

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**Departamento de Ingeniería Química**



**TESIS DOCTORAL**

**Estudio en planta piloto de la captura e hidrogenación a combustibles de CO<sub>2</sub> promovidas electroquímicamente**

**Bench scale study of electrochemically promoted CO<sub>2</sub> capture and hydrogenation to fuels**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**

**PRESENTADA POR**

**Pedro Juan Martínez Román**

**Directora**

**Esperanza Ruiz Martínez**

**Madrid, 2018**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
Departamento de Ingeniería Química



**TESIS DOCTORAL**

**Estudio en planta piloto de la captura e hidrogenación a combustibles  
de CO<sub>2</sub> promovidas electroquímicamente**

**Bench scale study of electrochemically promoted CO<sub>2</sub> capture and  
hydrogenation to fuels**

PRESENTADA POR

**Pedro Juan Martínez Román**

DIRECTORA

**Esperanza Ruiz Martínez**

**Madrid, 2017**





# **UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
Departamento de Ingeniería Química

## **TESIS DOCTORAL**

**Estudio en planta piloto de la captura e hidrogenación a combustibles  
de CO<sub>2</sub> promovidas electroquímicamente**

**Bench scale study of electrochemically promoted CO<sub>2</sub> capture and  
hydrogenation to fuels**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Pedro Juan Martínez Román**

DIRECTORA

**Esperanza Ruiz Martínez**

**Madrid, 2017**





**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
Departamento de Ingeniería Química



**CIEMAT**  
DEPARTAMENTO DE ENERGÍA  
Unidad de Valorización Energética de Combustibles y Residuos

## **TESIS DOCTORAL**

**Estudio en planta piloto de la captura e hidrogenación a combustibles  
de CO<sub>2</sub> promovidas electroquímicamente**

**Bench scale study of electrochemically promoted CO<sub>2</sub> capture and  
hydrogenation to fuels**

MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Pedro Juan Martínez Román**

DIRECTORA

**Esperanza Ruiz Martínez**

**Madrid, 2017**



**Doña Esperanza Ruiz Martínez**, Científico Titular de OPIS de la Unidad de Valorización Energética de Combustibles y Residuos, del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT).

**CERTIFICA:**

**Que el presente trabajo de investigación, titulado:**

**“ESTUDIO EN PLANTA PILOTO DE LA CAPTURA E HIDROGENACIÓN A COMBUSTIBLES DE CO<sub>2</sub> PROMOVIDAS ELECTROQUÍMICAMENTE / BENCH SCALE STUDY OF ELECTROCHEMICALLY PROMOTED CO<sub>2</sub> CAPTURE AND HYDROGENATION TO FUELS”** constituye la memoria que presenta el Ldo. Pedro Juan Martínez Román para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas, y que ha sido realizado bajo mi dirección en la Unidad de Valorización Energética de Combustibles y Residuos del CIEMAT.

Y para que así conste, firmo el presente certificado en  
Madrid a

Fdo.: Dra. Esperanza Ruiz Martínez



*Y después de todos estos años, llega el momento de finalizar una etapa dentro de mi carrera profesional de la cual me siento orgulloso y que, por supuesto, no he recorrido solo. Esta es la razón, por la que a continuación hago un breve reconocimiento a todos aquellos organismos y personas que me han ayudado, arropado y empujado para que a día de hoy pueda haber alcanzado esta meta.*

*Quisiera agradecer al **Ministerio de Ciencia e Innovación** (posteriormente **Ministerio de Economía y Competitividad** y en la actualidad denominado **Ministerio de Economía, Industria y Competitividad**) que, a través del **Plan Nacional de I+D+i 2008-2011**, me dio la oportunidad de realizar esta tesis doctoral mediante una beca FPI y la financiación del proyecto “**PROMOCAP**” en donde se ha enmarcado dicha tesis.*

*Por su parte, agradecer a la **Unidad de Valorización Energética de combustibles y residuos del Departamento de Energía**, de la **División de Combustión y Gasificación del CIEMAT** de Moncloa, el permitirme utilizar sus instalaciones para el desarrollo de este trabajo. Asimismo, ofrecer un especial agradecimiento al **Laboratorio de Procesos Químicos y Electroquímicos del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Patras** (Grecia) por haberme dado la oportunidad de trabajar con ellos en sus instalaciones.*

*En particular, le estoy muy agradecido a mi tutora y directora de tesis **Esperanza**, por haberme enseñado toda clase de conceptos así como puesta en marcha y utilización de la planta piloto, además de haber tenido la paciencia suficiente de trabajar conmigo, y sobre todo, por haberme guiado y aconsejado durante todo el desarrollo de esta tesis doctoral.*

*Por otra parte, y no menos importante, agradecer al resto de mis compañeros que han contribuido en una mejora académica y personal, más concretamente a **Yarima** su compañerismo y amistad (a partir de las 11 AM), a **Isa** y **Manolo** vuestros consejos y charlas científico-técnicas, a **Marta**, **M<sup>a</sup> Luisa**, **Chema**, **Alberto** y **Olga** vuestra experiencia y día a día, **Óscar**, **Antonio**, **Andrés** y **J. Carlos** por vuestros buenos momentos y trabajo en planta, **Julia**, **Teresa** y **Paloma**, por vuestro incesante trabajo y compañerismo, **Mikel** y **Juan Otero** por compartir vuestra dilatada experiencia. También hacer mención a la memoria de mis compañeros **Javier** y **Domingo**, difícil encontrar personas tan profesionales y con tan buen humor.*

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους στο Πανεπιστήμιο Πατρών, και ειδικά τον καθηγητή κ. **Κωνσταντίνο Βαγενά**, τον αναπληρωτή καθηγητή κ. **Αλέξανδρο Κατσαούνη** και την **Dr. Susanne Brosda**, καθώς μου δώσανε την ευκαιρία να εργαστώ στο Εργαστήριο Χημικών Διεργασιών και Ηλεκτροχημείας του Τμήματος Χημικών Μηχανικών και να ενταχθώ μέσα σε αυτή την ομάδα, βελτιώνοντας έτσι τις γνώσεις μου στο φαινόμενο της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης της Κατάλυσης (NEMCA). Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου **Ιωάννα Καλαϊτζίδου**, **Αλέξανδρος Συμιλλίδης**, **Ευτυχία Μαρτίνο**, **Μαριαλένα Μακρή**, **Δημήτρη Γρηγορίου**, **Μπιορν Χάσα** και **Ραλλού Χατζημιχαήλ** για την υπέροχη φιλοξενία και το ευχάριστο κλίμα στη σύντομη παραμονή μου στην Ελλάδα. Έχετε έναν φίλο στην Ισπανία!

*A todos mis amigos por la confianza y los buenos momentos que día a día paso con ellos, especialmente a **Luís Miguel**, **Juan Carlos**, **Lucas** y **Patricio**, por el apoyo y el ánimo que siempre me habéis dado. Además, a **Ángel** y **Junior**, que no dudasteis en ofrecerme vuestra experiencia durante todo este tiempo.*

*Sería injusto no acordarme de mis actuales compañeros en **TERMYA**, **David**, **Lisardo**, **Angélica**, **Dami**, **Irene** y **Prado**, más de un año ha transcurrido desde que estoy con vosotros, ampliando conocimientos y experiencia, y viendo la vida desde una perspectiva diferente, ¡muchas gracias!.*

*En especial, quiero hacer un especial agradecimiento y dedicatoria a mis padres, **Jesús** y **Carmen**, ya que mi progreso personal y profesional, en gran medida se debe a vuestro éxito como padres, dándome una buena educación y esforzándoos por mí. A mis **hermanos sus respectivas familias** por creer siempre en mí, y sobre todo, por traer a **Ayoze** y **Alejandro** llenando de alegría y vida todos los días.*

*Hacer mención especial al coraje y la fuerza que demuestran tener mis tíos **Tomás** y **Juan Manuel**, y a la memoria de mis tíos **Pedro** y **Catalina**, y de **Rosario**, un buen amigo de la familia, allá donde estéis, os guardo muy buen recuerdo.*

*Y como no, a ti **Belén**, por involucrarte así en mi vida, aconsejándome, ayudándome, cuidándome y por ser tan paciente conmigo, “Σ'αγαπώ, αγάπη μου”.*

*Además agradecerle a **Carmen** y **Salva** ofrecerme una segunda casa cuando la tuya está lejos de “El lugar de la Mancha cuyo nombre no quiero acordarme...”, y a **Carmen** y **José** por contribuir también con vuestra alegría, junto a **Belén**, a que haya llegado hasta aquí.*

## **Prefacio:**

*Este trabajo forma parte de un amplio programa de investigación sobre la aplicación de sistemas de promoción electroquímica de la catálisis para la captura y valorización de CO<sub>2</sub> en gases de combustión, que buscan el desarrollo de nuevos procesos y sistemas más eficientes, de menor consumo energético y que permitan separar y reciclar el CO<sub>2</sub> para alcanzar un uso más sostenible de los recursos energéticos, que durante los últimos años, se está desarrollando en el Departamento de Energía, División de Combustión y Gasificación, Unidad de Valorización Energética de combustibles y residuos (CIEMAT).*

*Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación ahora Ministerio de Economía, Industria y Competitividad a través del Plan Nacional de I+D+i 2008-2011, mediante una ayuda FPI (Formación de Personal Investigador) (Ref.: BES-2011-046902), en el ámbito del proyecto PROMOCAP: “Desarrollo y estudio de sistemas de promoción electroquímica para la captura y valorización de CO<sub>2</sub> en gases de combustión” (Ref.:ENE2010-15569).*

*En particular, esta Tesis Doctoral tiene como objetivo el desarrollo de nuevos sistemas electrocatalíticos y el estudio a escala de planta piloto de la aplicación de la promoción electroquímica de la catálisis tanto a la captura de CO<sub>2</sub> por adsorción, como a la valorización de CO<sub>2</sub> por hidrogenación a combustibles. Para ello se ha contado también con la colaboración de otro grupo de investigación del CIEMAT (Unidad de Sistemas de Concentración Solar) expertos en la deposición de películas delgadas que pueden funcionar como electrodo-catalizador o de trabajo. Además, durante esta tesis doctoral se realizó una estancia breve en el Laboratorio de Procesos Químicos y Electroquímicos del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Patras (Grecia).*



**ÍNDICE**

ABSTRACT.....	3
RESUMEN.....	9
A. INTRODUCCIÓN.....	15
A.1. Problemática del CO <sub>2</sub> . Efecto invernadero.....	17
A.1.1. Fuentes de emisión de CO <sub>2</sub> .....	19
A.1.2. Emisiones de CO <sub>2</sub> procedentes de la generación de energía mediante combustión.....	22
A.2. Reducción de emisiones de CO <sub>2</sub> en postcombustión. Captura y valorización.....	24
A.2.1. Captura de CO <sub>2</sub> en postcombustión.....	24
A.2.2. Tecnologías de Captura de CO <sub>2</sub> en postcombustión.....	28
A.2.2.1. <i>Absorción</i> .....	28
A.2.2.2. <i>Tecnología de membranas</i> .....	30
A.2.2.3. <i>Separación criogénica</i> .....	31
A.2.2.4. <i>Adsorción gas-sólido</i> .....	31
A.2.3. Valorización de CO <sub>2</sub> .....	34
A.2.4. Tecnologías de valorización de CO <sub>2</sub> .....	35
A.2.4.1. Procesos biológicos de conversión de CO <sub>2</sub> .....	36
A.2.4.2. Procesos electroquímicos de conversión de CO <sub>2</sub> .....	37
A.2.4.3. Procesos químicos de conversión de CO <sub>2</sub> .....	38
A.2.4.3.1. Hidrogenación catalítica de CO <sub>2</sub> a combustibles.....	42
A.2.5. Aplicación de hidrogenación de CO <sub>2</sub> a corrientes procedentes de procesos de captura de CO <sub>2</sub> en postcombustión.....	55
A.3. Promoción electroquímica de la catálisis.....	56
A.3.1. Descripción general de la promoción electroquímica.....	56
A.3.2. Origen y mecanismo de la promoción electroquímica.....	57
A.3.3. Tipos de reacciones basadas en promoción electroquímica.....	59
A.3.4. Requerimientos necesarios del catalizador-electrodo de trabajo....	60
A.3.5. Temas pendientes de investigación en promoción electroquímica de la catálisis.....	61
A.4. Aplicación de la promoción electroquímica de la catálisis a los procesos de Captura e Hidrogenación de CO <sub>2</sub> .....	63
B. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.....	77
C. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL, MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS UTILIZADOS.....	83
C.1. Electrocatalizadores.....	85
C.1.1. “Painting”.....	85
C.1.1.2. “Dip-coating”.....	85
C.1.3. “Electroless”.....	85
C.2. Planta de tratamiento de gases a alta temperatura y presión atmosférica...	86
C.2.1. Sistema de alimentación.....	88
C.2.2. Sistema de reacción.....	90
C.2.3. Sistema de polarización.....	91
C.2.4. Sistema de muestreo y análisis de productos.....	91
C.3. Técnicas de caracterización Materiales utilizados.....	96
C.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	96

---

C.3.2. Difracción de rayos X (XRD).....	96
C.3.3. Espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS).....	97
C.4. Materiales utilizados.....	97
C.4.1. Gases.....	97
C.4.2. Líquidos.....	101
C.4.3. Electrolitos.....	101
D. DISCUSIÓN INTEGRADORA DE RESULTADOS.....	103
D.1. Desarrollo de electrocatalizadores para captura e hidrogenación electropromovidas de CO <sub>2</sub> .....	105
D.2. Estudio en planta piloto de la captura electropromovida de CO <sub>2</sub> .....	109
D.3. Estudio de tolerancia a inhibidores y venenos y estabilidad a lo largo de múltiples ciclos del electrocatalizador seleccionado para la captura electropromovida de CO <sub>2</sub> .....	115
D.4. Estudio en planta piloto de la hidrogenación electropromovida de CO <sub>2</sub> a combustibles.....	119
D.5. Estudio de comportamiento a largo plazo del electrocatalizador seleccionado para la hidrogenación electropromovida de CO <sub>2</sub> .....	129
D.6. Identificación de fenómenos de desactivación.....	130
E. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	133
F. BIBLIOGRAFÍA.....	147
ANEXO I. PUBLICACIONES.....	163
Publicación 1: “ <i>Bench scale study of electrochemically promoted CO<sub>2</sub> capture on Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> ”.....	165
Publicación 2: “ <i>Effect of combustion gas components on electrochemically promoted CO<sub>2</sub> capture performance of Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at bench scale</i> ”.....	177
Publicación 3: “ <i>Bench scale study of electrochemically promoted catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation to renewable fuels</i> ”.....	193
Publicación 4: “ <i>Bench-scale study of electrochemically assisted catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbon fuels on Pt, Ni and Pd films deposited on YSZ</i> ”.....	207
Publicación 5: “ <i>Electrochemical synthesis of fuels by CO<sub>2</sub> hydrogenation on Cu in a potassium ion conducting membrane reactor at bench scale</i> ”.....	229
ANEXO II.....	245

**ÍNDICE DE TABLAS**

<b>Tabla A.1.</b> Diferencia de concentración de gases de efecto invernadero provocados por la actividad humana ( <i>IPCC, 2013</i> ).....	21
<b>Tabla A.2.</b> Toneladas de CO <sub>2</sub> generadas por MWh de energía producida para las tecnologías de generación energética presentes en España en el año 2011 ( <i>IDAE, 2012</i> ).....	21
<b>Tabla A.3.</b> Emisiones de CO <sub>2</sub> procedentes de distintas tecnologías de combustión de combustibles fósiles ( <i>IPCC, 2007</i> ).....	23
<b>Tabla A.4.</b> Concentración de CO <sub>2</sub> en los gases residuales de diferentes fuentes....	25
<b>Tabla A.5.</b> Composición (% v/v) de gases de combustión de diversas fuentes ( <i>E. Ruiz, 2003</i> ).....	26
<b>Tabla A.6.</b> Composición de gas de salida de unidad de desulfuración de la caldera de carbón pulverizado de central térmica de combustión.....	28
<b>Tabla A.7.</b> Sistemas catalíticos para la síntesis de alcoholes de alta cadena.....	50
<b>Tabla A.8.</b> Composición de gas a la salida de sistema de absorción química de CO <sub>2</sub> con aminas.....	55
<b>Tabla A.9.</b> Revisión del estado del arte para la captura de CO <sub>2</sub> electropromovida..	73
<b>Tabla A.10.</b> Revisión del estado del arte para la hidrogenación de CO <sub>2</sub> a combustibles electropromovida.....	73
<b>Tabla C.1.</b> Electrocatalizadores y técnicas de preparación.....	85
<b>Tabla C.2.</b> Características y condiciones de análisis del microcromatógrafo de gases.....	94
<b>Tabla C.3.</b> Intervalos de concentración calibrados.....	94
<b>Tabla 1.</b> Propiedades fisicoquímicas de los electrocatalizadores tal cual preparados.....	247
<b>Tabla 2.</b> Comparativa resultados obtenidos para diferentes electrocatalizadores donde X(%): conversión de CO <sub>2</sub> en %, Sel: selectividad a cada producto en %, ρCO <sub>2</sub> : ratio de mejora de la velocidad de conversión de CO <sub>2</sub> (en tanto por uno o número de veces), Δi: incremento en la selectividad de cada producto (en tanto por uno o número de veces).....	247

## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

<b>Figura A.1.</b> Esquema del impacto medioambiental del exceso de CO <sub>2</sub> en la atmósfera.....	17
<b>Figura A.2.</b> Cambios de temperatura, nivel del mar y masa de glaciares ( <i>Stocker y col, 2013</i> ).....	18
<b>Figura A.3.</b> Emisiones de gases invernadero de origen antropogénico ( <i>Stern Review, 2006</i> ).....	19
<b>Figura A.4.</b> Tecnologías para la generación de energía basada en combustibles fósiles.....	23
<b>Figura A.5.</b> Sistema de caldera de combustión de carbón pulverizado con control de emisiones.....	26
<b>Figura A.6.</b> Diagrama de flujo de un sistema de absorción de CO <sub>2</sub> con aminas.....	29
<b>Figura A.7.</b> Esquema de separación de CO <sub>2</sub> en membranas de absorción.....	30
<b>Figura A.8.</b> Esquema de adsorción para la separación y concentración del CO <sub>2</sub> ...	32
<b>Figura A.9.</b> Esquema de la formación de alcoholes vía hidroformilación.....	49
<b>Figura A.10.</b> Representación esquemática del efecto NEMCA empleando Na-β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> como sólido conductor.....	57
<b>Figura A.11.</b> Formación de la doble capa efectiva en un metal depositado sobre un conductor catiónico y escala de función de trabajo.....	58
<b>Figura A.12.</b> Ejemplos de los cuatro tipos de comportamientos en promoción electroquímica: a) electrofóbico, b) electrofílico, c) tipo volcán, d) volcán invertido ( <i>Vayenas y col., 2001</i> ).....	60
<b>Figura A.13.</b> Esquema de la celda electroquímica para la separación de CO <sub>2</sub> de gases de combustión.....	66
<b>Figura A.14.</b> Sistema catalítico para hidrogenación de CO <sub>2</sub> electropromovida.....	68
<b>Figura C.1.</b> Instalación experimental para el tratamiento de gases a alta temperatura y presión atmosférica.....	86
<b>Figura C.2.</b> Diagrama de proceso de la planta de tratamiento de gases.....	87
<b>Figura C.3.</b> Software de control y adquisición de datos de la planta de tratamiento de gases.....	87
<b>Figura C.4.</b> Centrales semiautomáticas de gases del sistema de alimentación a la línea de proceso. a) Central de aire; b) central de nitrógeno; c) central de dióxido de carbono; y d) central de hidrógeno.....	88
<b>Figura C.5.</b> Manorreductores y controladores de flujo másico, respectivamente	89
<b>Figura C.6.</b> Bomba de agua de alimentación BO-01.....	89
<b>Figura C.7.</b> Sistema de reacción (imagen de la izquierda) con detalle del electrocatalizador situado en el interior del reactor (imagen de la derecha).....	90
<b>Figura C.8.</b> Potenciostato-galvanostato usado en la aplicación de polarizaciones.	91
<b>Figura C.9.</b> Microcromatógrafo de gases VARIAN CP-4900.....	95
<b>Figura C.10.</b> Analizador de CO <sub>2</sub> /CO FUJI ELECTRIC ZKJ-3 (NDIR).....	95
<b>Figura C.11.</b> Analizador de H <sub>2</sub> FUJI ELECTRIC ZAFHK413-VJCA (TCD).....	96
<b>Figura 1.</b> Influencia del caudal de gas en (a) la conversión de CO <sub>2</sub> y (b) la velocidad de reacción de CO <sub>2</sub> sobre Cu/K-βAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Au (sin promoción (4V) (■), bajo polarización positiva (1,5V) (●), 325 °C, 258-1044 l/h, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 3).....	248
<b>Figura 2.</b> Influencia del potencial aplicado en la conversión de CO <sub>2</sub> (■) y selectividad a C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (●) sobre Cu/K-βAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Au (325 °C, 1044 l/h, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 3)..	248
<b>Figura 3.</b> Variación de la conversión CO <sub>2</sub> (■) con el tiempo de operación continuada sobre Cu/K-βAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Au (325 °C, 1044 l/h, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 3, V= 1,4 V).....	248

## NOMENCLATURA

### Acrónimos:

<b>BO</b>	Bomba de desplazamiento positivo
<b>C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub></b>	Hidrocarburos C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> y C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
<b>Cat.</b>	Catalizador
<b>CFC</b>	Clorofluorocarbonos
<b>CIEMAT</b>	Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas
<b>CNH2</b>	Centro Nacional de Hidrógeno
<b>Conv.</b>	Conversión
<b>CRG</b>	<i>Catalytic Rich Gas</i>
<b>CSIC</b>	Consejo Superior de Investigaciones Científicas
<b>DEA</b>	Dietanolamina
<b>DG MOVE</b>	Dirección General de Movilidad Europea
<b>DIPA</b>	diisopropanolamina
<b>DP-01</b>	Depósito de agua
<b>DP-02</b>	Depósito separador de condensados
<b>EC1DC</b>	Electrocatalizador con una capa de Pt depositada por “dip-coating”
<b>EC2DC</b>	Electrocatalizador con dos capas de Pt depositadas por “dip-coating”
<b>ECP</b>	Electrocatalizador de Pt depositado por “painting”
<b>EDX</b>	Micro-sonda electrónica
<b>EPOC</b>	Fenómeno de Promoción Electroquímica de la Catálisis
<b>ETOGAS</b>	Acrónimo de la Planta de Audi para la metanación con CO <sub>2</sub>
<b>FCC</b>	Fomento de Construcciones y Contratas
<b>GICC</b>	Gasificación integrada en ciclo combinado
<b>GLP</b>	Gas licuado de petróleo
<b>HE-01</b>	Evaporador
<b>HE-02</b>	Pre calentador
<b>HE-03</b>	Intercambiador de calor
<b>IDAE</b>	Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía
<b>IPCC</b>	Grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático
<b>JFE</b>	<i>Japan Future Enterprise</i>
<b>MDEA</b>	metildietanolamina
<b>MEA</b>	Metiletanolamina
<b>MFIC</b>	Controlador indicador de caudal másico
<b>NEMCA</b>	<i>Non Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity</i>
<b>NFC</b>	Nanofibras de carbono
<b>NO<sub>x</sub></b>	Óxidos de nitrógeno
<b>OCV</b>	Potencial a circuito abierto
<b>PCG</b>	Potencial de calentamiento global
<b>PSA</b>	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
<b>RE</b>	Reactor
<b>RMP</b>	Acrónimo de reactor diseñado por Ralph y Lurgi
<b>RSU</b>	Residuos sólidos urbanos
<b>RWGS</b>	Reacción inversa del gas de agua
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>SO<sub>x</sub></b>	Óxidos de azufre

<b>tpb</b>	<i>Three-phase boundary</i>
<b>TREMP</b>	Acrónimo para el reactor desarrollado por Haldor Topsoe
<b>TSA</b>	<i>Temperature Swing Adsorption</i>
<b>UNEP</b>	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
<b>VPSA</b>	<i>Vacuum Pressure Swing Adsorption</i>
<b>VSA</b>	<i>Vacuum Swing Adsorption</i>
<b>WGS</b>	Reacción del gas de agua
<b>XPS</b>	Espectroscopía de fotoemisión de rayos X
<b>XRD</b>	Difracción de rayos X
<b>YSZ</b>	Zirconia estabilizada con Ytria
<b>ZEP</b>	<i>Zero Emission Platform</i>
<b><math>\beta</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	$\beta$ alúmina
<b><math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	$\gamma$ alúmina
<b><math>\mu</math>-TCD</b>	Micro-detector de conductividad térmica

### Símbolos:

<b>A</b>	Adsorbatos aceptores de electrones
<b>D</b>	Adsorbatos donadores de electrones
<b>LI</b>	Líquidos iónicos
<b>rCO<sub>2</sub></b>	Velocidad de reacción de hidrogenación de CO <sub>2</sub>
<b>r<sub>e</sub></b>	Velocidad de reacción prevista por la Ley de Faraday
<b>S<sub>i</sub></b>	Selectividad hacia un compuesto <i>i</i>
<b>U<sub>WR</sub></b>	Potencial generado en una celda electroquímica
<b>V<sub>WR</sub></b>	Potencial generado en una celda electroquímica
<b>X<sub>i</sub></b>	Conversión de un compuesto <i>i</i>
<b><math>\delta</math></b>	ion de compensación de carga
<b><math>\Delta H_i</math></b>	Entalpía de reacción a una temperatura <i>i</i>
<b><math>\Delta r</math></b>	Incremento de la velocidad de reacción
<b><math>\Delta U_{WR}</math></b>	Variación del potencial aplicado en una celda electroquímica
<b><math>\Phi</math></b>	Función de trabajo de un metal

## **ABSTRACT**

---



## **BENCH SCALE STUDY OF ELECTROCHEMICALLY PROMOTED CO<sub>2</sub> CAPTURE AND HYDROGENATION TO FUELS**

The growth of CO<sub>2</sub> atmospheric levels resulting mainly from fossil fuel combustion and the concomitant global warming, make necessary the development of new, more efficient and less-energy intensive systems which allow selectively separate CO<sub>2</sub>. Valorisation of CO<sub>2</sub> to fuels is viewed as a complementary strategy for reducing CO<sub>2</sub> emissions, allowing their recycling and, therefore, a more sustainable use of the energy resources.

The use of electrochemical promotion of catalysis (EPOC) is presented as a novel option to improve efficiency and selectivity of conventional technologies for both CO<sub>2</sub> capture by adsorption and CO<sub>2</sub> valorisation by catalytic hydrogenation to fuels. The application of small potentials between a catalyst (working electrode) which is in contact with a solid electrolyte and a counter-electrode (Au) results in the moving of promoting species to (or from) the catalyst surface, improving both capacity of selective chemisorption of the species of interest (CO<sub>2</sub>) and reaction rate (for CO<sub>2</sub> hydrogenation), activity and selectivity of the catalyst to the desired product (fuel). Both processes had been little studied and almost exclusively at laboratory scale, so there are practical aspects not investigated in sufficient detail.

Therefore, the main objective of this thesis is the development of new electrocatalytic systems and the study, at bench scale, of the application of electrochemical promotion of catalysis to both CO<sub>2</sub> capture by adsorption and CO<sub>2</sub> valorisation by hydrogenation to fuels. The specific objectives are: development of electrocatalysts and optimization of their preparation procedures, identification of the most appropriate electrocatalyst and operation parameters for both CO<sub>2</sub> capture and hydrogenation to fuels, study of the tolerance to inhibitors and poisons of the most promising electrocatalyst for CO<sub>2</sub> capture, study of the stability and durability of the most promising electrocatalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation and identification of potential deactivation phenomena.

To achieve these objectives, it has been carried out the development of electrocatalyst configurations, compact and easily scalable and adaptable to existing catalytic devices (conventional flow reactors), which consist of candles or tubes of K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and YSZ, respectively, coated, via "painting", "dip-coating" and "electroless",

by the corresponding active metal, the physico-chemical (SEM-EDX, XPS, XRD) characterization of electrocatalysts both as prepared and after use and the study of both processes, at bench scale, under conditions representative of their possible practical application, such as: atmospheric pressure, high flowrates and gaseous compositions typical of combustion exhausts (capture) or post-combustion CO<sub>2</sub> capture streams (hydrogenation), respectively and using changing H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios (hydrogenation), simulating a discontinuous flow of renewable H<sub>2</sub>.

Capture capacity, catalytic activity, electropromotion level, carbon deposition and selectivities to CO and CH<sub>4</sub> increased, while selectivities to C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub> hydrocarbons and oxygenates (CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) decreased on decreasing metallic particle size.

Electropromoted CO<sub>2</sub> capture capacity over the selected electrocatalyst (Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) increased with increasing temperature and in the presence of oxygen and water, while decreased in the presence of NO and SO<sub>2</sub>. The maximum CO<sub>2</sub> capture capacity was 1130 mg CO<sub>2</sub>/g Pt.

Different results were obtained for different CO<sub>2</sub> hydrogenation electrocatalysts against the same change in flowrate, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio, temperature and polarization. CO<sub>2</sub> conversion increases on decreasing flowrate and on increasing H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio. Methane formation is favoured on increasing flow rate and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio, while selectivity to oxygenated hydrocarbons decreases for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios other than the stoichiometric. Thus, the maximum values of electropromotion level (20) and selectivity to methane (97%) were achieved on Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, while, the maximum values of conversion (25%) and selectivity (87%) to the target product (dimethyl ether) were obtained on Cu/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The latter was selected as the most promising electrocatalyst and subjected to a long-term catalytic behaviour study

The following conclusions were obtained:

- Developed preparation methods (dip-coating and electroless) allowed obtaining thinner and more dispersed electrocatalyst films with a smaller particle size and, therefore, with higher chemisorption capacity (CO<sub>2</sub> adsorption and activation), reactivity (catalytic activity for CO<sub>2</sub> hydrogenation) and metal-electrolyte

- interaction (electrochemical promotion) than those prepared by conventional methods (painting).
- Electropromoted CO<sub>2</sub> capture over the selected Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system is reversible. The electrocatalyst can be electrochemically regenerated, allowing CO<sub>2</sub> separation, by decomposition of previously stored compounds (carbonates and bicarbonates, sulphates and sulphites, etc.) at different potentials, without the need to increase temperature or vary pressure, with the consequent potential energy savings over conventional adsorption.
  - Electrochemical promotion of catalysis allows enhancing CO<sub>2</sub> capture capacity over Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and process monitoring by measurement of the electric current intensity, and, therefore, optimising the duration of both steps (adsorption and regeneration), as well as to decrease the competitive adsorption of coexisting inhibitors and poisons by potential modification.
  - The developed electrocatalysts (Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/YSZ, Ni/YSZ and Pd/YSZ) allowed, via electrochemical promotion, both activation of the CO<sub>2</sub> hydrogenation process, and therefore, its operation at lower pressure and controlling the production of the different fuels (CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), with the consequent potential improvement of the energy efficiency over conventional hydrogenation
  - The electrocatalyst (Cu/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and operating conditions which maximize yield to the target fuel (dimethyl ether) with the lowest energy and cost were identified. In addition, this electrocatalyst can be in-situ regenerated by electrochemical means, with the consequent potential reduction of energy consumption and operating costs over conventional hydrogenation.
  - Electrocatalyst deactivation processes, mainly by thermochemical sintering, were identified.



## **RESUMEN**

---



## **ESTUDIO EN PLANTA PILOTO DE LA CAPTURA E HIDROGENACIÓN A COMBUSTIBLES DE CO<sub>2</sub> PROMOVIDAS ELECTROQUÍMICAMENTE**

El crecimiento de los niveles atmosféricos de CO<sub>2</sub> resultante principalmente de la combustión de combustibles fósiles y el calentamiento global asociados, hacen necesario el desarrollo de nuevos sistemas más eficientes y de menor consumo energético que permitan separar selectivamente el CO<sub>2</sub>. La valorización de CO<sub>2</sub> a combustibles se contempla como una estrategia complementaria para reducir emisiones de CO<sub>2</sub>, permitiendo su reciclado y un uso más sostenible de los recursos energéticos.

La utilización de la promoción electroquímica de la catálisis se presenta como una opción novedosa para mejorar la eficiencia y selectividad de las tecnologías convencionales tanto de captura por adsorción, como de valorización por hidrogenación catalítica a combustibles de CO<sub>2</sub>. La aplicación de pequeños potenciales entre un catalizador (electrodo de trabajo) que está en contacto con un electrolito sólido y un contra-electrodo (Au) resulta en el movimiento de especies promotoras hacia (o desde) la superficie del catalizador, mejorando tanto la capacidad de quimisorción selectiva de la especie de interés (CO<sub>2</sub>), como la velocidad de reacción (de hidrogenación de CO<sub>2</sub>), actividad y selectividad del catalizador hacia el producto (combustible) deseado. Ambos procesos habían sido poco estudiados y casi exclusivamente a escala de laboratorio, existiendo aspectos prácticos no investigados en suficiente detalle.

Por tanto, el objetivo principal de esta Tesis es el desarrollo de nuevos sistemas electrocatalíticos y el estudio a escala de planta piloto de la aplicación de la promoción electroquímica de la catálisis tanto a la captura de CO<sub>2</sub> por adsorción, como a la valorización de CO<sub>2</sub> por hidrogenación a combustibles. Los objetivos particulares son: el desarrollo de electrocatalizadores y optimización de los procedimientos de preparación de los mismos, la identificación del electrocatalizador y los parámetros de operación más apropiados tanto para la captura de CO<sub>2</sub>, como para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a combustibles, el estudio de la tolerancia a inhibidores y venenos del electrocatalizador más prometedor para captura de CO<sub>2</sub>, el estudio de la estabilidad y durabilidad del electrocatalizador más promisorio para hidrogenación de CO<sub>2</sub> y la identificación de los fenómenos de desactivación potencial.

Para la consecución de estos objetivos, se ha llevado a cabo el desarrollo de configuraciones de electrocatalizador, compactas y fácilmente escalables y adaptables a

dispositivos existentes (lecho fijo), consistentes en candelas o tubos de  $K\text{-}\beta\text{Al}_2\text{O}_3$  e YSZ, respectivamente, recubiertos, mediante “painting”, “dip-coating” y “electroless”, por el metal activo correspondiente, la caracterización físico-química (SEM-EDX, XPS, XRD) de los electrocatalizadores tanto tal cual preparados, como tras su uso y el estudio de ambos procesos a escala de planta piloto en condiciones representativas de su posible aplicación práctica, como son: presión atmosférica, caudales elevados y composiciones gaseosas típicas de los gases de escape de combustión (captura) o de captura en postcombustión (hidrogenación), respectivamente y utilizando relaciones de  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  (hidrogenación) variables, simulando un flujo discontinuo de  $\text{H}_2$  renovable.

La capacidad de captura, la actividad catalítica, el nivel de electropromoción, la deposición de carbón y las selectividades a  $\text{CO}$  y  $\text{CH}_4$  se incrementaban, mientras las selectividades a hidrocarburos  $\text{C}_2+\text{C}_3$  y oxigenados ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  y  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) disminuían al disminuir el tamaño de partícula metálica.

La capacidad de captura electropromovida de  $\text{CO}_2$  sobre el electrocatalizador seleccionado ( $\text{Pt}/\text{K-}\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se incrementaba al aumentar la temperatura y en presencia de oxígeno y agua, mientras que disminuía en presencia de  $\text{NO}$  y  $\text{SO}_2$ . La capacidad de captura máxima fue de 1130 mg  $\text{CO}_2/\text{g Pt}$ .

Se obtuvieron diferentes resultados para diferentes electrocatalizadores de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  frente al mismo cambio en caudal, ratio  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ , temperatura y polarización. La conversión de  $\text{CO}_2$  aumenta al disminuir el caudal y al incrementarse el ratio  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ . La formación de metano se favorece al incrementarse el caudal y el ratio  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ , mientras la selectividad a oxigenados disminuye para ratios  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  distintos del estequiométrico. Así, los valores máximos del grado de electropromoción (20) y selectividad a metano (97 %) se alcanzaron sobre  $\text{Pt}/\text{K-}\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ , mientras que sobre  $\text{Cu}/\text{K-}\beta\text{Al}_2\text{O}_3$  se alcanzaron los valores máximos de conversión (25 %) y selectividad (87 %) hacia el producto objetivo (dimetil éter). Este último se seleccionó como electrocatalizador más prometedor y se sometió a un estudio de comportamiento catalítico a largo plazo.

Se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Los métodos de preparación (“dip-coating” y “electroless”) desarrollados permitieron obtener películas de electrocatalizador más delgadas y dispersas con

menor tamaño de partícula, y por tanto, con mayor capacidad de quimisorción (adsorción y activación de  $\text{CO}_2$ ), reactividad (actividad catalítica para la hidrogenación de  $\text{CO}_2$ ) e interacción metal-electrolito (promoción electroquímica) que los preparados por métodos convencionales (“painting”).

- La captura electropromovida de  $\text{CO}_2$  sobre el sistema Pt/K- $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$  seleccionado es reversible. El electrocatalizador puede ser regenerado por vía electroquímica, permitiendo la separación de  $\text{CO}_2$ , por descomposición de los compuestos previamente almacenados (carbonatos y bicarbonatos, sulfatos y sulfitos, etc.) a diferentes potenciales, sin necesidad de incrementar la temperatura o variar la presión, con el consiguiente ahorro energético potencial respecto a la adsorción convencional.
- La promoción electroquímica de la catálisis permite mejorar la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  sobre Pt/K- $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$  y el seguimiento del proceso por medida de la intensidad de corriente eléctrica, y, por tanto, la optimización de la duración de ambas etapas (adsorción y regeneración), así como disminuir la adsorción competitiva de inhibidores y venenos coexistentes por modificación del potencial.
- Los electrocatalizadores desarrollados (Pt/K- $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ , Cu/K- $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pt/YSZ, Ni/YSZ y Pd/YSZ) permitieron, vía promoción electroquímica, tanto la activación del proceso de hidrogenación de  $\text{CO}_2$ , y, por tanto, su operación a menor presión, como el control de la producción de los diferentes combustibles ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  y  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), con la consiguiente mejora potencial de la eficiencia energética respecto a la hidrogenación convencional.
- Se identificaron el electrocatalizador (Cu/K- $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ /Au) y las condiciones de operación que maximizaban el rendimiento al combustible objetivo (dimetil éter) con el menor aporte energético y coste. Además, este electrocatalizador puede ser regenerado in-situ por vía electroquímica, con la consiguiente disminución potencial del consumo energético y costes de operación respecto a la hidrogenación convencional.
- Se identificaron los procesos de desactivación, principalmente por sinterización químico-térmica, de los electrocatalizadores.



## **A. INTRODUCCIÓN**

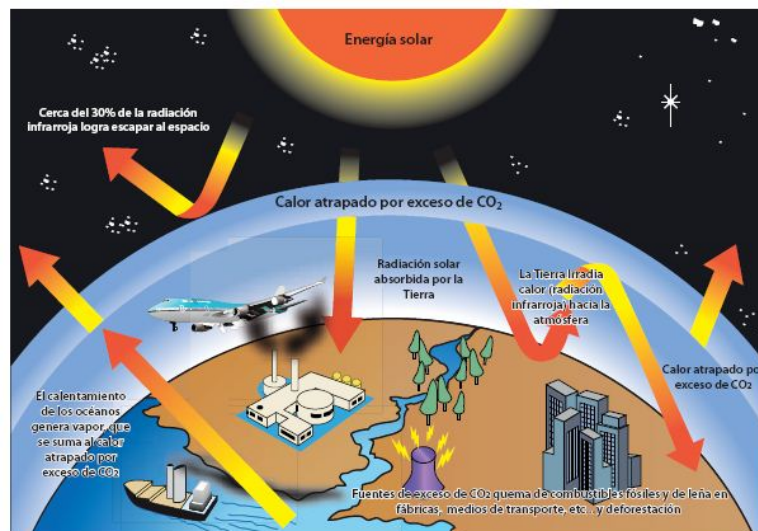
---



### A.1. Problemática del CO<sub>2</sub>. Efecto invernadero.

En los últimos años ha aumentado la preocupación por el calentamiento global producido principalmente por el exceso de gases de efecto invernadero liberados a la atmósfera terrestre especialmente provenientes de la actividad humana.

De tal manera, que el efecto invernadero es un proceso natural capaz de mantener la vida en el planeta ya que se crean las condiciones necesarias para su acondicionamiento y desarrollo, es decir, los rayos solares inciden a través de la atmósfera para procurar energía a la Tierra, los gases presentes en la atmósfera atrapan la radiación infrarroja reflejada por la superficie terrestre y evitan que parte de los mismos se escapen al espacio exterior, produciendo un aumento de la temperatura en la superficie.

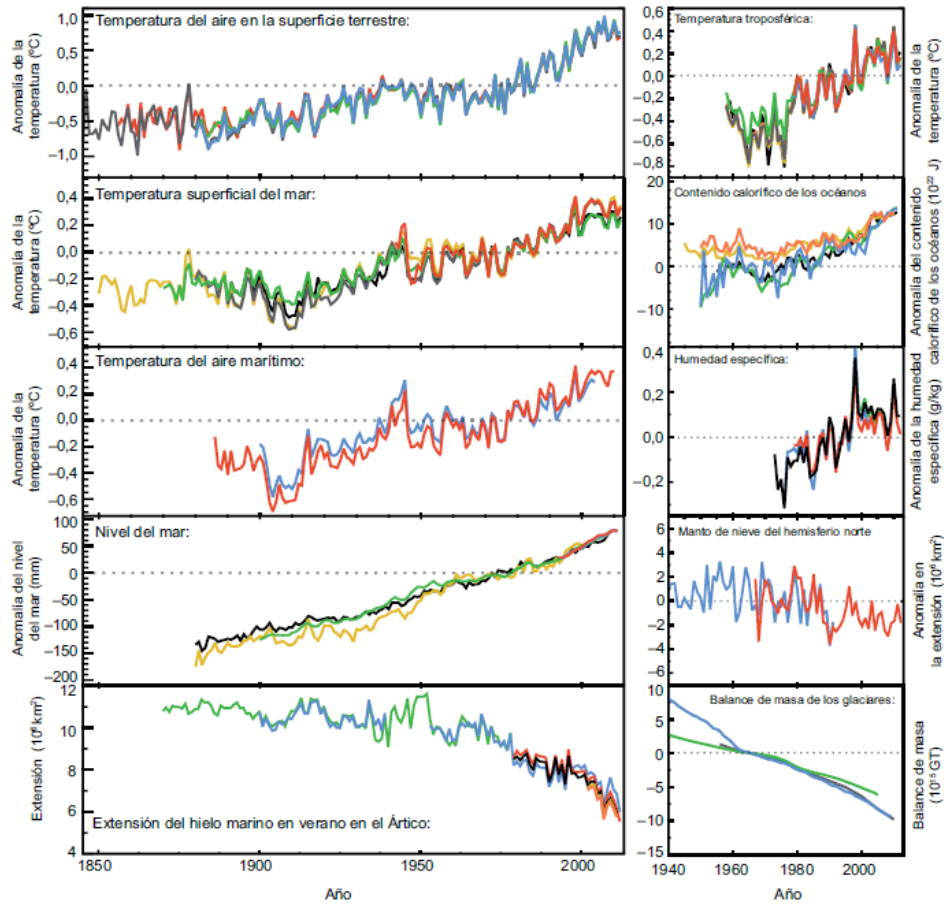


**Figura A.1.** Esquema del impacto medioambiental del exceso de CO<sub>2</sub> en la atmósfera.

Como se hace referencia en la figura A.1., el problema reside en que un aumento en la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera, en especial de CO<sub>2</sub>, provoca que una mayor cantidad de radiaciones infrarrojas no se liberen al espacio y son reflejadas nuevamente a la superficie terrestre recalentándola (*IPCC, 2013*). Los principales gases de efecto invernadero en la atmósfera terrestre son el vapor de agua (H<sub>2</sub>O), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), metano (CH<sub>4</sub>), ozono (O<sub>3</sub>) y clorofluorocarbonos (CFC) (*Ledley y col., 1999*).

Como se desprende de la figura A.2., las emisiones en exceso de gases de efecto invernadero acumuladas, en especial de CO<sub>2</sub>, determinarán en gran medida el

calentamiento medio global. La mayoría de los efectos del cambio climático perdurarán durante muchos siglos, incluso aunque cesaran las emisiones de CO<sub>2</sub>, debido a las emisiones de CO<sub>2</sub> pasadas, presentes y futuras (UNEP, 2014).



**Figura A.2.** Cambios de temperatura, nivel del mar y masa de glaciares (Stocker y col., 2013).

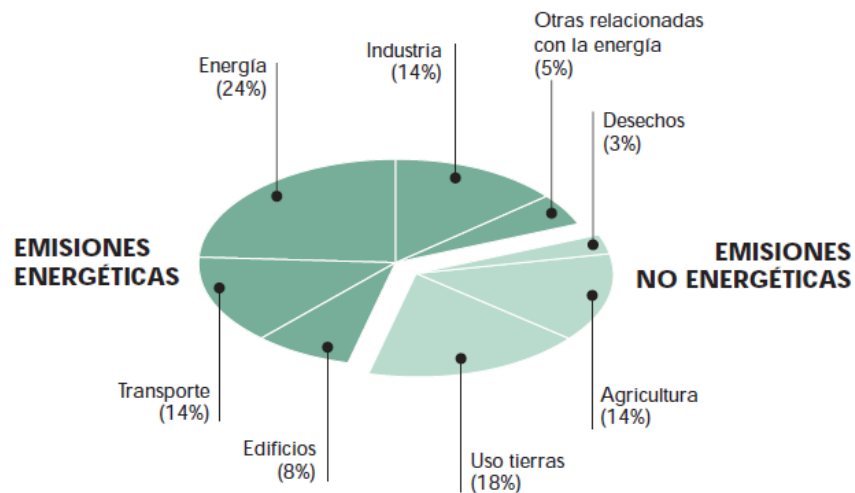
Se ha estimado que, a finales del siglo XX, la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera habría aumentado hasta un 30 % en relación a la era preindustrial (Ledley y col., 1999) y que la temperatura superficial media global se incrementará entre 1,4 y 5,8 °C desde 1990 hasta 2100 (Berger, 2002).

Este fenómeno de calentamiento global puede fundir los icebergs y aumentar con ello el nivel de los océanos (Ledley y col., 1999). Durante el período 1901-2010, el nivel medio global del mar se elevó 0,19 metros (IPCC, 2013). Por otra parte, se predice que el nivel del mar aumentará entre 0,09 y 0,88 metros desde 1990 hasta 2100 (Berger, 2002), lo que se traducirá en que un 25 % de la población mundial vivirá a menos de 1,1 metros de altura sobre el nivel del mar (Global Warming, 2002). Además, el efecto invernadero es uno de los principales causantes de sequías, expansión de los desiertos,

posibles olas de calor y perturbación de los ecosistemas (*Global Warming, 2002; Stern Review, 2006*).

### A.1.1. Fuentes de emisión de CO<sub>2</sub>.

Como ya se ha comentado, el calentamiento global se debe principalmente a la acumulación de gases de efecto invernadero en exceso. Las fuentes de emisión de gases de efecto invernadero se dividen principalmente en dos grandes grupos en función de la naturaleza de su origen: de origen natural, como pueden ser la actividad volcánica, incendios fortuitos, difusión de CO<sub>2</sub> en los océanos, etc.; y de origen antropogénico, donde se engloban todas aquellas causadas por el hombre y que en su claro exceso contribuyen de manera muy negativa al cambio climático. Como se muestra en la figura A.3., los gases de efecto invernadero emitidos por la acción humana se deben tanto a emisiones relacionadas directamente con la producción de energía (en torno al 65% de la emisión total) así como a procesos no relacionados con la producción de energía (alrededor del 35 % de la emisión total).



**Figura A.3.** Emisiones de gases invernadero de origen antropogénico (*Stern Review, 2006*).

Recientemente, la Agencia de Información de Energía del Departamento de Energía de Estados Unidos ha publicado un informe (*U.S. Energy Information Administration, 2014*), donde se pone de manifiesto que los países más desarrollados son los mayores emisores de gases de efecto invernadero a la atmósfera, relacionando directamente las emisiones de gases de efecto invernadero con la actividad industrial.

Asimismo y como se ha visto en la figura A.3., las fuentes energéticas son las que emiten mayor cantidad de gases de efecto invernadero. Más en detalle dichas fuentes incluyen:

***Emisiones de las instalaciones de generación de energía eléctrica.*** Es decir, emisiones de CO<sub>2</sub> producidas por los procesos de combustión de combustibles fósiles y biomasa para generación energética tales como, generación térmica convencional (carbón, fueloil), ciclos combinados y cogeneración, termosolares y de combustión de gasoil en centrales nucleares.

***Emisiones de procesos industriales.*** Emisiones de gases de efecto invernadero en los procesos industriales y manufactureros como pueden ser la industria del papel, alimentaria, refinerías de petróleo, la industria química, metal y productos de base mineral, donde se emplean directamente combustibles fósiles para obtener calor y vapor necesarios para las diferentes etapas en sus líneas de producción (*U.S. Department of Energy, 2002; 2004*).

