόνο, προσροφάτε διασπαστικά στην καταλυτική επιφάνεια και αναφέρεται να είναι πιο ενεργός σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ο δεύτερος τύπος οξυγόνου ( $\beta$  - οξυγόνο), είναι ουσιαστικά οξυγόνο κρυσταλλικού πλέγματος του περοβσκίτη, εμφανίζεται πιο ενεργός σε υψηλότερες θερμοκρασίες και οδηγεί συνήθως σε προϊόντα ατελούς καύσης [23]. Οι Baerns και Ross πρότειναν ότι, στην επιφάνεια περοβσκιτικών καταλυτών, το αντιδρών οξυγόνο μπορεί να είναι είτε ασθενώς συνδεδεμένο (προσροφημένο) ηλεκτρόνιοφιλο οξυγόνο είτε ισχυρά συνδεδεμένο (πλεγματικό) πυρηνόφιλο οξυγόνο [22]. Το ισχυρά συνδεδεμένο οξυγόνο σχετίζεται με υψηλές εκλεκτικότητες  $H_2$  ενώ το ηλεκτρόνιοφιλο οξυγόνο ευνοεί την αντίδραση πλήρους καύσης του  $CH_4$  [25].

Στην περίπτωση της τροφοδοσίας οξυγόνου από την αέρια φάση και τα δύο είδη οξυγόνου φαίνεται να συμμετέχουν στον προτεινόμενο μηχανισμό της αντίδρασης. Το ασθενώς συνδεδεμένο ηλεκτρονιόφιλο οξυγόνο, οδήγησε στον αρχικό σχηματισμό  $CO_2$  και το  $H_2O$ , ενώ δεν μπορεί να αποκλειστεί και η συμμετοχή του πλεγματικού οξυγόνου του περοβσκίτη προς ισχυρά συνδεδεμένο, με την καταλυτική επιφάνεια, CO, το οποίο με την σειρά του αντέδρασε με το παραγόμενο  $H_2O$ . Το ισχυρά συνδεδεμένο  $O^{2-}$  του πλέγματος του περοβσκίτη, συμμετείχε στην αντίδραση, στην

περίπτωση της ηλεκτροχημικής τροφοδοσίας οξυγόνου. Το ηλεκτροχημικά τροφοδοτούμενο  $O^{2-}$ , αναφέρεται να οδηγεί στην οξείδωση του εναποθετημένου άνθρακα, εκλεκτικά προς CO [19,21], ενώ και το πλεγματικό  $O^{2-}$  του περοβσκίτη αναφέρεται να ευνοεί την μερική οξείδωση του μεθανίου [23,25]. Σε υψηλότερους ρυθμούς ηλεκτροχημικής τροφοδοσίας, το σχηματιζόμενο CO, είτε οξειδώνεται περαιτέρω προς CO<sub>2</sub>, είτε αντιδρά με τους παραγόμενους υδρατμούς προς CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>, σύμφωνα με την Αντίδραση 9. Οι υψηλες μετατροπές του μεθανίου, σε χαμηλούς ρυθμούς ηλεκτροχημικής τροφοδοσίας  $O^{2-}$ , μπορούν να αποδοθούν στην καταλυτική πυρόλυση του CH<sub>4</sub> (Αντίδραση 10), η οποία δεν φαίνεται να καταλύεται όταν οι ίδιες ποσότητες οξυγόνου και μεθανίου τροφοδοτούνται από την αέρια φάση. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία των ροφημένων ειδών  $O^{\delta-}$ , τα οποία αναφέρεται να εγκαθίστανται στην καταλυτική επιφάνεια, κατά την ηλεκτροχημική τροφοδοσία ιόντων οξυγόνου και να ενισχύουν την οξύτητα των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του περοβσκίτη [16]. Η ενίσχυση της οξύτητας της καταλυτικής επιφάνειας, φαίνεται να είναι καθοριστική για την εναπόθεση στερεού άνθρακα, η οποία φαίνεται να συμβαίνει αποκλειστικά, κατά την ηλεκτροχημική άντληση οξυγόνου προς την καταλυτική επιφάνεια. Τα όξινα ενεργά κέντρα αναφέρονται να καταλύουν την πυρόλυση των υδρογονανθράκων και του μεθανίου [27].