***Emisiones de instalaciones de no generación.*** Engloban todas aquellas emisiones de CO<sub>2</sub> relacionadas con el almacenamiento de gas, secado de lodos, etc., no involucrados directamente en la generación de energía.

***Emisiones de las instalaciones que dan servicios a los edificios.*** Aquí se incluyen aquellas emisiones de CO<sub>2</sub> relacionadas con la utilización de combustibles, tales como gasoil, gas natural y gases licuados del petróleo, para el acondicionamiento de edificios.

***Emisiones por fuentes móviles asociadas al transporte.*** Este grupo acoge a todas aquellas emisiones que son producidas por la combustión de los combustibles en los vehículos utilizados para el transporte, donde dada la gran cantidad de vehículos existentes hace preocupante la emisión de gases de efecto invernadero producidas por los mismos.

De esta manera, dado el incremento de sistemas de generación de energía, Industria y aumento evidente de número de vehículos de combustión de combustibles fósiles, a continuación, y con el motivo de poder entender el alcance de las emisiones nocivas llevadas a cabo por la actividad humana, en la tabla A.1., se comparan las diferentes concentraciones en la atmósfera de los gases de efecto invernadero más

nocivos en la época preindustrial (fecha donde se empezó a registrar los efectos nocivos de las emisiones de gases) con las de la época postindustrial:

**Tabla A.1.** Diferencia de concentración de gases de efecto invernadero provocados por la actividad humana (IPCC, 2013).

Gas invernadero	1750 (preindustrial)	2005	PCG *
CO <sub>2</sub>	280 ppm	379 ppm	1
CH <sub>4</sub>	0,715 ppm	1,774 ppm	25
N <sub>2</sub> O	0,270 ppm	0,319 ppm	298
CF <sub>4</sub>	0	4,2 ppt	4400
CF <sub>6</sub>	40 ppt	80 ppt	7390

\*PCG: Potencial de calentamiento global expresado en Kg CO<sub>2</sub> equivalente/Kg del gas de efecto invernadero (IPCC, 2007)

Como se puede observar en la tabla A.1., las emisiones de los gases de efecto invernadero de larga permanencia se incrementaron con la llegada de la época industrial, siendo el CO<sub>2</sub> el gas de efecto invernadero más importante, representando un 80 % de las emisiones totales de los gases de efecto invernadero. (Stern Review, 2006).

**Tabla A.2.** Toneladas de CO<sub>2</sub> generadas por MWh de energía producida para las tecnologías de generación energética presentes en España en el año 2011 (IDAE, 2012).

Tecnología	Factor de emisión de CO <sub>2</sub> (tCO <sub>2</sub> /MWh)			
	Producción bruta *	Producción neta **	En punto de consumo	
NO RENOVABLE	Carbón	0,96	1,00	1,09
	Nuclear	0	0	0
	Ciclo combinado	0,36	0,38	0,41
	Combustión interna	0,40	0,42	0,45
	Turbina de gas	0,37	0,39	0,42
	Turbina de vapor	0,42	0,44	0,48
	Productos petróleo	0,71	0,74	0,80
RENOVABLE	Hidroeléctrica	0	0	0
	Eólica y fotovoltaica	0	0	0
	Solar termoeléctrica	0	0	0
	Biomasa eléctrica	0	0	0
	Biogás	0	0	0
	RSU	0,24	0,25	0,28

Producción bruta\*: Factor de emisión de CO<sub>2</sub> medido en bornes de alternador

Producción neta\*\*: Factor de emisión de CO<sub>2</sub> medido en bornes de central

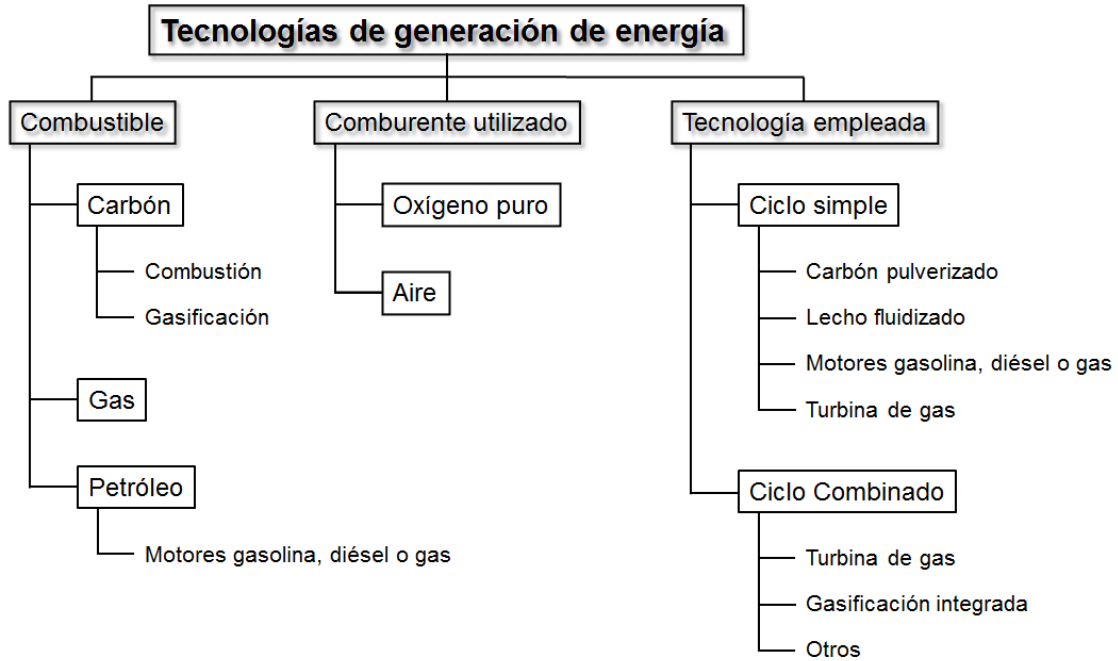
En la tabla A.2., se muestran las emisiones de CO<sub>2</sub> generadas por unidad de energía producida (en MWh) para las diferentes tecnologías de generación energética disponibles. Las fuentes renovables de generación de energía se consideran neutras en cuanto a emisiones de CO<sub>2</sub>. Por tanto, las tecnologías “no renovables” son las que mayor cantidad de CO<sub>2</sub> emiten a la atmósfera por unidad de energía producida.

#### **A.1.2. Emisiones de CO<sub>2</sub> procedentes de la generación de energía mediante combustión.**

Los combustibles fósiles representan el 80 % de la principal materia prima para la producción de energía global en la actualidad. La mayoría de los países industrializados obtienen gran parte de su energía, entre el 60 y el 80 %, a partir de la combustión de combustibles fósiles y por tanto, la generación de CO<sub>2</sub> en los procesos de obtención de energía mediante estas vías es importante (*Olajire, 2013*), y más concretamente aquellas que se dedican a la producción de energía a partir del carbón. Dado a que hoy en día es la tecnología más implantada, sería aconsejable incidir sobre ella para que las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera se reduzcan, por tanto, merece especial estudio bien capturar el CO<sub>2</sub> para tratar de frenar dicha emisión, o bien procesarlo hacia otros productos de interés industrial y así paliar los efectos que produce en la atmósfera.

Por otro lado, a escala mundial, se prevé un incremento alarmante de la utilización de combustibles fósiles, petróleo y líquidos para la obtención de energía hasta el año 2040, que se traduciría en un aumento de las emisiones de CO<sub>2</sub> asociadas a la obtención de energía (*U.S. Energy Information Administration. International Energy Outlook, 2014*).

Las tecnologías disponibles actualmente para la generación de energía a partir de combustibles fósiles, se esquematizan en la figura A.4., donde se detallan los tipos de tecnologías utilizadas así como el tipo de combustibles y comburentes empleados:



**Figura A.4.** Tecnologías para la generación de energía basada en combustibles fósiles.

Asimismo, en la tabla A.3., se muestran las emisiones de CO<sub>2</sub> generadas por unidad de energía producida (en TJ) para las diferentes tecnologías de combustión de combustibles fósiles.

**Tabla A.3.** Emisiones de CO<sub>2</sub> procedentes de distintas tecnologías de combustión de combustibles fósiles (IPCC, 2007).

Combustible utilizado		Factor de emisión (KgCO <sub>2</sub> /TJ)	Tecnología	
Estado	Combustible			
Líquido	Petróleo crudo	73000	Caldera de petróleo	
	Orimulsión	77000		
	Turbosina	71500		
	Combustóleo	77400		
	Diésel	Diésel	74224	Calderas diésel
			74100	Motores diésel estacionarios (> 447 kW)
		Gas licuado de petróleo	63100	Calderas de GLP
	Gas natural licuado	64200		
Sólido	Arena bituminosa	107000	Calderas bituminosas y sub-bituminosas	
	Antracita	98300	Calderas con cargador mecánico de alimentación inferior	
	Coque carbón	94600	Calderas con pulverizado bituminoso y sub-bituminoso	
	Carbón bituminoso	94600		
	Carbón sub-bituminoso	96100		
	Alquitrán de hulla	80700	Calderas de combustión con lecho fluidizado	
	Coque de petróleo	97500		
	Lignito	101000		
Briqueta de carbón marrón	97500			

	Coque de horno y lignito	107000	
	Coque de gas	107000	
	Turba	106000	
Gaseoso	Gas natural	56100	Calderas de gas natural
	Gas de refinería	57600	Turbinas de gas (>3MW)

Por tanto, la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> es un objetivo urgente a nivel mundial, pero constituye también un reto extremadamente difícil de cumplir. Ello se debe a la diversidad de los focos de emisión y al hecho de que, en muchos casos, no existen alternativas eficaces y económicamente asumibles en la situación actual.

De este modo, en los últimos años, el enfoque para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera se centra en trabajar sobre la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>, lo que implica que los procesos de captura sean de esencial importancia para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera procedentes de fuentes fijas como las plantas de generación de energía a partir de combustibles fósiles.

Por tanto, es necesario seguir investigando para paliar el exceso de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, mediante el desarrollo de tecnologías de reducción de emisiones de CO<sub>2</sub>. Concretamente, las actuaciones que se están desarrollando para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> procedentes de la generación de energía mediante combustión se centran bien en los procesos de generación de las mismas, combustión, o sobre los gases procedentes de los procesos de generación, captura (*Blomen y col., 2009*).

Por otra parte, la valorización de las emisiones de CO<sub>2</sub> a combustibles limpios (hidrocarburos ligeros u oxigenados) se contempla como una estrategia complementaria a la captura y el almacenamiento para reducir emisiones de CO<sub>2</sub>, más rentable que el simple almacenamiento, al tiempo que hace posible reciclar el CO<sub>2</sub> como fuente de carbono para producción de combustibles.

## **A.2. Reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> en postcombustión. Captura y Valorización.**

### **A.2.1. Captura de CO<sub>2</sub> en postcombustión.**

La captura de CO<sub>2</sub> es una de las técnicas que pueden emplearse para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> provocadas por la actividad humana, de esta manera, esta técnica podría aplicarse para aquellas emisiones que provengan de grandes centrales de

producción de energía, como es el caso de las centrales eléctricas o bien plantas industriales que utilicen principalmente procesos de combustión, es decir, capturar el CO<sub>2</sub> en su fuente, separándolo de otros gases que se generan en dichos procesos de combustión.

Así pues, después de separar y concentrar el CO<sub>2</sub> de los gases de chimenea, puede ser transportado y almacenado en el fondo del océano, formaciones geológicas, en forma de hielo seco, o bien, puede ser tratado mediante algas de lagos in situ (Matthews, 1996). El problema reside en que el coste de la captura, es decir separar y concentrar, es mayor que el del transporte y almacenamiento, por tanto se hace necesario la investigación adicional en este campo.

El principio de la captura en postcombustión es la separación del CO<sub>2</sub> de los gases de escape. Sin embargo, separar CO<sub>2</sub> de estas corrientes es un reto debido a que el CO<sub>2</sub> está presente en bajas concentraciones y a baja presión, generalmente a presión atmosférica (véase tabla A.4.), lo cual implica que se ha de tratar un elevado volumen de gas.

**Tabla A.4.** Concentración de CO<sub>2</sub> en los gases residuales de diferentes fuentes.

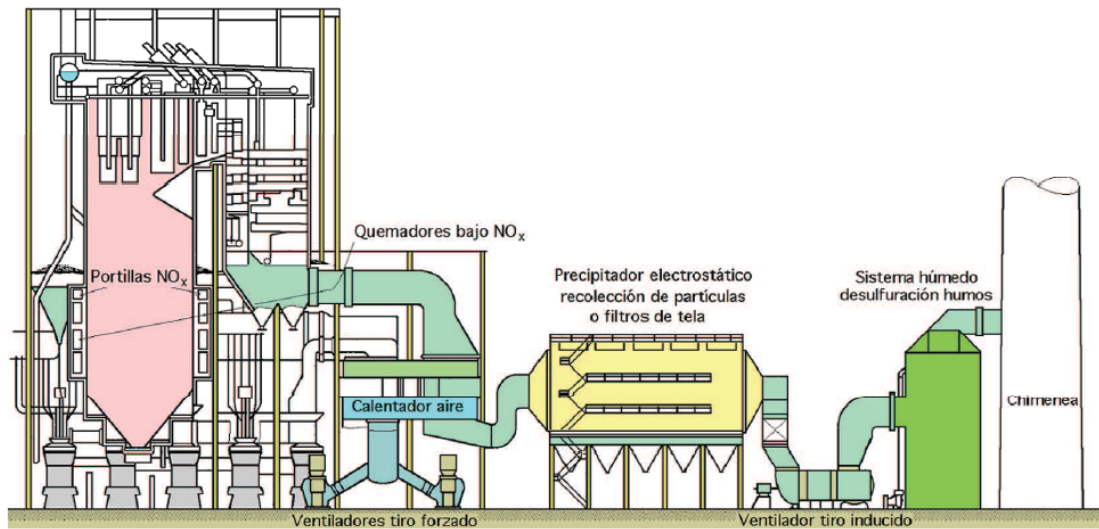
Fuente de CO <sub>2</sub>	Tecnología	Concentración de CO <sub>2</sub> (%)
Centrales eléctricas	Gas Natural	7 – 10
	Turbina de gas	3 – 4
	Calderas de gasóleo	11 – 13
	Carbón pulverizado	12 – 14
	GICC: después de combustión	12 – 14
Transformaciones químicas y combustión.	Lecho fluidizado	10
	Altos hornos	27
	Hornos de cemento	14 – 33

Por otro lado, además de CO<sub>2</sub>, en el gas de combustión están presentes otra serie de contaminantes (véase tabla A.5.) que pueden afectar a la eficacia y comportamiento del sistema de captura.

**Tabla A.5.** Composición (% v/v) de gases de combustión de diversas fuentes  
(E. Ruiz, 2003).

Fuente	T (°C)	N <sub>2</sub> O	NO <sub>x</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub>
Motores diésel	300-400	0,0003-0,004	0,045-0,2	10	5-13	10	< 0,05
Motores de gasolina	100-300	0,0001-0,008	0,015-0,12	10	3-5	10	
Motores de gas natural/ciudad	300-500		0,006-0,2	6	9-10	9-10	
Lecho fluidizado	700-900	0,005-0,05	0,005- 0,05	10	2-10	10	< 0,2

En el caso específico de las plantas de generación energética convencional por combustión de carbón pulverizado, la captura en postcombustión se vislumbra como una de las mejores tecnologías disponibles, a pesar de que no ha sido demostrada totalmente en grandes plantas térmicas (Blomen y col., 2009). Además, según lo expuesto en apartados anteriores la tecnología de generación energética por combustión de carbón es la que da lugar a mayores emisiones de CO<sub>2</sub> y es la más implantada a nivel industrial, por tanto, parece aconsejable incidir en el estudio de la captura de CO<sub>2</sub> para esta aplicación concreta.



**Figura A.5.** Sistema de caldera de combustión de carbón pulverizado con control de emisiones.

En la figura A.5., se muestra un sistema típico de caldera radiante para combustión de carbón pulverizado con control de emisiones en una central térmica de generación de energía convencional, que básicamente consiste en una caldera, un precalentador de aire, un precipitador electrostático o sistema de eliminación de partículas y un sistema de desulfuración de gases.

Existen tres posibilidades de ubicación potencial para el sistema de captura de CO<sub>2</sub> en una instalación de combustión de carbón pulverizado: zona de altas cenizas (a la salida de la caldera, tras pasar por el ciclón de gases calientes), zona de bajas cenizas (a la salida del precipitador electrostático o filtros de tela) y en cola (a la salida del sistema de desulfuración húmeda) (*Heck y Farrauto, 1995*).

En la zona de altas cenizas, a la salida del ciclón de gases calientes, la temperatura está comprendida entre 327-527 °C. En esta zona, generalmente, los sistemas de tratamiento de gases operan en un intervalo de temperatura entre 350 °C a 450 °C. Si bien en esta ubicación la presencia de cenizas volantes residuales podría dar lugar a una elevada pérdida de carga por taponamiento del reactor y a desactivación del catalizador por acumulación de cenizas volantes y de compuestos de azufre sobre la superficie del catalizador.

En la zona de bajas cenizas, en general, los sistemas de tratamiento de gases, captura de CO<sub>2</sub> en nuestro caso, se sitúan detrás del precipitador electrostático y trabajan a temperaturas entre 300 y 450 °C. En esta ubicación, el contenido de partículas de ceniza en el gas es menor de 100 mg/m<sup>3</sup>, pero la presencia de elevadas concentraciones de SO<sub>2</sub> en el gas, podría envenenar el material (adsorbente, absorbente, membranas, etc.) utilizado para capturar CO<sub>2</sub>, provocando así una disminución en su vida útil.

Finalmente, la localización del sistema de captura de CO<sub>2</sub> en cola, detrás del sistema de desulfuración, implica precalentar el gas desde la temperatura de salida del sistema de desulfuración de gases (50 °C en desulfuración húmeda y 180 °C en desulfuración seca) a la requerida en el sistema de tratamiento de gases. Si bien, el gas quedaría libre de partículas de ceniza y de compuestos de azufre, ralentizando los procesos de desactivación de los materiales (adsorbentes, absorbentes, etc.) empleados para capturar el CO<sub>2</sub>, y por tanto, incrementando su vida útil en relación a las ubicaciones anteriores.

La composición típica (en base seca y concentración de contaminantes corregida al 6 % de O<sub>2</sub>) del gas de salida de la unidad de desulfuración de una central térmica de combustión de carbón pulverizado se muestra en la tabla A.6., donde los gases se encuentran saturados en agua a una temperatura de 47 °C y a presión atmosférica, y

donde la concentración de NO<sub>x</sub> corresponde a la suma de un 95 % de NO y un 5 % de NO<sub>2</sub>.

**Tabla A.6.** Composición de gas de salida de unidad de desulfuración de la caldera de carbón pulverizado de central térmica de combustión.

Componente	Concentración
O <sub>2</sub>	6,2 - 7,2 % vol s/s
CO <sub>2</sub>	12,5 - 13,5 % vol s/s
N <sub>2</sub>	80,2 % vol s/s
NO <sub>x</sub>	900 - 1300 mg/Nm <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub>	380 - 555 mg/Nm <sup>3</sup>

En cuanto a los sistemas de captura de CO<sub>2</sub> en procesos de combustión, se pueden dividir en captura “in situ”, en el propio proceso de combustión, o con posterioridad al mismo (postcombustión).

Los sistemas de separación “in situ”, implican la captura de CO<sub>2</sub> en la propia caldera de combustión mediante el empleo de sorbentes calcáreos, principalmente CaO, haciendo uso de la reacción de carbonatación del sorbente con posterior regeneración del mismo por calcinación de CaCO<sub>3</sub> generado y liberación simultánea del CO<sub>2</sub> (ZEP, 2009). Los sistemas de captura de CO<sub>2</sub> en postcombustión se describen en mayor detalle en el apartado siguiente.

### **A.2.2. Tecnologías de Captura de CO<sub>2</sub> en postcombustión.**

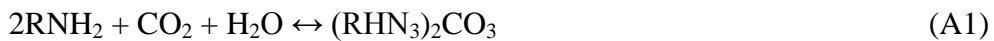
Existen diversas tecnologías para separar y capturar el CO<sub>2</sub> en postcombustión que se relacionan a continuación, aunque la mayoría de ellas se encuentran aún en estado de desarrollo.

**A.2.2.1. Absorción.** Los procesos de absorción se basan en el lavado húmedo del gas residual en torres de relleno para retener el CO<sub>2</sub> y la regeneración posterior del disolvente, obteniéndose una corriente concentrada de CO<sub>2</sub> susceptible de almacenamiento y recuperándose el disolvente para un nuevo ciclo de absorción.

La absorción química con aminas es la tecnología más utilizada para la captura de CO<sub>2</sub> en gases de combustión en una etapa ya que permite alcanzar una gran pureza de CO<sub>2</sub>, en torno a un 99 % (Chakravarti y col., 2001). Sin embargo, presenta una serie de desventajas como son: capacidad de retención de CO<sub>2</sub> limitada; elevado coste y tamaño del equipo; elevados requerimientos energéticos, de consumo de absorbente y

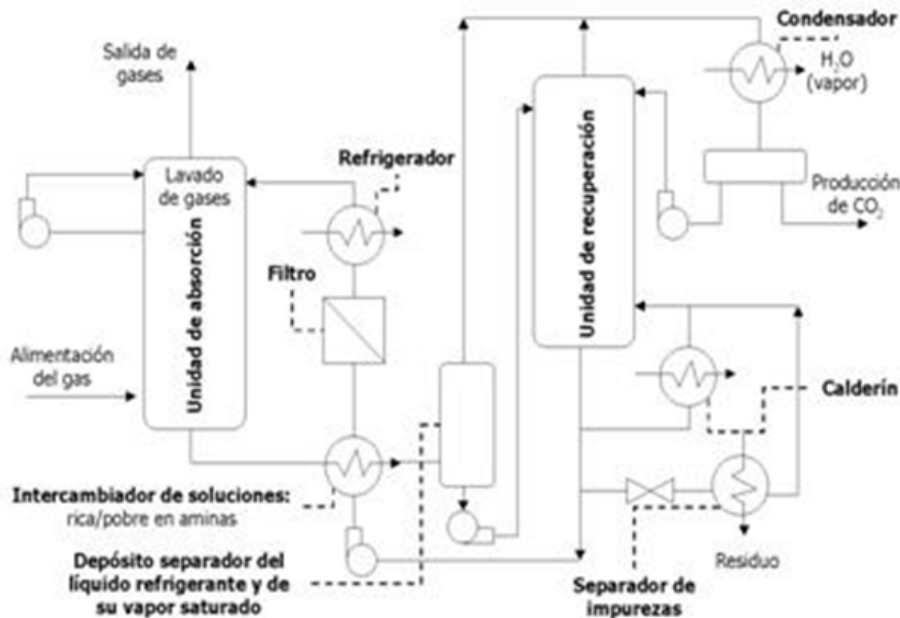
de espacio; disminución de la eficiencia energética de las centrales (en torno al 10 %) e incremento en el coste de generación del 25 % al 100 % dependiendo del tipo de planta. Por otro lado, los gases residuales de combustión contienen otros componentes (O<sub>2</sub>, hidrocarburos, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, partículas, etc.) que pueden deteriorar el absorbente y provocar pérdidas del mismo, que disminuirían la eficacia de captura, haciendo necesaria una purificación previa del gas que depende del tipo de absorbente (*Blomen y col., 2009; ZEP, 2009*). Además, se trata de un proceso lento.

El proceso comercial utilizado por excelencia en la industria para la captura de CO<sub>2</sub> del gas de combustión es la absorción química con aminas. El método general consiste en exponer una corriente de gas a una solución acuosa de amina para que al reaccionar con el CO<sub>2</sub> del gas de combustión se forme una sal de carbonato soluble mediante una reacción de neutralización ácido-base:



También se pueden utilizar otras aminas tales como dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA), o diisopropanolamina (DIPA) (*Strazisar, y col., 2001*).

La figura A.6., muestra un diagrama de una planta de absorción con aminas para la captura de CO<sub>2</sub> en gases de combustión (*Barchas y col., 1992*):



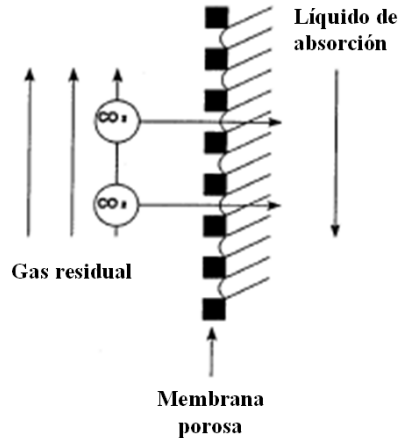
**Figura A.6.** Diagrama de flujo de un sistema de absorción de CO<sub>2</sub> con aminas.

**A.2.2.2. Tecnología de membranas.** Existen disponibles dos tipos diferentes de tecnologías de membranas para la separación de CO<sub>2</sub>:

➤ Membranas de separación de gases que permiten separar el CO<sub>2</sub> del resto de componentes gaseosos debido a su diferente permeabilidad a través del sólido poroso que constituye la membrana. Su empleo requiere inversiones grandes y produce una reducción de las eficiencias de la planta considerable, a menos que sean capaces de operar a alta temperatura.

➤ Membranas de absorción de gases, donde, como se muestra en la figura A.7., el gas rico en CO<sub>2</sub> se hace pasar a través de una membrana polimérica, porosa y selectiva al mismo, que evita el paso del agua y permite el paso del CO<sub>2</sub> hasta el absorbente líquido que se encuentra al otro lado de la membrana (Feron, 2002). Además es un proceso bastante económico puesto que se evitan costes adicionales asociados al acondicionamiento de la corriente residual (Blomen y col., 2009; ZEP, 2009).

Una de las características más atractivas de este proceso basado en membranas es que requiere mucha menos energía que cualquier otro proceso de captura.



**Figura A.7.** Esquema de separación de CO<sub>2</sub> en membranas de absorción.

Una combinación adecuada de líquido de absorción y membrana es la clave para este proceso. El material de la membrana debe permitir la difusión del gas pero impedir el flujo del absorbente a ambos lados de la membrana (Feron, 2002). Estas membranas poliméricas trabajan con unos buenos resultados en cuanto a selectividad y permeabilidad, el único problema que tienen es que si se quiere un aumento de selectividad en la membrana, este aumento producirá una disminución en la

permeabilidad de la misma y por tanto una disminución del rendimiento del sistema (Xu y col., 2001).

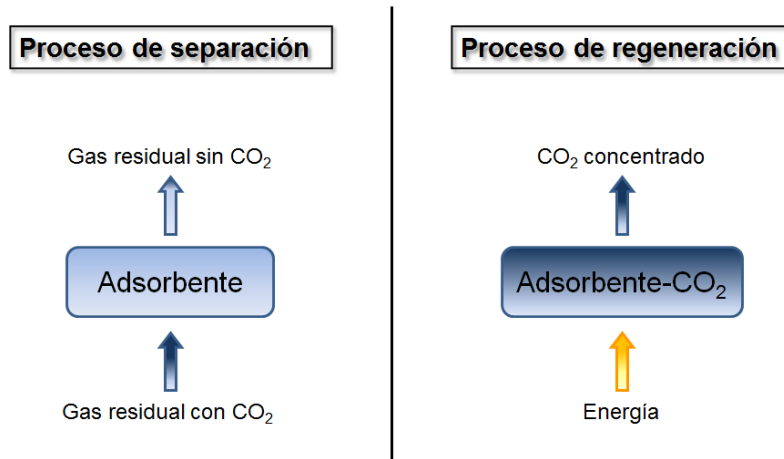
El proceso de captura de CO<sub>2</sub> por separación mediante membranas de absorción tiene unas ventajas significativas frente a los procesos de captura anteriores, ya que posee mayores áreas de contacto para la captura por unidad de volumen, no tiene problemas de inundaciones y por consiguiente formación de espumas como en las columnas de absorción, una mayor capacidad de tratamiento, es decir un mayor rendimiento del sistema y por último bajo consumo de energía (Xu y col., 2001).

**A.2.2.3. Separación criogénica.** El dióxido de carbono se puede separar de una mezcla gaseosa por condensación o solidificación del mismo mediante técnicas criogénicas que comprenden diferentes etapas de compresión y enfriamiento del gas residual.

Este procedimiento tendrá una alta eficiencia cuando la concentración inicial de CO<sub>2</sub> sea alta, además permite obtener directamente el CO<sub>2</sub> líquido, facilitando así determinados tipos de transporte, como el transporte mediante buques. Por otro lado, otros componentes presentes en el gas residual (H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, etc.) pueden interferir en el proceso de enfriamiento dando lugar a problemas por deposiciones, corrosiones, etc. (Blomen y col., 2009; ZEP, 2009); otra de las desventajas importantes que posee este proceso es el elevado gasto energético que requiere.

**A.2.2.4. Adsorción gas-sólido.** La adsorción es una técnica ampliamente conocida para la separación de una sustancia o varias de una mezcla fluida mediante su retención, acompañada de su concentración, en la superficie interna de un sólido poroso.

Asimismo, el proceso de captura de CO<sub>2</sub> mediante métodos de adsorción se puede entender, tal y como se muestra en la figura A.8., donde en la parte izquierda primeramente se muestra la separación del CO<sub>2</sub> de la corriente residual de proceso y, posteriormente, una etapa de regeneración (o de desorción) donde el CO<sub>2</sub> se concentra, como se muestra en la parte de la derecha de dicha figura. De esta manera, los procesos de adsorción industriales implantados actualmente, trabajan en régimen cíclico de adsorción-regeneración.



**Figura A.8.** Esquema de adsorción para la separación y concentración del CO<sub>2</sub>.

En la etapa de adsorción, el gas a tratar pasa a través del adsorbente donde el CO<sub>2</sub> quedaría retenido. Una vez que el lecho de adsorbente alcance la saturación de CO<sub>2</sub>, el gas a tratar se llevaría a otro lecho de adsorción (para continuar con la separación del CO<sub>2</sub>) mientras que en el lecho saturado se llevaría a cabo la regeneración con liberación de CO<sub>2</sub> concentrado.

Los procesos de liberación posterior del CO<sub>2</sub> y regeneración del adsorbente son diferentes según se utilice variación de la presión (PSA, VSA o VPSA) o variación de la temperatura (TSA).

El proceso de PSA realiza la captura de CO<sub>2</sub> por adsorción de CO<sub>2</sub> a alta presión, después hay un arrastre o purga mediante un inerte y una disminución de la presión para liberar el CO<sub>2</sub> adsorbido. El proceso TSA realiza adsorción a temperatura constante, y luego se eleva la temperatura para liberar el CO<sub>2</sub> adsorbido (*Suzuki y col., 1997*). Normalmente el proceso PSA es preferible frente al proceso TSA porque la regeneración resulta más rápida. Sin embargo, estos dos sistemas tienen una similitud es que al trabajar en continuo el sistema requiere disponer de al menos dos torres, donde en una de ellas se produce la captura del gas, mientras que en la otra el lecho adsorbente se regenera.

La principal desventaja del proceso PSA es la energía necesaria para aumentar la presión, el coste del equipo, y el hecho de que la mayoría de los adsorbentes son de elevado precio. Por su parte las desventajas del proceso TSA incluyen el elevado requerimiento de energía; el elevado tiempo requerido para que baje la temperatura desde la temperatura de desorción hasta la temperatura de adsorción (*Suzuki y col.,*

1997), además de que los ciclos térmicos a los que se somete el material adsorbente provocan la degradación del mismo.

Existen dos tipos adsorción:

➤ Adsorción física, donde las fuerzas de enlace son débiles (tipo Van Der Waals, puentes de hidrógeno), el calor de adsorción es relativamente bajo (menor que 80 KJ/mol), tiene lugar a baja temperatura, se produce en multicapas, mejor economía de desorción (menos cantidad de energía para la regeneración del adsorbente).

➤ Adsorción química, donde las fuerzas de enlace son equivalentes a las de los enlaces químicos, el calor de adsorción es superior al anterior (intervalo comprendido entre 80 y 400 KJ/mol), ocurre a temperaturas más altas, está restringida a la monocapa y tiene un mayor coste de desorción (normalmente mediante incremento de temperatura).

La eficiencia de la operación depende de la capacidad y selectividad del adsorbente; el adsorbente debe ser duradero (larga vida útil), y mecánicamente resistente (abrasión), además de poseer una buena resistencia química.

Se pueden utilizar diferentes materiales como adsorbente, tanto de alta como de baja temperatura. Los sólidos adsorbentes generalmente se disponen en lechos empacados de partículas de geometría aproximadamente esférica. Estos sólidos pueden ser naturales o artificiales con una amplia variedad de propiedades fisicoquímicas, pero todos deben regenerarse fácilmente.

Los adsorbentes sólidos, tales como carbones activos, zeolitas y silicatos mesoporosos, alúmina y óxidos metálicos se han utilizado ampliamente para la separación de gases. Estos sólidos porosos son capaces de formar huecos en su estructura aumentando la porosidad y maximizando la densidad aparente, aumentando así la capacidad de adsorción del material. La distribución del tamaño de microporo de estos adsorbentes depende del proceso de fabricación, así pues se puede controlar su capacidad de adsorción controlando el tamaño y distribución de poro en su fabricación (Rodríguez-Reinoso y col., 2001).

De esta manera, la utilización de adsorbentes sólidos para la captura de CO<sub>2</sub> en postcombustión constituye una alternativa prometedora a la absorción con aminas

(MEA), ya que permite una reducción importante de los costes energéticos del proceso. Por el contrario, las tecnologías de separación de CO<sub>2</sub> por adsorción presentan el inconveniente de que necesitan una adecuada selección y optimización del adsorbente, ya que estos, presentan una baja capacidad de adsorción y selectividad hacia CO<sub>2</sub> (Song, 2006).

La investigación desarrollada en esta Tesis Doctoral está específicamente relacionada con la captura de CO<sub>2</sub> por adsorción gas-sólido. De acuerdo con lo expuesto anteriormente, actualmente, el principal reto para la adsorción de CO<sub>2</sub> es encontrar adsorbentes con una alta capacidad cíclica de adsorción, velocidad de adsorción y selectividad hacia CO<sub>2</sub>, con una buena estabilidad químico-térmica (Song, 2006) y resistencia mecánica, y por tanto, una mayor vida útil en el proceso y fácilmente regenerables (ZEP, 2009), así como el desarrollo de nuevos procesos y sistemas más eficientes y de menor consumo energético que permitan separar económica y selectivamente el CO<sub>2</sub> sin el impacto negativo de los gases coexistentes tales como H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, NO, etc. (Drage y col., 2009).

### **A.2.3. Valorización de CO<sub>2</sub>.**

Recientemente se está haciendo hincapié en utilizar el CO<sub>2</sub> como una nueva materia prima mediante su conversión a combustibles y otros productos de interés industrial. Esto ofrece una nueva oportunidad de negocio ante la posibilidad de obtener beneficios de un gas que a priori es un residuo, al tiempo que hace posible reciclar CO<sub>2</sub> como fuente de carbono para producción de combustibles y otros productos de interés. De hecho, la conversión de CO<sub>2</sub> podría ser un proceso bastante rentable, ya que es de prever que en el futuro estén disponibles cantidades cada vez mayores de CO<sub>2</sub> relativamente puro y a bajo coste procedentes de las plantas de captura de CO<sub>2</sub> tanto actuales como planeadas. Por tanto, el CO<sub>2</sub> constituiría una materia prima de coste casi nulo para los procesos de conversión hacia combustibles y/o compuestos químicos de interés, dotando así de un valor añadido al proceso además de una buena imagen medioambiental a las empresas emisoras de CO<sub>2</sub> (Centi y col., 2008; 2009).

Por esta vía, los procesos de conversión del CO<sub>2</sub> que se contemplan en la actualidad, se centran en la síntesis de polímeros, metanol, ácido salicílico, urea y otros compuestos industriales de interés, que por su parte, no representan ni el 1 % de las emisiones globales de CO<sub>2</sub>. Por otro lado, se ha estimado a grosso modo que el 5-10 %

de la emisión global de CO<sub>2</sub> podría utilizarse para producción de combustibles. De esta manera, parece factible la obtención de combustibles a partir de CO<sub>2</sub>, ya que además de contribuir a reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, permitiría producir energía a partir de los combustibles producidos en la transformación de CO<sub>2</sub> (Bloomen y col., 2009).

Como se comentó anteriormente, se prevé que en un futuro estarán disponibles cantidades mayores de CO<sub>2</sub> con una mayor pureza y concentración provenientes de procesos de captura del CO<sub>2</sub>, de tal manera, que una vez capturado y concentrado el CO<sub>2</sub>, se puede plantear su **valorización** partiendo de la idea de encontrar una alternativa al almacenamiento, es decir, utilizar el CO<sub>2</sub> concentrado como una rica fuente de carbono, para su conversión a combustibles u otros productos de interés industrial, ya sea a través de procesos **biológicos**, que son llevados a cabo por una amplia variedad de microorganismos como algas y bacterias; **químicos** o **electroquímicos**, en cuyo caso, se utiliza el CO<sub>2</sub> como materia prima o como precursor para generar productos de valor añadido, tales como plásticos o como combustibles sustitutivos a los combustibles fósiles u otros productos de interés industrial (Olajire, 2013).

Así pues, el CO<sub>2</sub> puede utilizarse para introducir enlaces C-C, C-O o incluso C-X en la síntesis química (McGhee y col., 1993; Stokes y Petersen, 1982). En este aspecto, es necesario realizar esfuerzos hacia la investigación y desarrollo de nuevos procesos catalíticos donde se obtendrían productos, tales como combustibles, fertilizantes y otros productos químicos, con un valor añadido, por una parte para compensar los costes asociados a la captura de CO<sub>2</sub>; y por otro lado, la introducción de este tipo de productos de carbono en los mercados podría mejorar significativamente la economía del proceso mediante la reducción de los costes de producción (Olajire, 2013).

#### **A.2.4. Tecnologías de valorización de CO<sub>2</sub>.**

Actualmente la utilización de CO<sub>2</sub> como materia prima solo está implantada en pocos procesos industriales (Centi y col., 2009), como son la síntesis de urea (para la fabricación de fertilizantes y plásticos), de ácido salicílico (que es un importante compuesto utilizado en la industria farmacéutica) y la obtención de policarbonatos (para la fabricación de plásticos).

De tal manera y como se hizo referencia con anterioridad, las tres grandes vías existentes para la valoración de CO<sub>2</sub>, las cuales buscan convertir el CO<sub>2</sub> en un medio de almacenamiento de energía renovable o utilizarlo como una materia prima para otros compuestos químicos (*Halman, 1993; Halman y col., 1998; Aresta, 2010*), son:

**A.2.4.1. Procesos biológicos de conversión de CO<sub>2</sub>.** Los microorganismos fotosintéticos, más concretamente, las algas cultivadas en ambientes no oceánicos, tienen la capacidad de capturar la luz del sol y utilizarla para almacenar carbono en diferentes formas, tales, que pueden utilizarse para la producción de combustibles, aditivos alimentarios y medicamentos.

Este proceso fotosintético es muy similar al que utilizan las plantas, es decir, la energía procedente de la luz se emplea para reducir el CO<sub>2</sub> a otra serie de moléculas que almacenan energía. Los factores más importantes que influyen en la velocidad de la fotosíntesis son la intensidad de luz radiada, la concentración de CO<sub>2</sub>, la transferencia de materia de CO<sub>2</sub> en el líquido, la temperatura y la disponibilidad de nutrientes (*Inderwildi y col., 2009*).

Aunque la producción de biocombustibles mediante el empleo de algas está aún muy lejos de la realidad industrial (*Gresser, 2011*), los productos obtenidos a partir de la conversión de CO<sub>2</sub> mediante algas son muy variados incluyéndose combustibles, herbicidas y polímeros, donde cabe destacar los combustibles de elevado interés industrial:

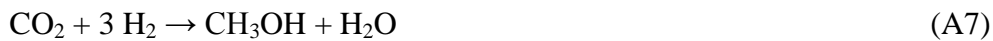
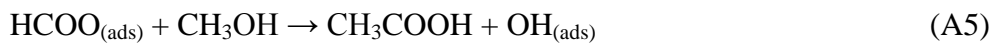
❖ Etanol y otros alcoholes fermentados. A pesar de tener una densidad energética menor que las gasolinas y mayor que el biodiesel, el etanol puede mezclarse con gasolinas en algunos motores de combustión interna y por tanto utilizarse como aditivo para los mismos. Aunque los rendimientos de producción de etanol a través de fermentación de algas son bajos (lo cual dificulta su viabilidad económica), se puede variar el proceso para producir alcoholes de mayor cadena los cuales tienen propiedades de combustión más cercanas a las de la gasolina actual (*Atsumi y col., 2008*).

❖ Hidrocarburos y biodiesel. Otra vía prometedora es la transesterificación de ácidos grasos a biodiesel mediante el empleo de algas, obteniéndose glicerol como producto secundario (*Chisti, 2008*).

**A.2.4.2. Procesos electroquímicos de conversión de CO<sub>2</sub>.** La reducción de CO<sub>2</sub> por vía electroquímica permite la valorización del dióxido de carbono a productos de elevado interés industrial como metanol, ácido fórmico, gas de síntesis y otros hidrocarburos utilizando la electricidad como fuente de energía (*Ogura y col., 2010*).

Este proceso requiere electrocatalizadores, que serán los electrodos donde llevar a cabo la aplicación de potenciales electroquímicos. Estos sistemas presentan la ventaja de trabajar a temperaturas y presiones bajas. Además, el requerimiento eléctrico necesario para el proceso puede dotarse desde fuentes de energía renovables como pueden ser la solar, la eólica o la hidráulica, haciendo, por tanto, que el proceso sea energéticamente más sostenible.

Las principales reacciones competitivas implicadas son de quimisorción de especies en presencia de hidrógeno:



De esta manera en la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> en medio acuoso, la formación de hidrógeno compite con la reacción de reducción de CO<sub>2</sub>, de tal manera que suprimiendo esta reacción de formación de hidrógeno, que consume energía, se aumentaría la eficiencia del proceso ya que se evitaría que parte de la energía que se emplea en el proceso de reducción de CO<sub>2</sub> se desvíe hacia la formación de hidrógeno. Para evitar esto, se emplean catalizadores como Ni, Ag, Pb y Pd que tienen una mayor eficiencia y afinidad hacia la reducción de CO<sub>2</sub> (*Azuma y col., 1990*).

A pesar de todo lo comentado anteriormente, se debe de seguir investigando para conseguir que la conversión de CO<sub>2</sub> a otros compuestos de interés a través de procesos electroquímicos sea un proceso con una mayor eficiencia energética, mediante:

❖ La optimización del diseño del reactor, es decir que sea capaz de trabajar a caudales volumétricos de gas de entrada del orden de 1 m<sup>3</sup>/h y acercándose a la

velocidad espacial utilizada en la industria de 100-1000 h<sup>-1</sup> para estos sistemas (*Brushett y col., 2009*).

❖ Las condiciones de operación. Estos sistemas son atractivos ya que trabajan a temperatura ambiente y a bajas presiones, exceptuando aquellos casos donde se trabaja a alta presión para aumentar la solubilidad del CO<sub>2</sub> en el medio.

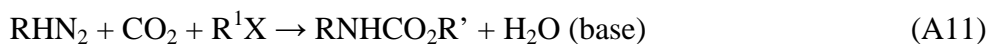
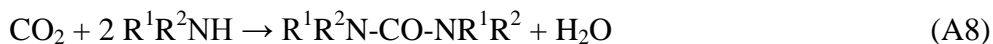
❖ La elección del electrodo con una alta actividad y vida útil.

❖ Métodos que mejoren la solubilidad del CO<sub>2</sub> en soluciones acuosas para evitar limitaciones a la transferencia de materia de CO<sub>2</sub> (*Nordlund y col., 2004*).

**A.2.4.3. Procesos químicos de conversión de CO<sub>2</sub>.** Entre los objetivos que se persiguen en estos procesos destacan: el uso de CO<sub>2</sub> para generar productos químicos industriales útiles para la síntesis de otros productos; conversión de CO<sub>2</sub> a combustibles con fuentes de energía renovables para preservar los recursos de carbono y permitir un desarrollo energético sostenible; y promover un valor añadido a los procesos de captura o secuestro de CO<sub>2</sub> acoplándolos a la valorización del mismo.

Existen numerosos procesos de conversión química de CO<sub>2</sub>, de los cuales se van a destacar algunos debido a la relevancia del producto final que se obtiene:

i) Síntesis de derivados de urea y de uretano. La urea se produce industrialmente por reacción de CO<sub>2</sub> con amoníaco (*ecuación A8*). Por otro lado, dado que el dióxido de carbono reacciona fácilmente con nucleófilos, las aminas primarias o secundarias reaccionan con el CO<sub>2</sub> para dar ácidos carbámicos (*ecuación A9*) que a su vez pueden, o bien reaccionar con haluros orgánicos (*ecuación A10*) o bien reaccionar con alcoholes para formar compuestos de uretano (*ecuación A11*):



Este sistema tiene rendimientos muy bajos debido a que posee limitaciones termodinámicas y a la desactivación catalítica producida por el agua que se genera en el proceso (*Shi y col., 2003; Tai y col., 2002; Dell'Amico y col., 2003; Abila y col., 2001, 2004; Fujita y col., 2006*).

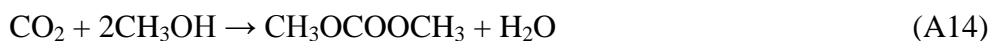
La urea se utiliza principalmente como fertilizante y en la industria química orgánica para generación de otros compuestos. Por su parte el uretano, se utiliza principalmente para la fabricación de poliuretano. Asimismo, los carbamatos se utilizan para fabricación de insecticidas, poliuretano y en medicina como ansiolíticos y relajantes musculares.

ii) Síntesis de ácido carboxílico. Es uno de los compuestos objetivo de la síntesis a partir del CO<sub>2</sub>. Algunos nucleófilos de carbono como los reactivos de Grignard, o como los compuestos activos de metileno entre otros, atacan al CO<sub>2</sub> bajo unas condiciones relativamente suaves para generar ácidos carboxílicos (ecuación A12); además también se pueden obtener ácidos carboxílicos, más concretamente, ácido acrílico, directamente a partir de etileno y catalizando la reacción (ecuación A13):



La carboxilación con CO<sub>2</sub> puede llevarse a cabo tanto en condiciones ácidas como básicas (Chiba y col., 1994; Aresta y col., 2004). Las aplicaciones de los ácidos carboxílicos son muy variadas destacándose su uso en antitranspirantes y neutralizantes, también para fabricar detergentes biodegradables, lubricantes y espesantes para pinturas.

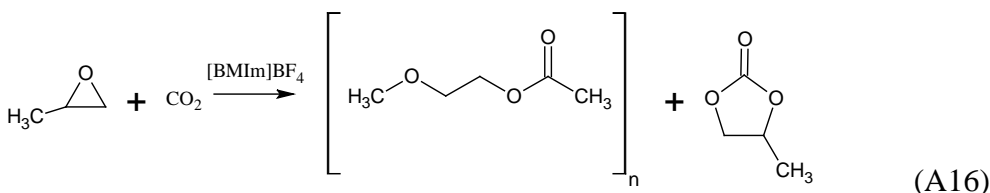
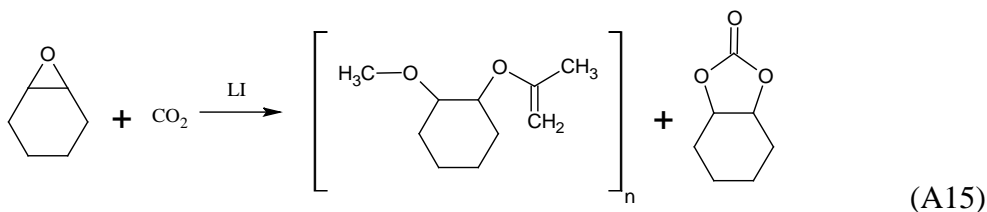
iii) Síntesis de dimetil carbonato. La ruta tradicional de síntesis de dimetil carbonato utiliza fosgeno (COCl<sub>2</sub>) y otros compuestos de cloro que resultan muy perjudiciales para el medio ambiente (Aresta y col., 1997), así pues, en términos de beneficio medioambiental, surgió una nueva ruta basada en CO<sub>2</sub> a partir de metanol (ecuación A14):



Esta reacción puede ser catalizada por medio de catalizadores basados en ceria y circonia. La eliminación del H<sub>2</sub>O que se genera como producto, permite aumentar la selectividad a dimetil carbonato (Tomishige y col., 2002).

Entre los principales usos del dimetil carbonato destaca la fabricación de compuestos fármaco-químicos (antibióticos y depresores del sistema nervioso), pesticidas (isocianatos de metilo), disolventes y aditivos para combustibles.

iv) Síntesis de policarbonatos y/o policarbonatos cíclicos. Es uno de los procesos de conversión de CO<sub>2</sub> más prometedores, ya que se trata de compuestos de alto interés industrial. La vía de síntesis más extendida de estos compuestos es a partir de epóxidos y de CO<sub>2</sub>, para dar el carbonato cíclico o lineal dependiendo del reactante epóxido que se involucre en la reacción:



Así, en la primera reacción se muestra la síntesis del carbonato cíclico a partir de óxido de ciclohexano y CO<sub>2</sub> catalizada por sales de líquidos iónicos de piridina e imidazolio (*LI en la ecuación A15*) (*Peng y col., 2001*). La segunda reacción muestra la adición de CO<sub>2</sub> al óxido de propileno catalizada por [BMIm]BF<sub>4</sub>, obteniéndose así una mejora en la selectividad hacia la formación de cadenas de carbonato de propileno (*Kawanami y col., 2003*).

Los usos de policarbonatos y policarbonatos cíclicos son muy variados entre los que destacan la fabricación de plásticos para recipientes, cubiertas y cerramientos verticales de naves industriales, la fabricación de CDs y DVDs, entre otros.

v) Tri-reformado de CH<sub>4</sub>. Este proceso engloba los procesos de reformado de CH<sub>4</sub> con CO<sub>2</sub>, o reformado seco (*ecuación A17*), reformado de CH<sub>4</sub> con vapor de agua (*ecuación A18*), oxidación parcial de metano (*ecuación A19*) y oxidación completa de CH<sub>4</sub> (*ecuación A20*). Las reacciones involucradas en el proceso se muestran a continuación:





El  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  pueden reaccionar para producir gas de síntesis, además, con la razón adecuada de  $\text{H}_2/\text{CO}$ , se podría producir metanol y dimetil éter o hidrocarburos de cadena elevada, a través de la síntesis de *Fischer-Tropsch*, a partir del gas de síntesis obtenido. Si bien se debe evitar la posible formación de depósitos de partículas de carbono (*ecuaciones A21 y A22, respectivamente*), que serían perjudiciales para el proceso.



El hecho de introducir  $\text{CO}_2$  en el tri-reformado produce una mejora en la durabilidad de la reacción global debido a que es capaz de alargar la vida útil de las nanopartículas metálicas del catalizador, dado que el aporte de oxígeno oxida el carbono depositado en los centros activos del catalizador (*Song y col., 2004*). Por tanto, las principales ventajas del tri-reformado de  $\text{CH}_4$  son la prevención de deposiciones de carbono, una eficaz producción de gas de síntesis controlando la relación de  $\text{H}_2/\text{CO}$  y una energía de reacción más autotérmica que el proceso de reformado de metano seco o con  $\text{CO}_2$ .

vi) *Hidrogenación de  $\text{CO}_2$* . El hidrógeno es un gas de alta energía química y además, entre su vasta aplicación en la industria química, el hidrógeno se puede utilizar como reactivo para la transformación de  $\text{CO}_2$ . Asimismo, los principales productos de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  se suelen dividir en dos categorías, combustibles y productos químicos. Los productos de mayor interés industrial de la hidrogenación catalítica heterogénea de  $\text{CO}_2$  son el metanol (*Olah y col., 2009*) y el dimetil éter (*Lunsford, 2000*), ya que además de considerarse portadores de energía, cuando se obtienen por reacción de  $\text{CO}_2$  con hidrogeno producido a partir de fuentes renovables, son unas de las principales materias primas para la industria petroquímica a través de la química del carbono. En el siguiente apartado de esta tesis doctoral (*A.2.4.3.1.*), se tratará en mayor extensión la hidrogenación catalítica de  $\text{CO}_2$ .

Con todo ello, un gas de efecto invernadero tan nocivo y perjudicial para el medio ambiente como es el  $\text{CO}_2$ , puede transformarse en una valiosa fuente de carbono renovable e inagotable, permitiendo así en el futuro, un uso neutro de los combustibles

de carbón y de productos derivados de hidrocarburos, es decir, una disminución de los efectos dañinos que provocan el uso de combustibles convencionales sobre el medio ambiente al ser más sostenibles.

**A.2.4.3.1. Hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub> a combustibles.** La valorización del CO<sub>2</sub> a combustibles se contempla como una alternativa medioambiental, complementaria a las tecnologías de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>, en línea con el protocolo de Kyoto, para reducir el CO<sub>2</sub> liberado a la atmósfera.

Aunque existen varias alternativas para convertir el CO<sub>2</sub> a combustibles, la ruta principal es su hidrogenación directa a alcanos, alquenos ligeros u oxigenados como etanol, dimetil éter y ácido fórmico, entre otros (*Kondratenko y col., 2013; Yao y col. 2014*).

El CO<sub>2</sub> es un gas poco reactivo y para activarlo y convertirlo a combustibles es necesario superar una barrera termodinámica, del mismo modo, el hidrógeno es un gas de alta energía química, la cual, puede utilizarse para superar esa barrera termodinámica de activación del CO<sub>2</sub>. De esta manera, el hidrógeno utilizado para ello, es el denominado hidrógeno renovable, es decir, aquel obtenido a partir de la electrolisis del agua donde el aporte energético proviene de la energía solar, hidroeléctrica o eólica. Por otra parte, se estima que en el futuro aumentarán las cantidades de CO<sub>2</sub>, relativamente puro y a bajo coste, procedentes de las plantas de captura de CO<sub>2</sub> para su conversión a combustibles alternativos, y por tanto, el CO<sub>2</sub> constituirá una materia prima de coste casi nulo para el proceso de hidrogenación catalítica (*Blomen y col., 2009*).

Asimismo, para hacer que el proceso sea más eficiente, resulta conveniente el empleo de catalizadores y en particular heterogéneos, ya que, aunque los catalizadores homogéneos son más activos, los catalizadores heterogéneos ofrecen una mayor estabilidad, un mejor manejo y una mejora en cuanto a reutilización del catalizador y diseño del reactor, lo cual implica un menor coste de producción, particularmente en aplicaciones a gran escala (*Ma y col., 2009; Dai y col., 2010; Blomen y col., 2009*).

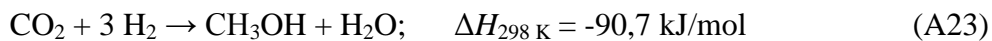
En general, se necesita operar a presiones elevadas para alcanzar conversiones apreciables de la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>. Así pues, la hidrogenación o reducción de CO<sub>2</sub> a hidrocarburos y oxigenados en condiciones de presión atmosférica es actualmente uno de los mayores retos tecnológicos de la catálisis heterogénea

medioambiental. Asimismo, a continuación se muestran los principales productos de interés industrial que pueden obtenerse a través de la hidrogenación de CO<sub>2</sub>:

i) *Síntesis de metanol*. Dado que el metanol es un disolvente común, un combustible alternativo, y una importante materia prima en la industria química, es muy sugerente el empleo de la hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub> como una buena vía para la síntesis del mismo (Ma y col., 2009).

En la actualidad, el metanol se produce a nivel industrial a partir del gas de síntesis (con una concentración de CO<sub>2</sub> inferior al 5 %) sobre catalizadores de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bajo unas condiciones de entre 50-100 bares de presión y una temperatura comprendida entre 200-300 °C, obteniéndose una conversión de CO<sub>2</sub> que va desde el 5 % al 15 % por paso (recirculación de corriente producto como alimentación al reactor de hidrogenación para incrementar el tiempo de residencia y conversión global) utilizado en el proceso (Bonura y col., 2007). De tal manera que sería necesario investigar para encontrar una vía más económica que permita disminuir las condiciones de operación (presión y/o temperatura) empleadas, así como la eliminación o disminución del número de ciclos de la alimentación.

Las dos vías más importantes para la síntesis de metanol son (Fujimoto y col., 1993) la síntesis directa por hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub> (Ecuación A23):



Y la síntesis indirecta, a través de la reacción de RWGS, donde el CO<sub>2</sub> se reduce primeramente a CO (ecuaciones A24 y A25), el cual se hidrogena posteriormente a metanol (ecuación A26) de acuerdo al siguiente mecanismo de reacción:



Generalmente, la síntesis del metanol se realiza sobre catalizadores basados en Cu (Yang y col., 2010; Zhao y col., 2011) y soportados en óxidos metálicos (Avgouropoulos y col., 2005), ya que estos incrementan el área específica superficial y la dispersión del catalizador de Cu, y por tanto, su actividad (Centi y col., 2009) y estabilidad térmica incluso a largo plazo (Slocynski y col., 2006).

La utilización de una amalgama de ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> como soporte, permite también mejorar la actividad catalítica, lo cual redundaría en un incremento de la conversión de CO<sub>2</sub> (Yao y col., 2014).

La tecnología de hidrogenación directa de CO<sub>2</sub> para producción de CH<sub>3</sub>OH puede considerarse que está casi lista para comercializarse (Centi y col., 2009). En efecto, la viabilidad técnica de la tecnología se ha confirmado a escala de planta piloto de 100 T/a (desarrollado por Mitsui Chemicals Osaka Works, Japón) utilizando un catalizador de desarrollo propio (Sankaranarayanan y col., 2012; Huang y col., 2014). A nivel industrial, la primera planta para producción de CH<sub>3</sub>OH a partir de CO<sub>2</sub> fue implantada por Carbon Recycling International en Islandia (Sankaranarayanan y col., 2012; Kondratenko y col., 2013; Huang y col., 2014) y tiene una capacidad de 4 kT CO<sub>2</sub>/año, sin embargo, en comparación con la tecnología comercial de obtención de metanol a partir de CO, esta alternativa tiene un mayor consumo de H<sub>2</sub> y menor productividad (Kondratenko y col., 2013).

Se dispone de catalizadores comerciales para el proceso como son Süd-Chemie, Ceramatec, etc. (Kondratenko y col., 2013). Sin embargo, todavía existen una serie de posibilidades de mejora tales como:

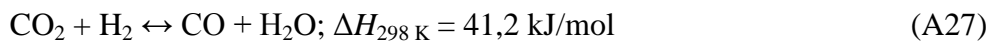
- Aumentar la conversión hacia CH<sub>3</sub>OH: desarrollo de catalizadores con alta conversión y selectividad hacia CH<sub>3</sub>OH con una baja temperatura de proceso. Los catalizadores estudiados se han basado en Cu, Zn, Cr, Pd, que permiten obtener una elevada selectividad hacia metanol. El catalizador típico es el Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cuya actividad catalítica y selectividad puede ser mejorada mediante el empleo de promotores tales como: ZrO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, etc. (Ma y col., 2009; Wang y col., 2011; Sankaranarayanan, y col., 2012; Centi y col., 2013; Kondratenko y col., 2013; Huang y col., 2014; Yan y col., 2014; Saeidi y col., 2014; Ali y col., 2015). Otros desarrollos incluyen el uso de catalizadores que no sean susceptibles de inhibición por agua como el Pd o Ag soportados en ZnO, ZrO<sub>2</sub>, MCM-41, SBA-15, etc., con promotores alcalinos o alcalinotérreos que aumentan la conversión de la reacción, nanotubos de carbono que mejoran la selectividad, carburos metálicos (TiC, Mo<sub>2</sub>C, Fe<sub>3</sub>C, SiC, TaC, etc.) que permiten mejorar la actividad, selectividad y resistencia a la desactivación, etc. (Ma y col., 2009; Wang y col., 2011; Van Der Ham y col., 2012; Centi y col., 2013; Yan y col., 2014; Ali y col., 2015).

- Intensificación de procesos (micro reactores).
- Aumento de la estabilidad y vida media del catalizador: el agua generada en la reacción inhibe la formación de metanol y puede desactivar el catalizador (*Ma y col., 2009; Sankaranarayanan y col., 2012; Centi y col., 2013; Ali y col., 2015*) potenciada además por la exotermicidad de la reacción (desactivación hidrotérmica). Se ha propuesto el desarrollo de reactores de membrana en lecho fluidizado con pared refrigerada con agua (operación isoterma), reactores en dos etapas con enfriamiento intermedio, etc., con vistas a reducir la desactivación hidrotérmica y alargar la vida útil del catalizador.
- Diseño y optimización del reactor: Se han desarrollado distintos procesos basados en la utilización de catalizadores de Cu en reactores de lecho fijo que operan a alta presión y baja temperatura, con conversiones hacia CH<sub>3</sub>OH en un solo paso de entre 3-26 % (*Wang y col., 2011; Van Der Ham y col., 2012; Saeidi y col., 2014*). De esta manera, se obtuvieron conversiones, por recirculación de la alimentación, superiores, de hasta el 62 %, al tiempo que se mejora la transferencia de calor en el reactor (*Saeidi y col., 2014*). También se están desarrollando reactores de membrana para la separación de H<sub>2</sub>O del medio de reacción con membranas de zeolita (desplazamiento del equilibrio) (*Wang y col., 2011; Saeidi y col., 2014; Jadhav y col., 2014*), con el consiguiente incremento de la producción de metanol, al tiempo que reduce el consumo de reactivos, facilita la operación a menores presiones y mayores temperaturas y previene la inhibición y desactivación del catalizador por H<sub>2</sub>O. Esto también favorece la cinética de la reacción con reducción del tiempo de residencia y volumen de reacción (*Wang y col., 2011; Jadhav y col., 2014*).

También se ha propuesto un reactor de lecho fijo en dos etapas, que favorece un perfil de temperaturas más suave a lo largo de la longitud del tubo y permite aumentar la actividad y tiempo de vida del catalizador (*Ma y col., 2009; Jadhav y col., 2014*).

Otro sistema estudiado, es un reactor consistente en dos etapas con dos tipos de membranas diferentes: una selectiva a H<sub>2</sub> y otra a H<sub>2</sub>O (“*dual type perm-selective membrane reactor*”) (*Wang y col., 2011*). Este sistema permite superar la limitación del equilibrio termodinámico, mejorar las reacciones cinéticamente limitadas y controlar la relación estequiométrica (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) en la alimentación.

ii) Síntesis de CO vía RWGS. La reacción de RWGS se considera el primer paso en la síntesis indirecta de combustibles a partir de CO<sub>2</sub>. La ecuación química global por la que se rige el proceso se muestra a continuación:



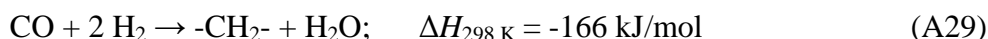
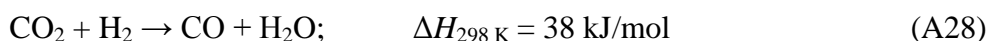
Se han propuesto dos mecanismos de reacción principales para la RWGS, el mecanismo redox y el mecanismo asociativo (Kim y col., 2012; Wang y col., 2013). En el mecanismo redox el CO<sub>2</sub> es adsorbido y reducido en los centros activos del catalizador metálico para formar CO, después el hidrógeno presente en el medio de reacción reduce nuevamente los centros activos (oxidados durante el proceso de formación de CO). Ejemplos de catalizadores que siguen este mecanismo son Pt/TiO<sub>2</sub> (Kim y col., 2012) y Au/CeO<sub>2</sub> (Wang y col., 2013).

Por otra parte, el mecanismo asociativo, la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a CO tiene lugar vía formación de un intermedio de reacción (formiato, carbonato o especies carboxílicas) que evoluciona posteriormente hacia la formación de CO dependiendo de las condiciones de reacción (Wang y col., 2013). Un ejemplo de un catalizador que sigue este mecanismo de reacción es el sistema Pt/CeO<sub>2</sub> (Goguet y col., 2004).

En este proceso, toma especial importancia el diseño y caracterización de los catalizadores que se utilizan en el mismo. Dado que la reacción de RWGS es endotérmica, la formación de CO se facilita a altas temperaturas (en torno a 800 °C), por tanto, el empleo de catalizadores disminuye la temperatura de reacción. Así, los catalizadores más utilizados en esta reacción son los basados en cobre, que aunque son muy activos en la reacción de RWGS, tienen el inconveniente de que a altas temperaturas las partículas de Cu sinterizan disminuyendo su actividad, por tanto, son modificados o bien añadiéndoles un estabilizador térmico (como puede ser el Fe) o bien soportándolos sobre óxidos para hacerlos más estables a altas temperaturas (Chen y col., 2004).

Por otra parte, catalizadores como el cromo o el hierro posibilitan que la temperatura de proceso sea bastante inferior, en torno a unos 400 °C, pero tienen el inconveniente de que la constante de equilibrio es bastante baja haciendo que la reacción no se complete en su totalidad (Centi y col., 2009).

iii) Síntesis de hidrocarburos. Se lleva a cabo a partir de la hidrogenación catalítica del CO por medio del proceso de *Fischer-Tropsch*, donde se trabaja a temperaturas moderadas (200-350 °C) y elevadas presiones (5-20 bares). Para llevar a cabo la hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub> por esta vía, previamente es necesario transformar el CO<sub>2</sub> a CO a través de la reacción de RWGS (ecuación A28) y después, hidrogenar el CO hacia diferentes hidrocarburos, vía *Fischer-Tropsch* (ecuación A29):



Asimismo, los catalizadores empleados para el proceso global de hidrogenación directa de CO<sub>2</sub> a hidrocarburos son similares a los empleados en el proceso de *Fischer-Tropsch* pero modificados para maximizar la producción y selectividad hacia los diferentes hidrocarburos. De tal manera, los metales más activos para este proceso siguen la siguiente secuencia en base a su actividad: Ru > Fe > Co > Rh > Ni > Ir > Pt > Pd, donde el Ru, debido a que es un material muy caro, deja de tener interés industrial y por tanto, el Fe y Co son los catalizadores que realmente se utilizarían en el proceso industrial de producción de hidrocarburos, y de entre ellos, el Fe es el más selectivo para el proceso de RWGS (*Blekkam y col., 2013*). En los estudios de hidrogenación de CO<sub>2</sub> a hidrocarburos sobre estos catalizadores (basados en Co y Fe) se han utilizado presiones entre 10 y 30 bar y temperaturas entre 200 y -350 °C (*Riedel y col., 1999; Schanke y col., 2001; Yao y col., 2012; Hou y col., 2012*).

Por otra parte, el uso de soportes es esencial para los catalizadores en el proceso de hidrogenación de CO<sub>2</sub> a hidrocarburos, ya que aumenta el área superficial y por tanto la dispersión de los centros activos del catalizador. Además, los soportes proporcionan una mayor resistencia mecánica y térmica a los catalizadores, haciéndolos más estables y durables en el proceso (*Yunjie Ding y col., 2008*). De esta manera, los soportes más utilizados son SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>. La actividad catalítica tanto para el cobalto como para el hierro soportados en dichos óxidos metálicos, disminuye en el orden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>> TiO<sub>2</sub>> SiO<sub>2</sub> (*Davis y col., 2002*).

La tecnología de hidrogenación directa de CO<sub>2</sub> para la producción de hidrocarburos (gasolinas, diésel, etc.) se encuentra a escala de demostración (planta Audi e-diesel Sunfire 160 l/día crudo) y se considera casi lista para su comercialización

(*DG MOVE, 2015*). Si bien, todavía existen oportunidades de investigación para la optimización de los catalizadores y del proceso:

- Aumentar la conversión de  $\text{CO}_2$  y selectividad a hidrocarburos y minimizar la formación indeseable de  $\text{CH}_4$ . Se han desarrollado distintos procesos en reactores de lecho fijo que operan a alta presión y baja temperatura (*Centi y col., 2009, 2013; Wang y col., 2011; Kondratenko y col., 2013; Rodemerck y col., 2013; Schaafy col., 2014*). Los catalizadores más prometedores son los basados en Fe sobre diferentes soportes (o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , zeolita HY, etc. o combinación de varios), cuyo comportamiento puede ser mejorado mediante el empleo de promotores (K, Ru, Mg, Zr, Mn, Cu, Zn, Cr, V, La, etc., o combinación de ellos) (*Centi y col., 2009, 2013; Wang y col., 2011; Kondratenko y col., 2013; Rodemerck y col., 2013; Saeidi y col., 2014*).

- Intensificación de procesos (micro reactores) (*Rodemerck y col., 2013*).

- Aumento de la estabilidad y vida media útil del catalizador: el agua generada en la reacción inhibe la reacción y puede desactivar el catalizador (*Centi y col., 2009; Wang y col., 2011; Saeidi y col., 2014*) potenciada además por la exotermicidad de la reacción (desactivación hidrotérmica).

- Diseño y optimización del reactor: Una forma de mejorar la conversión de  $\text{CO}_2$  a hidrocarburos es por eliminación de agua in-situ mediante una membrana de sílice (selectiva al  $\text{H}_2\text{O}$ ) integrada en un reactor catalítico de membrana (CeraMen Corporation) (*Centi y col., 2009; Wang y col., 2011*). Por otra parte, la selectividad de la membrana se puede mejorar utilizando  $\text{H}_2$  o mezclas  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  como gas de arrastre (*Centi y col., 2009*). También se han empleado reactores en lecho fluidizado y en suspensión (“slurry” reactor) para mejorar la conversión de  $\text{CO}_2$  y obtener los productos deseados, puesto que facilitan la eliminación del calor generado en la reacción (altamente exotérmica) en relación al lecho fijo. También se han propuesto otras configuraciones de reacción (reactores en serie o con recirculación) que permiten, además, aumentar el tiempo de residencia, y por tanto, la producción de hidrocarburos en el reactor (*Saeidi y col., 2014*).

Por último, comentar que el gran inconveniente del proceso de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  a hidrocarburos, es que simultáneamente pueden ocurrir una serie de reacciones

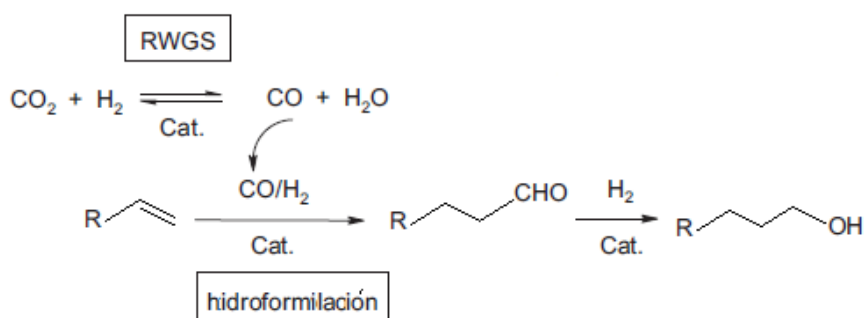
secundarias indeseadas dificultando el proceso, ya que disminuirían el rendimiento catalítico y por tanto la eficiencia del proceso (Olajire y col., 2013).

iv) *Síntesis de alcoholes*. La síntesis directa de alcoholes de alta cadena a partir de  $\text{CO}_2$  puede producirse a través de una combinación de reacciones vía RWGS (Centi y col., 2009). El mecanismo de reacción que sigue este proceso, es el siguiente:



Asimismo, los catalizadores empleados para la formación de alcoholes vía RWGS se basan en Fe y/o Rh debido a que son los más activos para dichas reacciones (Kusama y col., 1997).

Sin embargo, se ha propuesto otro mecanismo de síntesis de alcoholes de elevada cadena de carbono, donde la reacción de RWGS genera CO, que es introducido en la reacción de hidroformilación (Figura A.9.), cuyo producto resultante se hidrogenará posteriormente dando lugar a la formación de dichos alcoholes (Tominaga y col., 2000). En la formación de alcoholes vía hidroformilación se utiliza un líquido iónico como disolvente, produciéndose un aumento del rendimiento, ya que se evitan reacciones secundarias perjudiciales para el proceso.



**Figura A.9.** Esquema de la formación de alcoholes vía hidroformilación.

Asimismo, diversos autores han realizado estudios sobre la hidrogenación catalítica de  $\text{CO}_2$  para la producción de alcoholes por medio de las vías anteriores. Los principales resultados obtenidos en dichos estudios, se encuentran recogidos en la tabla A.7.

**Tabla A.7.** Sistemas catalíticos para la síntesis de alcoholes de alta cadena.

Catalizador	T (°C)	P (bar)	Conv.de CO <sub>2</sub> (%)	Selectividades (%)				Referencia
				CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	
Fe	350	81	43,3	17,3	69	5,53	8,17	Inui y col., 1998
Rh	350	81	16,1	99,4	0,6	-	-	
Rh/Ru (95%/5%)	260	50	12,7	89,3	3,3	6,2	1,2	Kusama y col., 1997
Fe/Rh/Ru (63%/32%/5%)	260	50	26,7	19,7	34,7	29,4	16,2	
Fe/Rh/Ru (71%/24%/5%)	260	50	23,7	23,9	30,9	28,8	16,4	

v) Síntesis de dimetil éter. El dimetil éter es un potencial sustitutivo del diésel debido a su alto contenido en cetano y su combustión genera emisiones de partículas casi nulas y muy bajas de NO<sub>x</sub> (Koppel y col., 1998). Además, el dimetil éter, es utilizado como un producto intermedio para la producción de productos químicos valiosos tales como olefinas, acetato de metilo, sulfato de dimetilo y GLP utilizado como combustible en los sistemas de calefacción, equipos de cocina y en los vehículos (Yaripour y col., 2005). Estas son las principales razones, por las que crece el interés en la producción de dimetil éter debido a su uso como un combustible o producto alternativo a los combustibles fósiles.

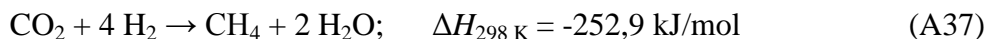
Existen dos rutas catalíticas principales de síntesis del dimetil éter por hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub>. La primera de ellas consta a su vez de dos etapas catalíticas consecutivas, donde en primer lugar se sintetiza metanol por hidrogenación de CO<sub>2</sub> (ecuación A35) sobre un catalizador metálico (como pueden ser Pt, Rh o Ru), y posteriormente se produce la deshidratación del metanol (ecuación A.36) sobre un catalizador ácido para finalmente formar dimetil éter (Yaripour y col., 2005). Por otra parte, la segunda ruta de síntesis de dimetil éter consiste en la hidrogenación directa de CO<sub>2</sub> a dimetil éter en una sola etapa utilizando un catalizador bifuncional (como puede ser CuO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a presiones del orden de 30 bar y temperaturas de 275-300 °C (Eraña y col., 2007).



A nivel comercial el dimetil éter (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) se obtiene por deshidratación de metanol. La síntesis directa de dimetil éter a partir de gas de síntesis (CO+H<sub>2</sub>) (síntesis

de metanol y deshidratación en una sola etapa) se encuentra a nivel de demostración (Olah y col., 2009), en una planta de 100 T/día en JFE (Japón) utilizando Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador y bajo las condiciones de 240-280 °C y de 30-70 bar en un reactor en suspensión (“slurry reactor”). Sin embargo, la hidrogenación directa en una sola etapa de CO<sub>2</sub> a dimetil éter se encuentra todavía en estado de desarrollo. Actualmente, se están estudiando catalizadores bi-funcionales que combinan un catalizador activo para la síntesis de CH<sub>3</sub>OH a partir de CO<sub>2</sub> y un catalizador ácido para la deshidratación de CH<sub>3</sub>OH a dimetil éter, tales como combinaciones de CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO-TiO<sub>2</sub> con  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o zeolitas (HZSM5, Y, etc.), en reactores de lecho fijo o en suspensión (Wang y col., 2009, 2011; Naik y col., 2011; Van Der Ham y col., 2012; Centi y col., 2013), así como, la adición de promotores para aumentar la producción de dimetil éter (Pd, MoO<sub>3</sub>, etc.), su selectividad (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc.) y la vida útil del catalizador (NaHZSM5) (Wang y col., 2011).

vi) Síntesis de metano. La obtención de metano por hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub>, se realiza mediante la denominada reacción de metanación o de *Sabatier* (ecuación A37). Este proceso adquiere una gran importancia ya que el metano es el principal componente del gas natural y además, puede utilizarse directamente como combustible, o transformarse en gas de síntesis a través de procesos de reformado.



Este es un proceso con altas limitaciones cinéticas y por tanto necesita el empleo de temperaturas relativamente altas y de catalizadores para vencer la barrera cinética y así conseguir las velocidades de formación de CH<sub>4</sub> adecuadas que hagan del proceso un sistema eficiente (Park y col., 2009). Por otra parte, en la reacción se produce una disminución en el número de moles y por tanto la reacción se ve favorecida termodinámicamente a altas presiones, que desplazan el equilibrio de la reacción en el sentido en que se disminuye el número de moles. Además, otro de los inconvenientes de este proceso es el elevado consumo de hidrógeno que requiere, además de que el metano tiene una menor energía almacenada por unidad de volumen en comparación con otros compuestos resultantes de la hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub>, como pueden ser los compuestos oxigenados (Centi y col., 2009).

Se han propuesto diferentes mecanismos de hidrogenación de CO<sub>2</sub> para la producción de metano. Por un lado se cree que la formación de metano viene precedida

de la formación de especies intermedias de  $\text{CH}_x\text{O}$  (proveniente de la adsorción disociativa de  $\text{CO}_2$ ) y su interacción con el hidrógeno (*Vlassenko y col., 1969*) y por otro lado, se cree que la etapa intermedia es la formación de carbono en la superficie del catalizador a través de la disociación de  $\text{CO}/\text{CO}_2$  y su posterior hidrogenación hacia metano (*Coenen y col., 1986*).

En la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  a metano normalmente se utilizan temperaturas entre 200 y 550 °C, presiones entre 1 a 100 bar y catalizadores de Ru, Ni, Rh y Co (*Götz y col., 2016*).

La tecnología de metanación de  $\text{CO}_2$  para producción de gas natural sintético (PtG) se considera que se encuentra en estado de demostración (planta Audi e-gas ETOGAS desarrollada por Sunfire) (*Götz y col., 2016*). Si bien, todavía existen una serie de barreras técnicas y económicas que dificultan su comercialización (*Centi y col., 2013; Schaaf y col., 2014; Gao y col., 2015; Götz y col., 2016*):

- Desarrollo de catalizadores con alta actividad a baja temperatura (200-300 °C) y alta estabilidad a elevada temperatura (600-700 °C), dada la elevada exotermicidad de la reacción.
- Desarrollo de catalizadores con alta resistencia mecánica y estabilidad hidrotérmica basados en Ni y Co.
- Disminuir la deposición de carbono por control de las condiciones de reacción.
- En el caso del Ni, disminuir y/o evitar la formación de  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  a baja temperatura, mientras que en el caso del catalizador de Co potencialmente resistente al azufre, mejorar la actividad.
- Se necesita mayor información sobre la dinámica de operación de los reactores de metanación (determina el tamaño del almacenamiento de  $\text{H}_2$ ).
- Aprovechamiento del calor de metanación para incrementar la eficiencia energética del proceso global (PtG).
- Diseño de nuevos procesos y reactores de metanación.

En las últimas décadas se han investigado catalizadores basados en metales de transición (Ni, Fe, Co, Ru, Mo, etc.) soportados sobre óxidos metálicos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,

TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, etc.) para la metanación tanto de CO como de CO<sub>2</sub> (Gao y col., 2015) ofreciendo un orden de actividad de los catalizadores como el siguiente: Ru>Fe>Ni>Co>Rh>Pd>Pt>Ir. En general, en la metanación de CO<sub>2</sub>, los catalizadores operan a menor presión y temperatura, permitiendo obtener una mayor selectividad y menor conversión que en la metanación de CO. Existen algunos catalizadores comerciales de metanación directa de CO<sub>2</sub> para producción de gas natural sintético, basados fundamentalmente en Ni, de elevada eficiencia, vida útil, resistencia a venenos, estabilidad térmica, baja pérdida de carga, etc., desarrollados por Johnson Matthey (CRG), Haldor Topsoe (PK-7R) y CLARIANT (METH130/134/135), entre otros. Asimismo se han desarrollado nuevos procesos para la reacción de metanación, entre los que destacan: la metanación mejorada por adsorción y la metanación fotoasistida (Gao y col., 2015).

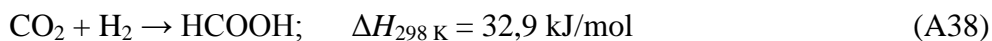
De esta manera, básicamente se han desarrollado dos conceptos distintos de reactor de metanación: lecho fijo en etapas con enfriamiento intermedio como son el reactor TREMP desarrollado por Haldor Topsoe, Hicom por British Gas Corp, RMP por Ralph y Lurgi, y el reactor Sasol desarrollado por Lurgi GmbH, entre otros; y reactores de lecho fluidizado como son el Comflux desarrollado por Thyssengas GmbH, Bi-Gas por Bituminous Coal Res, entre otros (Schaaf y col., 2014).

Otros conceptos de reactor se han llevado también a comercialización (reactor tubular de pared catalítica, reactor de platos paralelos, etc.) (Schaaf y col., 2014). Además, se han investigado nuevos sistemas de reacción que permitan un mejor control de la temperatura, como el reactor en suspensión (“*slurry-phase bubble-column reactor*”), reactor de lecho fluidizado magnético, reactor de plasma de descarga de barrera dieléctrica, reactor de microcanales, etc., que pueden inspirar nuevos desarrollos de reactor de metanación industrial (Gao y col., 2015).

En España, se está llevando a cabo el proyecto RENOVAGAS (Proceso de Generación de Gas Natural Renovable) desarrollado por las empresas Enagas, ICP-CSIC, FCC-AQUALIA, CNH2, Gas Natural Fenosa, Tecnalia, Abengoa Hidrógeno, cuyo principal objetivo es desarrollar y demostrar el proceso de producción de gas natural sintético a partir de H<sub>2</sub> obtenido por electrolisis de H<sub>2</sub>O utilizando energías renovables y del CO<sub>2</sub> contenido en una corriente de biogás, de manera que el gas natural obtenido sea totalmente renovable.

vii) Síntesis de ácido fórmico y formiatos. Desde principios de los años 90 ha habido un gran interés en el desarrollo de la hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub> hacia ácido fórmico y formiatos, introduciéndose por tanto, mejoras en dichos procesos (Zhang y col., 2009; Beller y col., 2010). Por otra parte, el ácido fórmico se considera un buen material de almacenamiento de hidrógeno (combinando la hidrogenación de CO<sub>2</sub> con la descomposición selectiva del ácido fórmico), de tal manera que podría utilizarse este proceso para conseguir un almacenamiento más seguro y económico de hidrógeno (Wills y col., 2010).

Asimismo, este proceso sigue la hidrogenación directa de CO<sub>2</sub> (ecuación A38) catalizada en presencia de compuestos organometálicos complejos, disminuyendo muy notablemente la temperatura (menor de 100 °C) y la presión (presión atmosférica) del proceso (Beller y col., 2010).



Por otra parte, la adición de una base inorgánica en el proceso, conlleva a la formación de formiato (posteriormente haría falta una etapa de regeneración de ácido fórmico mediante el empleo de un ácido fuerte). Sin embargo, en la actualidad no se encuentran implantados estos procesos, ni la formación de ácido fórmico ni de formiato, debido a que la recuperación del ácido fórmico es costosa y complicada, y además, la elevada volatilidad de la base produce un elevado consumo energético y problemas técnicos de difícil solución (Olajire y col., 2013).

Por tanto, como se deduce de lo anteriormente expuesto, la mayoría de los estudios sobre hidrogenación catalítica convencional de CO<sub>2</sub> han sido llevados a cabo en reactores de lecho fijo utilizando principalmente catalizadores metálicos (Fe, Cu, Pd, Rh, etc.) soportados sobre diferentes óxidos metálicos (Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, etc.), los cuales utilizan temperaturas relativamente altas y presiones elevadas, lo cual impone elevados requerimientos energéticos al proceso. Por otro lado, los principales productos obtenidos sobre este tipo de catalizadores para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> son, dependiendo de las condiciones de reacción, CH<sub>3</sub>OH, CO, CH<sub>4</sub> y olefinas, entre otros (Amenomiya, 1987; Gasser y col., 1989; Sahibzada y col., 1996; Ando 1998). Además, en algunos casos, como la síntesis directa de dimetil éter (Centi y col., 2009), por el momento no se ha identificado ningún sistema catalítico eficiente para la conversión en un solo paso de CO<sub>2</sub> al combustible de interés. Algunos resultados preliminares indican

que, como se describirá en detalle en el apartado A.3, la aplicación del fenómeno de promoción electroquímica de la catálisis al proceso de hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub> (Papaioannou y col., 2009) puede ser prometedora, ya que permitiría llevar a cabo el proceso de hidrogenación de CO<sub>2</sub> a combustibles en un solo paso a presión atmosférica y a temperaturas relativamente bajas, con la consiguiente disminución potencial del consumo energético en relación a la tecnología catalítica convencional expuesta anteriormente.

**A.2.5. Aplicación de hidrogenación de CO<sub>2</sub> a corrientes procedentes de procesos de captura de CO<sub>2</sub> en postcombustión.**

Como se comentó anteriormente en el apartado A.2.2.1., la absorción química con aminas es la tecnología de captura de CO<sub>2</sub> en post-combustión de mayor implantación industrial, ya que se obtiene una pureza de CO<sub>2</sub> muy elevada (Chakravarti y col., 2001).

En la Tabla A.8. , se muestran las composiciones típicas a la salida de sistemas de captura de CO<sub>2</sub> por absorción química con aminas (Wall y col., 2013).

**Tabla A.8.** Composición de gas a la salida de sistema de absorción química de CO<sub>2</sub> con aminas.

Componente	Concentración
CO <sub>2</sub> (% vol)	> 99
CH <sub>4</sub> (ppm)	< 100
N <sub>2</sub> (% vol)	< 0,17
C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	< 100 ppm
CO	< 10 ppm
O <sub>2</sub> (% vol)	< 0,01
NO <sub>x</sub>	< 50 ppm
SO <sub>x</sub>	< 10 ppm
H <sub>2</sub>	trazas
Ar	trazas

En esta tesis doctoral también se ha abordado el estudio de la hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub> en condiciones representativas (elevada pureza de CO<sub>2</sub>) de corrientes de salida de sistemas de captura de CO<sub>2</sub> mediante el empleo de aminas (sistema de post-combustión), ya que, es la tecnología de captura de CO<sub>2</sub> que mayor implantación industrial tiene, y por tanto, se debe de incidir en ella para tratar el CO<sub>2</sub> concentrado que produce.

Asimismo, se plantea utilizar hidrógeno renovable para ese fin, es decir, hidrógeno proveniente de la electrolisis de agua utilizando energía eléctrica producida de forma discontinua a partir de fuentes renovables (eólica, hidráulica o solar) para hidrogenar una corriente gaseosa rica en CO<sub>2</sub>, similar a la de salida de captura de CO<sub>2</sub> con aminas.

### **A.3. Promoción electroquímica de la catálisis.**

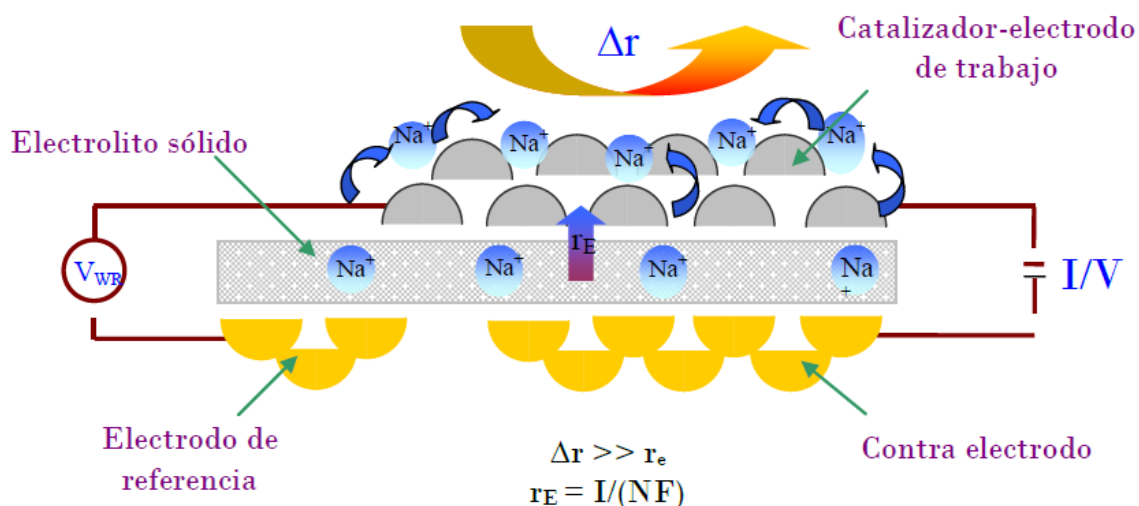
El fenómeno de promoción electroquímica de la catálisis (EPOC) o efecto NEMCA (por su siglas en inglés de *Non Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity*), tiene su fundamento en el hecho de que la electroquímica puede ser empleada para activar y sintonizar un catalizador heterogéneo, en un modo que parece obviar la ley de Faraday (*Vayenas y col., 2001*).

#### **A.3.1. Descripción general de la promoción electroquímica.**

En 1981 el grupo del profesor Vayenas del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Patras (Grecia), observó por primera vez que la actividad y la selectividad de un catalizador metálico depositado en un electrolito sólido, podía ser electroquímicamente modificada “in situ” durante el propio proceso de reacción (*Stoukides y Vayenas., 1981*). Esta modificación podía llevarse a cabo de manera controlada y reversible, mediante la aplicación de corriente eléctrica entre el catalizador metálico (electrodo de trabajo) y un segundo conductor eléctrico (contra electrodo) depositado al otro lado del sólido conductor.

De este modo, si sobre el electrodo de trabajo donde está teniendo lugar una reacción catalítica heterogénea (*véase figura A.10.*), se aplica una corriente eléctrica se puede lograr un incremento pronunciado en la velocidad de reacción ( $\Delta r$ ), que puede llegar a ser hasta varios órdenes de magnitud mayor al valor previsto por la ley de Faraday ( $r_e$ ).

Actualmente, el efecto NEMCA ha sido demostrado en más de 80 sistemas catalíticos diferentes (*Balomenou y col., 2008*) y no parece estar limitado a ningún tipo de reacción catalítica heterogénea, catalizador metálico o electrolito sólido (*Neophytides y col., 1995*).



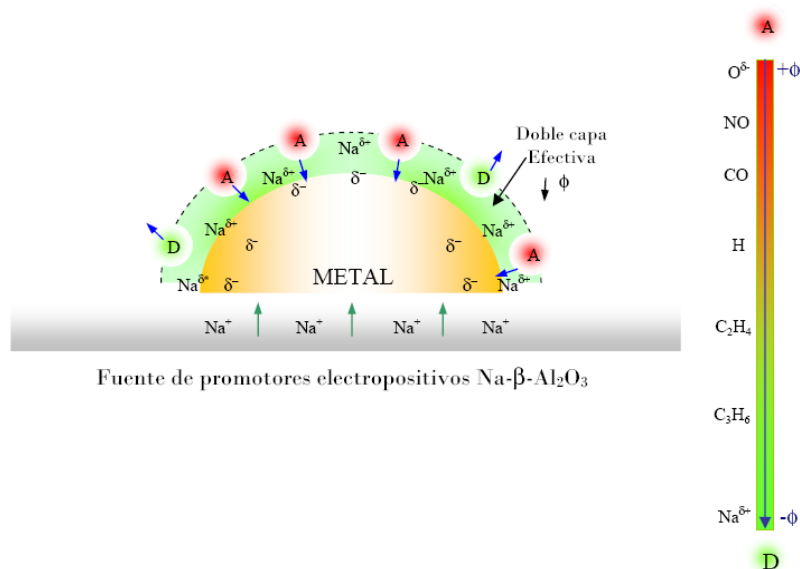
**Figura A.10.** Representación esquemática del efecto NEMCA empleando Na- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como sólido conductor.

### A.3.2. Origen y mecanismo de la promoción electroquímica.

El Fenómeno de Promoción Electroquímica se atribuye al movimiento de especies promotoras (Baranova y *col.*, 2005). Estas especies que son generadas en la región conocida como tpb (por sus siglas en inglés *three-phase boundary*), siendo esta la interfase entre el electrolito sólido, catalizador-electrodo de trabajo y la fase gas (véase figura A.11.), se mueven en determinadas condiciones hacia la superficie del metal, distribuyéndose a lo largo de él y modificando así la capacidad de quimisorción de las moléculas de reactivo. Este fenómeno es análogo a la promoción química convencional en catálisis heterogénea, donde las especies promotoras son añadidas al catalizador durante su preparación. Sin embargo, en la promoción electroquímica, las especies promotoras son iones que migran desde el electrolito sólido hacia el metal, y viceversa, de tal forma que el sentido de migración depende del signo de la intensidad o del potencial aplicado. Así, por ejemplo, la aplicación de un potencial o intensidad negativa producirá la migración de iones positivos desde el electrolito sólido hasta el metal (si se trata de un conductor catiónico), mientras que producirá la migración de iones negativos desde el metal hasta el electrolito sólido (si se trata de un conductor aniónico).

Por otro lado, hemos de tener en cuenta que durante el proceso de migración, el movimiento de estos iones (promotor) está acompañado por el correspondiente ion de compensación de carga ( $\delta$ ). Esto da lugar a la formación de dipolos neutros superficiales que se distribuyen a lo largo de toda la superficie metálica, constituyendo lo que se

conoce como doble capa efectiva. La formación de esta doble capa efectiva produce un cambio de la función de trabajo del metal ( $\Phi$ ), es decir, una variación de la densidad electrónica, como se puede observar en la escala de función de trabajo que hay en la figura A.11. Esto produce una modificación en su capacidad de enlace con cada una de las moléculas de reactivo, que se traduce en una modificación del comportamiento catalítico que dependerá de la naturaleza del promotor (*Vayenas y col., 1990*).



**Figura A.11.** Formación de la doble capa efectiva en un metal depositado sobre un conductor catiónico y escala de función de trabajo.

En esta figura, se observa como la especie promotora favorece el proceso de quimisorción entre un determinado adsorbato y el metal. Si la especie promotora es electropositiva ( $\text{Na}^+$ ), se produce una disminución en la función de trabajo en la escala de función de trabajo, lo que favorece la quimisorción en el metal de adsorbatos aceptores de electrones, que son los adsorbatos más electronegativos y que forman enlace captando electrones del metal (A), mientras que se desfavorece la quimisorción de los adsorbatos donadores de electrones, que son los adsorbatos más electropositivos y que forman el enlace químico cediendo electrones al metal (D). Por otro lado, si la especie promotora es electronegativa ( $\text{O}^{2-}$ ), se produce un incremento en la función de trabajo, lo que favorece la quimisorción de adsorbatos donadores de electrones y se desfavorece la de aceptores de electrones.

Estas reglas promocionales son intuitivas y derivan simplemente de las interacciones atractivas o repulsivas de los reactantes adsorbidos y de los promotores. De este modo, dependiendo del carácter electronegativo o electropositivo de los

distintos adsorbatos que participan en la reacción, y del que se encuentra en exceso sobre la superficie del catalizador, el efecto de un tipo de polarización u otra tendrá un efecto positivo o negativo sobre la cinética global del proceso de reacción.

### **A.3.3. Tipos de reacciones basadas en promoción electroquímica.**

Teniendo en cuenta las interacciones atractivas o repulsivas entre los promotores y los adsorbatos, se pueden distinguir cuatro tipos de reacciones basadas en la promoción electroquímica (Vayenas y col., 2001):

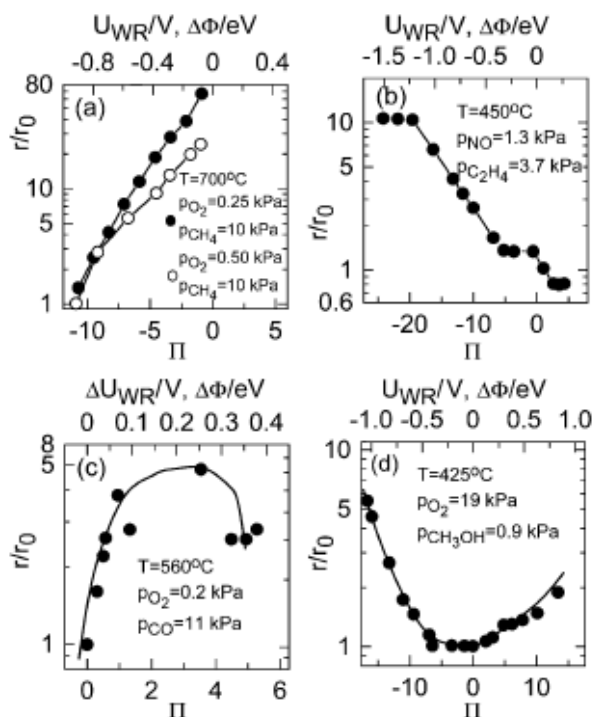
➤ Reacciones electrofóbicas. Son aquellas reacciones que muestran un incremento de la velocidad de reacción para valores positivos del potencial. Este tipo de comportamiento tiene lugar cuando la cinética es de orden positivo en el donador de electrones y de orden cero o negativo en el aceptor de electrones; es decir, es el donador de electrones el que se encuentra más débilmente adsorbido sobre el catalizador, y por tanto, un aumento de la quimisorción del mismo favorece la cinética global del proceso.

➤ Reacciones electrofílicas. Son reacciones que muestran un incremento de la velocidad de reacción para valores negativos del potencial. Este tipo de comportamiento tiene lugar cuando la cinética es de orden positivo en el aceptor de electrones y de orden cero o negativo en el donador de electrones; es decir, el aceptor de electrones es el que se muestra más débilmente adsorbido sobre el catalizador.