Δεδομένου ότι το πλεγματικό  $O^{2-}$  του LSCF είναι, λόγω της υψηλής θερμοκρασία, το κυρίαρχο αντιδρών είδος οξυγόνου και στις δύο περιπτώσεις, οι διαφορές στην καταλυτική ενεργότητα (μετατροπή CH<sub>4</sub>), κατά την τροφοδοσία του οξυγόνου με τους δύο διαφορετικούς τρόπους, μπορούν να εξηγηθούν από το διαφορετικό ρυθμό αποκατάστασης του επιφανειακού οξυγόνου του πλέγματος το περοβσκίτη, στην περίπτωση της ηλεκτροχημικής τροφοδοσίας. Επιπλέον, εάν και το προσροφημένο α-οξυγόνο συμμετέχει, σε κάποια έκταση στην αντίδραση, στην περίπτωση της αέριας τροφοδοσίας O<sub>2</sub>, τότε η μετατροπή του CH<sub>4</sub> θα πρέπει να είναι ενισχυμένη, λόγω της υψηλότερης δραστηριότητάς του, έναντι του β-οξυγόνου. Δεν μπορεί όμως να αποκλειστεί η περίπτωση, το προσροφημένο ατομικό O, να ενσωματώνεται στο πλέγμα του LSCF και αντιδρά ως β-οξυγόνο, όπως αναμένεται [19]. Εντούτοις, η προσρόφηση από την αέρια φάση και η ενσωμάτωση στο κρυσταλλικό πλέγμα φαίνονται να είναι πολύ πιο αργές διεργασίες από την ηλεκτροχημική τροφοδοσία  $O^{2-}$  στη επιφάνεια του περοβσκίτη, η οποία οδηγεί στις ενισχυμένες μετατροπές CH<sub>4</sub>. Τα υλικά LSCF είναι γνωστά για την αγωγιμότητα  $O^{2-}$  που παρουσιάζουν, η οποία επιτρέπει τη διάχυση στερεάς κατάστασης του οξυγόνου μέσω κύριας μάζας τους [14]. Η διάχυση στερεάς κατάστασης επιτρέπει υψηλές παροχές του  $O^{2-}$  από την διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/ηλεκτροδίου στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/αέριας φάσης [26], η οποία συμβαίνει παράλληλα με τη συνηθισμένη πορεία έκλυσης  $O^{2-}$  στο όριο των τριών φάσεων αερίου – ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη και την επακόλουθη επιφανειακή διάχυση των ειδών οξυγόνου προς τα ενεργά κέντρα του ηλεκτροδίου [16,17].

### Ευχαριστίες

Για την ολοκλήρωση της εργασίας, αξιοσημείωτη ήταν η οικονομική στήριξη από την ΕΕ (contract # JOU2-CT92-0142) και η τεχνική συμβολή του Ινστιτούτου Τεχνικής Χημικών Διεργασιών (Ι.Τ.ΧΗ.Δ.).

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. S. Dunn, , *Hydrogen Energy* **27** (2002) 235-264
2. J. O'M. Bockris, , *Hydrogen Energy* **27** (2002) 731-740
3. L. Aarreto, A. Makihira and K. Riahi, *Hydrogen Energy* **28** (2003) 267-284
4. M. Conte, A. Iacobazzi, M. Ronchetti and R. Velone, *J. Power Sources* **100** (2001) 171-187
5. J. Ogden, *Annual Review of Energy and Environment* **24** (1999) 227-279

6. M. Stoukides, *Cat. Rev. Sci. Eng.* **42** (2000) 1
7. J. H. Lunsford, *Cat. Today* **63** (2000) 165
8. M. Stoukides, *J. Appl. Electrochem.* **25** (1995) 899
9. D.A. Hickman and L.D. Schmidt, *Science*, **259** (1993) 343
10. D. Eng and M. Stoukides, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **33** (1991) 3759
11. T. Horita, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa and M. Dokiya, *J. Electrochem.Soc.*, **143** (1996) 1161
12. Y. Teraoka, T. Nobunaga, K. Okamoto, N. Miura and N. Yamazoe. *Solid State Ionics* **48** (1991) 207
13. S. P. Jiang, *Solid State Ionics* **146** (2002) 1
14. S. B. Adler, J. A. Lane and B. C. H. Steele, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 3554
15. P. Tsiakaras, G. Marnellos, C. Athanasiou. M. Stoukides, H.J. M, Bouwmeester, J.E. ten Elshof, H. VerWeij, *Sol. St. Ionics* **86-88** (1996) 1451
16. D. Tsiplakides, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda and C. G. Vayenas, *Electrochemical Activation of Catalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers (2001)
17. S. Neophytides, D. Tsiplakides, M. Jaksic, P. Stonehart and C. G. Vayenas, *Nature* **370** (1994) 45
18. J. Pritchard, *Nature* **343** (1990) 592
19. Y. Amenomiya, V.I. Birss, M. Goledzinowski, J. Galuszka and A. Sanger. *Cat. Rev.-Sci. Eng.* **32** 3 (1990) 163
20. T. Seiyama. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **34** (1992) 281
21. A.G. Andersen, T. Hayakawa, M. Shimizu and K. Takehira. *Catal. Lett.* **23** (1994) 59
22. M. Baerns, J.R.H. Ross, in: J.M. Thomas, K.I. Zamaraev (Eds.), *Perspectives in Catalysis*, Blackwell Scientific Publications (1992) 315
23. H. Alqahtany, D. Eng and M. Stoukides. *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 1677
24. H. Alqahtany, D. Eng and M. Stoukides. *Energy and Fuels* **7** (1993) 495
25. I.V. Yentekakis, Y. Jiang, S. Neophytides, S. Bebelis and C.G. Vayenas. *Ionics* **1** (1995) 491
26. A. M. Svensson, S. Sunde, K. Nisancioglu, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 2719
27. C. N. Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Practice", Mc Graw Hill, New York **7** (1980) 159