➤ Reacciones tipo volcán. Estas reacciones presentan un máximo local de la velocidad de reacción respecto al potencial aplicado. Este comportamiento tiene lugar cuando tanto el donador como el aceptor de electrones se encuentran fuertemente adsorbidos en el catalizador.

➤ Reacciones tipo volcán invertido. Son aquellas que presentan un mínimo en la velocidad de reacción respecto al potencial aplicado. Este tipo de comportamiento tiene lugar cuando tanto el donador como el aceptor de electrones se encuentran débilmente adsorbidos sobre el catalizador.

En la siguiente figura A.12., se muestran ejemplos de estos cuatro tipos de comportamientos:



**Figura A.12.** Ejemplos de los cuatro tipos de comportamientos en promoción electroquímica: a) electrofóbico, b) electrofílico, c) tipo volcán, d) volcán invertido (Vayenas y col., 2001).

Como es de esperar, el comportamiento de una reacción respecto al potencial aplicado depende no solo del tipo de reacción sino también del catalizador empleado y de las condiciones de reacción (temperatura y concentración relativa de cada uno de los adsorbatos que participan en la reacción).

#### A.3.4. Requerimientos necesarios del catalizador-electrodo de trabajo.

Como ya se ha comentado anteriormente, el origen del fenómeno de promoción electroquímica es debido, esencialmente, al movimiento de especies promotoras desde el electrolito sólido hasta el catalizador-electrodo de trabajo depositado sobre él, así como la posterior distribución de éstas sobre la capa de metal. De este modo, con el fin de que tengan lugar estas dos etapas, que por otro lado son estrictamente necesarias para la existencia del efecto electropromocional, el electrocatalizador debe cumplir una serie de requisitos:

En primer lugar, la película de metal que constituye el catalizador-electrodo de trabajo debe ser activa en la reacción que está teniendo lugar. Además, esta película debe tener la suficiente porosidad de tal forma que permita una buena accesibilidad de los reactantes a los centros activos. Igualmente, esta película debe tener un espesor

pequeño, con el que se garantice la accesibilidad de las especies promotoras al metal. Por el contrario, la película metálica que constituye el contraelectrodo-electrodo de referencia debe de ser inerte en el proceso (*Papaioannou y col., 2009*).

Asimismo, la película del metal debe ser superficial; es decir, no debe penetrar en el interior del electrolito sólido, ha de estar bien adherida al mismo y debe ser conductora eléctricamente, para que el fenómeno pueda tener lugar a lo largo de todo el electrodo y no solamente en el punto de contacto con el sistema de polarización.

Por tanto, una de las etapas más importantes para poder aplicar el efecto de la promoción electroquímica es la preparación del catalizador-electrodo de trabajo, siendo especialmente decisiva, a la hora de preparar los catalizadores electroquímicos. Existen diversas técnicas para preparar la película de catalizador-electrodo de trabajo, las cuales son óptimas para la aplicación de la promoción electroquímica de acuerdo a los requisitos expuestos anteriormente, por tanto, se pueden destacar la deposición térmica de pastas orgánicas de metal, la impregnación por recubrimiento mediante inmersión del electrolito sólido en una solución precursora del catalizador o “dip-coating”, y la deposición química no electrolítica o “electroless”.

#### **A.3.5. Temas pendientes de investigación en promoción electroquímica de la catálisis.**

Aunque, en general, la comprensión fundamental del fenómeno de promoción electroquímica de la catálisis está bien establecida a resultas de las investigaciones llevadas a cabo a escala de laboratorio, existen varios aspectos, tales como durabilidad, tiempo de vida útil, minimización de costes, escalado de reactores electropromovidos, etc., que, al inicio de esta Tesis, aún no habían sido investigados en prácticamente ningún detalle. Por tanto, el nuevo reto de esta alternativa multidisciplinar es la aplicación práctica del fenómeno y el desarrollo de sistemas y procesos asistidos por promoción electroquímica (*Balomenou y col., 2009*).

La aplicación práctica de la promoción electroquímica de la catálisis en reactores de flujo convencional (lecho fijo) aceleraría la utilización directa de la promoción electroquímica en reactores comerciales, pero esto implicaría:

1. Minimizar el coste de los materiales, evitando películas gruesas de catalizador (0,1-5  $\mu\text{m}$  de espesor), la mayoría fabricados vía deposición de pastas de materiales

altamente costosos (metales nobles), que dan lugar a una pobre utilización del material (dispersión metálica por debajo del 0,01 %) y baja área superficial (estado del arte en los experimentos de laboratorio al inicio de esta Tesis), y, por tanto, a baja actividad catalítica, a electrodos catalíticos delgados (del orden de unos pocos nm) o de catalizadores dispersos que sean suficientemente activos, robustos y baratos como para su utilización práctica en reactores. Si es posible, deben usarse materiales baratos (metales no nobles) y disponibles comercialmente (*Balomenou y col., 2008, 2009*).

2. Idear configuraciones de reactor compactas y eficientes con una eficaz distribución de la corriente eléctrica (*Balomenou y col., 2008, 2009*). Para simplificar el diseño del reactor y facilitar el escalado se deben usar alternativas que permitan una eficiente colección de la corriente eléctrica y el control del potencial del electrodo sobre toda la superficie del electrocatalizador y que sean susceptibles de aplicación en los dispositivos existentes (reactores de flujo convencional), como por ejemplo sistemas bipolares en combinación con una configuración de reactor de cámara sencilla.

3. Identificar procesos de relevancia industrial susceptibles de electropromocionar. La promoción electroquímica es una herramienta poderosa para la activación de procesos muy lentos, los cuales si se llevasen a cabo con tecnologías convencionales requerirían condiciones extremas de operación (altas presiones y temperaturas) o elevados tiempos de residencia o razones de recirculación de la alimentación (*Anastasijevic, 2009*).

4. Investigación fundamental adicional para comprensión profunda de las interacciones electrónicas en la superficie catalítica, como aspecto clave, para el desarrollo de diseños apropiados de catalizador (*Balomenou y col., 2008, 2009*).

5. Re-enfocar la investigación desde la investigación fundamental a escala de laboratorio, a investigación más aplicada: ensayos a escala piloto, desarrollo de las técnicas de fabricación apropiadas (fácilmente escalables) para electrolitos, catalizadores, etc. (*Balomenou y col., 2008, 2009*). La mayoría de los estudios realizados hasta la fecha, se han llevado a cabo a escala de laboratorio, utilizando configuraciones de celda electrocatalítica y condiciones de operación alejadas de las requeridas en su potencial aplicación industrial, por lo que no aportan información sobre aspectos prácticos de esta tecnología.

6. En cuanto al escalado, se necesitan reactores de mayor tamaño para verificar la promoción electroquímica de la catálisis a mayor escala (caudales del orden de Nm<sup>3</sup>/h) y en un modo de operación continua, así como, en condiciones realistas o reales (*Anastasijevic, 2009*).

#### **A.4. Aplicación de la promoción electroquímica de la catálisis a los procesos de Captura e Hidrogenación de CO<sub>2</sub>.**

Para dar respuesta a los retos planteados a la tecnología de captura de CO<sub>2</sub> por adsorción comentados anteriormente, se ha propuesto el desarrollo de adsorbentes sólidos regenerables híbridos (adsorción física-química), que fundamentalmente consisten en adsorbentes sólidos (carbón activo, alúmina, silicatos y aluminosilicatos micro/mesoporosos, etc.) activados o promocionados químicamente con distintos agentes (cationes alcalinos o alcalinotérreos, grupos nitrogenados, etc.) durante el proceso de preparación de los mismos (*Song, 2006; Drage y col., 2009*).

La utilización de la promoción electroquímica constituye, en principio, una opción novedosa para mejorar la captura de CO<sub>2</sub> por adsorción mediante adición del promotor químico “in situ”, debido al bombeo electroquímico de iones promotores hacia la superficie del sólido adsorbente (electrodo de trabajo), durante el propio proceso de adsorción, mediante aplicación controlada de un pequeño potencial o corriente eléctrica. Esto provoca la modificación de los procesos de quimisorción entre el sólido adsorbente y los distintos adsorbatos gaseosos coexistentes (*Vayenas y col., 2001; De Lucas y col., 2009*) y permitiría mejorar la capacidad, velocidad y selectividad de adsorción tanto física del adsorbato de interés, como en nuestro caso el CO<sub>2</sub>, sobre el adsorbente, como química por reacción de CO<sub>2</sub> adsorbido con los iones promotores bombeados electroquímicamente a la superficie del catalizador-electrodo de trabajo. La regeneración por liberación posterior del CO<sub>2</sub> podría llevarse a cabo, igualmente, de forma continua por vía electroquímica (por descomposición de los compuestos formados en la etapa de adsorción y liberación del CO<sub>2</sub>) sin necesidad de incrementar la temperatura de operación, con el consiguiente ahorro energético. Además, el seguimiento de la variación de la corriente eléctrica bajo la polarización aplicada permitiría monitorizar los procesos tanto de captura, como de regeneración y, por tanto, la optimización de la duración de ambas secuencias de una manera técnicamente viable (*De Lucas y col., 2009*). Es decir, los sistemas de captura electropromovida de CO<sub>2</sub>

presentan la ventaja potencial de que tanto la captura de CO<sub>2</sub>, como la regeneración para posterior liberación del mismo, podrían ser monitorizadas y controladas por vía electroquímica, lo cual supondría una importante mejora tecnológica respecto a las tecnologías de captura por adsorción convencional.

Puesto que el paso previo a cualquier reacción catalítica es la quimisorción de los compuestos gaseosos sobre la superficie del sólido, la modificación en la quimisorción relativa de los diferentes adsorbatos presentes en el gas de reacción producida mediante la promoción electroquímica, redundaría en el caso de la hidrogenación de CO<sub>2</sub> en un incremento de la velocidad de reacción, con la consiguiente mejora de la actividad catalítica y de la selectividad al producto deseado y por tanto de la eficiencia en el mismo.

Por tanto, este sistema presenta una serie de ventajas potenciales en relación a las tecnologías de hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub> convencional, ya que permitiría (*Vayenas y col., 2001*):

- Incrementar la actividad catalítica para la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>, ya que se mejoraría la capacidad de quimisorción relativa de CO<sub>2</sub> por vía electroquímica, que es la etapa limitante de la velocidad de reacción, favoreciéndose cinéticamente el proceso y, por tanto, permitiendo la operación del catalizador en condiciones, de temperatura y/o presión (atmosférica) más suaves, con el consiguiente ahorro energético.
- Alterar la selectividad al producto deseado por modificación de la quimisorción relativa o cobertura superficial de los reactivos implicados (H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>), con el consiguiente aumento de la eficiencia energética en la obtención del producto.
- Monitorizar y controlar simultáneamente la reacción durante el proceso, mediante un sensor electroquímico externo acoplado al sistema, redundando en un sistema fácilmente adaptable a posibles variaciones en la composición de la alimentación, esperables en el proceso, dada la naturaleza intermitente del flujo de hidrógeno producido a partir de energías renovables a utilizar en el mismo.

Al inicio de esta Tesis Doctoral la aplicación de la promoción electroquímica a la captura e hidrogenación de CO<sub>2</sub> había sido poco estudiada. Además, estos estudios (*véanse tablas A.9. y A.10.*) se han llevado a cabo, casi exclusivamente a escala de

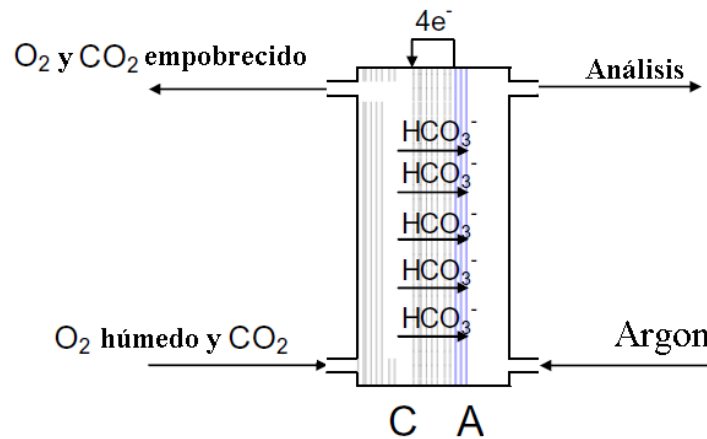
laboratorio y en la mayoría de ellos se han utilizado configuraciones de reactor (discos), metales nobles caros (Pt, Pd, Rh, Ru), métodos de preparación de películas (deposición de pastas organometálicas), caudales de gas bajos, composiciones de gas ( $H_2$  y/o  $CO_2$  diluidos en He o  $N_2$  y razones  $H_2/CO_2$  de hidrogenación muy elevadas), que no son representativas de la potencial aplicación práctica de la tecnología a gases de combustión (captura) o a gases de captura de  $CO_2$  en postcombustión (hidrogenación), como se desprende de la revisión del estado del arte para captura e hidrogenación de  $CO_2$  electroquímicamente promovidas que se lleva a cabo. Por tanto, existen aspectos relativos a la aplicación práctica de dichos procesos, tales como durabilidad, tiempo de vida útil, escalado de reactores electropromovidos, etc. que aún no habían sido investigados en suficiente detalle.

Existen pocas referencias sobre trabajos previos de investigación aplicados al caso concreto de la adsorción de  $CO_2$  mejorada por promoción electroquímica (véase *tabla A.9.*). Además, los estudios realizados se llevaron a cabo a escala de laboratorio utilizando diferentes sistemas y mezclas simplificadas de  $CO_2$  en un gas diluyente no electroactivo (He, Ar). Sin embargo, desde un punto de vista práctico, en el caso del  $CO_2$  procedente de plantas de generación energética por combustión, es inevitable la presencia de cantidades más o menos pequeñas de otros contaminantes gaseosos electroactivos, tales como  $O_2$ ,  $NO_x$ ,  $H_2O$ ,  $SO_x$ , además de  $N_2$ , que pueden afectar a su estabilidad y durabilidad.

Por un lado, en 2009, *de Lucas-Consuegra y colaboradores*, investigaron, a escala de laboratorio, la posibilidad de utilizar un catalizador electroquímico tubular de Pt/K- $\beta Al_2O_3$  (de 5 cm de longitud, 1,3 cm de diámetro interno y 1 mm de espesor) para el proceso de almacenamiento/reducción de  $NO_x$ . Los resultados de este estudio demostraron que el sistema era también capaz de capturar electroquímicamente el  $CO_2$  generado en la reducción de  $NO_x$  en forma de carbonatos o bicarbonatos por los iones potasio enviados al catalizador mediante aplicación de un potencial negativo, y una vez alcanzada la saturación de los centros activos de potasio, fue posible regenerar el electrocatalizador por descomposición separada de los compuestos (nitritos/nitratos y carbonatos/bicarbonatos) previamente almacenados a diferentes potenciales positivos. Por tanto, este sistema sería susceptible aplicación a la separación de  $CO_2$  en gases de combustión, pero es necesaria la investigación adicional para confirmar esta

posibilidad, dado que el estudio se llevó a cabo en condiciones de caudal y composición de gas y tamaño de reactor que no son representativas de su potencial aplicación final.

Por otro lado, *Pennline y colaboradores* en el año 2010, estudiaron la posibilidad de separar por vía electroquímica el  $\text{CO}_2$  contenido en una corriente de gases de salida de un proceso de combustión de carbón pulverizado. Para ello se utilizó una celda electroquímica de baja temperatura a escala de laboratorio, consistente en un electrolito sólido comercial (Neosepta) conductor de aniones bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) situado entre dos electrodos activos de níquel sobre carbón activo, que permiten capturar  $\text{CO}_2$  en uno de ellos y liberarlo en el otro, obteniéndose una corriente concentrada de  $\text{CO}_2$ . De esta manera, cuando se aplicó un potencial a través de la celda, y se hizo fluir una mezcla de oxígeno humedecido y  $\text{CO}_2$  en Ar sobre uno de los electrodos, dichos compuestos se adsorbieron sobre él, formándose iones bicarbonato que difundieron a través de la membrana para después se descomponer en el otro electrodo donde se obtuvo una corriente enriquecida de  $\text{CO}_2$ , que se envió al sistema de análisis, tal y como se observa en la figura A.14:



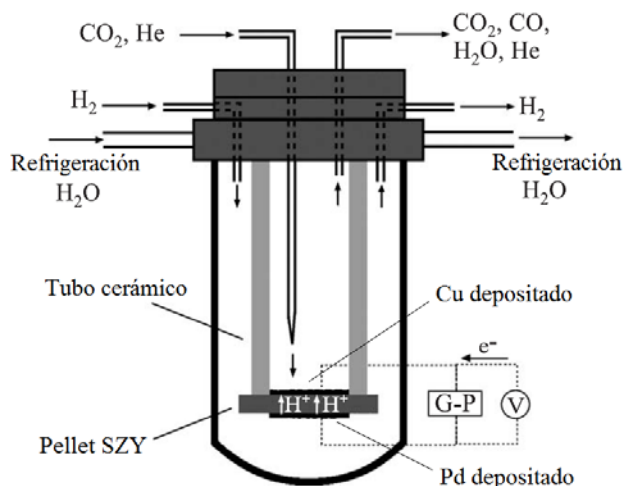
**Figura A.13.** Esquema de la celda electroquímica para la separación de  $\text{CO}_2$  de gases de combustión.

Detalles de los principales resultados obtenidos en estos estudios previos de captura de  $\text{CO}_2$ , se muestran tabulados en la tabla A.9. Dichos estudios parecen confirmar la idea de que es posible mejorar la adsorción selectiva de  $\text{CO}_2$  sobre un catalizador soportado en un electrolito sólido, mediante el bombeo in-situ de iones promotores a la superficie del mismo resultante de la aplicación pequeños potenciales eléctricos. Sin embargo, como se comentó anteriormente, la aplicación práctica del proceso requiere el desarrollo de sistemas potencialmente efectivos, selectivos, estables

y durables en condiciones representativas (caudal de gas elevado, composición de gas realista, etc.) de gases residuales procedentes de centrales de generación energética por combustión y su estudio en condiciones realistas a una escala adecuada (planta piloto), que se plantea en esta tesis doctoral.

Por el contrario, se ha realizado un mayor número de estudios, principalmente a escala de laboratorio, para la hidrogenación electropromovida de  $\text{CO}_2$  a combustibles sobre diferentes sistemas catalíticos basados en combinaciones de electrolitos sólidos, tales como YSZ y  $\text{Na-}\beta\text{Al}_2\text{O}_3$  y catalizadores metálicos, tales como Cu, Pd, Rh, Pt, Cu/TiO<sub>2</sub>, Ru y Ni, con diferentes configuraciones de reacción (mayoritariamente discos). Además, dichos estudios se llevaron a cabo en condiciones de temperatura, caudal y composición de gas (resumidas en la tabla A.10.) que no son representativas de la aplicación final del proceso a corrientes concentradas de  $\text{CO}_2$  procedentes de captura en postcombustión por absorción con aminas, donde se requieren temperaturas lo más bajas posibles, caudales de gas elevados (del orden de  $\text{Nm}^3/\text{h}$ ) y mezclas binarias de  $\text{CO}_2$  (de elevada pureza procedente de procesos de absorción de  $\text{CO}_2$  con aminas) e  $\text{H}_2$  puro (producido por electrolisis de  $\text{H}_2\text{O}$  utilizando energías renovables intermitentes), con razones  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  lo más bajas posibles (próximas a las mínimas requeridas por la estequiometría de la reacción de síntesis del combustible correspondiente) para una mejor economía del proceso (menor consumo de  $\text{H}_2$ ), pese a que el exceso de  $\text{H}_2$  en el medio de reacción favorece la formación de algunos hidrocarburos combustibles como el  $\text{CH}_4$ .

De esta manera, en 2003, *Stoukides y colaboradores* llevaron a cabo el estudio de la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  en un reactor de doble cámara, ambos electrodos activos y expuestos a distinto ambiente de reacción (véase *Figura A.14.*), consistente en un disco (de 24 mm de diámetro) de SZY ( $\text{SrZr}_{0,90}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ , conductor de  $\text{H}^+$ ) conductor de iones  $\text{H}^+$ , a cuyos lados se depositan sendos electrocatalizadores de Cu (para la hidrogenación del  $\text{CO}_2$ ) y Pd (disociación de  $\text{H}_2$ ). En este reactor, en la superficie de Pd de la cámara externa, se produjo la disociación de  $\text{H}_2$  puro a iones  $\text{H}^+$ , los cuales fueron suministrados a través de la membrana de SZY hacia la superficie de Cu de la cámara interna, a la que se alimentó también una corriente gaseosa diluida de  $\text{CO}_2$  en He y donde se produjo la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  a CO.



**Figura A.14.** Sistema catalítico para hidrogenación de  $\text{CO}_2$  electropromovida.

Los resultados de este estudio confirmaron que la velocidad de formación de CO puede mejorarse mediante el bombeo electroquímico de iones  $\text{H}^+$  resultante de la aplicación de potenciales electroquímicos. Por otra parte, las condiciones del estudio no son representativas de la aplicación final del proceso (véase *tabla A.10.*), ya que se utilizaron corrientes de  $\text{CO}_2$  diluidas en He, caudales de gas bajos y temperaturas muy altas.

Asimismo, en 2008, **Bebelis y colaboradores** llevaron a cabo el estudio de la hidrogenación electropromovida de  $\text{CO}_2$ , a escala de laboratorio, sobre diferentes sistemas electrocatalíticos ( $\text{Pd}/\text{YSZ}$ ,  $\text{Rh}/\text{YSZ}$ ,  $\text{Pd}/\text{Na-}\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ ) utilizando una configuración de reacción similar a la de la figura A.14 pero de cámara sencilla (ambos electrodos expuestos al mismo gas de proceso). En este caso, el electrodo catalizador (Pd o Rh) se depositó, a partir de la pasta orgánica del metal correspondiente, sobre la parte interna de la base de un tubo (disco) de YSZ (conductor de iones  $\text{O}^{2-}$ ) o  $\text{Na-}\beta\text{Al}_2\text{O}_3$  (conductor de  $\text{Na}^+$ ) de 15,5 o 15 mm de diámetro interno, respectivamente, mientras que en la parte externa (opuesta al Pd o Rh) se depositaron el contraelectrodo y el electrodo de referencia de Pt para permitir la polarización del sistema. Sobre  $\text{Pd}/\text{YSZ}$  y  $\text{Pd}/\text{Na-}\beta\text{Al}_2\text{O}_3$  se obtuvieron CO y  $\text{H}_2\text{O}$  como productos de la reacción de RWGS. Se demostró que la promoción electroquímica permite incrementar la velocidad de formación de CO hasta 6,1 y 6,7 veces sobre  $\text{Pd}/\text{YSZ}$  y  $\text{Pd}/\text{Na-}\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente, aunque las condiciones del estudio no son representativas de la aplicación final del proceso (véase *tabla A.10.*), ya que se utilizaron mezclas de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  diluidas en  $\text{N}_2$  con razones  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  superiores a las requeridas estequiométricamente (de 1) para la

reacción de RWGS, caudales de gas bajos y temperaturas elevadas. En el caso de Rh/YSZ se formaron CO y CH<sub>4</sub> a través de las reacciones de RWGS y metanación de CO<sub>2</sub>, respectivamente. El estudio mostró que al incrementar el potencial aplicado en 1,1 V, la velocidad de formación de CH<sub>4</sub> se mejoraba hasta en 2,7 veces (comportamiento electrofóbico), mientras la velocidad de producción de CO disminuía hasta 1,7 veces (comportamiento electrofílico), demostrándose así, que por variación del potencial aplicado, es posible no solamente mejorar la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>, sino también conseguir que el sistema sea selectivo hacia el producto de interés (CH<sub>4</sub>). Por otra parte, las condiciones de operación utilizadas en este estudio tampoco son representativas de la aplicación final del proceso (véase *tabla A.10.*), ya que se utilizaron mezclas de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en He con razones H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> superiores a las requeridas estequiométricamente de 1, para las reacciones de RWGS y de 4, para la metanación y bajos caudales de gas, aunque se consiguió una reducción considerable de la temperatura de operación en relación a otros sistemas de promoción electroquímica investigados.

Por su parte, *Papaioannou y colaboradores* en el 2009, también desarrollaron estudios de hidrogenación de CO<sub>2</sub> sobre otros sistemas catalíticos donde se cambió por completo la configuración y disposición del electrolito sólido (hasta ahora en forma de disco), donde se optó por la implantación de láminas consecutivas (hasta 22) de YSZ (con unas dimensiones de 50x50 mm y 0,25 mm de espesor) constituyendo una configuración de reacción monolítica. Sobre cada una de estas láminas se depositó mediante *sputtering* el metal activo de Pt, Rh o Cu correspondiente y en el caso del electrocatalizador basado en Cu, se depositó además una capa intermedia de TiO<sub>2</sub> para mejorar su conductividad electrónica y adherencia superficial. La utilización de la técnica de *sputtering* permitió obtener catalizadores más dispersos con mayor superficie específica y, por tanto, elevar el número de centros activos aumentando con ello la actividad catalítica de los electrocatalizadores. No obstante, la composición de gas utilizada en estos estudios consistió en una mezcla de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> diluida en un 93 % de He, con una razón H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (véase *tabla A.10.*) superior a la requerida estequiométricamente para la formación de CH<sub>4</sub> (producto objetivo) y por tanto, nuevamente, no es representativa de la aplicación final del proceso. En este caso, sobre el catalizador de Pt se obtuvo únicamente CO (RWGS), cuya formación se incrementaba a potenciales muy positivos y muy negativos (comportamiento de volcán

invertido). Sobre el catalizador de Rh, tuvo lugar la formación de CO y CH<sub>4</sub>, mostrando sus respectivas selectividades un comportamiento tipo volcán invertido (mínimo bajo la aplicación de cierto potencial). Por su parte, sobre el catalizador de Cu/TiO<sub>2</sub> se formaron CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y CH<sub>4</sub>, cuyas selectividades, al igual que la conversión de la reacción de hidrogenación, pudieron ser modificadas por variación del potencial electroquímico aplicado. La adición de CH<sub>3</sub>OH al gas de reacción provocó que el catalizador fuese selectivo al 100 % hacia CH<sub>4</sub>.

Asimismo, **Jiménez y colaboradores** en 2011, llevaron a cabo estudios de hidrogenación electropromovida de CO<sub>2</sub> en sistemas catalíticos soportados sobre láminas consecutivas YSZ en configuración monolítica similares a los comentados con anterioridad, pero utilizaron un nuevo método de preparación del electrocatalizador. Estos autores desarrollaron un método experimental de preparación del electrocatalizador basado en depositar diferentes capas delgadas consecutivas sobre el electrolito sólido, así, sintetizaron cinco catalizadores. En el primero de ellos, sobre el electrolito sólido de YSZ se depositó mediante *sputtering* una capa de Ni, después se depositaron sucesivas capas (hasta 5) de nanofibras de carbono impregnadas con Ni (Ni-NFC) por pulverización de una tinta precursora preparada a tal efecto, para por último depositar sobre estas una capa delgada de Ni mediante impregnación. El segundo catalizador fue preparado de igual forma, pero con la salvedad de que la última capa de Ni sobre las de Ni-NFC fue depositada mediante *sputtering*. Asimismo, se prepararon el tercer y cuarto catalizador de manera similar, es decir, sobre el electrolito sólido se fueron depositando, por pulverización, capas consecutivas de una mezcla de Ni-NFC con polvo de YSZ (cada vez con una menor cantidad de polvo de YSZ por capa), para finalizar se depositó una capa de Ni por impregnación o *sputtering*. El último de los catalizadores fue preparado por deposición, mediante pulverización, de capas consecutivas de una mezcla de nanofibras de carbono impregnadas con Ru (Ru-NFC) con polvo de YSZ (cada vez una menor cantidad de polvo de YSZ por capa depositada), finalizando con una capa de Ru depositada por impregnación.

La hidrogenación de CO<sub>2</sub> sobre los electrocatalizadores basados en Ni-NFC dio lugar a la formación de CO y CH<sub>4</sub>. En condiciones de circuito abierto, la conversión de CO<sub>2</sub> y la selectividad a CH<sub>4</sub> alcanzaron un valor máximo del 25 % y 55 %, a 440 °C y 300 °C, respectivamente. Se observó un bajo efecto promocional tanto sobre la conversión de CO<sub>2</sub>, como sobre la selectividad a CH<sub>4</sub> a potenciales negativos. La

adición de polvo de YSZ a las nanofibras de carbono impregnadas con Ni, mejoró el efecto promocional, incrementándose la conversión de CO<sub>2</sub> hasta en 1,6 veces y la selectividad a CH<sub>4</sub> hasta en 4 veces por aplicación de potenciales negativos.

La hidrogenación de CO<sub>2</sub> sobre los electrocatalizadores basados en Ru-NFC dio lugar a la formación de CO y CH<sub>4</sub>. En condiciones de circuito abierto, la conversión de CO<sub>2</sub> alcanzó un valor máximo del 31 % a 450 °C, mientras la selectividad a CH<sub>4</sub> alcanzó un valor máximo del 77 %, que era prácticamente independiente de la temperatura. Se observó un nivel de electropromoción muy bajo. La adición de polvo de YSZ a las nanofibras de carbono impregnadas con Ru, mejoró el efecto promocional sobre la actividad catalítica y selectividad del catalizador a potenciales negativos, aunque este seguía siendo bastante pobre (mejora inferior a 1,1 veces en relación a condiciones de circuito abierto). De nuevo, las condiciones de operación utilizadas en este estudio tampoco eran representativas de la aplicación final del proceso (*véase tabla A.10.*), ya que se utilizó una mezcla de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> diluida en un 93 % de He, con razones H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 5,6, superior a la requerida por la estequiometría de la reacción de metanación, así como, bajos caudales de gas.

Asimismo, *Theleritis y colaboradores* en 2012, llevaron a cabo el estudio de hidrogenación de CO<sub>2</sub> electropromovida utilizando un disco de YSZ sobre el que se depositó Ru mediante el método de impregnación. Al igual que en los casos anteriores, el estudio se realizó a escala de laboratorio y las condiciones utilizadas no fueron representativas de la aplicación final del proceso, ya que se utilizaron mezclas de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> diluidas en He (84-92 %), con razones H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de hasta 15, superiores a las requeridas por la estequiometría de la reacción de metanación, así como, caudales de gas bastante bajos, aunque consiguieron disminuir considerablemente la temperatura de operación en relación a otros sistemas estudiados (*véase tabla A.10.*). De esta manera, se encontró que a temperaturas inferiores de 240 °C, el CH<sub>4</sub> era el producto principal de la reacción de hidrogenación sobre este sistema, mientras que a temperaturas superiores, dominaba la formación de CO. También se observó que la velocidad de desaparición de CO<sub>2</sub> y la selectividad hacia CH<sub>4</sub> se incrementaban, mientras la selectividad a CO disminuía, al aumentar el potencial aplicado. A 220 °C, la selectividad hacia CH<sub>4</sub> alcanzó un máximo del 84 % a 1,3 V, mejorando en un 33,3 % en relación a condiciones de circuito abierto. Demostrando de nuevo que haciendo uso de la promoción electroquímica es posible mejorar la actividad catalítica y alterar la

selectividad al producto deseado por modificación del potencial aplicado sobre el sistema.

Del análisis de los resultados de los estudios previos para la hidrogenación electropromovida de CO<sub>2</sub> a combustibles y/o productos de interés, recogidos en la tabla A.10., se desprende que por aplicación del fenómeno de promoción electroquímica de la catálisis a la hidrogenación de CO<sub>2</sub> es posible mejorar la adsorción selectiva de CO<sub>2</sub> sobre un catalizador soportado en un electrolito sólido, y por tanto la actividad catalítica y la selectividad hacia el combustible o producto de interés de un catalizador soportado sobre un electrolito sólido, mediante el bombeo/retirada de iones promotores hacia o desde la superficie del mismo, resultante de la aplicación pequeños potenciales eléctricos. Sin embargo, como se comentó anteriormente, la aplicación práctica del proceso requiere el desarrollo de sistemas potencialmente efectivos, selectivos, estables y durables en condiciones (caudal de gas elevado, composición de gas realista, etc.) representativas de corrientes concentradas de CO<sub>2</sub> procedentes de procesos de captura de CO<sub>2</sub> por absorción con aminas y su estudio en condiciones realistas a una escala adecuada (planta piloto), que se plantea en esta tesis doctoral.

**Tabla A.9.** Revisión del estado del arte para la captura de CO<sub>2</sub> electropromovida.

Sistema	Catalizador	Electrolito sólido	Método de preparación	T (°C)	Composición de entrada	Caudal total (NI/h)	Principales resultados	Referencia
Captura de NO <sub>x</sub> y CO <sub>2</sub>	Pt	Tubo de K-βAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Deposición de pasta orgánica de metal	300, 320 y 350	1000 ppm NO, 1000 ppm de C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 5 % O <sub>2</sub> y el resto de He	15	Descomposición de nitratos fue máxima a 3 V; mientras que la descomposición de carbonatos lo fue a 2 V.	De Lucas y col., 2009
Captura de CO <sub>2</sub>	Ni sobre carbón activo	Membranas poliméricas de bicarbonato	Método comercial	Baja temperatura	CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /Ar de 25%/25%/50%;	6	A partir de 0,8 V se produjo el transporte de iones bicarbonato a través de la membrana y por tanto se separó el CO <sub>2</sub> de la corriente de entrada.	Pennline y col., 2010

**Tabla A.10.** Revisión del estado del arte para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a combustibles electropromovida.

Sistema	Catalizador	Electrolito sólido	Método de preparación	T (°C)	Composición de entrada	Caudal total (NI/h)	Principales resultados	Referencia
Hidrogenación de CO <sub>2</sub>	Cu	Disco de SZY	Método experimental	550 a 750	CO <sub>2</sub> (0,6 a 2,4 %) en He	1,2 a 1,8	Se formó solo CO. La velocidad de formación mejoró al incrementarse el suministro de H <sup>+</sup> hacia la superficie de Cu, es decir, bajo la aplicación de potenciales positivos y al incrementar la temperatura.	Stoukides y col., 2003
	Pd	Disco de YSZ	Deposición de pasta orgánica de metal	533-589	Mezclas de H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =2,1 a 3,4 diluidas en N <sub>2</sub>	2,3 a 11	Se formó solo CO. La velocidad de formación de CO alcanzó un máximo a -2,2 V, mostrando un comportamiento electroquímico tipo volcán invertido y además, siendo 6,1 veces superior a la obtenida en condiciones de circuito abierto (no promoción).	Bebelis y col., 2008
	Pd	Disco Na-βAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Deposición de pasta orgánica de metal	545 a 605	Mezclas de H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =3,5 diluidas en N <sub>2</sub>	4,4 a 7,8	Se formó solo CO. A 605 °C mejoró la formación de CO hasta 6,7 veces al disminuir el potencial aplicado en 0,34V.	Bebelis y col., 2008

	Rh	Disco de YSZ	Deposición de pasta orgánica de metal	346 a 477	Mezclas de $H_2/CO_2=1,5$ a 6 diluidas en He	0,9 y 3	Se formaron CO y $CH_4$ . La velocidad de formación de $CH_4$ se incrementó 2,7 veces al aumentar el potencial aplicado en 1,1 V. La selectividad a $CH_4$ alcanzó un máximo del 38 %.	Bebelis y col., 2008 b
	Pt	Láminas de YSZ	Sputtering	380	$H_2/CO_2/He$ de 5,6%/1%/93,4%	60	Formación de CO se incrementó significativamente bajo potenciales muy positivos y muy negativos.	Papaioannou y col., 2009
	Rh	Láminas de YSZ	Sputtering	320/380	$H_2/CO_2/He$ de 5,6%/1%/93,4%	60	Se formó $CH_4$ y CO. Las velocidades de formación de CO y $CH_4$ se incrementan por aplicación de potenciales tanto negativos como positivos. Sin embargo, el valor máximo de la selectividad a $CH_4$ fue inferior al 12 % a 380 °C, que corresponde a un aumento relativo de 5 veces. La conversión de $CO_2$ alcanzó un máximo del 5 % bajo esas condiciones.	Papaioannou y col., 2009
	Cu/TiO <sub>2</sub>	Láminas de YSZ	Sputtering	220 a 380	$H_2/CO_2/He$ de 5,6%/1%/93,4%	60	Se formó CO, $CH_4$ y $C_2H_4$ . A 380 °C, a OCV, $X_{CO_2}$ fue 16 %, $S_{C_2H_4}$ un 2 %, $S_{CH_4}$ del 75 % y $S_{CO}$ del 22 %; bajo -3V, $X_{CO_2}$ , $S_{CH_4}$ y $S_{CO}$ alcanzaron un 40 %. En presencia de $CH_3OH$ en el gas, se obtuvo $S_{CH_4}$ del 100 % a 220-380 °C y $X_{CO_2}$ del 11 % a 220 °C.	Papaioannou y col., 2009
	Ni-NFC	Disco de YSZ	Método experimental combinando impregnación y sputtering	200 a 440	$H_2/CO_2/N_2$ de 5,6%/1%/93,4%	6	Se formó CO y $CH_4$ . $X_{CO_2}$ y $S_{CH_4}$ máximas del 25 % (a 440 °C) y 55 % (a 300 °C) en condiciones de OCV. Se observó un ligero efecto promocional sobre $X_{CO_2}$ (incrementándose hasta 1,6 veces) y $S_{CH_4}$ (aumentó hasta 4 veces) a potenciales negativos. La adición de polvo de YSZ a las Ni-NFC mejoró el efecto promocional.	Jiménez y col., 2011
	Ru-NFC	Disco de YSZ	Método experimental combinando	300 a 450	$H_2/CO_2/N_2$ de 5,6%/1%/93,4%	6	Se formaron CO y $CH_4$ . $X_{CO_2}$ y $S_{CH_4}$ máximas del 31 % (a 450 °C) y 77 % en condiciones de OCV, sin que se observe	Jiménez y col., 2011

			impregnación y sputtering				efecto promocional sobre $X_{CO_2}$ ni $S_{CH_4}$ a potenciales negativos, excepto en el caso de añadir polvo de YSZ al catalizador de NFC, aunque este sigue siendo muy bajo (mejora inferior a 1,15 veces).	
	Ru	Disco de YSZ	Impregnación	200 a 300	Mezclas de $H_2/CO_2=1$ a 15 diluidas en He	12	Se formó CO y $CH_4$ . A altas temperaturas se favorecieron la $X_{CO_2}$ y la $S_{CO}$ y a bajas temperaturas la $S_{CH_4}$ . La $S_{CH_4}$ se incrementó al aumentar el potencial aplicado. A 220 °C, $S_{CH_4}$ alcanzó un máximo del 84 % a 1,3 V, mejorando en un 33,3 % en relación a condiciones de OCV.	Theleritis y col., 2012



## **B. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO**

---



En apartados anteriores de esta Tesis se ha puesto de manifiesto la necesidad de desarrollar nuevos sistemas más eficientes y de menor consumo energético que permitan capturar de manera económica y selectiva el CO<sub>2</sub> de gases de combustión. Del mismo modo, de acuerdo a lo expuesto anteriormente ha quedado patente que la valorización de las emisiones de CO<sub>2</sub> para producir combustibles limpios se presenta como una estrategia más rentable, complementaria a la captura y almacenamiento, para reducir emisiones de CO<sub>2</sub>, al tiempo que permite reciclar el CO<sub>2</sub> como fuente de carbono para producción de combustibles.

Este trabajo propone la aplicación de la promoción electroquímica de la catálisis para mejorar tanto la eficiencia como la selectividad de tecnologías convencionales para la captura de CO<sub>2</sub> por adsorción gas-sólido y para la valorización por hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub> a combustibles. Hasta ahora ambos procesos habían sido poco estudiados y casi exclusivamente a escala de laboratorio. Por tanto, existen aspectos relativos a la aplicación práctica de dichos procesos, tales como durabilidad, tiempo de vida útil, escalado de reactores electropromovidos, etc., que aún no habían sido investigados en suficiente detalle. Sin embargo, la aplicación práctica de estos procesos requiere el desarrollo de sistemas potencialmente efectivos, selectivos, estables y durables en condiciones representativas de su posible aplicación final y su estudio en condiciones realistas a una escala adecuada.

De esta manera, la finalidad última de la presente tesis doctoral es el desarrollo de nuevos sistemas electrocatalíticos y el estudio a escala de planta piloto de la aplicación de la promoción electroquímica de la catálisis tanto a la captura de CO<sub>2</sub> por adsorción, como a la valorización de CO<sub>2</sub> por hidrogenación a combustibles. Para ello, se utilizarán configuraciones de reacción tubulares, compactas, baratas y fácilmente adaptables a dispositivos existentes, así como electrocatalizadores potencialmente efectivos, selectivos, estables y duraderos para la captura e hidrogenación de CO<sub>2</sub> y se llevará a cabo el estudio de ambos procesos a escala de planta piloto (altos caudales de gas, del orden de Nm<sup>3</sup>/h) en condiciones representativas de gases de salida procesos de combustión y de captura de CO<sub>2</sub> en postcombustión, respectivamente.

Por su parte, y de manera particular, los objetivos que seguirá esta tesis doctoral serán los siguientes:

➤ Desarrollo de electrocatalizadores tanto para la captura como para la hidrogenación electropromovidas de CO<sub>2</sub> basados en configuraciones compactas y fácilmente escalables y adaptables a dispositivos comerciales existentes.

➤ Optimización de los procedimientos de preparación de los diferentes electrocatalizadores, por correlación entre el método de preparación, las propiedades fisicoquímicas, texturales, superficiales y eléctricas, y el comportamiento observado frente a la captura o hidrogenación a combustibles de CO<sub>2</sub> electropromovidas.

➤ Identificación del electrocatalizador y las condiciones de operación más apropiadas para la captura por adsorción electropromovida de CO<sub>2</sub>, en base a capacidad de captura, selectividad y regenerabilidad.

➤ Comparación de diferentes electrocatalizadores e identificación del más prometedor y de las condiciones de operación más apropiadas para la hidrogenación electropromovida de CO<sub>2</sub> hacia combustibles de interés industrial, en términos de conversión y selectividad al producto objetivo.

➤ Utilización de electrocatalizadores basados en metales no nobles y por tanto más baratos, para la hidrogenación electropromovida de CO<sub>2</sub> a fin de encontrar una mayor economía del proceso.

➤ Estudio a escala piloto de la estabilidad del electrocatalizador más prometedor para la captura electropromovida de CO<sub>2</sub>, a lo largo de múltiples ciclos y de la tolerancia a inhibidores y venenos que se encuentran presentes en el gas de combustión.

➤ Estudio de comportamiento a largo plazo, para evaluación de la estabilidad y durabilidad, del electrocatalizador más promisorio para hidrogenación electropromovida de CO<sub>2</sub>, a escala piloto y en condiciones realistas, es decir, en presencia de corrientes concentradas en CO<sub>2</sub> representativas de procesos de captura de CO<sub>2</sub> en postcombustión y utilizando razones H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> variables para considerar el carácter intermitente del H<sub>2</sub> generado a partir de energías renovables.

➤ Identificación de los fenómenos de desactivación de electrocatalizadores prometedores tanto para la captura como para la hidrogenación electropromovida de CO<sub>2</sub>, por correlación entre el comportamiento observado en los ensayos y los cambios

producidos en las propiedades fisicoquímicas del catalizador a resultas de su exposición al gas de proceso.

Con el fin de conseguir los objetivos mencionados se han propuesto una serie de líneas de actuación que constituyen el siguiente plan de trabajo y que se resume en los puntos que se describen a continuación:

- i. Revisión bibliográfica y puesta a punto de la planta piloto y sistemas de análisis de gases (analizador de CO<sub>2</sub>/CO por NDIR, analizador de H<sub>2</sub> por TCD, micro-cromatógrafo de gases)
- ii. Desarrollo de configuraciones de electrocatalizador tubulares y bipolares de cámara sencilla, consistentes en tubos de electrolito sólido (K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o YSZ) recubiertos por el metal activo (Pt, Pd, Ni, y Cu) correspondiente, preparadas mediante procedimientos fácilmente escalables (“dip-coating” o “electroless”), que permitían obtener películas más delgadas y dispersas que las obtenidas por técnicas más convencionales (“painting”) tradicionalmente utilizadas en estudios de promoción electroquímica y basadas en metales más baratos (Ni y Cu) que los típicos metales nobles (Pt, Pd, Ru y Rh) empleados generalmente en promoción electroquímica de la catálisis.
- iii. Caracterización físico-química de los electrocatalizadores tal cual preparados (frescos) para asegurar la efectividad de los procedimientos de preparación utilizados, por correlación entre el método de preparación, las propiedades superficiales y el comportamiento del electrocatalizador frente a captura o hidrogenación de CO<sub>2</sub> a combustibles. Así como, para definir un estado de referencia inicial para posterior comparación con el electrocatalizador usado en el proceso correspondiente.
- iv. Estudio, en condiciones realistas a escala piloto, de la influencia de los principales parámetros operativos (temperatura, potencial y composición de gas) en la captura electroquímicamente promovida de CO<sub>2</sub> sobre electrocatalizadores de Pt-K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con vistas a seleccionar

- el electrocatalizador y las condiciones de operación más apropiadas para el proceso.
- v. Estudio, en condiciones realistas a escala piloto, del efecto de los distintos componentes del gas de combustión ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ) sobre el comportamiento a lo largo de múltiples ciclos de adsorción/regeneración del sistema  $\text{Pt-K-}\beta\text{Al}_2\text{O}_3$  para la captura electropromovida de  $\text{CO}_2$ , con objeto de valorar su estabilidad y tolerancia a inhibidores y venenos potenciales.
  - vi. Estudio, en condiciones realistas a escala piloto, de la influencia de los principales parámetros operativos (temperatura, caudal, potencial y razón  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ ) en la hidrogenación electroquímicamente promovida de  $\text{CO}_2$  a combustibles sobre electrocatalizadores candidatos ( $\text{Pt-K-}\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt-YSZ}$ ,  $\text{Pd-YSZ}$ ,  $\text{Ni-YSZ}$  y  $\text{Cu-K-}\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ ), con vistas a seleccionar tanto el electrocatalizador más prometedor como las condiciones de operación más apropiadas para el proceso.
  - vii. Estudio, en condiciones realistas a escala piloto, del comportamiento a largo plazo del electrocatalizador seleccionado (escalado al doble de su longitud) para la hidrogenación electropromovida de  $\text{CO}_2$ , con objeto de evaluar la durabilidad y estabilidad potencial del mismo.
  - viii. Caracterización físico-química de los electrocatalizadores tras su uso en ambos procesos, con objeto de identificar los procesos de desactivación potencial sobre electrocatalizadores tanto para captura como para hidrogenación de  $\text{CO}_2$  electropromovidas, por correlación entre el comportamiento observado en los ensayos y los cambios producidos en las propiedades del catalizador a resultas de su exposición al gas de proceso.

**C. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL,  
MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS  
UTILIZADOS**

---



### C.1. Electrocatalizadores.

En la Tabla C1 se detallan los electrocatalizadores desarrollados en el ámbito de la tesis y las técnicas de preparación utilizadas.

**Tabla C.1.** Electrocatalizadores y técnicas de preparación.

Procedimiento	Electro-catalizador
Convencional (“painting”)	Pt/K-βAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Au Pt/YSZ/Au
“dip-coating”	Pt/K-βAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Au
“electroless”	Pd/YSZ/Au Ni/YSZ/Au Cu/K-βAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Au

A continuación se describen brevemente las diferentes técnicas de deposición utilizadas en la preparación de los electrocatalizadores:

**C.1.1. “Painting”.** Esta técnica se utilizó para depositar el contraelectrodo electrodo de referencia en todas las celdas electroquímicas preparadas y el catalizador-electrodo de trabajo de Pt sobre tubos de K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e YSZ en los electrocatalizadores considerados como estado inicial de la investigación. Consiste en la deposición por pintado de una pasta orgánica del metal correspondiente (oro o Pt) y posterior secado (a 150 °C) y calcinación a alta temperatura (850 °C) para descomposición del componente orgánico que acompaña al metal, consiguiéndose así una adecuada adherencia entre el electrodo y el electrolito sólido.

**C.1.2. “Dip-coating”.** Esta técnica se utilizó para preparar los electrocatalizadores de Pt-K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empleados en los estudios recogidos en las publicaciones 1, 2 y 3. Consiste en una impregnación mediante inmersión del soporte de electrolito sólido (tubos de β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en una disolución precursora del metal (Pt) a depositar y su posterior extracción a velocidad constante, seguido de secado y calcinación a alta temperatura (entre 400-800 °C).

**C.1.3. “Electroless”.** Esta técnica se utilizó para preparar los electrocatalizadores de Pd-YSZ y Ni-YSZ y el de Cu-K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empleados en los estudios recogidos en las publicaciones 4 y 5, respectivamente. La técnica de “electroless” permite la deposición

química de un recubrimiento metálico a partir de una disolución precursora sin aplicación de corriente eléctrica externa, por tanto es aplicable a sustratos no conductores, como es el caso. Los soportes necesitan ser activados con un catalizador, normalmente paladio, para iniciar la deposición. La mayoría de los metales (incluyendo Cu, Ni y Pd) son autocatalíticos, por tanto una vez que la deposición se inicia, prosigue incrementándose el espesor del recubrimiento. Estos recubrimientos se depositan introduciendo el sustrato activado con paladio en una solución precursora del metal correspondiente, durante un tiempo determinado a una temperatura dada. Posteriormente, se aclara y se seca a baja temperatura (70-90 °C).

Las técnicas de “dip-coating” y “electroless” se han llevado a cabo en colaboración con el Dr. Ángel Morales y la Dra. Gema San Vicente de la Unidad de Sistemas de Concentración Solar del CIEMAT.

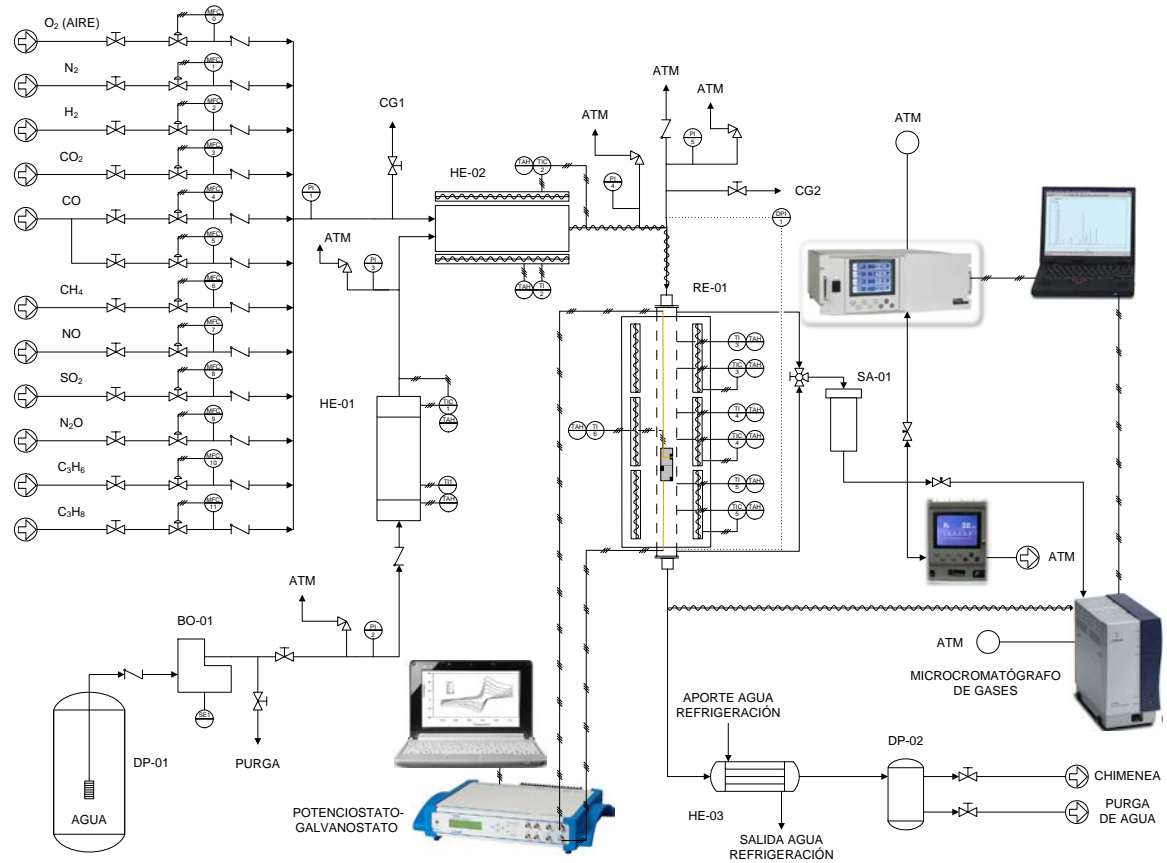
### **C.2. Planta de tratamiento de gases a alta temperatura y presión atmosférica.**

Los estudios de captura e hidrogenación electropromovida de CO<sub>2</sub> recogidos en esta memoria, se realizaron en la siguiente instalación experimental (véase figuras C1 y C2):



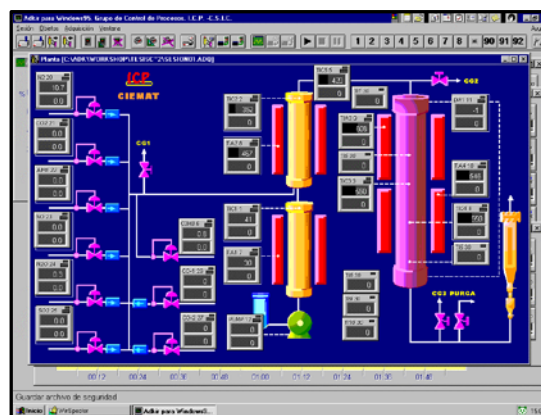
**Figura C.1.** Instalación experimental para el tratamiento de gases a alta temperatura y presión atmosférica.

Esta instalación experimental de tratamiento de gases a alta temperatura para la captura e hidrogenación de CO<sub>2</sub> es capaz de trabajar con un caudal de máximo de 20 Nm<sup>3</sup>/h, a una temperatura máxima de 550 °C y a presión atmosférica.



**Figura C.2.** Diagrama de proceso de la planta de tratamiento de gases.

Todas las variables que intervienen en el proceso (temperatura, caudales, pérdida de carga en el reactor, etc.) son controladas y registradas por un software de control y adquisición de datos (ADKIR) basado en comunicaciones digitales RS-485 (véase figura C.3.).

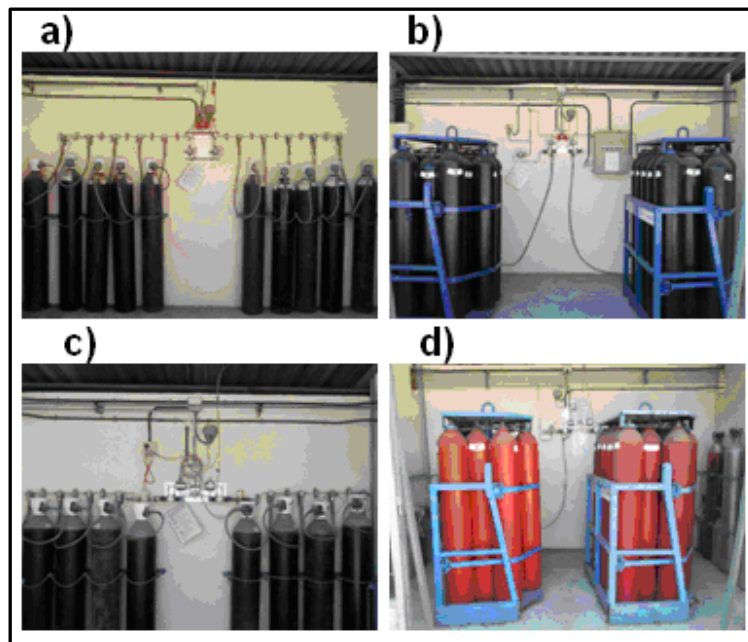


**Figura C.3.** Software de control y adquisición de datos de la planta de tratamiento de gases.

Este software es muy versátil ya que permite crear diferentes diagramas de proceso y sesiones de trabajo tales como puesta en marcha y parada de la planta, ensayos en diferentes condiciones de operación, operaciones de pretratamiento para el acondicionamiento del catalizador, etc. Además, también permite el encadenamiento de estas sesiones de forma que se pueden programar campañas de ensayos completas.

A continuación, se dividirá la planta en cuatro secciones para poder explicar más en detalle la operatividad y funcionamiento de cada uno de los elementos que intervienen en el proceso, así pues encontramos:

**C.2.1. Sistema de alimentación.** Los gases que intervienen en los procesos de captura e hidrogenación electropromovida de  $\text{CO}_2$  (aire,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}$ ) se alimentan a la planta por una serie de líneas independientes de flujo procedentes de centrales de gas, como se muestra en la figura C.4., y que permiten el suministro en continuo de dichos gases.



**Figura C.4.** Centrales semiautomáticas de gases del sistema de alimentación a la línea de proceso. a) Central de aire; b) central de nitrógeno; c) central de dióxido de carbono; y d) central de hidrógeno.

Más concretamente y como se muestra en la figura C.5., cada línea cuenta con su correspondiente manorreductor, que permite disminuir la presión desde la de salida de las diferentes centrales de gas (presión en torno a 30 bares) hasta la de entrada a la planta, filtro de malla metálica, controlador indicador de caudal másico (MFIC), válvula

de corte y válvula antirretorno, cuya función es impedir la posible inversión de flujo de los gases.



**Figura C.5.** Manorreductores y controladores de flujo másico, respectivamente.

Las líneas de gases comentadas con anterioridad, se unen en un mezclador y, posteriormente, la mezcla gaseosa se introduce en un precalentador (HE-02) para acondicionar los gases elevando su temperatura.

Por otra parte, la alimentación de vapor de agua se realiza mediante un sistema que consta de un depósito de agua (DP-01) desde donde mediante la impulsión de una bomba de desplazamiento positivo (BO-01), de la marca comercial PROMINENT (véase figura C.6.), se alimenta a un evaporador (HE-01), introduciéndose el vapor de agua resultante al precalentador (HE-02) en donde se mezcla con la mezcla gaseosa seca anterior y la temperatura de la mezcla gaseosa húmeda se incrementa hasta la necesaria para el proceso de captura o hidrogenación de CO<sub>2</sub>.



**Figura C.6.** Bomba de agua de alimentación BO-01.

La temperatura de los gases a la salida del precalentador se mantiene constante hasta la entrada del reactor mediante un trazoado que aporta calor y un aislamiento de

fibra de cerámica que evita posibles pérdidas de calor. Asimismo, después de la línea traceada, los gases de reacción llegan a la entrada del reactor.

**C.2.2. Sistema de reacción.** La mezcla gaseosa proveniente de la línea traceada entra al reactor (RE-01) con flujo descendente, donde se encuentra al catalizador a la temperatura seleccionada para llevar a cabo el proceso de captura o hidrogenación de  $\text{CO}_2$ .

El calentamiento del reactor se realiza mediante un horno eléctrico de construcción cilíndrica con tres zonas de calentamiento conectadas a tres controladores de temperatura independientes.

La figura C.7., muestra el sistema de reacción y un detalle zona del reactor donde se encuentra el electrocatalizador:



**Figura C.7.** Sistema de reacción (imagen de la izquierda) con detalle del electrocatalizador situado en el interior del reactor (imagen de la derecha).

Tal y como se muestra en la figura C.7., el reactor se encuentra construido en configuración tubular y de cámara sencilla puesto que los electrodos se encuentran en el mismo compartimento estando así en contacto, ambos electrodos, con el mismo gas de reacción. Este es el principal motivo por el cual, el contraelectrodo debe de constituirse de materiales catalíticamente inactivos (oro) a las reacciones que se lleven a cabo. De esta forma, la conexión de cada uno de los electrodos del catalizador electroquímico con el sistema de polarización es realizada también, mediante hilos de oro debido al carácter

inerte y la adecuada estabilidad que muestra este metal en el ambiente de reacción. Este procedimiento permite un adecuado contacto eléctrico entre la celda electroquímica y el sistema de polarización de la muestra.

Por último, el gas que sale del reactor, se enfría por contacto indirecto con una corriente de agua en un cambiador de calor (HE-03), separándose la fracción líquida resultante en un depósito separador de condensados (DP-02) y enviándose el gas seco a chimenea, previo paso por un lecho de carbón activo (véase figura C.2.).

**C.2.3. Sistema de polarización.** La polarización del sistema se lleva a cabo mediante un potenciostato-galvanostato con generador de señal modelo VOLTALAB 21 de la compañía RADIOMETER ANALYTICAL (véase figura C.8.), que es controlado por un ordenador y además, dispone de un software avanzado para el análisis y tratamiento de los datos.



**Figura C.8.** Potenciostato-galvanostato utilizado para la aplicación de polarizaciones.

El conjunto permite la realización de estudios potenciostáticos mediante la aplicación controlada de potenciales así como de estudios galvanostáticos por control de intensidades. Además, este sistema es capaz de llevar a cabo técnicas de caracterización electroquímica tales como voltametrías lineales, voltametrías cíclicas, transiciones galvanostáticas, cronoamperometrías, cronopotenciometrías, etc.

**C.2.4. Sistema de muestreo y análisis de productos.** Esta instalación experimental dispone de tres puntos de toma de muestra, uno a la entrada de la misma para conocer la composición de la corriente de alimentación a temperatura ambiente y otros dos antes y después del reactor para medida de la extensión de la reacción, es decir, medir la composición del gas a la entrada y salida del reactor. La línea a la salida del reactor, se trifurca a su vez en tres líneas diferentes, de las cuales, la primera de ellas, llega hasta el microcromatógrafo de gases a través de una línea que se encuentra calefactada (180 °C), para evitar la posible condensación de los productos de la reacción

de hidrogenación a analizar, tales como H<sub>2</sub>O, alcoholes, éteres, etc., que podrían dañar el microcromatógrafo, y previo paso por un filtro de membrana hidrofóbica (Genie filters). La segunda de las líneas, llega hasta el analizador infrarrojo de CO<sub>2</sub>/CO y la tercera de ellas llega al analizador de H<sub>2</sub>. Estas dos últimas líneas disponen previamente de un desecador de CaCl<sub>2</sub> y un filtro de partículas para evitar que el agua y partículas, respectivamente, lleguen al equipo de análisis.

En cuanto al análisis de la composición química de los gases a la entrada y salida del reactor, a continuación, se describen en mayor detalle los equipos utilizados:

*Microcromatógrafo de gases VARIAN CP-4900.* Este equipo (véase figura C.9.) permite la separación, identificación y cuantificación de los diferentes componentes de los gases a la entrada y salida de los procesos de captura de CO<sub>2</sub> e hidrogenación de CO<sub>2</sub>. Además, este equipo es capaz de realizar el análisis de dichos gases en tiempos (menores de 5 minutos) significativamente más cortos que los cromatógrafos de gases convencionales y que además, está dotado de una extraordinaria sensibilidad.

Por otra parte, este microcromatógrafo de gases tiene la versatilidad de poder emplear simultáneamente dos gases portadores diferentes (He o Ar), aunque actualmente está configurado para el uso de He como gas portador. La inyección de la muestra puede hacerse mediante flujo continuo o bomba de aspiración (incluida), seleccionable por el operador.

Asimismo, el microcromatógrafo de gases se compone de tres módulos o canales analíticos, cada uno de los cuales incluye las siguientes componentes:

**Detector ( $\mu$ -TCD):** Es un micro-detector de conductividad térmica de doble canal con autorango y rango de sensibilidad seleccionable (para la muestra a analizar y la referencia utilizada), con un volumen interno de 200 nL por canal.

**Inyector:** Se basa en un inyector micro-mecanizado sin partes móviles, donde el volumen de inyección (seleccionable por software) va desde 1  $\mu$ L a 10  $\mu$ L. Además posee un sistema de termostatación tanto del sistema de inyección, como del sistema de entrada de muestra y líneas de conexión para evitar la posible condensación de agua y/o hidrocarburos volátiles en la muestra, cuyo intervalo de temperatura operación es de 30 a 110 °C.

**Sistema neumático:** Utilizado para el transporte de gases.

**Columna:** Permite separar e identificar determinados componentes de la muestra. Se ubica en un horno que permite su operación isoterma a temperatura desde 30 °C hasta 180 °C. Además, y como se verá a continuación, las columnas incorporan un sistema de *back-flush*, cuya función principal es evitar la entrada de componentes perjudiciales para la fase estacionaria.

A continuación se describen en mayor detalle cada uno de los módulos o canales de los que consta el microcromatógrafo:

- Módulo 1: Incorpora columna capilar PLOT Molecular Sieve 5 A, 10 m x 0,32 mm que permite la separación e identificación de los gases permanentes ligeros (principalmente O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO, CH<sub>4</sub> y CO), además de un sistema automático de inversión de flujo (*back-flush*) para venteo de compuestos pesados que pueden perjudicar al funcionamiento de la columna (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, etc.) y que, por tanto, no se pueden analizar en este canal.

- Módulo 2: Incorpora columna capilar PORAPLOT Q, 10 m x 0,15mm, que permite la separación e identificación de los gases permanentes pesados (principalmente CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>), además de un sistema automático de inversión de flujo (*back-flush*) para venteo de compuestos pesados que pueden perjudicar al funcionamiento de la columna (hidrocarburos, etc.). Este módulo no puede usarse para analizar los gases permanentes ligeros, pues la columna no permite su separación.

- Módulo 3: Incorpora una columna capilar CP-SIL 5 CB, 6 m x 0,15 mm específica para la separación e identificación de hidrocarburos ligeros (hasta cadenas de aproximadamente 6 átomos de carbono) y algunos aromáticos (principalmente el grupo benceno, tolueno, xileno). Esta columna permite la separación e identificación de los hidrocarburos generados en el proceso de hidrogenación electropromovida de CO<sub>2</sub> (principalmente C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, ácido fórmico, ácido acético y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).

Por último, se realizó la calibración y puesta a punto de métodos de análisis cromatográficos para determinación de la concentración de los distintos componentes del gas residual (SO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, etc.) e hidrocarburos producidos en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> (CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, etc.) en las

corrientes de entrada y salida al reactor. En la tabla C.2., se resumen las características generales de las columnas y las condiciones de los métodos de análisis de cada una de los módulos que componen el microcromatógrafo de gases. En la tabla C.3., se recoge un listado de los intervalos de concentración utilizados para la calibración de cada uno de los componentes gaseosos:

**Tabla C.2.** Características y condiciones de análisis del microcromatógrafo de gases.

	Tamiz molecular	Col. Poraplot Q	Col. CB5
Longitud (m)	10	10	6
Diámetro de columna (mm)	0,32	0,15	0,15
Tiempo de análisis (s)	300	300	300
Temperatura de la columna (°C)	40	41	41
Temperatura del inyector (°C)	110	109	110
Temperatura del detector (°C)			
Tiempo de inyección (ms)	40	40	40
Tiempo de <i>back-flush</i> (s)	5	40	-
Presión inicial (Psi)	20	25	7,3

**Tabla C.3.** Intervalos de concentración calibrados.

Compuesto	Concentración (% v/v)					
CO <sub>2</sub>	0,5	4	15	40	100	
CH <sub>4</sub>	0,1	1	2	3	4	
CO	0,5	5	10	32,4	44	60
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,05		0,5		1	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,3		2		3	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,05		0,5		1	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,02		0,09		0,05	
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,015		0,15		0,5	
SO <sub>2</sub>	0,0049		0,0090		0,08	
NO <sub>2</sub>	0,0009		0,0176		0,5	
NO	0,009		0,09		0,47	
N <sub>2</sub> O	0,005		0,0176		0,05	
O <sub>2</sub>	3		5,3		40	
CH <sub>3</sub> OH	1	2	3	4		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	1	2	3	4		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,2	0,4	0,8	1,2	1,6	

La integración numérica de cada uno de los picos se realiza con el software informático VARIAN GALAXIE.



**Figura C.9.** Microcromatógrafo de gases VARIAN CP-4900.

Analizador de CO<sub>2</sub>/CO FUJI ELECTRIC ZKJ-3 por infrarrojo no dispersivo (NDIR). Este equipo (véase figura C.10.) permite medir la concentración de CO<sub>2</sub> y CO en continuo con un tiempo de análisis más adecuado a la rápida variación en la concentración de CO<sub>2</sub> con el potencial aplicado que se produce durante los estudios de voltametría lineal o cíclica sobre electrocatalizadores tanto para captura como para hidrogenación de CO<sub>2</sub>. El intervalo de medida de concentración tanto de CO<sub>2</sub> como de CO es de 0 a 100 %, siendo el límite más bajo detectable, un 0,2 % del fondo de escala. Dispone de un sistema de adquisición de los valores de concentración de CO<sub>2</sub> y CO en función del tiempo.



**Figura C.10.**Analizador de CO<sub>2</sub>/CO FUJI ELECTRIC ZKJ-3 (NDIR).

Analizador de H<sub>2</sub> FUJI ELECTRIC ZAFHK413-VJCA por conductividad térmica (TCD). Este dispositivo (véase figura C.11.) permite analizar en continuo la concentración de H<sub>2</sub> tanto a la entrada como a la salida del reactor durante el proceso de hidrogenación electropromovida de CO<sub>2</sub> a combustibles para poder determinar, por

diferencia la conversión de hidrógeno y poder ajustar el balance de materia del proceso. Este analizador utiliza como principio de medida la conductividad térmica y dispone de dos intervalos de medida de concentración de H<sub>2</sub>, de 0 a 30 % y de 0 a 100 %, para aumentar su precisión.



**Figura C.11.** Analizador de H<sub>2</sub> FUJI ELECTRIC ZAFHK413-VJCA (TCD).

### **C.3. Técnicas de caracterización fisicoquímica.**

En este apartado se describen brevemente las diferentes técnicas utilizadas en la caracterización fisicoquímica de las películas de electrocatalizador tanto tal cual preparadas como tras su uso.

**C.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).** Esta técnica permite la observación del aspecto superficial de la película, aportando información sobre la morfología y tamaño de las partículas. También permite determinar si se ha producido algún cambio en el aspecto superficial en el electrocatalizador (aglomeración, crecimiento cristalino, etc.) asociados a procesos de desactivación del mismo (sinterización, etc.).

**C.3.2. Difracción de rayos X (XRD).** Esta técnica permite determinar la estructura cristalina del catalizador, es decir, el estado amorfo o cristalino del electrocatalizador y las diferentes fases cristalinas presentes en el mismo. También, permite estimar el tamaño de partícula, a partir del cual se pueden calcular la dispersión metálica, moles de metal activo, etc., relacionadas con la capacidad de quimisorción y reactividad del catalizador. Además, permite encontrar indicios de desactivación en

catalizadores usados, tales como pérdidas de cristalinidad y sinterización asociadas a cambios en anchura e intensidad de los picos de difracción, aparición de otras fases cristalinas correspondientes a posibles compuestos formados o depositados, etc.

**C.3.3. Espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS).** Esta técnica permite determinar la composición superficial (elementos y estado de oxidación de los mismos, tipos de enlaces químicos o compuestos, etc.) del catalizador depositado, lo cual permite dilucidar el estado de oxidación en el que se encuentra y si corresponde a la forma activa y/o conductora del mismo. También, permite estimar el ratio metal/soporte (como por ejemplo el Cu/K- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que da una idea de la dispersión del catalizador. Además, permite identificar fenómenos de desactivación del catalizador como envenenamiento químico (formación de sulfitos/sulfatos, nitritos/nitratos, etc.) o depositivo (cantidad, tipo y estabilidad del carbón o coque depositado, etc.).

Las condiciones de caracterización y las características de los equipos se detallan en cada aparatado.

#### **C.4. Materiales utilizados.**

En este apartado se detallan los compuestos químicos utilizados tanto en los diferentes experimentos de captura e hidrogenación electropromovida de CO<sub>2</sub>, como para la calibración de equipos de análisis, así como los electrolitos sólidos comerciales utilizados en la preparación de los electrocatalizadores.

**C.4.1. Gases.** Se incluyen aquí tanto los gases de proceso, como los de cromatografía (portador, referencia y mezclas de calibración):

- Aire sintético, central automática de dos líneas de botellas de acero (tamaño B50) envasadas a 200 bares, pureza de N20, superior al 99 %. Air Liquide.
- Nitrógeno, central automática de dos bloques de quince botellas de acero (tamaño B50) envasadas a 200 bares, pureza de N25, superior al 99,5 %. Air Liquide.
- Dióxido de carbono, central automática de dos líneas de cuatro botellas de acero (tamaño B50) envasadas a 49,5 bares, pureza N20, superior al 99 %. Air Liquide.
- Hidrógeno, central automática de dos bloques de quince botellas de acero (tamaño B50) envasadas a 200 bares, pureza N20, superior al 99 %. Air Liquide.

- Helio, central automática de dos botellas de acero (tamaño B50) envasadas a 200 bares, pureza N50, superior al 99,999 %. Air Liquide.
- Monóxido de nitrógeno, central manual con una botella de acero (tamaño B50) envasada a 40 bares, pureza N20, superior al 99 %. Air Liquide.
- Dióxido de azufre, central manual con una botella de acero (tamaño B50) envasada a 1,7 bares, pureza N30, superior al 99,9 %. Air Liquide.
- Protóxido de nitrógeno, central manual con una botella de acero (tamaño B50) envasada a 44 bares, pureza N25, superior al 99,5 %. Air Liquide.
- Mezcla de gases de CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>, composición de 0,2 % y 99,8 %, respectivamente.
- Mezcla de gases de CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>, composición de 100 ppm y 99,99 %, respectivamente.
- Mezcla de gases de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO y H<sub>2</sub>, composición de 0,1 %, 22,5 %, 32,4 % y 45 %, respectivamente.
- Mezcla de gases de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO y N<sub>2</sub>, composición de 0,99 %, 44,04 %, 15,01 % y 39,96 %, respectivamente.
- Mezcla de gases de H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, composición de 40 % y 60 %, respectivamente.
- Mezcla de gases de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>, composición de 16 %, 4 % y 80 %, respectivamente.
- Mezcla de gases de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, composición de 15 % y 85 %, respectivamente.
- Mezcla de gases de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, composición de 4 % y 96 %, respectivamente.
- Mezcla de gases de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, composición de 0,5 % y 99,5 %, respectivamente.
- Mezcla de gases de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, composición de 12,6 % y 87,4 %, respectivamente.
- Mezcla de gases de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, composición de 22 % y 78 % respectivamente.
- Mezcla de gases de CO<sub>2</sub>, CO y N<sub>2</sub>, composición de 18 %, 12 % y 70 %, respectivamente.

- Mezcla de gases de CO<sub>2</sub>, CO y N<sub>2</sub>, composición de 15 %, 0,5 % y 84,5 %, respectivamente.
- Mezcla de gases de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, composición de 22 %, 3 % y 75 %, respectivamente.
- Mezcla de gases de CO<sub>2</sub>, CO y H<sub>2</sub>, composición de 17 %, 60,66 % y 22,34 %, respectivamente.
- Mezcla de gases de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO y N<sub>2</sub>, composición de 1 %, 2 %, 60 % y 37 %, respectivamente.
- Mezcla de gases de CO<sub>2</sub> y CO, composición de 60 % y 40 %, respectivamente.
- Mezcla de gases de CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, composición de 15 %, 10 %, 3 %, 12 % y 60 %, respectivamente.
- Mezcla de gases de CO y N<sub>2</sub>, composición de 60 % y 40 %, respectivamente.
- Mezcla de gases de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, composición de 0,5 %, 3 %, 0,5 % y 96 %, respectivamente.
- Mezcla de gases de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, composición de 0,93 %, 2,01 %, 1 % y 96,06 %, respectivamente.
- Mezcla de gases de (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O y He, composición de 4 % y 96 %, respectivamente.
- Mezcla de gases de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> y N<sub>2</sub>, composición de 0,05 % y 99,5 %, respectivamente.
- Mezcla de gases de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> y N<sub>2</sub>, composición de 0,02 % y 99,98 %, respectivamente.
- Mezcla de gases de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> y N<sub>2</sub>, composición de 0,09 % y 99,91 %, respectivamente.
- Mezcla de gases de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y N<sub>2</sub>, composición de 0,5 % y 99,5 %, respectivamente.

- Mezcla de gases de  $C_3H_6$  y  $N_2$ , composición de 0,015 % y 99,985 %, respectivamente.

- Mezcla de gases de  $C_3H_6$  y  $N_2$ , composición de 0,15 % y 99,85 %, respectivamente.

- Mezcla de gases de  $N_2O$  y  $N_2$ , composición de 0,05 % y 99,95 %, respectivamente.

- Mezcla de gases de  $N_2O$  y  $N_2$ , composición de 0,005 % y 99,995 %, respectivamente.

- Mezcla de gases de  $N_2O$  y  $N_2$ , composición de 0,0176 % y 99,9824 %, respectivamente.

- Mezcla de gases de  $NO$  y  $N_2$ , composición de 0,09 % y 99,91 %, respectivamente.

- Mezcla de gases de  $NO$  y  $N_2$ , composición de 0,009 % y 99,991 %, respectivamente.

- Mezcla de gases de  $NO$  y  $N_2$ , composición de 0,47 % y 99,53 %, respectivamente.

- Mezcla de gases de  $NO_2$  y  $N_2$ , composición de 0,00170 % y 99,9983 %, respectivamente.

- Mezcla de gases de  $NO_2$  y  $N_2$ , composición de 0,0009 % y 99,9991 %, respectivamente.

- Mezcla de gases de  $NO_2$  y  $N_2$ , composición de 0,5 % y 99,5 %, respectivamente.

- Mezcla de gases de  $SO_2$  y  $N_2$ , composición de 0,0049 % y 99,9951 %, respectivamente.

- Mezcla de gases de  $SO_2$  y  $N_2$ , composición de 0,0099 % y 99,9911 %, respectivamente.

- Mezcla de gases de  $SO_2$  y  $N_2$ , composición de 0,08 % y 99,92 %, respectivamente.

- Mezcla de gases de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, composición de 3 % y 97 %, respectivamente.
- Mezcla de gases de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, composición de 5,3 % y 94,7 %, respectivamente.
- Mezcla de gases de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, composición de 6 % y 94 %, respectivamente.
- Mezcla de gases de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, composición de 40 % y 60 %, respectivamente.

**C.4.2. Líquidos.** Se incluyen los líquidos utilizados para calibración (vía saturación de corriente de helio) en cromatografía de gases:

- Metanol, pureza 99,99 %, SCHARLAU.
- Etanol absoluto seco, pureza 99,98 %, PANREAC
- Ácido acético glacial (PA-ACS-ISO), pureza 99,7 %, PANREAC.
- Ácido fórmico, pureza 98-100 %, SIGMA ALDRICH.

**C.4.3. Electrolitos.** Se incluyen los electrolitos utilizados como soportes en la preparación de electrocatalizadores tanto para la captura como para la hidrogenación electropromovida de CO<sub>2</sub>.

- K-β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, geometría de tubo (cerrado por un extremo) de 28 mm de diámetro interno, 1 o 2 mm de espesor y 100 mm de longitud, suministrado por IONOTEC.
- K-β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, geometría de tubo (cerrado por un extremo) de 28 mm de diámetro interno, 1 o 2 mm de espesor y 194 mm de longitud, suministrado por IONOTEC.
- YSZ (Zirconia totalmente estabilizada con Itria, 8 % mol/mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), geometría de tubo de 26 mm de diámetro interno, 1 o 2 mm de espesor y 100 mm de longitud, suministrado por KERATEC ADVANCED MATERIALS.



## **D. DISCUSIÓN INTEGRADORA DE RESULTADOS**

---



### **D.1. Desarrollo de electrocatalizadores para captura e hidrogenación electropromovidas de CO<sub>2</sub>.**

Uno de los objetivos del presente trabajo de investigación es el desarrollo de configuraciones apropiadas de electrocatalizadores mejorados y más baratos para la captura e hidrogenación a combustibles electropromovidas de CO<sub>2</sub>, para su posterior estudio a escala de planta piloto. Por tanto, se desarrollaron electrocatalizadores que consistieron en celdas de electrolito sólido capaces de transportar iones, sobre los cuales se depositaron películas delgadas de una fase activa, porosa, continua y conductora de electrones, formando configuraciones de reacción tubulares y bipolares de cámara sencilla fácilmente adaptables a los reactores de flujo convencional existentes comercialmente (reactores de lecho fijo) y utilizando procedimientos fácilmente escalables.

En concreto se han desarrollado electrocatalizadores consistentes en candelas o tubos de K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (conductor de iones K<sup>+</sup>) e YSZ (conductor de O<sup>2-</sup>), respectivamente, sobre cuya superficie externa se depositaron películas del metal activo correspondiente e internamente se recubrieron por Au (contraelectrodo-electrodo de referencia) para permitir la polarización del sistema.

De tal manera que, inicialmente, se desarrollaron electrocatalizadores basados en metales nobles (como el Pt) utilizando procedimientos convencionales, de deposición mediante pintado y posterior descomposición térmica a alta temperatura de tintas o pastas comerciales del metal activo correspondiente, recogidos en el estado del arte inicial. En efecto, la mayoría de los electrocatalizadores utilizados en estudios a escala de laboratorio encontrados en la bibliografía para esta aplicación concreta, estaban basados en la deposición de películas relativamente gruesas (de entre 0,5 y 1 μm de espesor) de metales nobles de elevado coste (Pt) y preparadas mediante deposición y posterior descomposición térmica de pastas sobre electrolitos sólidos comerciales (YSZ, βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), lo cual da lugar a materiales de baja actividad catalítica (debido a una baja dispersión metálica y superficie específica). En una primera etapa, se prepararon dichos electrocatalizadores para confirmar su actividad en el proceso concreto, a la vez que sirvieron como referencia o punto de partida de los diferentes estudios. De acuerdo a este procedimiento (“painting”) se prepararon electrocatalizadores de Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y

Pt/YSZ. Estos estudios se recogen en las publicaciones 1 y 4, respectivamente, del Anexo I de la presente tesis.

La potencial aplicación práctica de estos sistemas requiere el uso de películas delgadas (del orden de pocos nm de espesor) de electrocatalizadores más dispersos y basados en metales más baratos identificados como activos en la bibliografía (Cu, Ni, etc.). Seguidamente y haciendo uso de las capacidades y de la experiencia disponibles en el CIEMAT en el campo de aplicación de recubrimientos de películas delgadas, se pusieron a punto procedimientos mejorados de deposición de películas delgadas de Pt por “dip-coating” y de Pd, Cu y Ni por “electroless”. Acorde a estos procedimientos se prepararon cinco electrocatalizadores tubulares de: Pt/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (una única capa de Pt depositada), Pt/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (dos capas de Pt depositadas y con calcinación intermedia a elevada temperatura), Pd/YSZ, Ni/YSZ y Cu/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados obtenidos se recogen en las publicaciones 1, 2 y 3 (Pt/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 4 (Pd/YSZ, Ni/YSZ) y 5 (Cu/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) del Anexo I de la presente tesis doctoral.

Tanto las condiciones como el método de preparación utilizados determinan el comportamiento del electrocatalizador frente al proceso específico (captura o hidrogenación de CO<sub>2</sub>), la estructura porosa, la morfología superficial y el tamaño de partícula de la película catalítica metálica. Por tanto, se llevó a cabo la caracterización fisicoquímica de las películas de electrocatalizador tal cual preparadas utilizando las técnicas disponibles de: microscopia electrónica de barrido acoplada a micro-sonda electrónica (SEM-EDX, modelo HITACHI S-2500/HITACHI SU6600 FEG-SEM); difracción de rayos X (XRD, modelo PHILIPS “Xpert-MPD”) y espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS, modelo Perkin-Elmer PHI 5400). El análisis del aspecto superficial por SEM confirmó que los métodos de preparación desarrollados permitían obtener películas delgadas de metal activo con morfología y microestructura apropiadas, porosas (permiten la difusión de reactantes o adsorbatos) y con pequeño tamaño de partícula (mayor capacidad de quimisorción y reactividad). Por su parte, los análisis por XPS y XRD permitieron confirmar, respectivamente, el estado de oxidación del metal depositado (estado óxido y/o metálico, el cual puede condicionar los productos formados por hidrogenación de CO<sub>2</sub> e incluso la eficiencia energética del proceso) y la forma cristalográfica en la que se encontraba (ya que algunas son más activas frente a la hidrogenación electropromovida de CO<sub>2</sub>).

A partir de estos resultados se estimaron diferentes propiedades de los electrocatalizadores (tamaño medio de partícula, dispersión metálica, superficie activa, moles de metal activo, etc.) en base a las cuales se podía establecer una comparativa entre ellos y valorar la efectividad del procedimiento de preparación utilizado para su optimización posterior. Los resultados obtenidos se recogen en las publicaciones 1 a 5 del Anexo I de la tesis doctoral. Además, en la tabla 1 del Anexo II, se recogen el método utilizado en la preparación y las principales propiedades estimadas como el tamaño de partícula, la dispersión y el estado de oxidación del metal activo de los distintos electrocatalizadores estudiados.

Los resultados obtenidos sobre electrocatalizadores basados en Pt/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*publicaciones 1,2 y 3*) y Pt/YSZ (*publicación 4*) permitieron confirmar que el método de “dip-coating” permite depositar el Pt directamente en su forma metálica y obtener electrocatalizadores con menor tamaño de partícula metálica de Pt (hasta 30 nm), y por tanto, con una mayor área específica superficial, que los preparados por simple pintado y descomposición térmica a alta temperatura (aproximadamente de 500 nm). Esto implica una mayor capacidad de quimisorción (adsorción y activación de CO<sub>2</sub>) y un mejor comportamiento frente a la captura electropromovida de CO<sub>2</sub>, así como una mayor reactividad, viéndose favorecida la disociación de CO<sub>2</sub> a especies de CO adsorbido, cuya posterior hidrogenación resulta en la formación de hidrocarburos y oxigenados combustibles, y en especial, la disociación de CO a especies carbonosas precursoras de metano, condicionando tanto la actividad catalítica, como la selectividad del electrocatalizador para la hidrogenación de CO<sub>2</sub>. También se encontró que en los electrocatalizadores basados en Pt/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*publicaciones 1,2 y 3*), la etapa de calcinación intermedia a alta temperatura resulta en una sinterización y aglomeración de las partículas de Pt, dando lugar a un incremento de tamaño de partícula de Pt (de 30 a 50 nm), que lleva asociada una menor capacidad de captura, actividad catalítica para la reacción de hidrogenación y selectividad a CH<sub>4</sub>.

Por otra parte, los resultados obtenidos sobre electrocatalizadores basados en Ni/YSZ, Pd/YSZ (*publicación 4*) y Cu/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*publicación 5*) permitieron confirmar que el método de “electroless” solamente permite depositar parcialmente el metal activo en su forma metálica, identificándose también la presencia de óxidos del metal activo correspondiente en la muestra tal cual preparada (previo a la reducción inicial). La técnica de “electroless” permite obtener también un menor tamaño de partícula metálica

(hasta 23 nm en el caso del Cu), y por tanto, una mayor área específica superficial, que los preparados por simple pintado y descomposición térmica a alta temperatura (aproximadamente de 500 nm) y que a priori le proporciona una mayor actividad catalítica.

Los resultados del análisis por XPS obtenidos para el electrocatalizador de Ni/YSZ reflejaron la coexistencia de Ni metálico, NiO e hidróxidos/oxohidróxidos de Ni en la película catalítica depositada, mientras que fueron prácticamente indetectables mediante el análisis por XRD, sugiriendo que la película de Ni depositada es prácticamente amorfa o nanocrystalina (*publicación 4*). Además, el tamaño de partícula estimado (*publicación 4*), resultó ser relativamente grande (alrededor de 150 nm), lo cual implicaría una menor dispersión y por tanto, un peor comportamiento catalítico, pero por el contrario favorecería la deposición de carbono sobre la superficie del catalizador (*publicación 4*), debido a una mayor tendencia a la encapsulación de las partículas de Ni de mayor tamaño, que resulta en el crecimiento de una capa de carbón sobre la superficie del catalizador, reduciendo el acceso a posibles agentes gasificantes ( $H_2O$ ,  $H_2$ , etc..) y por tanto, la reversibilidad del proceso de deposición de carbón. Por otro lado, partículas de mayor tamaño inducen una menor interacción con el soporte conductor de iones oxígeno (YSZ), resultando en una menor movilidad iónica y desfavoreciendo la gasificación de los depósitos carbonosos por reacción con las especies de oxígeno enviadas a la superficie del catalizador, implicando una menor actividad catalítica.

Los resultados de caracterización fisicoquímica del electrocatalizador Pd/YSZ (*publicación 4*) revelaron la coexistencia de paladio metálico y óxidos de paladio en la película de Pd depositada. Por otra parte, el tamaño de partícula estimado (*publicación 4*) resultó ser relativamente grande (alrededor de 300 nm), lo cual condiciona también los compuestos formados, ya que, de acuerdo con la bibliografía (*publicación 4*), sobre partículas de Pd relativamente grandes, el posible CO adsorbido (depositado previamente por la adsorción disociativa de  $CO_2$ ) se hidrogena preferentemente a dimetil éter e hidrocarburos en lugar de a  $CH_4$  y CO (*véase estado del arte en bibliografía*), debido a que la disociación de CO está limitada sobre partículas de Pd relativamente grandes. Además, de acuerdo con la bibliografía (*publicación 4*), sobre partículas de Pd relativamente grandes, el  $CO_2$  se reduce a CO fuertemente adsorbido, que se transforma rápidamente en metanol, y posteriormente se convierte a dimetil éter

e hidrocarburos, desfavoreciéndose su adsorción disociativa a compuestos carbonosos precursores de metano asistida por presencia de hidrógeno superficial.

Por último, los resultados de caracterización fisicoquímica obtenidos para el electrocatalizador Cu/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*publicación 5*) revelaron la coexistencia de cobre metálico y Cu<sub>2</sub>O (Cu<sup>+</sup>) en la película de Cu depositada. El tamaño de partícula metálica calculado (*publicación 5*) para la película de Cu tal cual depositada fue de 23 nm. Además, la presencia de Cu<sup>+</sup> en la superficie catalítica determina la elevada selectividad hacia metanol (y/o compuestos oxigenados tales como etanol y dimetil éter) y las inusualmente bajas selectividades hacia CO y CH<sub>4</sub> sobre este electrocatalizador. En efecto, de acuerdo con la bibliografía, el tamaño de la partícula de Cu determina la selectividad hacia metanol, en especial a bajos niveles de conversión de CO<sub>2</sub>, es decir, las partículas grandes (> 12 nm) son considerablemente más selectivas hacia metanol que las pequeñas (< 3 nm). Por otra parte, y de acuerdo con la bibliografía, la formación de CO (vía RWGS) está más favorecida sobre Cu metálico que sobre Cu parcialmente oxidado. Además, sobre partículas grandes de Cu, la adsorción disociativa de CO para formar especies superficiales precursoras de CH<sub>4</sub> está también restringida y el posible CO formado se adsorbería fuertemente sobre la superficie de Cu, hidrogenándose posteriormente a hidrocarburos oxigenados.

## **D.2. Estudio en planta piloto de la captura electropromovida de CO<sub>2</sub>.**

Se llevó a cabo el estudio a escala piloto del proceso de captura de CO<sub>2</sub> promovida electroquímicamente en condiciones realistas próximas a las encontradas en los gases de salida de procesos de combustión, esto es, presión atmosférica, elevados caudales de gas, en presencia de concentraciones representativas de O<sub>2</sub> y utilizando configuraciones tubulares de electrocatalizadores de Pt/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fácilmente escalables. Inicialmente se seleccionó el Pt como electrocatalizador dada su conocida resistencia a la oxidación por O<sub>2</sub> y al SO<sub>2</sub>, presentes en el gas de combustión. Se realizaron estudios previos de voltametría cíclica (no incluidos en la presente tesis doctoral) sobre diferentes electrocatalizadores de Pt/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/Na- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/YSZ, donde se demostró que el electrocatalizador Pt/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> era el más eficaz para la captura de CO<sub>2</sub> electropromovida, ya que con el electrocatalizador de Pt/Na- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se alcanzó una capacidad de captura de CO<sub>2</sub> muy inferior al basado en K, mientras que el electrocatalizador de Pt/YSZ fue ineficaz para la captura de CO<sub>2</sub> electropromovida.

Con objeto de estudiar el impacto potencial del método de preparación de la película metálica utilizado sobre el comportamiento del electrocatalizador frente a la captura electropromovida de CO<sub>2</sub>, se utilizaron tres electrocatalizadores distintos de Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparados por los siguientes procedimientos (*publicaciones 1 y 2*): deposición de una sola capa de Pt mediante “dip-coating” (EC1DC) o mediante “painting” (ECP) y deposición de dos capas de Pt mediante “dip-coating” con calcinación intermedia a alta temperatura (EC2DC). Las películas de Pt se caracterizaron por diferentes técnicas (XRD y SEM) que pusieron de manifiesto que, si bien en todos los casos la película de Pt obtenida cumplía con los requerimientos impuestos para su uso en electropromoción (*véase apartado A.3.4.*), el diferente método de preparación utilizado resultó en una morfología superficial, un tamaño de partícula de Pt y una dispersión metálica diferentes (*véase tabla 1 del Anexo II*). Por tanto, se demostró que la técnica de “dip-coating” permite obtener películas de Pt con menor tamaño de partícula y mayor dispersión metálica, y así, una mayor actividad frente a la adsorción y activación de CO<sub>2</sub>, así como que, la calcinación intermedia a alta temperatura redundaba en cierta sinterización de la película de Pt. Estos resultados se recogen en las publicaciones 1, 2 y 3.

Primeramente sobre los electrocatalizadores de Pt/K-β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por diferentes procedimientos, se llevaron a cabo estudios de voltametría cíclica para el estudio de la adsorción de CO<sub>2</sub> y formación de compuestos de potasio por medio del bombeo electroquímico de iones potasio hacia la superficie catalítica de Pt. Estos estudios se realizaron en presencia de concentraciones representativas de O<sub>2</sub>, así como, de mezclas binarias CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y a diferentes temperaturas. Posteriormente se llevaron a cabo ensayos de captura electropromovida de CO<sub>2</sub> utilizando el sistema catalítico y las condiciones de operación más apropiadas identificadas durante los estudios de voltametría cíclica. Previamente a ambos estudios, la película de Pt se sometió a una reducción en H<sub>2</sub> y previo a cada ensayo se aplicó un potencial constante de 4 V durante 30 minutos para definir un estado de referencia inicial de “no promoción” donde la superficie catalítica se encuentra libre de iones de K<sup>+</sup>. Ambos estudios se recogen en la publicación 1 del Anexo I de la presente tesis.

Los estudios de “voltametría cíclica” consistieron en llevar a cabo un seguimiento de la corriente eléctrica generada por aplicación de una polarización cíclica, en nuestro caso de 4 V a -3 V (polarización negativa o catódica) y de -3 V a 4V

(polarización positiva o anódica). La aparición de picos durante la aplicación de potenciales decrecientes o crecientes está relacionada, respectivamente, con la migración de agentes promotores (iones de  $K^+$  en nuestro caso) hacia o desde la superficie del Pt y con la formación o descomposición de especies o compuestos formados por reacción entre el promotor y los adsorbatos presentes en la superficie del electrocatalizador. De tal manera, que el área de los picos catódicos y anódicos es proporcional a la cantidad de compuesto de promotor formado o descompuesto sobre la superficie de Pt a resultas de la aplicación de la polarización catódica o anódica correspondiente.

La cobertura de potasio sobre la superficie de Pt para cada barrido (catódico o anódico) se calculó para los distintos electrocatalizadores y en las diferentes condiciones de operación utilizadas. En todos los casos fue posible confirmar la reversibilidad del proceso de captura electropromovida de  $CO_2$ , dado que se obtuvieron valores de la cobertura de potasio coincidentes para ambos barridos, es decir, la mayor parte del potasio enviado a la superficie de Pt durante el barrido catiónico participaba en la formación de las fases (adsorción) que se descomponían durante el barrido anódico (regeneración). También se confirmó que la aplicación de potenciales altamente positivos (4 V) permitía mantener la superficie de Pt libre de potasio (no promoción), es decir, el  $CO_2$  no se quimisorbió sobre la superficie catalítica de Pt en ausencia de promotor, ya que no se observaron picos catódicos de adsorción a potenciales mayores de 2,5 V.

Los resultados de voltametría cíclica se interpretaron en base a estudios mecanísticos y espectroscópicos previos recopilados en la bibliografía y a las reglas de promoción electroquímica comentadas en el apartado A.3. de esta tesis doctoral. Los resultados más destacables obtenidos para cada parámetro estudiado se recogen a continuación:

Los estudios de voltametría cíclica en presencia de distinta composición de gas ( $CO_2/N_2$ ,  $O_2/N_2$  y  $CO_2/O_2/N_2$ ) permitieron identificar las especies o compuestos formados a resultas del bombeo de iones  $K^+$  hacia la superficie catalítica, ya que su formación pudo relacionarse con la posición de los picos (centrados a un cierto potencial). Primeramente mediante estudios en atmósfera de  $CO_2$  en  $N_2$  (12,6 % v/v de  $CO_2$ ) se determinó la formación de carbonatos de potasio, debido a la interacción del

CO<sub>2</sub> con los iones K<sup>+</sup> en la superficie catalítica, asociada a la aparición de un pico catódico (en torno a -1 V), mientras que la descomposición de los mismos fue atribuida a la aparición de un pico anódico (en torno a 1 V). Del mismo modo, estudios realizados en presencia solo de oxígeno (5,3 % v/v O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>) confirmaron la formación de especies oxídicas (óxidos y peróxidos de potasio), producidas por interacción entre iones K<sup>+</sup> y oxígeno adsorbido, debido a la aparición de un pico catódico (próximo a -2 V) y el correspondiente pico anódico (alrededor de 1,5 V), que se atribuyeron a la formación y descomposición de dichos compuestos oxídicos, respectivamente. Por último, también se confirmó la asignación de ambos picos catódicos a la formación de los compuestos de potasio correspondientes en condiciones más realistas (12,6 % v/v CO<sub>2</sub>, 5,3 % v/v O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>), ya que se observó la aparición de ambos picos catódicos atribuibles a la captura de CO<sub>2</sub> en forma de carbonatos de potasio (alrededor de -1 V) y a la formación de especies oxídicas de potasio (alrededor de -2 V).

En estas últimas condiciones, se observaron ciertas peculiaridades relacionadas con el procedimiento de deposición de la película metálica. De esta manera, en el caso del electrocatalizador preparado por deposición de una sola capa de Pt por “dip-coating” se observó un pico catódico adicional a un potencial de 1,5 V, el cual se atribuyó a la formación de especies quimisorbidas de CO<sub>2</sub> (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), debido a su mayor actividad frente a la adsorción y activación de CO<sub>2</sub>, relacionada con su menor tamaño de partícula y mayor dispersión. Estos estudios también demostraron que la captura de CO<sub>2</sub> tanto por adsorción electropromovida (en forma de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) como en forma de carbonatos de potasio, se ve favorecida en presencia de O<sub>2</sub>, como se deduce del incremento del área (o cobertura de potasio) de los picos catódicos correspondientes en presencia de O<sub>2</sub>. En el primer caso, presuntamente debido a que en presencia de oxígeno y a bajas coberturas de potasio, el CO<sub>2</sub> activado sobre la superficie del catalizador (CO<sub>2</sub><sup>-</sup>) reacciona con el oxígeno superficial adsorbido dando lugar a la formación especies más estables (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), mientras que en el segundo caso, presumiblemente debido a que a elevadas coberturas de potasio, la presencia de oxígeno superficial promueve la unión de CO<sub>2</sub> a los centros almacenadores de potasio.

Los estudios de voltametría cíclica realizados a diferentes temperaturas (entre 300 y 450 °C) permitieron confirmar que, por una parte, en ausencia de oxígeno (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>), la captura de CO<sub>2</sub> se incrementa con la temperatura debido a una mejora en la formación de carbonato de potasio, como resultado de la migración de iones potasio

hacia la superficie de Pt inducida térmicamente, además de electroquímicamente, que causa un incremento en el número de centros almacenadores de potasio, como resultado del aumento de la conductividad iónica del electrolito a mayor temperatura, ya que se observó un aumento del área del pico catódico asociado a la formación de carbonato potásico con el incremento de la temperatura.

Por otra parte, en presencia de oxígeno ( $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ), la captura de  $\text{CO}_2$  tanto por adsorción electropromovida (en forma de  $\text{CO}_3^{2-}$ ) como en forma de carbonatos de potasio, se incrementa con la temperatura hasta cierto valor, 350 °C y 400° C, respectivamente, donde el área del pico catódico correspondiente se incrementa consecuentemente hasta dicho valor de temperatura y disminuye a temperaturas superiores.

Por un lado, la formación de especies superficiales de  $\text{CO}_3^{2-}$  se incrementa con la temperatura debido a un incremento de la cobertura superficial de oxígeno con la temperatura a resultas de la mayor conductividad iónica del electrolito, que hace que la transformación del  $\text{CO}_2$  activado ( $\text{CO}_2^-$ ) a especies más estables ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) se produzca en mayor extensión, mientras que a temperaturas superiores a 350 °C disminuye, debido probablemente a la naturaleza endotérmica de la adsorción de  $\text{CO}_2$  que resulta en una disminución de la cobertura de  $\text{CO}_2$  superficial a mayores temperaturas, o debido al bloqueo de centros de adsorción de  $\text{CO}_2$  por el exceso de oxígeno adsorbido inducido térmicamente por el incremento de la cobertura de potasio a mayor temperatura, que favorece en mayor medida la adsorción de  $\text{O}_2$  dada su mayor electronegatividad.

Por otro lado, la formación de carbonatos de potasio se incrementa con la temperatura como resultado del incremento de la cantidad de iones potasio que se transfiere a la superficie de Pt debido a migración térmica, además de electroquímica, de los mismos, que causa un incremento adicional tanto sobre la adsorción disociativa de oxígeno como sobre el número de centros de almacenamiento (potasio) disponibles. A temperaturas superiores a 400 °C, el área del pico asociado a la formación de carbonatos disminuye, ya que la descomposición de carbonatos se inicia a 377 °C, completándose a temperaturas superiores a 527 °C.

Los estudios de voltametría cíclica realizados sobre los tres catalizadores, EC1DC, EC2DC y ECP se compararon para analizar el efecto del procedimiento de preparación utilizado sobre el comportamiento del catalizador frente a la captura

electropromovida de CO<sub>2</sub>. Estos estudios revelaron que el electrocatalizador con menor tamaño de partícula (EC1DC) mostró mayor actividad frente a la adsorción y activación de CO<sub>2</sub>, y por tanto, un mejor comportamiento frente a la captura electropromovida de CO<sub>2</sub>. En efecto, el área y altura del pico asociado con la formación de carbonatos (alrededor de -1 V) se incrementó considerablemente al disminuir el tamaño de partícula, debido a una mejora de los procesos de adsorción y activación de CO<sub>2</sub>, así como de adsorción disociativa de oxígeno, como consecuencia de la mayor área superficial específica asociada a partículas de menor tamaño.

Los estudios de captura electropromovida de CO<sub>2</sub> se llevaron a cabo sobre el electrocatalizador de menor tamaño de partícula de Pt (EC1DC) y utilizando las mejores condiciones de operación identificadas en los estudios de voltametría cíclica.

Primeramente se llevó a cabo la captura electropromovida de CO<sub>2</sub> en forma de carbonatos de potasio. Para ello se aplicó un potencial de -1 V durante 30 min a 400 °C utilizando la composición de gas más realista (12,6 % v/v CO<sub>2</sub>, 5,3 % v/v O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>). Posteriormente, se llevó a cabo la regeneración en presencia de N<sub>2</sub> y a la misma temperatura (400 °C), por vía electroquímica, aplicando potenciales progresivamente crecientes (voltametría lineal) desde el potencial de adsorción (-1 V) hasta 4 V y registrándose la respuesta de la densidad de corriente y concentración de CO<sub>2</sub> en el gas de salida (% v/v) frente al potencial aplicado (o al tiempo de polarización). Se observaron dos picos anódicos (positivos), donde el pico más intenso centrado a 1,8 V, que coincide con la máxima cantidad de CO<sub>2</sub> liberada, correspondía a la descomposición de las especies de carbonato potásico previamente almacenadas durante la polarización negativa, mientras que el pico más pequeño en torno a 3 V, podía atribuirse, de acuerdo a los estudios de voltametría cíclica, a la descomposición de especies de CO<sub>2</sub> quimisorbido y/o especies oxídicas de potasio formadas durante la etapa previa de captura de CO<sub>2</sub>. Por tanto, se confirmó la posibilidad de regenerar por vía electroquímica el sistema, permitiendo así la liberación de CO<sub>2</sub>, sin necesidad de incrementar la temperatura.

El perfil de concentración de CO<sub>2</sub> en el gas de salida frente al tiempo prácticamente reproduce el de intensidad de corriente. Por tanto, se confirmó la posibilidad de llevar a cabo el seguimiento de la descomposición de los compuestos capturados (regeneración) mediante una simple medida eléctrica (a través de un sensor

electroquímico conectado al sistema) sin necesidad de analizar el contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de salida.

La cantidad total de CO<sub>2</sub> capturada se calculó por integración de la curva de concentración de salida de CO<sub>2</sub> frente al tiempo. La capacidad de captura del sistema, calculada a partir de los valores de la cantidad total de CO<sub>2</sub> capturada y de la carga de Pt sobre el catalizador, resultó ser de 1130 mg de CO<sub>2</sub>/g de Pt.

### **D.3. Estudio de tolerancia a inhibidores y venenos y estabilidad a lo largo de múltiples ciclos del electrocatalizador seleccionado para la captura electropromovida de CO<sub>2</sub>.**

La potencial aplicación práctica de la captura de CO<sub>2</sub> en postcombustión requiere también el desarrollo de sistemas estables que permitan separar selectivamente el CO<sub>2</sub> sin el impacto negativo de otros gases coexistentes (H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, etc.) en condiciones representativas de su potencial aplicación, así como su estudio en condiciones realistas a una escala adecuada. Para ello se llevó a cabo un estudio del comportamiento cíclico de adsorción/regeneración del electrocatalizador de Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au seleccionado como más prometedor para el proceso de captura electropromovida de CO<sub>2</sub>, utilizando las mejores condiciones de operación identificadas en los ensayos de comparación previos y en presencia de concentraciones representativas de los diferentes componentes nocivos presentes en el gas de combustión. Por tanto, en estos estudios se analizó el efecto de cada uno de los potenciales inhibidores y venenos presentes en el gas de combustión sobre el comportamiento del catalizador de Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au seleccionado como más prometedor, para análisis de su estabilidad y tolerancia a los mismos.

En el estudio de comportamiento a lo largo de múltiples ciclos consecutivos de adsorción/desorción electropromovida de CO<sub>2</sub> se realizaron, voltametrías cíclicas (entre 4 y -3 V a una velocidad de barrido de 10 mV/s) sobre el catalizador identificado como más prometedor (Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au), y a escala piloto, para el estudio in situ de la adsorción de CO<sub>2</sub> y formación de carbonatos/bicarbonatos de K en la superficie de Pt a la temperatura seleccionada en los estudios comparativos (400 °C) y en diferentes atmósferas gaseosas, tanto en gas estándar (11,2 % CO<sub>2</sub>, 4,7 % CO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>), como tras añadir cada uno de los componentes nocivos del gas de combustión, en concentraciones relevantes (10 % H<sub>2</sub>O, 500 ppm N<sub>2</sub>O, 109 ppm SO<sub>2</sub> y 492 ppm NO), a dicho gas

estándar. Se obtuvieron varios voltagramas (hasta 3) para valorar la reproducibilidad entre ciclos y la estabilidad del sistema.

Se determinó también el potencial a circuito abierto en las distintas atmósferas de proceso. Esto permitió obtener información útil a cerca de la adsorción competitiva de las diferentes especies coexistentes, en base a su carácter electropositivo o donador de electrones (su adsorción disminuye el potencial a circuito abierto) o electronegativo o aceptor de electrones (su adsorción aumenta el potencial a circuito abierto) relativo, ayudando a anticipar o explicar el efecto observado y a identificar los posibles fenómenos de inhibición y envenenamiento sobre el catalizador.

La adición de  $N_2O$ ,  $NO$  o  $H_2O$  al gas estándar aumenta, en diferente medida, el valor del potencial a circuito abierto obtenido (electronegativos). Por tanto, su adsorción competitiva (o la de especies superficiales derivadas) y efecto inhibitor asociado se ven favorecidos al disminuir el potencial, y, por tanto, al incrementarse la presencia de promotor superficial de potasio, desfavoreciéndose simultáneamente la adsorción de  $CO_2$ . Sin embargo, la adición de  $SO_2$  al gas estándar se traduce en un menor potencial a circuito abierto (electropositivo). Por tanto, al disminuir el potencial e incrementar la presencia de promotor superficial, su adsorción competitiva y efecto nocivo asociado se ven desfavorecidos, dejando los centros de adsorción disponibles para el  $CO_2$ .

Para confirmar el efecto de la presencia de oxígeno sobre la captura electropromovida de  $CO_2$  en las condiciones de estudio, primeramente se llevaron a cabo voltametrías cíclicas en presencia ( $CO_2/O_2/N_2$ ) y ausencia ( $CO_2/N_2$ ) de oxígeno, obteniéndose resultados similares a los de la publicación 1, constatándose también que el estado estacionario se alcanzaba a partir del segundo ciclo.

La capacidad de captura de  $CO_2$  del sistema se incrementa en presencia de agua (*publicación 2*), por formación de especies de bicarbonato potásico, asociada a la aparición de un nuevo pico catódico alrededor de  $-0.5$  V, además de especies de carbonato potásico, asignada a la aparición del pico catódico a  $-1$  V, siendo la cantidad de total de  $CO_2$  capturado (suma de las áreas de ambos picos), mayor que en ausencia de agua (área del pico centrado a  $-1$  V). Además la presencia de  $H_2O$  contribuiría a aumentar la estabilidad del sistema, ya que evita, al mismo tiempo, la formación de especies oxídicas de potasio que pueden contribuir a la desactivación del mismo. En efecto, en presencia de agua (*publicación 2*) se observó la desaparición del pico

catódico correspondiente alrededor de -2 V, debido a que la formación de grupos hidroxilo superficiales, resultantes de la disociación de H<sub>2</sub>O a elevadas coberturas superficiales de potasio (a potenciales muy negativos), imposibilita la adsorción de oxígeno, y por tanto, la formación de las especies oxídicas resultantes. Se observó que el efecto del agua era reversible.

La capacidad de captura de CO<sub>2</sub> disminuye ligeramente en presencia de N<sub>2</sub>O (*publicación 2*), supuestamente por adsorción competitiva del mismo sobre los centros de Pt, dificultando la adsorción de CO<sub>2</sub> y la formación de especies de carbonato, resultando en una disminución de los picos asociados a su formación (a -1 V) y descomposición a (a 1,5 V), así como en la aparición de un nuevo pico catódico no resuelto alrededor de -2 V atribuible a la formación de nitritos y nitratos potásicos, por reacción entre N<sub>2</sub>O adsorbido y especies derivadas de la adsorción disociativa de oxígeno favorecida a bajos potenciales (elevadas coberturas de potasio), y del correspondiente pico anódico asociado a la descomposición de los mismos (a 2,5 V). La disminución en la cobertura superficial de oxígeno resultante limitaría la formación de especies oxídicas (óxidos y peróxidos de potasio) y explicaría la desaparición, prácticamente total, del pico catódico correspondiente. Además, se comprobó que, a lo largo de los ciclos, no se producía acumulación de compuestos de nitrógeno (derivados del N<sub>2</sub>O) en la superficie del catalizador que pudiera dar lugar a desactivación del mismo, ya que el área de los picos asociados a la formación y descomposición de carbonato potásico permanecía constante a lo largo de los mismos.

La capacidad de captura de CO<sub>2</sub> disminuye en presencia de SO<sub>2</sub> (*publicación 2*), aunque el sistema permite la separación selectiva de CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub> por formación de los correspondientes compuestos de potasio (a -1 V y 0 V, respectivamente) y posterior descomposición de los mismos a diferentes potenciales (1,5 y 3 V, respectivamente). El SO<sub>2</sub> se adsorbería competitivamente, dificultando la captura de CO<sub>2</sub> (vía adsorción y formación de carbonatos), oxidándose posteriormente a SO<sub>3</sub> por el oxígeno adsorbido disociativamente sobre Pt y envenenando los centros de adsorción/almacenamiento por formación de sulfitos y sulfatos más estables, como se desprende de la disminución observada en el área de los picos asociados con la formación y descomposición de carbonatos y especies oxídicas y el correspondiente aumento en la de los picos atribuibles a la formación (a 0 V) y descomposición (a 3 V) de especies de azufre (sulfitos/sulfatos de potasio) a lo largo de los ciclos.

En presencia de NO (*publicación 2*), se observa un ensanchamiento y un incremento de la intensidad de los picos negativos y positivos a lo largo de los ciclos, que hace que resulte prácticamente imposible discernir entre los diferentes picos catódicos o anódicos a resultas de la distorsión del voltograma inducida por la presencia de NO. El ambiente de reacción utilizado sugiere la formación de especies superficiales de promotor adicionales (nitritos/nitratos de potasio) durante la polarización negativa, como indica la aparición de un pico no resuelto a -2 V, las cuales se descomponen durante la polarización positiva dando lugar a la aparición del pico correspondiente a 2,5 V. Los picos atribuibles a la formación de carbonatos y especies oxídicas de potasio son prácticamente imperceptibles en presencia de NO, lo que demuestra el acusado efecto perjudicial del NO sobre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>. El NO se adsorbería competitivamente, oxidándose posteriormente a NO<sub>2</sub> por el oxígeno adsorbido disociativamente sobre Pt. Ambos NO y NO<sub>2</sub> se adsorberían en forma nitritos/nitratos sobre los centros superficiales de potasio, dando lugar a una disminución considerable de la cantidad de carbonato de potasio almacenada y por tanto, de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> del sistema.

De esta manera, estos estudios demuestran que sobre el electrocatalizador tubular de Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es posible capturar CO<sub>2</sub>, tanto por adsorción selectiva electropromovida del mismo, como vía formación de carbonatos y bicarbonatos por reacción del CO<sub>2</sub> con los iones potasio bombeados electroquímicamente desde el electrolito sólido hacia la superficie catalítica de Pt, en condiciones representativas de gases de combustión a escala piloto. Por un lado, se observó que la presencia de H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub> en el gas mejoró la captura de CO<sub>2</sub>. Por otro lado, el SO<sub>2</sub> presente en el gas de combustión envenena los centros (de adsorción /almacenamiento) de captura de CO<sub>2</sub> del electrocatalizador, mientras que el NO dificultó considerablemente la captura de CO<sub>2</sub>, sin embargo, la presencia de N<sub>2</sub>O no alteró prácticamente nada la captura de CO<sub>2</sub>. Por último, estos estudios demostraron además, que el sistema catalítico puede ser regenerado, permitiendo la separación selectiva del CO<sub>2</sub> del gas de combustión, mediante descomposición electroquímica de los diferentes compuestos previamente formados y almacenados bajo la aplicación de diferentes potenciales sin necesidad de incrementar la temperatura.

#### **D.4. Estudio en planta piloto de la hidrogenación electropromovida de CO<sub>2</sub> a combustibles.**

Se llevó a cabo el estudio a escala piloto del proceso de hidrogenación electropromovida de CO<sub>2</sub> a combustibles en condiciones representativas de su posible aplicación práctica, como son: elevados caudales de gas, temperaturas relativamente bajas, presión atmosférica, y utilizando composiciones de gas representativas de corrientes concentradas de CO<sub>2</sub> procedentes de procesos de captura en post-combustión, más en concreto mediante absorción con aminas, así como relaciones variables de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, simulando un flujo discontinuo de H<sub>2</sub> generado a partir de energías renovables intermitentes (solar, eólica, hidráulica, etc.). Además, se emplearon configuraciones tubulares de electrocatalizador fácilmente adaptables a dispositivos existentes (reactores de flujo convencional) y electrocatalizadores preparados mediante procedimientos fácilmente escalables.

Se realizaron ensayos comparativos de hidrogenación electropromovida de CO<sub>2</sub> sobre electrocatalizadores de Pt/YSZ/Au preparado por “painting”, Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au (1 y 2 capas) preparados por “dip-coating” y Ni/YSZ/Au, Cu/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au y Pd/YSZ/Au preparados por “electroless”, para selección del electrocatalizador más prometedor y las condiciones de operación más apropiadas para el proceso (en términos de conversión de CO<sub>2</sub> y selectividad al producto objetivo). Dichos ensayos, permitieron analizar, además, el efecto de las distintas variables de operación (temperatura, caudal, potencial, razón H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, etc.) sobre el comportamiento de los electrocatalizadores.

Cada uno de los diferentes electrocatalizadores fue sometido a una reducción inicial en H<sub>2</sub> a 400 °C durante 1 hora. Antes de cada experimento se sometió al electrocatalizador a un potencial de 4 V (K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o a condiciones de circuito abierto (YSZ) durante 30 minutos, para establecer un mismo estado de referencia inicial (ausencia de promotor superficial) que garantizase la reproducibilidad.

Se observaron diferentes resultados experimentales para los diferentes electrocatalizadores de hidrogenación de CO<sub>2</sub> frente al mismo cambio en las condiciones de ensayo (caudal, razón H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, temperatura y polarización), aunque, en general, el control de la producción de CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O puede llevarse a cabo por modificación del potencial aplicado, existiendo un valor óptimo de potencial

(o cobertura superficial de promotor), a un caudal, temperatura y razón  $H_2/CO_2$  determinados, que maximiza la selectividad a los distintos productos.

Con objeto de analizar el efecto de la temperatura sobre la hidrogenación electropromovida de  $CO_2$  y con vistas a identificar la temperatura de operación más adecuada para el proceso, se llevaron a cabo ensayos a temperatura programada (desde 200 a 400 °C) tanto en ausencia de promoción (ausencia de promotor superficial) a 4 V y bajo condiciones de circuito abierto (aproximadamente a 0 V) para K- $\beta$ - $Al_2O_3$  e YSZ, respectivamente, como bajo aplicación de diferentes potenciales constantes (+ 2 V y -2 V).

Inicialmente, dado que se pretendía confirmar los resultados previos existentes en el estado del arte al inicio de esta tesis doctoral, donde sólo se observó formación de CO sobre catalizadores basados en metales nobles (Pt, Pd, etc.) a temperaturas mínimas entre 380 °C y 400 °C, en el caso de los electrocatalizadores de Pt, en lugar de ensayos a temperatura programada se llevaron a cabo voltametrías cíclicas (resultados no mostrados) a diferentes temperaturas (entre 300 y 450 °C), que permitieron identificar 400 °C, como la temperatura a la que el efecto promotor (o formación de compuestos superficiales) era máximo.

Como se ha comentado en el apartado de desarrollo de electrocatalizadores, los productos principales que se forman dependen del catalizador y método de preparación utilizado. Así, sobre Pt/K- $\beta$ - $Al_2O_3$ /Au (1 capa depositada mediante “dip-coating”) se forma preferentemente  $CH_4$  y CO (*publicación 3*) mientras que sobre Pt/YSZ/Au (“painting”) y Pt/K- $\beta$ - $Al_2O_3$ /Au (2 capas por “dip-coating” con calcinación intermedia) se forman principalmente CO,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_6$  y  $CH_3OH$  (*publicaciones 4 y 3, respectivamente*). Por otro lado, el catalizador Ni/YSZ/Au (“electroless”) mostró una gran tendencia hacia la deposición de compuestos carbonosos, observándose también formación de hidrocarburos, principalmente  $C_2H_6$  y  $C_3H_6$  (*publicación 4*). Sobre el catalizador de Pd/YSZ/Au se forman principalmente  $C_2H_6$ ,  $C_3H_6$  y  $C_2H_6O$ , produciéndose también la deposición de compuestos carbonosos en cierta extensión (*publicación 4*). Finalmente, sobre Cu/K- $\beta$ - $Al_2O_3$ /Au se forman principalmente  $CH_3OH$ ,  $C_2H_6O$ ,  $C_2H_5OH$  y CO (*publicación 5*).

En general (*publicación 5*), la conversión de equilibrio de  $CO_2$  hacia metanol y etanol disminuye al aumentar la temperatura. Tanto el etanol como el dimetil éter

pueden formarse también vía hidrogenación/hidratación y deshidratación del metanol, respectivamente. En efecto, el metanol se convierte en dimetil éter a temperaturas entre 250-300 °C y ambos, metanol y dimetil éter, se transforman en hidrocarburos a temperaturas de alrededor de 400 °C, donde la producción de CO (RWGS) y metano (metanación), se ven también más favorecidas. Por otro lado (*publicación 4*), la deposición de carbón, es decir la cantidad de compuestos carbonosos superficiales formados y su estabilidad, se incrementa con la temperatura.

En consonancia con lo anteriormente expuesto, sobre el electrocatalizador de Cu/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au (*publicación 5*), la conversión de CO<sub>2</sub> y las selectividades hacia CH<sub>3</sub>OH y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH presentan un máximo a una temperatura dada, mientras la selectividad a C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH disminuye con el incremento de temperatura tanto en condiciones de circuito abierto (aproximadamente 0 V), como para cualesquiera de los potenciales aplicados (4 V, 2 V y -2 V). Además, en todos los casos, las selectividades hacia C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O son mayores cuando la selectividad hacia CH<sub>3</sub>OH es menor, indicando que las correspondientes reacciones de formación de estos compuestos compiten sobre la superficie de Cu. La aplicación de polarización negativa (-2 V), da lugar a un incremento (se duplica) del valor máximo de conversión de CO<sub>2</sub> alcanzado con respecto a condiciones de no promoción (4 V). El valor máximo de la selectividad hacia CH<sub>3</sub>OH también se incrementa al disminuir el potencial, siendo dicho incremento mayor en condiciones de circuito abierto (se triplica) y además se obtiene a menor temperatura (alrededor de 300-325 °C). La selectividad hacia C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH mejora ligeramente en ausencia de polarización (aproximadamente a 0 V) a temperaturas de 325 °C. A temperaturas superiores a 325 °C, tanto la ausencia de polarización, como la aplicación de +2 V da lugar a un incremento considerable (alrededor del triple) del valor máximo de la selectividad hacia C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O. Los resultados obtenidos mostraron que la conversión de CO<sub>2</sub> y selectividad hacia los diferentes combustibles oxigenados de interés alcanzaron un máximo para temperaturas en torno a 300-325 °C. Por tanto, se seleccionó una temperatura de 325 °C como más apropiada para el proceso, dado que el efecto promotor potencial del potasio se incrementa con la temperatura a resultas de la mejora de la conductividad iónica del electrolito sólido a mayor temperatura.

Sobre los electrocatalizadores de Ni/YSZ/Au y Pd/YSZ/Au (*publicación 4*), la conversión de CO<sub>2</sub> disminuye al incrementarse la temperatura, tanto en ausencia de polarización (a aproximadamente 0 V) como para cualesquiera de los potenciales

aplicados (2 V y -2 V), debido a que se favorece la deposición de carbón y, por tanto, la inhibición tanto de la disociación de CO<sub>2</sub> como de la posterior formación de hidrocarburos vía hidrogenación de las especies superficiales resultantes. La aplicación de polarización positiva (+2 V) y negativa (-2 V), da lugar a un incremento y disminución, respectivamente, de los niveles de conversión de CO<sub>2</sub> alcanzados a una temperatura dada en relación a condiciones de circuito abierto. En el primer caso (+2 V), debido a que los iones oxígeno bombeados hacia la superficie del electrocatalizador pueden eliminar los depósitos carbonosos y además, de acuerdo a las reglas de promoción electroquímica comentadas anteriormente, daría lugar a un incremento de la cobertura superficial de hidrógeno que también podría contribuir a la gasificación de dichos depósitos. Por el contrario, la disminución en los niveles de conversión observada bajo polarización negativa (-2 V), podría deberse a un incremento de la deposición de carbón, ya que se favorece la reacción de reducción de CO<sub>2</sub> a carbono (vía sustracción de iones O<sup>2-</sup>) y la desorción y liberación de hidrógeno. Sin embargo, la razón de mejora de la velocidad de conversión de CO<sub>2</sub> alcanza un valor máximo a una temperatura dada (350 °C), ya que el efecto promocional se incrementa con la temperatura a resultas del incremento de la conductividad iónica del electrolito. En el caso concreto del electrocatalizador de Pd/YSZ/Au (*publicación 4*), la selectividad hacia C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> apenas se ve afectada por la temperatura y la selectividad hacia dimetil éter y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> aumenta y disminuye, respectivamente, con la temperatura dependiendo de la polarización aplicada (en ausencia de polarización o 2 V) mostrando tendencias opuestas, lo cual indica que se forman a través de reacciones competitivas. Es decir, la aplicación de polarización positiva favorece la formación de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> a expensas de la de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, ya que de acuerdo a bibliografía, la formación de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O se favorece en condiciones de circuito abierto, donde la cobertura de ambos reactivos (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) se supone muy similar, mientras se ve desfavorecida a valores mayores de potencial.

El estudio del efecto del potencial aplicado sobre la conversión de la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> y la selectividad hacia los diferentes combustibles de interés sobre los distintos electrocatalizadores candidatos (*publicaciones 3, 4 y 5*) se llevó a cabo mediante ensayos potencioestáticos (entre 4 y -3 V, en electrocatalizadores de K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y entre 2 y -2 V, en electrocatalizadores de YSZ) a la temperatura seleccionada en los ensayos a temperatura programada y a diferentes ratios H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (entre 1 y 4) y caudales (entre 90 y 522 l/h).

El comportamiento electrocatalítico observado se racionalizó considerando el efecto de la variación del potencial aplicado sobre la fortaleza del enlace de quimisorción de los reactivos y especies intermedias, y de acuerdo a los mecanismos propuestos para la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> sobre los distintos electrocatalizadores. En general, el CO<sub>2</sub> (aceptor de e<sup>-</sup>) no se quimisorbe sobre superficies metálicas de Pt, Pd, Ni o Cu en ausencia de promoción, a 4 V para K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y en ausencia de polarización para YSZ. Sin embargo, la presencia de K<sup>+</sup> sobre la superficie de Pt (*publicación 3*) y Cu (*publicación 5*) o la retirada de iones O<sup>2-</sup> de la superficie de Pt, Ni y Pd (*publicación 4*), derivada de la aplicación de potenciales decrecientes, favorece la activación superficial de CO<sub>2</sub> en forma de ion carboxilato (CO<sub>2</sub><sup>\*-</sup>).

La aplicación de potenciales positivos favorece la adsorción disociativa de hidrógeno (donador de e<sup>-</sup>), dando lugar a un incremento en la cobertura de hidrógeno y a una disminución en la cobertura de CO<sub>2</sub>, siendo la adsorción de CO<sub>2</sub> la etapa limitante de la reacción. Sin embargo, la adsorción disociativa de CO<sub>2</sub> se ve favorecida en presencia de hidrógeno coadsorbido. Así, el CO resultante, puede bien desorberse (RWGS), bien disociarse a especies superficiales de carbono, en especial sobre electrocatalizadores metálicos más dispersos de menor tamaño de partícula (Ej.: Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au 1 capa “dip-coating”), las cuales pueden hidrogenarse gradualmente a metano o acumularse en la superficie (deposición de carbón), o bien hidrogenarse gradualmente a C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, metanol, dimetil éter, etanol, metano, etc. Esto último ocurre, en especial, sobre electrocatalizadores metálicos menos dispersos de mayor tamaño de partícula (Ej.: Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au 2 capas “dip-coating” con calcinación intermedia), sobre los cuales la disociación de CO está limitada, y/o en los cuales el metal activo se encuentra parcialmente oxidado (Ej.: Cu<sup>+</sup> en Cu/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au).

En general, de acuerdo a las reglas de promoción electroquímica, a elevados potenciales positivos la cobertura superficial de hidrógeno sería superior a la de las especies resultantes de la disociación de CO<sub>2</sub> o CO, favoreciéndose la formación de hidrocarburos (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> principalmente) o CH<sub>4</sub>, respectivamente. La desorción de CO (donador de electrones más débil que el H<sub>2</sub>) y por tanto, la reacción RWGS también se vería favorecida a potenciales positivos.

Por su parte, la aplicación de potenciales decrecientes o negativos, daría lugar al bombeo de iones  $O^{2-}$  o  $K^+$ , respectivamente, desde o hacia la superficie del electrocatalizador, favoreciéndose la reducción total y/o la adsorción disociativa de  $CO_2$  (aceptor de electrones), mientras se desfavorece la de  $H_2$  (donador de electrones) y la de  $CO$  (menor capacidad aceptora de electrones que  $CO_2$ ) que tienden a desorberse, lo cual resulta en una menor selectividad hacia hidrocarburos ( $C_3H_6$  y  $C_2H_6$ , principalmente) y  $CH_4$  (comportamiento electrofóbico), ya que en estas condiciones, la cobertura superficial de hidrógeno sería menor que la de las especies superficiales formadas a partir de  $CO_2$  o  $CO$  y estas no podrían ser totalmente hidrogenadas, lo que implica una mayor selectividad hacia  $CO$  (comportamiento electrofílico) y acumulación de depósitos carbonosos superficiales.

Por otro lado, en general, la formación de  $CH_3OH$  y otros oxigenados derivados ( $C_2H_5OH$  y  $C_2H_6O$ ) se ve favorecida en ausencia ( $O^{2-}$  en condiciones de circuito abierto a aproximadamente 0 V) o a coberturas muy bajas ( $K^+$  a potenciales ligeramente positivos o negativos) de promotor superficial. Esto es debido a que, en general, el  $CO_2$  no se adsorbe sobre los electrocatalizadores en ausencia de promotor superficial y al mismo tiempo estos muestran considerable actividad catalítica para la formación y liberación de hidrógeno. Por tanto, es de esperar que la adsorción de  $CO_2$  e  $H_2$  compitan sobre la superficie del electrocatalizador en estas condiciones, y por tanto, la formación de  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$  y  $C_2H_6O$  este limitada por la adsorción disociativa de ambos, de tal manera, que la selectividad hacia  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$  y  $C_2H_6O$  presenta un máximo a un valor de potencial determinado (comportamiento tipo volcán) que dependerá de las condiciones de operación utilizadas y del electrocatalizador.

Además, en estos ensayos se constató (*publicación 3*) que la conversión de  $CO_2$  y el grado de promoción alcanzados fueron mayores para el catalizador de Pt/K- $\beta Al_2O_3/Au$  1 capa “dip-coating”, de menor tamaño de partícula (mayor reactividad e interacción metal/soporte), que para el catalizador de Pt/K- $\beta Al_2O_3/Au$  2 capas “dip-coating” con calcinación intermedia.

Por tanto, no solo la activación inicial del  $CO_2$ , sino también el control de la selectividad al producto deseado pueden llevarse a cabo por modificación del potencial aplicado.

En algunos casos (*publicaciones 3 y 5*) se analizó el impacto de la variación del caudal de gas sobre el efecto promocional, conversión de CO<sub>2</sub> y selectividad hacia diferentes combustibles de interés industrial. En concreto para el electrocatalizador de Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au (1 capa “dip-coating”) se observó que, a 400 °C y utilizando una razón de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> igual a 1, el nivel de promoción aumenta, mientras la conversión de CO<sub>2</sub> disminuye con el incremento del caudal de gas, en especial a potenciales negativos donde la reacción de RWGS está más favorecida, como resultado del menor tiempo de contacto disponible para que la reacción tenga lugar. De acuerdo a esto, la selectividad hacia CO disminuye mientras que la selectividad hacia CH<sub>4</sub> aumenta al incrementarse el caudal de gas, indicando que CH<sub>4</sub> y CO se forman en paralelo. Por tanto, un incremento del caudal de gas favorece la reacción de metanación (formación de CH<sub>4</sub>) a expensas de la reacción de RWGS (formación de CO). Sin embargo, el comportamiento electroquímico no se modifica con la variación en el caudal de gas, es decir, el catalizador mostró un comportamiento electrofílico para el ratio de mejora de la conversión de CO<sub>2</sub> y la selectividad a CO, mientras que se observó un comportamiento electrofóbico para la formación de CH<sub>4</sub>.

En cuanto al efecto de la razón H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (entre 1 y 4) sobre la conversión de la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> y la selectividad hacia los diferentes combustibles de interés (*publicaciones 3, 4 y 5*), en general, la conversión de CO<sub>2</sub> se incrementa al incrementarse la razón H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, mientras que el efecto sobre la selectividad hacia los diferentes combustibles de interés dependerá de la estequiometría de la reacción de formación correspondiente.

En efecto, la formación de CO se ve favorecida para razones de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> próximas a 1, que se corresponde con la estequiometría requerida para la reacción de RWGS. La formación de CH<sub>4</sub> se ve favorecida termodinámicamente para razones H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> próximas a 4, que se corresponden con la estequiometría de la reacción de metanación y, sobre determinados catalizadores (menor tamaño de partícula), también para razones H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 2, que se corresponden con las requeridas por estequiometría para la formación de especies carbonosas precursoras de CH<sub>4</sub> vía reducción total de CO<sub>2</sub> a C. Por otro lado, razones de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de alrededor de 3 se corresponden con las requeridas estequiométricamente para la formación de CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, favoreciéndose termodinámicamente bajo estas condiciones. La formación de CH<sub>3</sub>OH se ve también favorecida, sobre determinados catalizadores (mayor tamaño de

partícula), para razones  $H_2/CO_2$  de 2, pues se corresponde con la requerida para la formación de metanol por hidrogenación del CO obtenido por adsorción disociativa de  $CO_2$  sobre la superficie del catalizador. Por tanto, en general, la conversión de  $CO_2$  y la selectividad hacia  $CH_4$  aumentaron y la selectividad a CO disminuyó al incrementarse la razón  $H_2/CO_2$ , mientras la selectividad a hidrocarburos y oxigenados disminuyó para razones  $H_2/CO_2$  distintas de las requeridas por la estequiometría de la reacción de formación correspondiente.

El nivel de promoción (o razón de mejora de la velocidad de reacción de  $CO_2$ ), en general aumentó con el incremento de la razón  $H_2/CO_2$ , excepto para el valor de 2, donde se observó una disminución en el nivel de promoción, presumiblemente por bloqueo parcial de la interfase catalizador-gas-electrolito por las especies carbonosas depositadas por la reacción de reducción total de  $CO_2$ , dificultándose la migración de iones promotores desde el electrolito sólido a la superficie del electrocatalizador.

En concreto sobre los distintos electrocatalizadores candidatos (*publicaciones 3, 4 y 5*), se observó que para el caso del electrocatalizador de Pt/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au 1 capa “dip-coating” (*publicación 3*), hubo un incremento en la conversión de  $CO_2$  y una disminución en el nivel de promoción alcanzado al incrementarse la razón  $H_2/CO_2$  de 1 a 2. El incremento en la conversión se atribuyó al hecho de que un valor de la razón  $H_2/CO_2$  de 2 se corresponde con el estequiométrico requerido para la reducción total de  $CO_2$  (a carbono). La selectividad hacia  $CH_4$  aumenta igualmente debido presumiblemente al incremento en la formación de especies carbonosas superficiales precursoras de  $CH_4$ , vía reducción de  $CO_2$ . Por el contrario, la formación de CO (RWGS), se ve favorecida termodinámicamente para una razón  $H_2/CO_2$  estequiométrica de 1 y, por tanto, se observó que la selectividad a CO disminuía al aumentar la razón  $H_2/CO_2$ . Por otra parte, la disminución en el nivel de promoción observada puede ser indicativa de un bloqueo parcial de la interfase catalizador-gas-electrolito por las especies carbonosas depositadas por la reacción de reducción total de  $CO_2$  (favorecida a razones  $H_2/CO_2$  de 2), que dificultaría la migración de iones promotores desde el electrolito sólido a la superficie del electrocatalizador.

Asimismo, sobre el electrocatalizador de Pt/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au 2 capas “dip-coating” (*publicación 3*), al incrementarse la razón  $H_2/CO_2$  de 3 a 4, se observó un incremento de la conversión de  $CO_2$  (especialmente a potenciales negativos), debido presumiblemente

al mayor exceso de hidrógeno en el medio de reacción, así como una ligera disminución de los niveles de promoción. La mayor disponibilidad de hidrógeno en el medio de reacción también redundó en una menor competitividad de las diferentes reacciones de hidrogenación sobre la superficie catalítica. Así, las selectividades hacia  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{CH}_4$  apenas se vieron afectadas por el incremento de la razón  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ , mientras a potenciales superiores a  $-0,5\text{ V}$ , donde la formación de  $\text{CH}_3\text{OH}$  fue apreciable, la selectividad hacia hidrocarburos  $\text{C}_2+\text{C}_3$  se incrementó mientras que la selectividad hacia  $\text{CO}$  y  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  disminuyó con el incremento de la razón  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  (de 3 a 4). Esto se atribuyó a que, de acuerdo a la bibliografía, el metanol formado da lugar a un bloqueo de los centros activos para la reacción de RWGS (formación de  $\text{CO}$ ), formando intermedios superficiales que favorecen la síntesis de hidrocarburos.

Del mismo modo, un incremento de la razón  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  sobre el electrocatalizador de  $\text{Pt/YSZ/Au}$  (*publicación 4*), produjo un aumento en la conversión de  $\text{CO}_2$ , en condiciones de promoción (a potenciales altamente positivos y negativos), como resultado, supuestamente, de la mayor disponibilidad de hidrógeno con respecto al requerido estequiométricamente para la síntesis de los diferentes productos de hidrogenación, excepto en el caso de utilizar una razón  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  de 2, donde se alcanzan los valores máximos de conversión frente a potencial aplicado, debido a la contribución adicional de la reacción de reducción total de  $\text{CO}_2$  favorecida en estas condiciones. Por el contrario, los niveles de promoción disminuyeron, siendo mínimos para un valor de la razón  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  de 2, debido a que en este caso se dificulta la migración de  $\text{O}_2^-$  por bloqueo parcial de la triple interfase (catalizador, gas y electrolito) por las especies carbonosas resultantes de la reducción total de  $\text{CO}_2$ , favorecida para dicha razón  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ . A potenciales altamente positivos y negativos, la selectividad a  $\text{CO}$  se incrementa y disminuye con el incremento de la razón  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ , mostrando un mínimo en condiciones de circuito abierto (a aproximadamente  $0\text{ V}$ ) para razones  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  de 3 y 4. Las selectividades a  $\text{C}_2\text{H}_6$  y/o  $\text{C}_3\text{H}_6$  siguen, en general, una tendencia opuesta a la de  $\text{CO}$ , mostrando un máximo en condiciones de circuito abierto para una razón de  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  de 3 y 4, respectivamente. La selectividad a  $\text{CH}_3\text{OH}$  mostró un máximo en condiciones próximas a circuito abierto ( $0,5\text{ V}$ ), para una razón  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  de 2, que se corresponde con aquella requerida por estequiometría para la síntesis de metanol por hidrogenación del  $\text{CO}$  resultante de la adsorción disociativa de  $\text{CO}_2$ , favoreciéndose termodinámicamente la formación de  $\text{CH}_3\text{OH}$  a expensas de otros productos de hidrogenación.

Sobre el catalizador de Ni/YSZ/Au (*publicación 4*), bajo polarización positiva, donde la adsorción disociativa de hidrógeno se ve favorecida, los niveles de conversión de CO<sub>2</sub> alcanzados son menores al disminuir la razón H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (de 4 a 1). Por tanto, se produce una disminución de la conversión de CO<sub>2</sub> como resultado de una disminución de la cobertura superficial de hidrógeno por debajo de la requerida por estequiometría para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> hacia los diferentes hidrocarburos. Por el contrario, bajo polarización negativa, donde la reducción total de CO<sub>2</sub> (vía retirada de O<sup>2-</sup> superficial) se ve favorecida, los niveles de conversión de CO<sub>2</sub> alcanzados son mayores al disminuir la razón H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (de 4 a 1), debido a que la formación de depósitos carbonosos se ve favorecida al haber menos hidrógeno superficial disponible para eliminarlos.

Sobre el catalizador de Cu/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au (*publicación 5*), los resultados obtenidos a diferentes razones de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, a 522 l/h y 325 °C, demostraron que el máximo en la conversión de CO<sub>2</sub> aumenta con el incremento de la razón de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (de 2 a 4), como resultado del incremento en la disponibilidad de hidrógeno en relación a la requerida estequiométricamente para la síntesis de los diferentes hidrocarburos oxigenados, mientras que la máxima selectividad hacia los diferentes hidrocarburos oxigenados (metanol, etanol y dimetil éter) se alcanzó para una razón de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 2. En el caso del CH<sub>3</sub>OH y dimetil éter esto se produce porque esta razón se corresponde con la estequiométrica requerida para su formación vía hidrogenación del CO resultante de la adsorción disociativa de CO<sub>2</sub>. Igualmente, de acuerdo al mecanismo propuesto en bibliografía, la formación de especies derivadas del CH<sub>3</sub>OH, tales como el C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, se ve también favorecida para esta razón H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Por otro lado, se observó que la selectividad a dimetil éter sigue una tendencia frente a la razón H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> opuesta a la de CH<sub>3</sub>OH y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

Finalmente por comparación de los valores máximos de conversión de CO<sub>2</sub>, selectividad hacia diferentes combustibles de interés industrial e incremento relativo en ambos alcanzado por promoción electroquímica para los distintos electrocatalizadores estudiados (*véase tabla 2 del Anexo II*), se concluyó que el catalizador de Cu/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au fue el más prometedor para el proceso y por tanto, se procedió al estudio de su comportamiento a largo plazo.

Uno de los principales retos en el avance de la tecnología de hidrogenación de CO<sub>2</sub> a combustibles es incrementar la eficiencia energética del proceso, es decir, reducir

los requerimientos energéticos para producir los productos. La tendencia es a maximizar la producción de los productos (selectividad) con el mínimo aporte energético. Así, de los resultados obtenidos para el catalizador de Cu/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au (*publicación 5*) a diferentes caudales, temperaturas, potenciales y relaciones H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, se identificaron los valores de 522 l/h, 325 °C, 1,5 V y 3 como óptimos, ya que se obtuvieron valores relativamente elevados de conversión de CO<sub>2</sub> y selectividad hacia dimetil éter acompañados de un máximo en la eficiencia de corriente y un mínimo en el coste energético asociado a la obtención de dicho producto, con bajas selectividades hacia el resto de los productos (principalmente CH<sub>3</sub>OH y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). Esto último se traduce en un producto (dimetil éter) de mayor pureza e implica también menor coste asociado a la purificación del mismo. Por otro lado, el dimetil éter es un combustible líquido susceptible de uso directo en motores diésel, además de ser el producto que daría lugar a una mayor reducción potencial de CO<sub>2</sub> (1,913 Toneladas de CO<sub>2</sub>/Toneladas de dimetil éter), al tiempo que generaría un cierto valor económico, dada su elevada demanda global y valor de mercado, que permitiría sufragar parcialmente el coste asociado a la captura de CO<sub>2</sub>. Por todo esto, se consideró el dimetil éter como el mejor producto objetivo.

#### **D.5. Estudio de comportamiento a largo plazo del electrocatalizador seleccionado para la hidrogenación electropromovida de CO<sub>2</sub>.**

La potencial aplicación práctica de la hidrogenación de CO<sub>2</sub> requiere también el desarrollo de sistemas estables y durables en condiciones representativas de su potencial aplicación, así como su estudio en condiciones realistas a una escala adecuada. Para ello se llevó a cabo un estudio del comportamiento a largo plazo del electrocatalizador de Cu/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au (seleccionado como más prometedor), donde primeramente se realizó un escalado del electrocatalizador al doble de su longitud. Seguidamente, se realizaron una serie de estudios previos (a diferentes caudales y potenciales) para verificar la ausencia de limitaciones a la transferencia de materia y, además, confirmar la idoneidad de las condiciones de operación seleccionadas en etapas previas (*véanse figuras 1 y 2 del Anexo II, respectivamente*). Del análisis de la tendencia de la conversión de CO<sub>2</sub> y velocidad de reacción de CO<sub>2</sub> ( $r_{CO_2}$ ) con el caudal de gas (*figura 1 del Anexo II*) se puede concluir que el sistema está libre de limitaciones a la transferencia materia, dado que la conversión de CO<sub>2</sub> disminuye al aumentar el caudal y la velocidad de reacción de CO<sub>2</sub> se estabiliza a partir de cierto valor de caudal (522 l/h).

En la figura 2 del Anexo II, se muestra el efecto del potencial aplicado (entre -1,5 y 3V) sobre la conversión de CO<sub>2</sub> y la selectividad hacia C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O (producto objetivo), a 325 °C, utilizando una razón de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 3 y un caudal de 1044 l/h. Se observa que a 1,4 V la conversión de CO<sub>2</sub> es ligeramente mayor y la selectividad hacia C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O está muy próxima a la obtenida bajo el potencial óptimo (1,5 V) seleccionado en los ensayos previos (*publicación 5*). Además a este valor de potencial se mejora la eficiencia Faradaica y se disminuye el consumo energético para la producción de dimetil éter, mejorándose por tanto, la eficiencia energética del proceso.

Por último, se llevó a cabo un estudio del comportamiento catalítico a largo plazo del sistema por seguimiento de la conversión de CO<sub>2</sub> frente al tiempo de operación. En la figura 3 del Anexo II se muestra la evolución de la conversión de CO<sub>2</sub> durante la operación continuada del electrocatalizador en estas condiciones (325 °C, 1044 l/h, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3 y 1,4 V). Se observó que la conversión de CO<sub>2</sub> disminuye con el tiempo de operación, debido supuestamente al bloqueo de los centros activos de Cu por acumulación de compuestos, principalmente carbonatos e hidróxidos tal como se confirmó por análisis por XPS (no mostrados) del electrocatalizador usado. Al final del ensayo, se comprobó que la aplicación de un potencial de 4 V durante 30 min permitía recuperar casi totalmente el comportamiento del electrocatalizador, pues de esta forma se conseguiría descomponer los compuestos superficiales formados y liberar los centros activos del electrocatalizador de Cu, y por tanto, la regeneración e incremento de la vida útil del electrocatalizador, evitándose así la parada del proceso (para la regeneración y reposición del catalizador) o la variación de las condiciones de operación (incremento de temperatura para mantener el nivel de conversión a expensas de perder selectividad al producto deseado) como ocurre en los catalizadores convencionales.

#### **D.6. Identificación de fenómenos de desactivación.**

Se llevó a cabo la caracterización fisicoquímica de los electrocatalizadores tanto tal cual preparados como tras su uso en los ensayos de captura o hidrogenación. La correlación entre el comportamiento observado en los ensayos y los cambios producidos en las propiedades fisicoquímicas del electrocatalizador a resultas de su exposición al ambiente de proceso permitió identificar y estudiar la desactivación potencial de los mismos, que representa también una medida de su estabilidad/durabilidad.

En general, los electrocatalizadores sufrieron procesos de sinterización químico-térmica de la película metálica, evidenciándose por un incremento del tamaño de partícula y/o una disminución de la dispersión tras los ensayos.

En el caso del electrocatalizador de Pt/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au utilizado en los experimentos de captura multiciclo bajo diferente composición de gas (*publicación 2*), la exposición del catalizador al gas de proceso dio lugar a un incremento del tamaño de partícula de Pt, que se puso de manifiesto dada la mayor intensidad de los picos de XRD asociados a Pt metálico en las muestras usadas, acompañado de formación de óxidos e hidróxidos de Pt, tal y como revelaron los análisis XPS de la muestra usada. Se observó también un incremento de la intensidad de los picos de XRD asociados a K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tras los ensayos. Esto apunta a una sinterización químico-térmica de ambos de (Pt y K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) debida a la exposición del electrocatalizador a la atmósfera oxidante y húmeda utilizada en los ensayos. Los análisis por XPS evidenciaron también cierta acumulación de especies de azufre (sulfitos y sulfatos) y nitrógeno (nitritos, nitratos, etc.) en la superficie del catalizador que pudo contribuir a la disminución de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> observada a lo largo de los sucesivos ciclos.

En el caso del electrocatalizador de Pt/YSZ/Au (*publicación 4*), tanto la reducción inicial como su exposición a la atmósfera reductora de reacción resultaron en una sinterización y aglomeración de las partículas de Pt (observado por SEM), dando lugar a un incremento de su cristalinidad que se puso de manifiesto dado que los picos de XRD asociados a Pt metálico mostraron mayor intensidad en las muestras usadas. Sin embargo, no se detectaron otras fases de Pt en las muestras usadas, ya que éste se encontraba en su forma metálica.

En el caso del electrocatalizador de Ni/YSZ/Au (*publicación 4*), en las muestras usadas tuvo lugar un incremento del tamaño de partícula (SEM) y cristalinidad (XRD). Además, los resultados obtenidos (XPS) parecen indicar que durante la reacción, la película de Ni podía ser parcialmente reducida a Ni y oxidada/re-oxidada a NiO en presencia de los iones O<sup>2-</sup> superficiales.

Los resultados obtenidos para el electrocatalizador de Pd/YSZ/Au (*publicación 4*), indicaron que tanto la reducción inicial como su exposición a la atmósfera reductora de reacción dieron lugar a una reducción total de los óxidos de Pd iniciales (XRD y

XPS) y a una sinterización, y por tanto, a un incremento del tamaño de las partículas de Pd (SEM y XRD).

Por último, los resultados obtenidos en los ensayos de hidrogenación de CO<sub>2</sub> sobre el electrocatalizador de Cu/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au junto a los de caracterización fisicoquímica (por XPS, XRD y SEM) del mismo (*publicación 5*), tanto tal cual preparado como tras su uso en los ensayos, permitieron constatar que el electrocatalizador era estable bajo las modificaciones cíclicas (promoción/no promoción) del potencial, ya que no se encontraron signos de desactivación, salvo una ligera sinterización de las partículas de Cu al someterlas a la reducción inicial con hidrógeno y a los ensayos en atmósfera reductora. En efecto, en las películas de Cu usadas (*publicación 5*) se observó (SEM) un aumento del tamaño de partícula de Cu acompañado de una disminución de la dispersión metálica (estimada a partir del tamaño de partícula) y de la razón Cu/Al (calculada por XPS), lo que apunta a una sinterización químico-térmica de la película de Cu. La comparación de difractogramas (*publicación 5*) de películas de Cu frescas y usadas, confirmó una reducción casi completa del Cu<sub>2</sub>O y un incremento del tamaño de partícula de Cu metálico (pico de Cu<sub>2</sub>O apenas detectable y pico Cu más abrupto) en las muestras usadas.

Se analizaron, igualmente, los cambios producidos en las propiedades conductoras de los electrocatalizadores tras exposición al gas de proceso, observándose, en algunos casos, variaciones atribuibles también a procesos de sinterización.

## **E. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

---



De los resultados obtenidos en la presente investigación se pueden obtener las siguientes conclusiones:

.Desarrollo de electrocatalizadores para captura e hidrogenación electropromovida de CO<sub>2</sub>.

Por combinación de los resultados de caracterización fisicoquímica de los electrocatalizadores tal cual preparados (frescos) y el comportamiento frente a captura o hidrogenación electropromovida de CO<sub>2</sub> observado se desprende que:

- Los métodos de preparación optimizados (“dip-coating” y “electroless”) empleados en el desarrollo de los electrocatalizadores estudiados permitieron obtener películas más delgadas y dispersas del metal activo con una microestructura porosa, morfología superficial, tamaño de partícula metálica y conductividad eléctrica adecuada para su empleo en el proceso electropromovido concreto (captura o hidrogenación a combustibles de CO<sub>2</sub>).
- Los métodos de preparación de “dip-coating” y “electroless” permiten obtener electrocatalizadores con menor tamaño de partícula metálica, y por tanto, con una mayor área específica superficial, capacidad de quimisorción (adsorción y activación de CO<sub>2</sub>), reactividad (actividad catalítica para la hidrogenación de CO<sub>2</sub>) e interacción metal-electrolito (promoción electroquímica) que los preparados por el procedimiento convencional de pintado y posterior descomposición térmica a alta temperatura (“painting”).
- La técnica de “dip-coating” permite depositar el Pt directamente en su forma conductora metálica, mientras que utilizando el método de “electroless” solo parte del metal activo (Ni, Pd o Cu) se deposita en su forma conductora metálica, identificándose también presencia de hidróxidos y/u óxidos del metal activo correspondiente en los catalizadores tal cual preparados.
- Tanto el tamaño de partícula como el estado de oxidación del metal activo condicionan el tipo de compuestos que se forman mayoritariamente en la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>.
- En general, la capacidad de captura, la actividad catalítica, el nivel de electropromoción, la deposición de carbón y las selectividades a CO y CH<sub>4</sub> se

incrementaban, mientras la selectividad a hidrocarburos  $C_2+C_3$  y oxigenados ( $CH_3OH$ ,  $C_2H_6O$  y  $C_2H_5OH$ ) disminuían al disminuir el tamaño de partícula metálica.

- En los electrocatalizadores de  $Pt/K-\beta Al_2O_3$  preparados por “dip-coating”, la etapa de calcinación intermedia a alta temperatura resulta en una sinterización y aglomeración de las partículas de Pt, dando lugar a un incremento de tamaño de partícula, que se traduce en una menor capacidad de captura, actividad catalítica para la reacción de hidrogenación y selectividad a  $CH_4$ .
- En el caso del catalizador de  $Cu/K-\beta Al_2O_3$ , la presencia de  $Cu^+$  y de partículas de Cu metálico relativamente grandes determinó, probablemente, la elevada selectividad a hidrocarburos oxigenados y las inusualmente bajas selectividades hacia CO y  $CH_4$  observadas.

#### Captura electropromovida de $CO_2$ sobre $Pt/K-\beta Al_2O_3$ .

- El electrocatalizador tubular de  $Pt/K-\beta Al_2O_3$  es capaz de capturar  $CO_2$  en condiciones representativas de gases de combustión a escala piloto, no solo por adsorción selectiva electropromovida, sino también en forma de carbonatos y bicarbonatos por reacción con los iones potasio electroquímicamente suministrados a la superficie de Pt. Por tanto, la aplicación de la promoción electroquímica de la catálisis permite mejorar la capacidad de captura y selectividad del sistema.
- El proceso de captura electropromovida de  $CO_2$  sobre  $Pt/K-\beta Al_2O_3$  es reversible.
- El electrocatalizador puede ser regenerado por vía electroquímica, permitiendo la separación de  $CO_2$ , por descomposición de los compuestos previamente almacenados (carbonatos y bicarbonatos, sulfatos y sulfitos, etc.) a diferentes potenciales, sin necesidad de incrementar la temperatura, con el consiguiente ahorro energético en relación a tecnologías de captura por adsorción convencional, donde la liberación del  $CO_2$  se lleva a cabo por variaciones de la temperatura (TSA) o la presión (PSA/VSA).
- El seguimiento del proceso de captura electropromovida de  $CO_2$  puede llevarse a cabo mediante una simple medida de la intensidad de corriente eléctrica generada

bajo la polarización aplicada (en la práctica mediante un sensor electroquímico conectado al sistema), sin necesidad de analizar la concentración de  $\text{CO}_2$  en el gas de salida, permitiendo optimizar la duración de ambas secuencias (adsorción y regeneración).

- Se confirmó que el  $\text{CO}_2$  no se quimisorbe sobre la superficie catalítica de Pt en ausencia de promotor (a elevados potenciales positivos).
- La capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  sobre Pt/K- $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$  se incrementa al disminuir el tamaño de partícula de Pt, debido a una mejora de los procesos de adsorción y activación de  $\text{CO}_2$ , como consecuencia de la mayor área específica superficial asociada a las partículas de menor tamaño.
- La capacidad de captura de  $\text{CO}_2$ , tanto por adsorción electropromovida, como en forma de carbonatos de potasio, se incrementa en presencia de  $\text{O}_2$ . En el primer caso por formación de especies superficiales más estables y en el segundo caso porque se promueve la unión del  $\text{CO}_2$  a los centros almacenadores de potasio.
- La capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  se incrementa con la temperatura, hasta cierto valor que depende de la estabilidad térmica de las especies formadas, debido a un incremento de la conductividad iónica del electrolito y por tanto, de la cobertura superficial de iones promotores de potasio a mayores temperaturas.
- La presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  provoca un incremento de la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  del sistema por formación de especies de bicarbonato potásico y de carbonato potásico.
- La presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  contribuiría a aumentar la estabilidad del sistema, ya que evita la formación de especies oxídicas de potasio que pueden contribuir a la desactivación del mismo.
- La capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  apenas se ve afectada en presencia de  $\text{N}_2\text{O}$ . Aunque se observó un ligero efecto inhibitor del mismo, atribuible a adsorción competitiva sobre los centros de Pt y formación de nitritos/nitratos superficiales, que dificultaría la adsorción de  $\text{CO}_2$  y la formación de especies de carbonato. El efecto del  $\text{N}_2\text{O}$  es reversible y no parece dar lugar a desactivación por acumulación de compuestos de nitrógeno a lo largo de los ciclos.

- La capacidad de captura de CO<sub>2</sub> disminuye en presencia de SO<sub>2</sub> y a lo largo de los ciclos consecutivos de adsorción/regeneración, a resultas de la adsorción competitiva del mismo además del envenenamiento de los centros de adsorción/almacenamiento vía formación de sulfitos/sulfatos.
- La capacidad de captura de CO<sub>2</sub> disminuye considerablemente en presencia de NO, debido a adsorción competitiva y formación de nitritos/nitratos sobre los centros de adsorción/almacenamiento de potasio.
- La promoción electroquímica se presenta como una técnica prometedora para disminuir el efecto negativo de los diferentes componentes nocivos (N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> y NO) presentes en los gases de escape de procesos de combustión, pues permite disminuir la adsorción competitiva de los mismos mediante la modificación de la cobertura superficial de potasio por variación del potencial aplicado.

#### Hidrogenación electropromovida de CO<sub>2</sub> a combustibles.

- Las diferentes configuraciones tubulares de electrocatalizador desarrolladas (Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/K-β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/YSZ, Ni/YSZ y Pd/YSZ) permitieron la activación, vía promoción electroquímica, del proceso de hidrogenación de CO<sub>2</sub>, a escala piloto y en condiciones realistas, es decir, a elevados caudales, presión atmosférica, temperaturas relativamente bajas y en presencia de composiciones gaseosas representativas de procesos de captura de CO<sub>2</sub> en postcombustión y caudales discontinuos de hidrógeno renovable. Además, en estos sistemas, el control de la producción de los diferentes combustibles de interés (CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) puede llevarse a cabo por migración controlada de iones K<sup>+</sup> (K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y O<sup>2-</sup> (YSZ), respectivamente, hacia o desde la superficie del electrocatalizador, vía modificación del potencial aplicado, existiendo un valor de potencial (o cobertura superficial de promotor), a un caudal, temperatura y razón H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> determinadas, que maximiza la conversión y la selectividad a los distintos productos. En concreto sobre los distintos electrocatalizadores se encontró que:
  - Sobre Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au (1 capa “dip-coating”), la conversión de CO<sub>2</sub> puede mejorarse hasta en 20 veces por migración controlada de K<sup>+</sup> desde el electrolito sólido a la superficie del catalizador vía disminución del potencial

aplicado (comportamiento electrofílico). Además, fue posible incrementar hasta en 7,5 veces la selectividad a  $\text{CH}_4$  al incrementar el potencial aplicado en 1 V (comportamiento electrofóbico), en condiciones donde la RWGS (formación de CO) se ve favorecida termodinámicamente ( $400\text{ }^\circ\text{C}$  y  $\text{H}_2/\text{CO}_2=1$ ).

- Sobre Pt/K- $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ /Au (2 capas “dip-coating”), la conversión de  $\text{CO}_2$  puede mejorarse hasta en 6 veces por migración controlada de  $\text{K}^+$  desde el electrolito sólido a la superficie del catalizador mediante la aplicación de potenciales decrecientes (comportamiento electrofílico). Además, fue posible incrementar hasta en 2,7 veces la selectividad a  $\text{CH}_4$  al incrementar el potencial aplicado en aproximadamente 1,5 V (comportamiento electrofóbico). Las selectividades a  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  mostraron un máximo alrededor de 1 V (comportamiento tipo volcán) que se corresponde con una mejora de la selectividad de hasta 27 y 16 veces, respectivamente.
  - Sobre Pt/YSZ/Au, la conversión de  $\text{CO}_2$  y las selectividades a  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{CH}_4$  pueden mejorarse por modificación del potencial aplicado hasta 3,2, 6, 3, 800 y 30 veces, respectivamente.
  - Sobre Ni/YSZ/Au, la conversión de  $\text{CO}_2$  puede mejorarse bajo polarización positiva (2 V) hasta en 2,4 veces.
  - Sobre Pd/YSZ/Au, la conversión de  $\text{CO}_2$  puede mejorarse bajo polarización tanto positiva como negativa hasta en 1,3 veces.
  - Sobre Cu/K- $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ /Au, la conversión de  $\text{CO}_2$  y las selectividades a  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  y  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  pueden mejorarse hasta 4,3, 34, 22 y 3,4 veces, respectivamente, por migración controlada de  $\text{K}^+$  desde el electrolito sólido a la superficie del catalizador vía modificación del potencial aplicado.
- La conversión de  $\text{CO}_2$  y el grado de promoción alcanzados se incrementan al disminuir el tamaño de partícula de Pt (mayor reactividad e interacción metal/soporte).
  - Los productos principales formados dependen del catalizador y método de preparación utilizados:

- Sobre electrocatalizadores metálicos más dispersos de menor tamaño de partícula (Pt/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au 1 capa depositada mediante “dip-coating”) se forman CH<sub>4</sub> (por hidrogenación de especies carbonosas resultantes de la disociación de CO) y CO (desorción de CO).
  - Se forman CO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y CH<sub>3</sub>OH sobre electrocatalizadores metálicos menos dispersos de mayor tamaño de partícula (Pt/YSZ/Au “painting” y Pt/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au 2 capas por “dip-coating” con calcinación intermedia), donde la disociación de CO a especies precursoras de metano está limitada.
  - Sobre electrocatalizadores preparados por “electroless” de tamaño de partícula relativamente grande y/o donde el metal activo se encuentra parcialmente oxidado se forman principalmente hidrocarburos y oxigenados: C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y depósitos carbonosos sobre Ni/YSZ/Au; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O sobre Pd/YSZ/Au y CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH sobre Cu/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au.
- En cuanto al efecto de la temperatura sobre la hidrogenación de CO<sub>2</sub>:
- Sobre Cu/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au, la conversión de CO<sub>2</sub> y selectividad hacia los diferentes combustibles oxigenados de interés alcanzaron un máximo a una temperatura dada (325 °C), compitiendo las distintas reacciones de formación sobre la superficie del catalizador.
  - Sobre Ni/YSZ/Au y Pd/YSZ/Au, la conversión de CO<sub>2</sub> disminuye y la deposición de carbón se favorece al aumentar la temperatura, mientras la razón de mejora de la velocidad de conversión de CO<sub>2</sub> alcanza un valor máximo a una temperatura dada.
  - Sobre Pd/YSZ/Au, la selectividad hacia C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> apenas se ve afectada por la temperatura y la selectividad hacia dimetil éter y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> aumenta y disminuye, respectivamente, con la temperatura dependiendo de la polarización aplicada (en ausencia de polarización o 2 V) mostrando tendencias opuestas. La aplicación de polarización positiva favorece la formación de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> a expensas de la de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O.

- En cuanto al efecto del potencial aplicado sobre el proceso de hidrogenación electropromovida de CO<sub>2</sub>, en general, se encontró que:
  - El CO<sub>2</sub> no se quimisorbe sobre Pt, Pd, Ni o Cu en ausencia de promoción, a 4 V para K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y en ausencia de polarización para YSZ.
  - A elevados potenciales positivos (mayor cobertura superficial de hidrógeno) se favorece la formación de hidrocarburos (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> principalmente) o CH<sub>4</sub> vía hidrogenación de especies resultantes de la adsorción disociativa de CO<sub>2</sub>/CO y la desorción del CO formado vía RWGS.
  - La aplicación de potenciales negativos o decrecientes, daría lugar al bombeo de iones O<sup>2-</sup> o K<sup>+</sup>, desde o hacia la superficie del electrocatalizador, respectivamente, lo cual resulta en una menor selectividad hacia hidrocarburos (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, principalmente) y CH<sub>4</sub> (comportamiento electrofóbico) y en una mayor selectividad hacia CO (comportamiento electrofílico) y acumulación de depósitos carbonosos superficiales, ya que en estas condiciones, la cobertura superficial de hidrógeno sería menor que la de las especies resultantes de la adsorción disociativa de CO<sub>2</sub>/CO y estas no podrían ser totalmente hidrogenadas.
  - La formación de CH<sub>3</sub>OH y otros oxigenados derivados (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) se ve favorecida en ausencia o a coberturas bajas de promotor superficial (O<sup>2-</sup> o K<sup>+</sup>), mostrando, la selectividad hacia CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, un máximo a un valor de potencial determinado (comportamiento tipo volcán) que dependerá de las condiciones de operación utilizadas y del electrocatalizador.
- En cuanto al efecto del caudal de gas en la hidrogenación electropromovida de CO<sub>2</sub>:
  - Sobre Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au (1 capa “dip-coating”) (400 °C, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=1), el nivel de promoción aumenta, mientras la conversión de CO<sub>2</sub> disminuye y la reacción de metanación (formación CH<sub>4</sub>) se favorece a expensas de la reacción de RWGS (formación de CO) con el incremento del caudal de gas, como resultado del menor tiempo de contacto disponible para que la reacción tenga lugar.

- Sobre Cu/K- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 °C, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3), el incremento de caudal de gas favorece la reacción de síntesis de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O a expensas de la de metanol y etanol.
- En cuanto al efecto de la razón H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> sobre la hidrogenación electropromovida de CO<sub>2</sub>, en general, se encontró que:
  - La conversión de CO<sub>2</sub> aumentó al incrementarse la razón H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> debido a un aumento de disponibilidad de H<sub>2</sub> en el medio de reacción.
  - La selectividad hacia CH<sub>4</sub> aumentó y la selectividad a CO disminuyó al incrementarse la razón H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, dado que la formación de CO (RWGS) se ve favorecida para H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=1 y la de CH<sub>4</sub> para H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4 (metanación) y para H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=2 (reducción total de CO<sub>2</sub> a especies carbonosas precursoras de CH<sub>4</sub>).
  - La selectividad a hidrocarburos y oxigenados (CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) disminuyó para razones H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> distintas de las requeridas por la estequiometría de la reacción de formación correspondiente: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3 para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=2 para la hidrogenación del CO resultante de la adsorción disociativa de CO<sub>2</sub>.
  - El nivel de promoción (mejora de la velocidad de conversión de CO<sub>2</sub>) aumento con la razón H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, excepto para el valor de 2, donde disminuyó, presumiblemente por bloqueo parcial de la interfase de transferencia de iones promotores vía deposición de carbón resultante de la reducción total de CO<sub>2</sub>.
- En concreto, en cuanto al efecto de la razón H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> sobre la hidrogenación electropromovida de CO<sub>2</sub>, se encontró que:
  - Sobre Pt/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au (1 capa “dip-coating”), al incrementarse la razón H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 1 a 2, la conversión de CO<sub>2</sub> y selectividad a CH<sub>4</sub> aumentaron, mientras que el nivel de promoción y al selectividad de CO disminuyeron, debido a un incremento en disponibilidad de H<sub>2</sub> y dado que en estas condiciones se favorece la reducción total de CO<sub>2</sub> a especies carbonosas precursoras de CH<sub>4</sub> cuya acumulación dificultaría la migración de K<sup>+</sup>.

- Sobre el electrocatalizador de Pt/K- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au (2 capas “dip-coating”), el incremento de la razón H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 3 a 4, y por tanto, del exceso de hidrógeno en el medio de reacción, redundó en un aumento de la conversión de CO<sub>2</sub> (especialmente a potenciales negativos) y de la selectividad hacia hidrocarburos C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub> (especialmente a potenciales superiores a -0,5 V) y en una disminución de los niveles de promoción y de la selectividad hacia CO y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, mientras que las selectividades hacia CH<sub>3</sub>OH y CH<sub>4</sub> apenas se vieron afectadas.
- Sobre el electrocatalizador de Pt/YSZ/Au, la conversión de CO<sub>2</sub> se incrementó y el nivel promoción disminuyó al aumentar la razón H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, excepto para el valor de 2, donde alcanzaron un valor máximo y mínimo, respectivamente, dado que, en estas condiciones, se favorece la reacción de reducción total de CO<sub>2</sub> a compuestos carbonosos. Las selectividades a C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y/o C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> siguen en general, una tendencia opuesta a la del CO. La selectividad hacia CH<sub>3</sub>OH mostró un máximo para una razón H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 2, donde su formación, vía hidrogenación del CO adsorbido se ve favorecida.
- Sobre el catalizador de Ni/YSZ/Au, bajo polarización positiva, donde la adsorción disociativa de hidrógeno se ve favorecida, la conversión de CO<sub>2</sub> disminuye al disminuir la razón H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (de 4 a 1), dada la menor disponibilidad de H<sub>2</sub> asociada. Bajo polarización negativa, donde la reducción total de CO<sub>2</sub> (vía retirada de O<sup>2-</sup> superficial) se ve favorecida, la conversión de CO<sub>2</sub> disminuye al disminuir la razón H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (de 4 a 1), debido a que la formación de depósitos carbonosos se ve favorecida al existir menos hidrógeno superficial disponible para eliminarlos.
- Sobre el catalizador de Cu/K- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au, el máximo en la conversión de CO<sub>2</sub> aumenta con el incremento de la razón de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (de 2 a 4), como resultado del incremento en la disponibilidad de H<sub>2</sub>, mientras que la máxima selectividad hacia los diferentes hidrocarburos oxigenados (metanol, etanol y dimetil éter) se alcanzó para una razón de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 2, que se corresponde con la estequiométrica requerida para su formación vía hidrogenación del CO resultante de la adsorción disociativa de CO<sub>2</sub>. Por otro lado, se observó

que la selectividad hacia dimetil éter sigue una tendencia frente a la razón  $H_2/CO_2$  opuesta a la de  $CH_3OH$  y  $C_2H_5OH$ .

- Se seleccionó el electrocatalizador más prometedor (Cu/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au) para el proceso y las condiciones de operación (522 l/h, 325 °C, 1,5 V y  $H_2/CO_2=3$ ) que permitían maximizar la producción (selectividad) al producto objetivo (dimetil éter) con el mínimo aporte energético y coste, y por tanto, maximizar la eficiencia energética del proceso minimizando los costes asociados a la producción de los productos.
- Se observó una disminución de la conversión de CO<sub>2</sub> sobre el electrocatalizador de Cu/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au con el tiempo de operación en las condiciones de proceso seleccionadas, si bien el electrocatalizador puede ser regenerado por vía electroquímica in-situ durante el ensayo, permitiendo alargar su vida útil, evitando la parada del proceso (para regeneración/reposición del catalizador) o el incremento de temperatura de operación (para mantener el nivel de conversión a expensas de perder selectividad al producto deseado), como ocurre en los catalizadores convencionales, con la consiguiente disminución de los costes de operación del proceso y ahorro energético en relación a tecnologías de hidrogenación catalítica convencional.

#### Identificación de fenómenos de desactivación.

- Los electrocatalizadores sufrieron procesos de desactivación principalmente por sinterización químico-térmica de la película metálica o de otras fases presentes (K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):
  - En el caso del electrocatalizador de Pt/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au utilizado en los experimentos de captura multicyclo bajo diferente composición de gas, la exposición del electrocatalizador al gas de proceso dio lugar a sinterización hidrotérmica de K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y químico-térmica de Pt (formación de óxidos e hidróxidos de Pt) y a cierta acumulación de compuestos de azufre (sulfitos y sulfatos) y nitrógeno (nitritos, nitratos, etc.) en la superficie del catalizador, que pudo contribuir a la disminución de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> observada.

- En el caso del electrocatalizador de Pt/YSZ/Au tanto la reducción inicial como su exposición a la atmósfera reductora de reacción resultaron en una sinterización de Pt.
- En el caso del electrocatalizador de Ni/YSZ/Au tuvo lugar una sinterización químico-térmica que podría deberse a una reducción/re-oxidación de la película de Ni durante la reacción.
- En el caso del electrocatalizador de Pd/YSZ/Au tanto la reducción inicial como su exposición a la atmósfera reductora de reacción dieron lugar a una reducción total de los óxidos de Pd iniciales y a una sinterización de las partículas de Pd.
- En el caso del electrocatalizador de Cu/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au, tanto la reducción inicial como su exposición a la atmósfera reductora de reacción dieron lugar a una reducción casi completa de Cu<sub>2</sub>O y a una sinterización químico-térmica de la película de Cu.

#### Recomendaciones futuras.

Con objeto de ampliar y completar los resultados obtenidos en esta tesis doctoral se recomienda:

- Investigar el comportamiento para la captura de CO<sub>2</sub> de sistemas de promoción electroquímica basados en metales no nobles y estables frente a procesos de oxidación, mejorándose así la economía del proceso.
- Investigar el proceso de captura electropromovida de CO<sub>2</sub> en un reactor de doble cámara con ambos electrodos catalíticamente activos, de forma que mientras sobre uno de ellos se llevaría a cabo la adsorción de CO<sub>2</sub>, en el otro se lleva a cabo la liberación del CO<sub>2</sub>, lo cual redundaría en un diseño más compacto y menor tamaño de reactor, con la consiguiente disminución en los costes de proceso.
- Incrementar la capacidad de quimisorción y la actividad catalítica para la captura e hidrogenación electropromovidas de CO<sub>2</sub> aumentando la dispersión de los centros activos en la superficie catalítica, mediante la optimización de los métodos de preparación disponibles o desarrollando otros nuevos.

- Investigar el proceso de hidrogenación electropromovida de CO<sub>2</sub> a combustibles en reactores de doble cámara basados en electrolitos sólidos protónicos (conductores de H<sup>+</sup>) con ambos electrodos catalíticamente activos y expuestos cada uno a distinto ambiente de proceso, de forma que en una de las cámaras se lleve a cabo la producción (vía electrolisis, reformado, etc.) in-situ del hidrógeno (protones) necesario para la reacción, y en la otra cámara, la hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub>. Esto permite anticipar una disminución del tamaño del reactor al combinarse varios procesos en una sola unidad más compacta, con la consiguiente disminución de costes del proceso y ahorro energético, al tiempo que permitiría el almacenamiento potencial de energías renovables.

## **F. BIBLIOGRAFÍA**

---



- Abla, M.; Choi, J-C.; Sakakura, T. “*Halogen-free process for the conversion of carbon dioxide to urethanes by homogeneous catalysis*”. **Chem. Commun.** **2001**. 2238-2239.
- Abla, M.; Choi, J-C.; Sakakura, T. “*Nickel-catalyzed dehydrative transformation of CO<sub>2</sub> to urethanes*”. **Green Chem.** **2004**. 6, 524-525.
- Ali, K.A.; Abdullah, A.Z.; Mohamed, A.R. “*Recent development in catalytic technologies for methanol synthesis from renewable sources: A critical review*”. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.** **2015**. 44. 508.
- Amenomiya, Y. “*Methanol synthesis from CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> II. Copper-based binary and ternary catalysts*”. **Appl. Catal.** **1987**. 30, 57-68.
- Anastasijevic, A. “*NEMCA-From discovery to technology*”. **Cat. Today.** **2009**. 146, 308-311.
- Ando, H.; Xu, Q.; Fujiwara, M.; Matsumura, Y.; Tanaka, M.; Souma, Y. “*Hydrocarbon synthesis from CO<sub>2</sub> over Fe-Cu catalysts*”. **Catal. Today.** **1998**. 45, 229-234.
- Aresta, M. “*Carbon Dioxide as a Chemical Feedstock*”. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2010**.
- Aresta, M.; Dibenedetto, A. “*The contribution of the utilization option to reducing the CO<sub>2</sub> atmospheric loading: research needed to overcome existing barriers for a full exploitation of the potential of the CO<sub>2</sub> use*”. **Catal. Today.** **2004**. 98, 455-462.
- Aresta, M.; Quaranta, E. “*Carbon dioxide: a substitute for phosgene*”. **Chem. Tech.** **1997**. 27, 32-40.
- Atsumi, S.; Hanai, T.; Liao, J.C. “*Non-fermentative pathways for synthesis of branched-chain higher alcohols as biofuels*”. **Nature.** **2008**. 451, 86–89.
- Avgouropoulos, G.; Ioannides, T.; Matralis, H. “*Influence of the preparation method on the performance of CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts for the selective oxidation of CO*”. **Applied Catalysis B: Environ.** **2005**. 56, 87-93.

- Azuma, M.; Hashimoto, K.; Hiramoto, M.; Watanabe, M.; Sakata, T. “*Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Various Metal Electrodes in Low-Temperature Aqueous  $\text{KHCO}_3$  Media*”. **J. Electrochem. Soc.** **1990**. 137, 1772-1778.
- Balomenou, S.; Tsiplakides, D. “*Electrochemical promoted catalysis: Towards practical utilization*”. **Chem. Ind. Chem. Eng. Quart.** **2008**. 14, 97-105.
- Balomenou, S.; Tsiplakides, D. “*Milestones and perspectives in electrochemically promoted catalysis*”. **Catalysis Today.** **2009**. 146, 312-318.
- Baranova, E.A.; Thursfield, A.; Brosda, S.; Fóti, G.; Comninellis, C.; Vayenas, C. G. “*Electrochemically induced oscillations of  $\text{C}_2\text{H}_4$  oxidation over thin sputtered Rh catalyst films*”. **Catalysis Letters.** **2005**. 105, 15-21.
- Barchas, R.; Davis, R. “*The Kerr-McGee/ABB Lummus Crest technology for the recovery of  $\text{CO}_2$  from stack gases*”. **Energy Conversion and Management.** **1992**. 33, 333-340.
- Bebelis, S.; Karasali, H.; Vayenas, C.G. “*Electrochemical promotion of the  $\text{CO}_2$  hydrogenation on Pd/YSZ and Pd/ $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst-electrodes*”. **Solid State Ionics.** **2009**, 179, 1391-1395.
- Bebelis, S.; Karasali, H.; Vayenas, C.G. “*Electrochemical promotion of the  $\text{CO}_2$  hydrogenation on Rh/YSZ electrodes*”. **Appl Electrochem.** **2008**, 38, 1127-1133.
- Beller, M.; Federsel, C.; Jackstell, R. “*State-of-the-Art Catalysts for Hydrogenation of Carbon Dioxide*”. **Angew. Chem. Int. Ed.** **2010**. 49, 6254-6257.
- Berger, A. “*The Effect of Greenhouse Gases on Climate*”. Proceedings of the Conference on the Future Energy Systems and Technology for  $\text{CO}_2$  Abatement, Antwerp. **2002**.
- Blekkan, E.; Lillebø, A.; Holmen, A.; Enger, B. “*Fischer–Tropsch conversion of biomass-derived synthesis gas to liquid fuels*”. **WIREs Energy Environ.** **2013**. 2, 507–524.
- Blomen, E.; Hendricks, C.; Neele, F. “*Capture technologies: Improvements and Promising Developments*”. **Energy Procedia.** **2009**. 1, 1501-1512.

- Brushett, F.R.; Zhou, W.; Jayashree, R.S.; Kenis, P. “*Alkaline Micro fluidic Hydrogen-Oxygen Fuel Cell as a Cathode Characterization Platform*”. **J.Electrochem. Soc.** **2009**. 156, 565-571.
- Bonura, G.; Arena, F.; Barbera, K.; Italiano, G.; Spadaro, L.; Frusteri, F. “*Synthesis, characterization and activity pattern of Cu-ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol*”. **Journal of Catalysis**. **2007**. 249, 185-194.
- Centi, G.; Cum, G.; Fierro, J.L.; López Nieto, J.M. “*Direct Conversion of Methane, Ethane and Carbon Dioxide to Fuels and Chemicals*” CAP Report, The Catalyst Group Resources, **2008**.
- Centi, G.; Perathoner, S. “*Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels*”. **Catalysis Today**. **2009**. 148, 191-205.
- Centi, G.; Quadrelli, E.A.; Perathoner, S. “*Catalysis for CO<sub>2</sub> conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries*”. **Energy Environ. Sci.** **2013**. 6. 1711.
- Chakravarti, S.; Gupta, A.; Hunek, B. “*Advanced Technology for the Capture of Carbon Dioxide from Flue Gases*”. Proceedings of First National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DC. **2001**.
- Chen, C.S.; Cheng, V.H.; Lin, S.S. “*Study of iron-promoted Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst on high temperature reverse water gas shift reaction*”. **Appl. Catal., A**. **2004**. 257, 97-106.
- Chiba, K.; Tagaya, H.; Karasu, M.; Ishizuka, M.; Sugo, T. “*Carboxylation of Active Methylene Compounds Using Anilide, Potassium Carbonate, and Carbon Dioxide*”. **Bull. Chem. Soc. Jpn.** **1994**. 67, 452-454.
- Chisti, Y. “*Biodiesel from microalgae beats bioethanol*”. **Trends Biotechnol.** **2008**. 26, 126-131.
- Coenen, J.W.E.; Van Nisselrooy, P.F.M.T.; De Croon, M.H.J.M.; Van Dooren, P.F.H.A.; Van Meertrn, R.Z.C. “*The dynamics of methanation of carbon monoxide on nickel catalysts*”. **Appl. Catal.** **1986**. 25, 1-8.
- Ghirardi, M.L.; Mohanty, P. “*Oxygenic hydrogen photoproduction-current status of the technology*”. **Curr. Sci.** **2010**. 98, 499-507.

- Dai, W.; Luo, S.; Yin, S.; Au, C. “A mini review on chemical fixation of CO<sub>2</sub>: Absorption and catalytic conversion into cyclic carbonates”. **Front. Chem. Eng. China**. **2010**. 4, 163-171.
- Davis, B.H.; Jacobs, G.; Das, T.K.; Zhang, Y.; Li, J.; Racoillet, G. “Fischer-Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts”. **Applied Catalysis A: Gen.** **2002**. 233, 263-281.
- Dell’Amico, D.D.; Calderazzo, F.; Labella, L.; Marchetti, F.; Pampaloni, G. “Converting carbon dioxide into carbamate derivatives”. **Chem. Rev.** **2003**. 103, 3857-3897.
- De Lucas-Consuegra, A.; Caravaca, A.; Martín de Vidales, M.J.; Dorado, F., Balomenou, S.; Tsiplakides, D.; Vernoux, P.; Valverde, J.L. “An electrochemically assisted NO<sub>x</sub> storage/reduction catalyst operating under fixed lean burn conditions”. **Catalysis Communications**. **2009**, 11, 247-251.
- DG MOVE - Expert group on future transport fuels. State of the art on alternative fuels transport systems in the European Union - final report. **Julio 2015**.
- Drage, T.C.; Smith, K.M.; Pevida, C.; Arenillas, A.; Snape, C. E. "Development of adsorbent technologies for post-combustion CO<sub>2</sub> capture". **Energy Procedia**. **2009**. 1, 881-884.
- Energy Information Administration. “Annual Energy Review”. U.S. Department of Energy. **2004**.
- Eraña, J.; Aguayo, T.; Mier, D.; Arandes, J.M.; Olazar, M.; Bilbao, J. “Kinetic Modeling of Dimethyl Ether Synthesis in a Single Step on a CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst”. **Ind. Eng. Chem. Res.** **2007**. 46, 5522-5530.
- Feron, P.H.M. “Advanced Separation Processes for CO<sub>2</sub>-capture from Power Stations”. Proceedings of the Conference on the Future Energy Systems and Technology for CO<sub>2</sub> Abatement, Antwerp. **2002**.
- Fujita, S.; Kanamaru, H.; Senboku, H.; Arai, M. “Preparation of Cyclic Urethanes from Amino Alcohols and Carbon Dioxide Using Ionic Liquid Catalysts with Alkali Metal Promoters”. **Int. J. Molecular. Sci.** **2006**. 7, 438-450.

- Fujimoto, K.; Yu, Y. “*Spillover effect on the stabilization of Cu-Zn catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol*”. Second Int. Conf. Sillover. **1993**.
- Gao, J.; Liu, Q.; Gu, F.; Liu, B.; Zhong, Z.; Su, F. “*Recent Advances in Methanation Catalysts for the Production of Synthetic Natural Gas*”, **RSC Adv.** **2015**. 5. 22759.
- Global Warming. **EssayBank. Co. Uk.** **2002**. 20.
- Goguet, A.; Meunier, F.; Tibiletti, D.; Breen, J.; Burch, R. “*Spectrokinetic Investigation of Reverse Water-Gas-Shift Reaction Intermediates over a Pt/CeO<sub>2</sub> Catalyst*”. **J. Phys. Chem. B.****2004**. 108, 20240-20246.
- Gasser, D. Baiker, A. “*Hydrogenation of carbon dioxide over copper-zirconia catalysts prepared by in-situ activation of amorphous copper-zirconium alloy*”. **Appl. Catal.** **1989**. 48, 279-294.
- Gresser, R. “*CO<sub>2</sub> valorization: a new opportunity for a sustainable industry*”. STOA Workshop-CO<sub>2</sub>: a Future Chemical Fuel. **2011**. 47–49.
- Götz, M; Lefebvre, J; Mörs, F.; Koch, A.M.; Graf, F.; Bajohr, S.; Reimert, R.; Kolb, T.“*Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review*”. **Renewable Energy.** **2016**. 85, 1371.
- Halmann, M.M. "*Chemical Fixation of Carbon Dioxide, Methods for Recycling CO<sub>2</sub> into Useful Products*". CRC Press, Taylor & Francis Group, UK. **1993**.
- Halmann, M.M.; Steinberg, M. "*Greenhouse Gas Carbon Dioxide Mitigation: Science and Technology*". CRC Press, Taylor & Francis Group, UK. **1998**.
- Heck, R.; Farrauto, R.; “*Catalytic Air Pollution Control - Commercial Technology*”, **1995**, Editorial: Van Nonstrand Reinhold. ISBN: 0-442-01782-0.
- Hou, Y.; Yang, C.; Zhao, H.; Ma, D. “*Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> Nanoparticles: A Facile Bromide-Induced Synthesis and as an Active Phase for Fischer-Tropsch Synthesis*”. **J. American. Chem. Soc.** **2012**. 134, 15814-15821.
- Huang, C.H.; Tan, C.S. “*A review: CO<sub>2</sub> utilization*”. **Aerosol and Air Quality research.** 2014. 14. 480.

- Inderwildi, O.R.; King, D.A. “*Quo vadis biofuels?*”. **Energy Environ. Sci.** **2009.** 2, 343-346.
- Inui, T.; Yamamoto, T. “*Effective synthesis of ethanol from CO<sub>2</sub> on polyfunctional composite catalysts*”. **Catalysis Today.** **1998.** 45, 209-214.
- Instituto para la diversificación y ahorro de la energía (IDAE). “*Informe anual*”. **2012.**
- IPCC, **2005.** “*Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*”. Contribución del Grupo de trabajo III del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático. Cambridge University Press, Cambridge y Nueva York.
- IPCC, **2007.** “*Cambio Climático 2007. Bases físicas*”. Contribución del Grupo de trabajo I al cuarto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático. Cambridge University Press, Cambridge y Nueva York.
- IPCC, **2013.** “*Resumen para responsables de políticas. Cambio Climático 2013: Bases físicas*”. Contribución del Grupo de trabajo I al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático. Cambridge University Press, Cambridge y Nueva York.
- Jadhav, S.G.; Vaidya, P.D.; Bhanage, B.M.; Joshi, J.B. “*Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies*”. **Chemical Engineering Research and Design.** **2014.** 92, 2557.
- Jiménez, V.; Jiménez-Borja, C.; Sánchez, P.; Romero, A.; Papaioannou, E.I.; Theleritis, D.; Souentie, S.; Brosda, S. y Valverde, J.L. “*Electrochemical promotion of the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction on composite Ni or Ru impregnated carbon nanofiber catalyst-electrodes deposited on YSZ*”. **Appl. Catal., B.** **2011,** 107, 210-220.
- Kawanami, H.; Sasaki, A.; Matsui, K.; Ikushima, Y. “*A rapid and effective synthesis of propylene carbonate using a supercritical CO<sub>2</sub>-ionic liquid system*”. **Chem. Commun.** **2003.** 896-897.

- Kim, S.S.; Lee, H.H.; Hong, S.C. “A study on the effect of support’s reducibility on the reverse water-gas shift reaction over Pt catalysts”. **Applied Catalysis A: General**. **2012**. 423-424, 100-107.
- Kondratenko, E.V.; Mul, G.; Baltrusaitis, J.; Larrazabal, G.O.; Pérez-Ramirez, J. “Status and perspectives of CO<sub>2</sub> conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes”. **Energy Environ. Sci.** **2013**. 6. 3112.
- Koppel, R.A.; Stocker, C.; Baiker, A. “Copper- and Silver-Zirconia Aerogels: Preparation, Structural Properties and Catalytic Behavior in Methanol Synthesis from Carbon Dioxide”. **J. Catal.** **1998**. 179, 515-527.
- Kusama, H.; Okabe, K.; Sayama, K.; Arakawa, H. “Ethanol synthesis by catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> over Rh-Fe/SiO<sub>2</sub> catalysts”. **Energy**. **1997**. 22, 343-348.
- Ledley, T.S.; Sundquist, E.T.; Schwartz, S.E.; Hall, D.K.; Fellows, J.D.; Killeen, T.L. “Climate Change and Greenhouse Gases”. **EOS**. **1999**. 80, 453.
- Lunsford, J.H. “Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century”. **Catal. Today**. **2010**. 63, 165-174.
- Ma, J.; Sun, N.N.; Zhang, X.L.; Zhao, N.; Mao, F.K.; Wei, W.; Sun, Y.H. “A short review of catalysis for CO<sub>2</sub> conversion”. **Catal. Today**. **2009**. 148, 221–231.
- Matthews, B. “Climate Engineering: A Critical Review of Proposals, Their Scientific and Political Context, and Possible Impacts”. **Compiled for Scientists for Global Responsibility**. **1996**. 20.
- McGhee, W.; Riley D.P.; Christ, M.E.; Christ K.M. “Palladium-catalyzed generation of O-allylic urethanes and carbonates from amines/alcohols, carbon dioxide and allylic chlorides”. **Organometallics**. **1993**. 12, 1429.
- Naik, S.P.; Ryu, T.; Bui, V.; Miller, J.D.; Drinnan, N.B.; Zmierzak, W. “Synthesis of DME from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> gas mixture”. **Chemical Engineering Journal**. **2011**. 167. 362.
- Nordlund, J.; Lindbergh, G. “Temperature-Dependent Kinetics of the Anode in the DMFC”. **J. Electrochem. Soc.** **2004**. 151, 1357-1362.

- Ogura, K.; Ferrel III, J.R.; Cugini, A.V.; Smotkin, E.S.; Salazar-Villalpando, M.D. “*CO<sub>2</sub> attraction by specifically adsorbed anions and subsequent accelerated electrochemical reduction*”. **Electrochim. Acta.** **2010.** 56, 381-386.
- Olah, G.A.; Goeppert, A.; Prakash, G.K.S. “*Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*”. Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany. **2009.**
- Olah, G.A.; Goeppert, A.; Prakash, G.K.S. “*Chemical Recycling of carbon dioxide to methanol and Dimethyl ether: from greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons*”. **J. Org. Chem.** **2009.** 74, 2.
- Olajire, A.A. “*Valorization of greenhouse carbon dioxide emissions into value-added products by catalytic processes*”. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization.** **2013.** 4, 74-92.
- Papaioannou, E.I.; Souentie, S.; Hammad, A.; Vayenas, C.G. “*Electrochemical promotion of the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction using thin Rh, Pt and Cu films in a monolithic reactor at atmospheric pressure*”. **Catalysis Today.** **2009.** 146, 336-344.
- Park, J.N.; McFarland, E.W. “*A highly dispersed Pd-Mg/SiO<sub>2</sub> catalyst active for methanation of CO<sub>2</sub>*”. **Journal of Catalysis.** **2009.** 266, 92-97.
- Peng, J.J.; Deng, Y.Q. “*Cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide catalyzed by ionic*”. **New J. Chem.** **2001.** 25, 639-641.
- Pennline, H.W.; Granite, E.J.; Luebke, D.R.; Kitchin, J.R.; Landon, J.; Weiland, L.M. “*Separation of CO<sub>2</sub> from flue gas using electrochemical cells*”. **Fuel.** **2010,** 89, 1307-1314.
- Quan, X.; Han, Y.; Chen, S.; Wang, S.; Zhang, Z. “*Electrochemical enhancement of adsorption capacity of activated carbon fibers and their surface physicochemical characterizations*”. **Electrochimica Acta.** **2007,** 52, 3075-3081.
- Registro español de emisiones y fuentes contaminantes del Ministerio de Medio Ambiente. “*Informe sobre la producción de CO<sub>2</sub> del Instituto Geográfico Español*”. Madrid. **2005.**
- Riedel, T.; Claeys, M.; Schulz, H.; Schaub, G.; Nam, S.S.; Jun, K.W.; Choi, M.J.; Kishan, G.; Lee, K.W. “*Comparative study of Fischer-Tropsch synthesis with H<sub>2</sub>/CO*”

- and  $H_2/CO_2$  syngas using Fe- and Co-based catalysts". **Applied Catalysis A: Gen.**1990. 186, 201-213.
- Rodemerck, U.; Holeña, M.; Wagner, E.; Smejkal, Q.; Barkschat, A.; Baerns, M. "Catalyst development for  $CO_2$  hydrogenation to fuels". **ChemCatChem**5. 2013. 1948.
  - Rodríguez-Reinoso, F. "Activated Carbon and Adsorption, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*". **Elsevier: Oxford**. 2001.
  - Ruiz, E. "Reducción de  $N_2O$  en gases de combustión sobre catalizadores monolíticos basados en zeolita de hierro". Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, Madrid, 2003.
  - Saeidi, S.; Amin, N.A.S.; Rahimpour, M.R. "Hydrogenation of  $CO_2$  to value-added products-A review and potential future developments". **Journal of  $CO_2$  utilization**. 2014. 5, 66.
  - Sahibzada, M.; Chadwick, D.; Metcalfe, I.S. "Hydrogenation of carbon dioxide to methanol over palladium-promoted  $Cu/ZnO/Al_2O_3$  catalysts". **Catal. Today**.1996. 29, 367-372.
  - Sankaranarayanan, S.; Srinivasan, K. "Carbon dioxide-A potential raw material for the production of fuel, fuel additives and bio-derived chemicals". **Indian Journal of Chemistry**. 2012. 51A, 1252.
  - Schaaf, T. Grünig, J. Schuster, M.R. Rothenfluch, T.; Orth, A. "Methanation of  $CO_2$ -storage of renewable energy in a gas distribution system". **Energy, Sustainability and Society**. 2014. 4-29.
  - Schanke, D.; Lian, P.; Eri, S.; Rytter, E; Sannaes, B.; Kinnari, K. "Optimisation of Fischer-Tropsch Reactor Design and Operation in GTL Plants". **Elsevier Science B.V**. 2001. 239-244.
  - Shi, F.; Deng, Y.Q.; SiMa, T.L.; Peng, J.J.; Gu, Y.L.; Qiao, B.T. "Alternatives to Phosgene and Carbon Monoxide: Synthesis of Symmetric Urea Derivatives with Carbon Dioxide in Ionic Liquids". **Angewandte Chemie**. 2003. 42, 3257-3260.

- Slocynski, J.; Grabowski, R.; Olszewski, P.; Kozłowska, A.; Stoch, J.; Lachowska, M.; Skrzypek, J. "Effect of metal oxide additives on the activity and stability of Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the synthesis of methanol from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>". **Appl. Catal. A: Gen.** **2006.** 310, 127-137.
- Song, C. "Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing". **Catalysis Today.** **2006.** 2015, 2-32.
- Song, C.; Pan, W. "Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H<sub>2</sub>/CO ratios". **Catal. Today.** **2004.** 98, 463-484.
- Stern Review. "La economía del cambio climático". [www.sternreview.org.uk](http://www.sternreview.org.uk). **2006.**
- Stokes B, Petersen G. "An evaluation of microorganisms for unconventional food regeneration schemes in cells: research recommendations". **SAE.** **1982.** 91.
- Stoukides, M.; Karagiannakis, G.; Zisekas, S. "Hydrogenation of carbon dioxide on copper in a H<sup>+</sup> conducting membrane-reactor". **Solid State Ionics.** **2003.** 162-163, 313-318.
- Stoukides, M.; Vayenas, C.G. "The effect of electrochemical oxygen pumping on the rate and selectivity of ethylene oxidation on polycrystalline silver". **Journal of Catalysis.** **1981,** 70, 137.
- Strazisar, B.R.; Anderson, R.R.; White, C.M. "Degradation of Monoethanolamine Used in Carbon Dioxide Capture from Flue Gas of a Coal-fired Electric Power Generating Station". Proceedings of First National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DC. **2001.**
- Suzuki, K. "Method for Selective Separation of Carbon Dioxide from Waste Gas of Combustion". **U.S. Patent.** **1997.** 122.
- Tai, C.C.; Huck, M.J.; McKoon, E.P.; Woo, T.; Jessop, P.G. "Low-Temperature Synthesis of Tetraalkylureas from Secondary Amines and Carbon Dioxide". **J. Org. Chem.** **2002.** 67, 9070-9072.

- Theleritis, D.; Souentie, S.; Siokou, A.; Katsaounis, A.; Vayenas, C.G. “Hydrogenation of CO<sub>2</sub> over Ru/YSZ Electropromoted Catalysts”. **ACS Catalysis**. **2012**. 2, 770-780.
- Tominaga, K.; Sasaki, Y. “Ruthenium complex-catalyzed hydroformylation of alkenes with carbon dioxide”. **Catal. Commun.** **2000**. 1, 1-3.
- Tomishige, K.; Kunimori, K. “Catalytic and direct synthesis of dimethyl carbonate starting from carbon dioxide using CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution heterogeneous catalyst: effect of H<sub>2</sub>O removal from the reaction system”. **Appl. Catal. A: Gen.** **2002**. 237, 103-109.
- United Nations Environment Programme (UNED). “Informe sobre la disparidad de las emisiones de 2014”. Washington D.C. **2014**.
- U.S. Department of Energy. “Manufacturing Consumption of Energy”. Energy Information Administration. **2002**.
- U.S. Department of Energy. “Annual Energy Review”. Energy Information Administration. **2004**.
- U.S. Energy Information Administration. International Energy Outlook, **2011**.
- U.S. Energy Information Administration. “World Petroleum and Other Liquid Fuels”. International Energy Outlook, **2014**.
- Van Der Ham, L.G.J.; Van Der Berg, H.; Benneker, A.; Simmelink, G.; Timmer, J.; Van Weerden, S. “Hydrogenation of carbon dioxide for methanol production”. **Chemical Engineering Transactions**. **2012**. 29. 181.
- Vayenas, C.G.; Bebelis, S.; Ladas, S. “Dependence of catalytic rates on catalyst work function”. **Nature (London)**. **1990**. 343, 625.
- Vayenas, C.G.; Bebelis, S.; Pliangos, C.; Brosda, S.; Tsiplakides, D. “Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion and Metal-Support Interactions”. **Kluwer Academic/Plenum Publishers**, New York, **2001**.

- Vayenas, C.G.; Brosda, S.; Pliangos, C. “*Rules and mathematical modeling of electrochemical and chemical promotion: 1. Reaction classification and promotional rules*”. **Journal of Catalysis**. **2001**. 203, 329.
- Vlassenko, V.M.; Yuzefovich, G.E. “*Mechanism of the Catalytic Hydrogenation of Oxides of Carbon to Methane*”. **Russ. Chem. Rev.** **1969**. 38, 9.
- Wall, T.; Stanger, R.; Liu, Y. “*Gas cleaning challenges for coal-fired oxy-fuel technology with carbon capture and storage*”. **Fuel**. **2013**. 108, 85-90.
- Wang, L. C.; Khazaneh, M.; Widmann, D.; Behm R.J. “*TAP reactor studies of the oxidizing capability of CO<sub>2</sub> on a Au/CeO<sub>2</sub> catalyst - A first step toward identifying a redox mechanism in the Reverse Water-Gas Shift reaction*”. **Journal of Catalysis**. **2013**. 302, 20-30.
- Wang, W; Mao, D.; Guo, X.; Wu, G.; Lu, G. “*Dimethyl ether synthesis via CO<sub>2</sub> hydrogenation over CuO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/HZSM5*”. **Catalysis Communications**. 2009. 10, 1367.
- Wang, W.; Wang, S.; Ma, X.; Gong, J. “*Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide*”. **Chem. Soc. Rev.** **2011**. 40, 3703.
- Wills, M.; Johnson, T.C.; Morris, D.J. “*Hydrogen generation from formic acid and alcohols using homogeneous catalysts*”. **Chem. Soc. Rev.** **2010**. 39, 81-88
- Xu, Zhi-Kang, Wang, Jianli, Chen, weiland Xu, You-Yi. “*Separation and Fixation of Carbon Dioxide Using Polymeric Membrane Contactor*”. Proceedings of First National Conference on Carbon Sequestration. Washington, DC. **2001**.
- Yan, X.; Guo, H.; Yang, D.; Qiu, S.; Yao, X. “*Catalytic Hydrogenation of carbon dioxide to fuels*”. **Current Organic Chemistry**. **2014**. 18, 1335.
- Yang, Y.; Liu, P.; Choi, Y.; White, M. G. “*Methanol Synthesis from H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> on a Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> Cluster: A Density Functional Study*”. **J. Phys. Chem. A**. **2010**. 114, 3888-3895.
- Yang, C.; Ma, Z.; Zhao, N.; Wei, W.; Hu, T.; Sun, Y. “*Methanol synthesis from CO<sub>2</sub>-rich syngas over a ZrO<sub>2</sub> doped CuZnO catalyst*”. **Catal. Today**. **2006**. 115, 222.

- Yao, .X; Yan, X.; Guo, H.; Yang, D.; Qiu, S. “Catalytic hydrogenation of carbón dioxide to fuels”. **Curr. Organic Chem.** **2014.** 18, 1335-1345.
- Yao, Y.; Liu, X.; Hildebrandt, D.; Glasser, D. “Fischer-Tropsch synthesis using  $H_2/CO/CO_2$  syngas mixtures: A comparison of paraffin to olefin ratios for iron and cobalt based catalysts”. **Applied Catalysis A: Gen.** **2012.** 433-434, 58-68.
- Yaripour, F.; Baghaei, F.; Schmidt I.; Perregaard, J. “Synthesis of dimethyl ether from methanol over aluminium phosphate and silica-titania catalysts”. **Catalysis Commun.** **2005.** 6,542-549
- Yunjie, D.; Li, X.; Jiao, G.; Wang, T.; Chen, W.; Luo, H. “New method for the preparation of non uniform distributed Co/SiO<sub>2</sub> catalysts”. **Chem. Commun.** **2008.** 5954-5956.
- Zhang, Z.; Hu, S.; Song, J.; Li, W.; Yang, G.; Han, B. “Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Formic Acid Promoted by a Diamine-Functionalized Ionic Liquid”. **Chemsuschem.** **2009.** 2, 234-238.
- Zhang, L.X.; Zhang, Y.C.; Chen, S.Y. “Effect of the promoter SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> or SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> on the performance of CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation”. **Appl. Catal. A-Gen.** **2012.** 415-416, 118-123.
- Zhao, G.Y.; Jiang, T.; Han, B.X.; Li, Z.H.; Zhang, J.M.; Liu, Z.M.; He, J.; Wu, W.Z. “Electrochemical reduction of supercritical carbon dioxide in ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate”. **J. Supercrit. Fluids.** **2004.** 32, 287-291.
- Zero Emission Platform (ZEP), “Recommendations for long term RTD plans beyond 2020 within EC and National RTD Programmes in support of deployment of CCS in Europe”. **2009.**



## **ANEXO I. PUBLICACIONES**

---



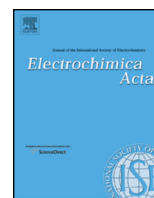
## **PUBLICACIÓN 1:**

---

**Esperanza Ruiz, Domingo Cillero, Ángel Morales, Gema San Vicente, Gonzalo de Diego, Pedro J. Martínez, José M. Sánchez,** “*Bench scale study of electrochemically promoted CO<sub>2</sub> capture on Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*”. **Electrochimica Acta 112 (2013) 967–975.**

<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.146>





# Bench scale study of electrochemically promoted CO<sub>2</sub> capture on Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Esperanza Ruiz\*, Domingo Cillero, Ángel Morales, Gema San Vicente, Gonzalo de Diego, Pedro J. Martínez, José M. Sánchez

Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Av. Complutense, 40, 28040 Madrid, Spain

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 1 October 2012  
Received in revised form 13 February 2013  
Accepted 23 April 2013  
Available online 9 May 2013

### Keywords:

Electrochemical promotion  
Bench scale  
CO<sub>2</sub> capture  
Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Combustion exhaust

## ABSTRACT

Due to the continuous increase in CO<sub>2</sub> atmospheric levels resulting from fossil fuels combustion, it is necessary to develop new, more efficient and less-energy intensive processes, that allow economically and selectively separate CO<sub>2</sub> without the negative impact of co-existing gases (H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, NO, etc.). Electrochemically promoted CO<sub>2</sub> capture shows potential to fulfil this challenge.

This work presents a bench-scale study of the electropromoted CO<sub>2</sub> capture over Pt on K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, at high flow rate and using simplified exhaust gas compositions (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) and easily scalable catalyst-electrode configurations.

Three Pt catalyst films were prepared by different procedures.

On the basis of previous mechanistic and spectroscopic studies, cyclic voltammetry and electropromoted CO<sub>2</sub> capture studies showed that the system is able to capture CO<sub>2</sub>, not only by electropromoted adsorption but also as carbonates by potassium ions electrochemically supplied to Pt surface. CO<sub>2</sub> capture is enhanced on decreasing Pt particle size and in the presence of O<sub>2</sub>. Temperature improves also CO<sub>2</sub> capture within the stability window of the formed species.

The Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system can be regenerated, allowing CO<sub>2</sub> separation, by electrochemical decomposition of previously stored compounds without increasing temperature.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Much attention is currently paid to the global warming effect associated with CO<sub>2</sub> emissions, due to the constantly increasing atmospheric levels of CO<sub>2</sub>, resulting from the combustion of fossil fuels, and the concomitant alarming environmental effects. Physical adsorption of CO<sub>2</sub> is a promising approach for CO<sub>2</sub> capture from combustion flue gases. The main challenge for this technology is currently the development of new, more efficient and less-energy intensive systems, that allow economically and selectively separate CO<sub>2</sub> without the negative impact of co-existing gases (H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, NO, etc.) [1]. To respond to this challenge, it has been proposed the development of regenerable solid adsorbents (activated carbon, alumina, etc.) chemically promoted with various agents (alkali or alkaline-earth cations, etc.) during their preparation procedure [1].

The use of electrochemical promotion of catalysis (EPOC) constitutes, in principle, an option to improve CO<sub>2</sub> capture by “in situ” addition of the chemical promoter during the adsorption process, due to electrochemical pumping of ions from the solid electrolyte to

the surface of the working-catalyst electrode, which act both as CO<sub>2</sub> chemisorption promoters and storing components [2,3]. In addition, not only CO<sub>2</sub> capture but also regeneration can be monitored and controlled by electrochemical means, allowing optimising the duration of both sequences [3] and system regeneration without increasing temperature, with the consequent energy saving.

Electropromoted CO<sub>2</sub> capture is almost an unexplored territory. There are few references on research work applied to the specific case of the adsorption of CO<sub>2</sub> enhanced electrochemically. A recent work studied a carbonate/bicarbonate anion conductor solid electrolyte located between two nickel on activated carbon electrodes, which allow capturing CO<sub>2</sub> in one of them and release it in the other [4]. However, further research is needed to improve efficiency of capture and selectivity to CO<sub>2</sub>, as well as for reduction of the operating temperature of the system. Recently, the use of Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has been investigated for the NO<sub>x</sub> storage/reduction process at lab-scale [3]. The system was also able to trap CO<sub>2</sub> in the form of carbonates or bicarbonates and could be regenerated, allowing CO<sub>2</sub> separation, by decomposition of previously stored compounds. Therefore, this system would likely to be applied for CO<sub>2</sub> separation in combustion exhausts, but further research is necessary to confirm this possibility, hence the motivation for the current study.

\* Corresponding author. Tel.: +34 91 346 0887; fax: +34 91 346 6269.  
E-mail address: [esperanza.ruiz@ciemat.es](mailto:esperanza.ruiz@ciemat.es) (E. Ruiz).

Moreover, there are some scale-up aspects, such as operation at high flow rates, under realistic gas compositions and using catalyst-electrode configurations easily adaptable to the existing catalytic devices (conventional flow reactors), that need to be addressed in more detail for the potential practical application of the electrochemical promotion to any process of industrial interest [5].

This work presents a bench-scale study of electrochemically promoted CO<sub>2</sub> capture process under conditions close to those of combustion exhausts, i.e., at high flow rates and in the presence of representative amounts of oxygen, over an easily scalable Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tubular electrochemical system.

Cyclic voltammetry can be used for the investigation of phenomena involved in adsorption and reaction processes on Pt electrodes [6–7]. The use of cyclic voltammetry to study electrochemical processes taking place in the Pt/Na-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system under different gas environments has been recently reviewed [8]. In the present work, this technique has been applied for the study of CO<sub>2</sub> adsorption and formation of potassium compounds upon electrochemical pumping of potassium ions to the Pt surface of Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems prepared by different procedures in the presence of representative amounts of oxygen as well as under O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures. Subsequently, electropromoted CO<sub>2</sub> capture tests were carried out using the best catalyst system and operating conditions identified during the cyclic voltammetry studies.

## 2. Experimental

### 2.1. Electrochemical catalysts

The Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au single chamber electrochemical cells evaluated in the present work consisted of a thin Pt film (catalyst-working electrode) deposited on the outer surface of a 28-mm-i.d., 100-mm-long, and 1–2 mm-thick K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tube, closed flat at one end (IONOTEC). A gold counter-reference electrode was deposited on the inner side of the solid electrolyte tube to perform polarisations, since gold is reported [9] to be inert in the process.

In an attempt to optimise catalyst film preparation procedure and to consider its potential impact on the electropromoted CO<sub>2</sub> capture over the system, three different electrocatalysts were prepared by using different preparation procedures. Two different electrocatalysts were prepared, as described previously [10], by dip-coating and subsequent calcination at 600 °C: EC1DC, with only one dip-coated Pt layer and EC2DC, with two dip-coated Pt layers with intermediate calcination at 850 °C. An additional electrocatalyst, ECP, was prepared by application via painting of a thin coating of a Pt organic paste (HERAEUS-OS2 CL 11-5349) dried at 150 °C and annealed at 850 °C.

The Au counter-reference electrode was prepared by painting the inner side of the K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tube with a gold paste (HERAEUS-C5729). The deposited paste was dried at 150 °C during 10 min and fired at the same temperature as the corresponding Pt film.

The final Pt loading was 0.59, 0.86 and 6.7 mg Pt/cm<sup>2</sup> for EC1DC, EC2DC and ECP electrocatalyst, respectively.

Pt dispersion was previously estimated [10] to be 4% for electrocatalyst EC1DC and 2.4% for electrocatalyst EC2DC. According to previous studies [10], Pt dispersion can be estimated from the average Pt crystal size evaluated from X-ray broadening of the main Pt diffraction peak and the Debye–Scherrer equation. In this work, a Pt particle diameter of about 500 nm was measured by scanning electron microscopy (SEM) for electrocatalyst ECP, typically obtained for conventional Pt-painted films [2]. Thus, the corresponding Pt dispersion for this catalyst resulted to be about 0.4%.

The surface mol (mol of active sites) of the EC1DC catalyst-electrode film was estimated by the electrochemical technique described in [11] and found to be  $1.25 \times 10^{-5}$  mol Pt. This value

is very close to that calculated using the estimated dispersion and the known Pt loading values. Therefore, the surface mol of EC2DC and ECP catalyst-electrode films was calculated using the latter procedure and resulted to be  $1.05 \times 10^{-5}$  and  $1.26 \times 10^{-5}$  mol Pt, respectively.

### 2.2. Catalyst characterisation

The morphology of the ECP catalyst film was investigated via SEM using a HITACHI SU6600 FEG-SEM (Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy) instrument of 1–30 kV (100 V steps) of accelerating voltage and 3–1.2 nm of resolution. Details concerning the morphology of the EC1DC and EC2DC catalyst films (scanning electron microscopy characterisation) can be found elsewhere [10].

### 2.3. Bench-scale plant

This work was performed in a bench-scale plant described in detail elsewhere [10]. It is able to treat up to 20 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> (at 273 K and 1 atm) of gas with temperatures ranging between 250 and 450 °C, at about atmospheric pressure. Combustion exhaust gas components are supplied, as synthetic gases (AIR LIQUIDE), by electronic mass flow controllers (Bronkhorst HIGH-TECH). Steam can be added to the gas mix by vaporising water fed into a boiler by a metering pump (Dosapro Milton Roy). Other potential liquid gas components (HCl, etc.) can be also fed by a metering pump (ProMinent Gugal, S.A.). The mixed wet gas is then preheated in an oven (KHANTAL) and sent to a fixed-bed down-flow quartz reactor, with 35 mm of diameter and 900 mm of length, heated by a three-zone electrical furnace (CARBOLITE). The adsorption temperature was determined with an alumina sheathed chromel–alumel thermocouple placed close to the electrochemical catalyst. An electronic differential pressure transmitter measures the pressure drop across the reactor. Polarisation across the tubular electrolyte cells were imposed and measured by a potentiostat–galvanostat Voltalab 21 (Radiometer Analytical).

### 2.4. Gas analysis system

The composition of the gas mixtures entering and leaving the reactor was determined using a gas micro-chromatograph (VARIAN CP-4900) in conjunction with a CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (PBI DANSENSOR) on line analyzer.

The gas micro-chromatograph (VARIAN CP-4900) is equipped with three column modules: a PLOT Molecular Sieve 5 Å (10 m × 0.32 mm), a PORAPLOT Q (10 m × 0.15 mm) and a CP-SIL 5 CB (6 m × 0.15 mm), using helium as carrier and reference gas for the thermal conductivity detectors. These enabled the analysis of N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and other exhaust gas constituents as NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, CO and SO<sub>2</sub>.

### 2.5. Operating conditions and procedure

The electrochemical catalysts were placed inside the quartz reactor with the closed flat end of the tube facing the inlet gas stream, in order to improve catalyst–gas contact and to minimise by-pass phenomena. The electrical connections in the reactor were made from gold wires (HERAEUS), since gold is reported to be catalytically inert in the process [9].

Before the electropromoted CO<sub>2</sub> capture experiments, the catalyst was reduced in a stream of H<sub>2</sub> at 400 °C during 1 h in order to ensure that the platinum is in its metallic form.

The concept of electrochemical promotion is based on the fact that a direct correspondence exists between the promoter coverage over catalyst surface and the value of the applied potential, i.e., the application of different polarisations allows controlling the amount

of potassium ions electrochemically transferred to the Pt film, modifying the competitive adsorption of the different coexistent gases [2]. In accordance with previous studies [12–14], on working with cationic electrochemical catalyst, the application of a high positive catalyst potential allows maintaining the Pt surface free of electropositive ions (unpromoted conditions). Therefore, before each test the Pt catalyst–electrode surface was electrochemically cleaned by pumping potassium ions, which might thermally migrate to the Pt film, back to the solid electrolyte (unpromoted reference state) via holding the catalyst potential at 4 V during 30 min. At the end of this time the current density fell to practically zero.

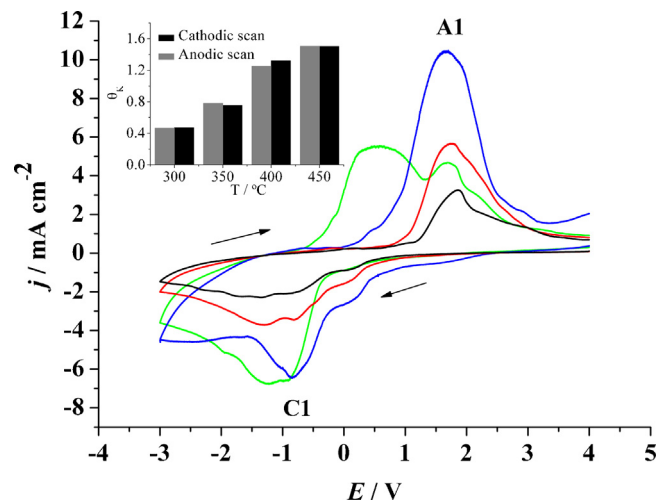
However, a decrease in the applied potential to negative values involves that potassium promoter ions are electrochemically transferred to the Pt catalyst electrode, giving rise to a progressive increment on promoter coverage, and, thus, to electropromotion of the catalyst surface (electrochemically promoted conditions). This addition of an electropositive promoter (K<sup>+</sup>) gives rise to a reduction in the catalyst work function, disadvantaging the chemisorption of electron donor (electropositive) species, while, at the same time, promoting the adsorption of electron acceptor (electronegative) species. There is a certain scale of electronegativity or electron acceptor capacity, since O<sub>2</sub> is one of the strongest electron acceptors. Thus, depending on the electronegative or electropositive nature and magnitude of the different coexistent adsorbates, and on which is in excess on the surface of the catalyst, polarisation will have a positive or negative effect on the adsorption and reaction with promoter species of the different coexistent adsorbates over the catalyst–electrode surface.

Cyclic voltammetry is reported [8] to allow the investigation of the phases formed upon electrochemical pumping of promoter ions to the catalyst surface. In the present study, cyclic voltammetry has been used for the study of CO<sub>2</sub> adsorption and potassium carbonate formation and decomposition during the electrochemically promoted CO<sub>2</sub> capture process on the Pt surface, by monitoring of the electrical current generated by the applied cyclic polarisation, under different conditions. The appearance of peaks during the forward (application of decreasing potentials) or backward (application of increasing potentials) scan may be related to the migration of the promoter to (forward or cathodic scan) or from (backward or anodic scan) the surface of the Pt electrode and with the formation or decomposition of promoter species or any other chemical compound between the promoter and the adsorbates present on the surface of the electrocatalyst. The area of these cathodic and anodic peaks corresponds to the electric charge passed between the working and counter electrodes for the cathodic and anodic scan, respectively. The corresponding coverage of potassium species ( $\theta_K$ ) established on the Pt surface for each scan can be calculated according to Faraday's law (1) [8,11] by integration of the current density versus time, or equivalently, versus potential curves obtained for the cathodic and anodic scan, respectively.

$$\theta_K = \int \frac{I}{FN} dt = \frac{A}{F} \int j dt \quad (1)$$

where  $I$  is the current,  $F$  is the Faraday's constant,  $N$  is the surface mol (mol of active sites) of the Pt catalyst electrode,  $A$  is the superficial surface area of the electrode/electrolyte interface and  $j$  is the current density. It is possible to confirm the reversibility of the electropromoted process by comparison of  $\theta_K$  calculated for each scan, because the obtainment of similar values of  $\theta_K$  for both scans corroborates the fact that most of the amount of potassium electrochemically pumped to the Pt surface during the cathodic scan participates in the formation of phases which are decomposed during the anodic scan [8,11].

The results of the cyclic voltammetry studies can be rationalised considering the effect of varying applied potential on the



**Fig. 1.** Cyclic voltammograms recorded over electrocatalyst EC2DC in the presence of CO<sub>2</sub> (12.6%) only at different temperatures: 300 °C (black), 350 °C (red), 400 °C (green), 450 °C (blue). Inset: potassium surface coverage for the cathodic and anodic scans at varying temperatures. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

chemisorptive bond strength of coexistent adsorbates [2] and in accordance with the mechanisms for CO<sub>2</sub> adsorption and reaction and with the identity of the potassium phases proposed by earlier mechanistic and spectroscopic studies, under different potassium coverage.

Cyclic voltammograms were obtained under mixtures of CO<sub>2</sub> (12.6%, v/v) and/or O<sub>2</sub> (5.3%, v/v) in N<sub>2</sub>, at temperatures between 300 and 450 °C and using a gas flowrate of 8.7 Nl/min. The potential was scanned between 4 V (starting potential) and –3 V at a scan rate of 2 mV s<sup>–1</sup> and current density ( $j$ ) generated by the applied cyclic polarisation was recorded as a function of the applied potential relative to the counter-reference electrode ( $E$ ).

Electropromoted CO<sub>2</sub> capture experiments consisted in the adsorption of CO<sub>2</sub> by application of a negative potential for 30 min in testing gas and subsequent desorption by linear voltammetry in N<sub>2</sub> with the applied potential linearly increasing from adsorption potential to 4 V at a rate equal to 2 mV s<sup>–1</sup>. The resulting current density ( $j$ ) was recorded as a function of applied potential ( $E$ ). Electropromoted CO<sub>2</sub> capture tests were carried out in the presence of oxygen and under the best electrochemical catalyst (EC1DC) and operating conditions (400 °C and –1 V) identified by cyclic voltammetry studies.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Cyclic voltammetry studies

#### 3.1.1. Cyclic voltammetry studies on electrocatalyst EC2DC

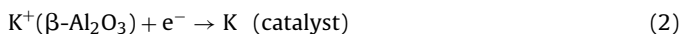
In order to establish a correspondence between the position of the peaks and the identity of the phases formed as a result of the potassium pumping, a series of cyclic voltammograms were carried out under different gas compositions and at temperatures between 300 and 450 °C.

In order to validate the reported formation [15] of carbonate species as a result of alkali metal pumping, cyclic voltammetry experiments were firstly performed in the absence of oxygen. Cyclic voltammograms obtained under 12.6% CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> at different temperatures are shown in Fig. 1. The coverage of potassium ( $\theta_K$ ) over Pt calculated for the cathodic scan is compared with that obtained for the anodic scan in the inset of Fig. 1.

As can be observed in Fig. 1, for applied potential values higher than about 2.5 V, no cathodic (negative current) adsorption peaks

are found in the forward scan. This means that under application of highly positive potentials, which allows maintaining the Pt surface free of electropositive ions [15–17], CO<sub>2</sub> does not chemisorb, only physisorbs weakly and molecularly at low temperature and desorbs without undergoing detectable dissociation at high temperature [11,16,18–20].

On the contrary, the presence of K on the Pt surface (2) [15], as a result of potassium ions which have electrochemically migrated from the solid electrolyte to the catalyst surface under application of decreasing potentials, is reported [18,19,21] to promote CO<sub>2</sub> chemisorption and activation (3), resulting in the formation of a highly distorted CO<sub>2</sub> molecule (CO<sub>2</sub><sup>-</sup>) interacting strongly with the surface [15,16] and inducing the dissociation of CO<sub>2</sub>, because one consequence is the strengthening of metal carbon bond and the weakening of C–O bond [16].



Depending on the surface coverage of alkali metal (potassium in our case), CO<sub>2</sub><sup>-</sup> may dissociate to CO, which could adsorb strongly on Pt leading to an inhibition of active centres, and O (4), at low potassium surface coverages or positive potentials [16,18,19,21], or transform into CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and CO species (5) [16,21], at elevated potassium surface coverages or negative potentials.



The formation of C=O, carboxylate ion CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, chelating bidentate potassium carbonate and potassium bicarbonate has been previously confirmed by FTIR measurements during electropromoted propene combustion experiments at 350 °C over a similar Pt/K-β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst [15]. The electrochemical system is also able to store CO<sub>2</sub>, in the form of potassium carbonates, by adsorption over potassium sites electrochemically supplied to the catalyst surface [15,17].

The values of potassium coverage ( $\theta_K$ ) on Pt calculated for the cathodic and anodic scans are very similar (small differences could be ascribed to the error inherent to area integration) at any temperature. Therefore, a reversible promotional phenomenon was observed during cyclic voltammetry at any temperature (Fig. 1), due to the formation (cathodic or negative current peak) and decomposition (anodic or positive current peak) of a potassium surface compound as a consequence of the negative (forward) and positive (backward) polarisations, respectively. According to literature [15], the main current peak (C1), appearing at around -1 V in the forward scans (Fig. 1), may be associated with the formation of potassium carbonate species, whereas the corresponding peak (A1) at about 1.5 V in the backward scan can be, therefore, attributed to the decomposition of these potassium compounds.

The area, and therefore  $\theta_K$ , and height of peak C1 increase with temperature, due to the enhancement in potassium carbonate formation as a result of thermally, in addition to electrochemically, induced migration of potassium ions to the Pt surface, which causes an additional increase in the number of available potassium storing sites, as a result of a concomitant increase in the electrolyte ionic conductivity with temperature.

In order to confirm the potential formation of more stable oxidic phases (potassium oxides and peroxides), which have been detected over a similar Pt/K-β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrochemical catalyst after electropromoted propene combustion experiments [15], a series of cyclic voltammograms were carried out in O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures at different temperatures.

Cyclic voltammograms obtained in the presence of 5.3% O<sub>2</sub> and at different temperatures: 300, 350, 400 and 450 °C, are shown in

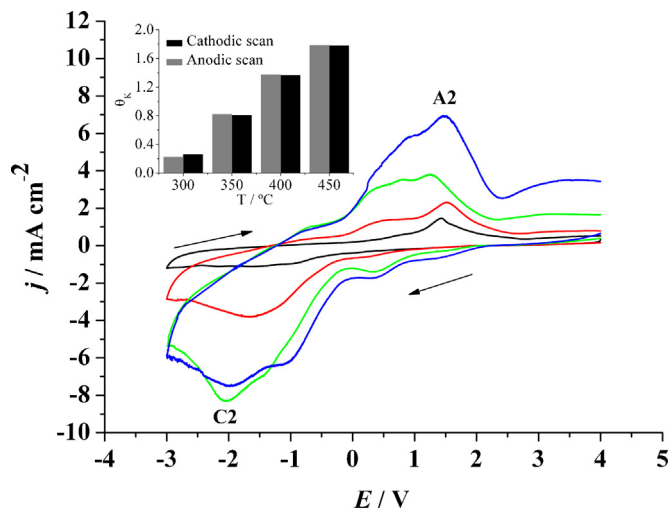


Fig. 2. Cyclic voltammograms recorded over electrocatalyst EC2DC in the presence of O<sub>2</sub> (5.3%) only at different temperatures: 300 °C (black), 350 °C (red), 400 °C (green), 450 °C (blue). Inset: potassium surface coverage for the cathodic and anodic scans at varying temperatures. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

Fig. 2. As can be obtained from the values of potassium surface coverage obtained for each scan at different temperatures (inset of Fig. 2), there is a good balance between the cathodic and anodic phenomena confirming the reversibility of the oxygen adsorption process.

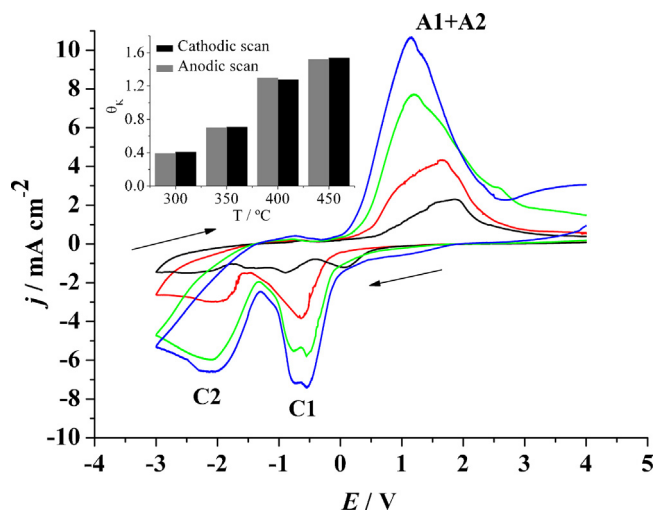
Oxygen is one of the most electronegative compounds and therefore, it is a stronger electron acceptor than CO<sub>2</sub>. On decreasing applied potential during cathodic (negative currents) forward polarisation, potassium ions are pumped from the solid electrolyte to the surface of the catalyst (Pt), increasing potassium surface coverage and favouring the chemisorption of electron acceptor species (oxygen in this case), resulting in the appearance of a main peak around -2 V (C2), as well as other not well resolved peaks (shoulders). The main peak (C2) may be attributed, according to literature [15], to the formation of oxidic phases (potassium oxides and peroxides) from the interaction between potassium ions and the oxygen adsorbed on the catalyst surface during the electrochemical pumping of potassium ions, with the leading candidate being K<sub>2</sub>O (6). The adsorption of a single oxygen atom onto K<sub>2</sub>O would lead to potassium peroxide, K<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (7), which is reported to have a preferred stability in the presence of excess oxygen compared to K<sub>2</sub>O [22].



During the anodic (positive currents) backward polarisation, the corresponding peak (A2) appears around 1.5 V which is attributed to the decomposition of these oxidic phases.

The area (or equivalently  $\theta_K$ ) and height (in absolute value) of both peaks (C2 and A2) increase with temperature increment, because, as reported in literature both potassium coverage and oxygen chemisorption are increased at higher temperatures [23].

In order to study the behaviour of the catalyst towards the electropromoted CO<sub>2</sub> capture under more realistic conditions, cyclic voltammograms were also obtained in the presence of both CO<sub>2</sub> (12.6%) and O<sub>2</sub> (5.3%) at different temperatures (Fig. 3). The values of potassium surface coverage ( $\theta_K$ ) calculated for the cathodic and anodic scans at different temperatures are shown in the inset of Fig. 3. Reversible electropromotion of the catalyst surface was also

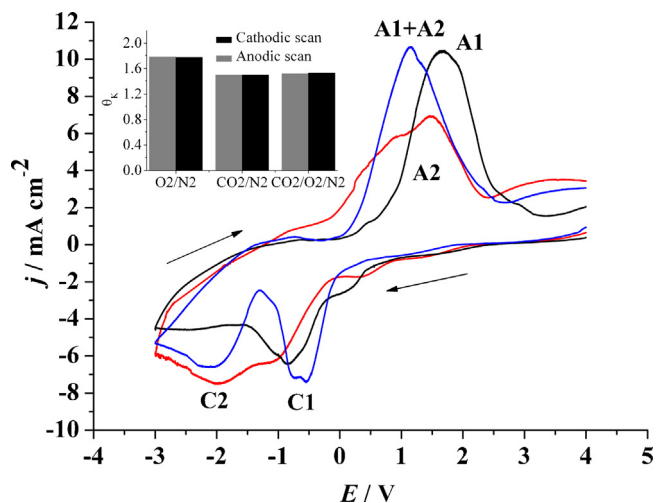


**Fig. 3.** Cyclic voltammograms recorded over electrocatalyst EC2DC in the presence of both CO<sub>2</sub> (12.6%) and O<sub>2</sub> (5.3%) at different temperatures: 300 °C (black), 350 °C (red), 400 °C (green), 450 °C (blue). Inset: potassium surface coverage for the cathodic and anodic scans at varying temperatures. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

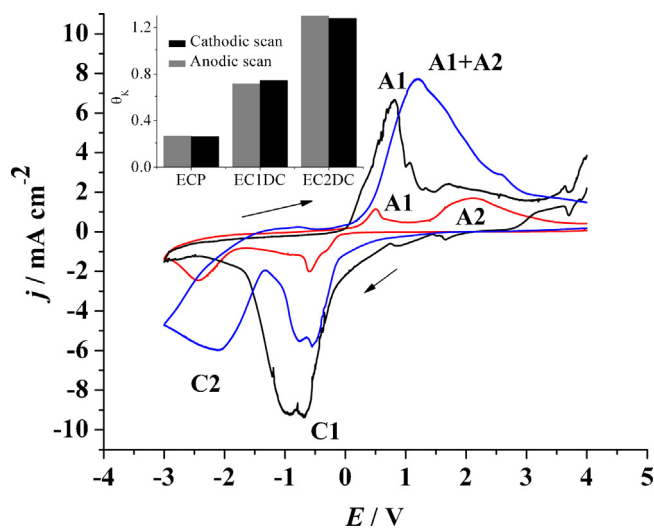
observed under these conditions, given the good balance obtained between the cathodic and anodic processes.

As can be observed in Fig. 3, both cathodic (negative current) peaks, C1 and C2, attributable to the formation of carbonate and oxidic species, respectively, appear during the forward (cathodic) scan. However, only one single peak (A1+A2) appears during the anodic (backward) polarisation, indicating that this peak may be related with the decomposition of both potassium carbonate and oxidic species. The trend in the area of the peaks with the increase of temperature is the same as that observed in the presence of O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> only, i.e., it increases with the temperature increment.

In order to confirm the assignment of the peaks to the formation of the corresponding potassium compounds in the presence of oxygen, Fig. 4 compares cyclic voltammograms obtained under different gas compositions at 450 °C. A comparison of  $\theta_K$  on Pt for both scans obtained under different gas compositions at 450 °C is also depicted in the inset of Fig. 4. As shown in Fig. 4, under the



**Fig. 4.** Cyclic voltammograms recorded over electrocatalyst EC2DC at 450 °C under different gas compositions: 12.6% CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> (black), 5.3% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> (red), 12.6% CO<sub>2</sub> and 5.3% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> (blue). Inset: potassium surface coverage for the cathodic and anodic scans under different gas compositions. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)



**Fig. 5.** Cyclic voltammograms recorded over electrocatalysts prepared by different procedures, at 400 °C and in the presence of both CO<sub>2</sub> (12.6%) and O<sub>2</sub> (5.3%): EC1DC (black), ECP (red), EC2DC (blue). Inset: potassium surface coverage for the cathodic and anodic scans of electrocatalysts prepared by different procedures. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

presence of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> two cathodic peaks (C1 and C2) appear in the voltamperogram. The C1 peak appears at a potential value very close to that obtained in CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> atmosphere, which means that compounds formed in the presence and in the absence of oxygen are the same (mainly potassium carbonates). C2 peak also appears at a potential value very close to that obtained under O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> atmosphere, although it is less intense, therefore, the formation of oxidic species over this catalyst cannot be excluded under these conditions. Regarding the anodic (positive current) peak observed in the presence of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>, it is very close to those obtained in the presence of CO<sub>2</sub> only (A1) and O<sub>2</sub> only (A2), respectively, however, a widening and an increasing intensity of the peak A1 is observed under these conditions. This fact seems to imply that the anodic peak observed under CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> atmosphere is mainly due to the decomposition of carbonates formed by interaction of CO<sub>2</sub> with potassium ions electrochemically supplied to the catalyst electrode, although it also contains a contribution corresponding to the decomposition of the oxidic phases.

### 3.1.2. Comparative of voltamperometric behaviour of catalysts

The voltamperometric behaviour of the three catalysts, EC1DC, EC2DC and ECP, was compared in order to analyse the effect of preparation procedure on the performance of the catalyst towards electropromoted CO<sub>2</sub> capture.

Cyclic voltammograms obtained at 400 °C and in the presence of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> for catalysts prepared by different methods are compared in Fig. 5. Values of potassium surface coverage for both scans corresponding to the different catalysts at 400 °C are shown in the inset of Fig. 5.

A FEG-SEM micrograph of the ECP Pt catalyst-working electrode film is shown in Fig. 6. SEM micrographs of the EC1DC and EC2DC catalyst films can be found in a recent paper [10]. As can be obtained from Fig. 6, the Pt average particle size of ECP catalyst is about 500 nm.

The different procedure utilised in the preparation of each catalyst resulted in different surface morphology and Pt particle size. In all cases, the obtained Pt film was porous, allowing reactants and products diffusion, and continuous, as verified by electrical conductivity measurements [10]. Moreover, Pt-dip-coated films (EC1DC

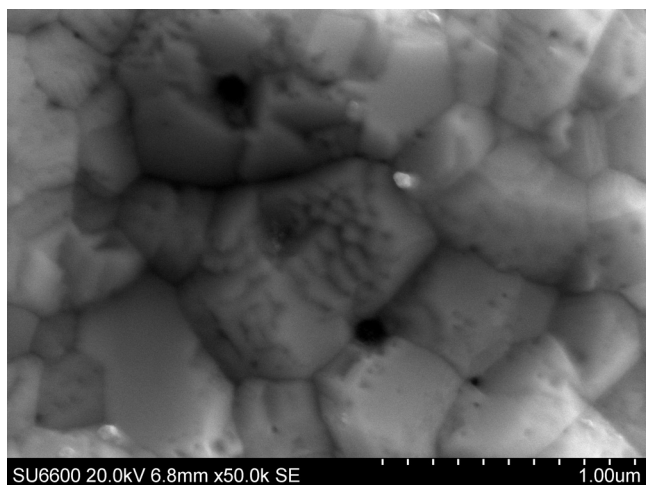


Fig. 6. FEG-SEM micrograph of the ECP Pt catalyst-working electrode film (50,000 $\times$ ).

and EC2DC) present smaller particle sizes [10] than the Pt painted sample, which implies a higher specific surface area.

Pt particle size increases in the order: EC1DC (30 nm) < EC2DC (50 nm) < ECP (500 nm). EC1DC catalyst, with only one dip-coated Pt film, showed a smaller Pt particle size than EC2DC catalyst, which was prepared by two consecutive dip-coating steps with intermediate calcination at 850 °C. Therefore, it seems that calcination resulted in a sintering and agglomeration of Pt particles, giving rise to an increase in Pt particle size [10]. In turn, ECP catalyst, which was prepared by deposition of a Pt paste, exhibited a bigger Pt particle size than EC2DC.

According to these results, it is expected that electrocatalyst EC1DC, with the smallest Pt particle size will show a high activity towards CO<sub>2</sub> adsorption and activation and, therefore, a better performance in the electropromoted CO<sub>2</sub> capture [24–26].

In fact, as can be observed in Fig. 5, the area and height of the cathodic peak associated with formation of carbonates (C1) are considerably increased on decreasing Pt particle size, due to an improvement in CO<sub>2</sub> adsorption and activation [24–26] as well as in oxygen dissociative adsorption [15] as a consequence of the higher specific surface area associated with smaller particles.

Interestingly, the cathodic peak associated with the formation of oxidic species (C2) is almost imperceptible for the EC1DC catalyst under these conditions. Although it also increases with decreasing particle size for the other two catalysts EC2DC and ECP, as a result of an increased oxygen chemisorption over smaller particles [15]. Regarding the anodic (backward) scan of the cyclic voltammograms, in the case of the catalyst prepared by paste deposition (ECP) two peaks can be clearly distinguished, which correspond to the decomposition of carbonates (A1) and oxidic species (A2) formed during cathodic polarisation.

In the case of the catalyst prepared by one dip-coated Pt film (EC1DC), the position of the peak (A1), attributable to decomposition of carbonates, almost matches up with that obtained for the catalyst prepared by paste deposition (ECP). Although the area (or equivalently  $\theta_K$ ) and height of the peak A1 are higher for the dip-coated catalyst, because the formation of carbonate during cathodic polarisation occurs to a greater extent over the smaller Pt particles of this catalyst. However, for the catalyst prepared by two dip-coated Pt layers (EC2DC) the main anodic peak (A1 + A2) appears in an intermediate position between the peaks A1 and A2 observed for catalyst prepared by paste deposition (ECP), which again seems to indicate that there is an overlap of both peaks (A1 and A2) for electrocatalyst EC2DC.

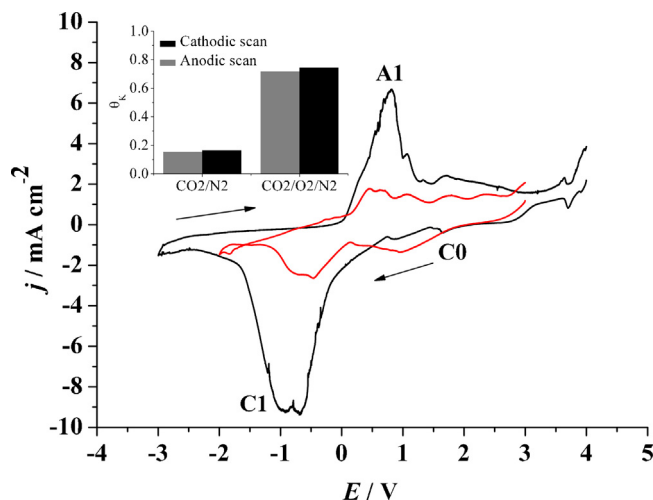


Fig. 7. Cyclic voltammograms recorded over electrocatalyst EC1DC at 400 °C in the presence of O<sub>2</sub> (black) and in the absence of O<sub>2</sub> (red). Inset: potassium surface coverage for the cathodic and anodic scans in the presence and in the absence of O<sub>2</sub>. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

### 3.1.3. Cyclic voltammetry studies on electrocatalyst EC1DC

In agreement with the above experimental findings, EC1DC can be selected as the most appropriate catalyst for electro-promoted CO<sub>2</sub> capture. More detailed cyclic voltammetry studies were performed over this electrochemical system in order to confirm the above stated voltamperometric behaviour under different gas compositions and temperatures and to select the best operating conditions for the CO<sub>2</sub> capture tests.

Cyclic voltammograms obtained in the presence and in the absence of oxygen at 400 °C are compared in Fig. 7. Cyclic voltammograms obtained in the presence of oxygen at different temperatures are shown in Fig. 8. The corresponding values of potassium surface coverage on Pt for both scans are shown in the inset of Figs. 7 and 8, respectively. In all cases, potassium surface coverage calculated for the cathodic scan almost matches up with that obtained for the anodic scan, indicating that the electro-promoted processes are also reversible over this catalyst (EC1DC).

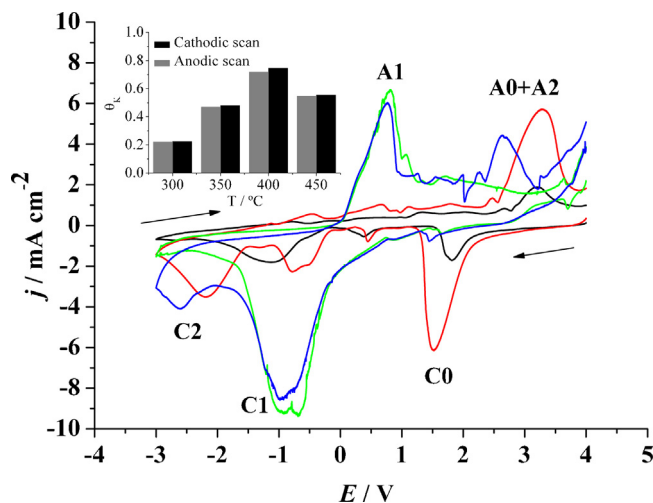


Fig. 8. Cyclic voltammograms recorded over electrocatalyst EC1DC in the presence of CO<sub>2</sub> (12.6%) and O<sub>2</sub> (5.3%) at different temperatures: 300 °C (black), 350 °C (red), 400 °C (green), 450 °C (blue). Inset: potassium surface coverage for the cathodic and anodic scans at varying temperatures. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

As can be observed in Figs. 7 and 8, no cathodic current peaks appear for applied potentials higher than about 2.5 V. As commented above, this means that under application of highly positive potentials, which allows maintaining the Pt surface free of electropositive ions [15–17], CO<sub>2</sub> does not chemisorb, only physisorbs weakly and molecularly at low temperature and desorbs without undergoing detectable dissociation at high temperature [16,18–20].

As can be observed in Fig. 8, three distinct cathodic current peaks, at about 1.5 V (C0), –1 V (C1) and –2 V (C2), occur during the cathodic (forward) potential scan. However, only two anodic current peaks, at about 0.5 V (A1) and between 2.5 and 3 V (A0 + A2), are obtained during the anodic (backward) potential scan.

Starting from a potassium clean Pt surface (4 V) and on decreasing applied potential, during the cathodic (forward) scan, the adsorption of electron acceptor species, as O<sub>2</sub>, is favoured [27] due to its higher electronegativity [23], increasing their surface coverage at the expense of electron-donors (CO<sub>2</sub>) and giving rise to a progressive increment in surface oxygen atoms formation by dissociative adsorption of O<sub>2</sub>. As commented above, the presence of K on Pt (2) is also reported [18,19,21] to promote CO<sub>2</sub> activation, resulting in the formation of highly distorted CO<sub>2</sub> molecule (CO<sub>2</sub><sup>–</sup>) interacting strongly with the surface [15,16] (3). The electrochemical system is also able to store CO<sub>2</sub>, in the form of potassium carbonates or bicarbonates, by adsorption over potassium sites electrochemically supplied to the catalyst surface [15,17].

As can be observed in Fig. 7, in the absence of oxygen, the peak at 1.5 V (C0) is almost negligible, because at low K coverage or positive potentials, CO<sub>2</sub><sup>–</sup> which could potentially form on the catalyst surface may dissociate to CO and O (4) [16,18,19,21]. However, in the presence of O<sub>2</sub> (Fig. 8), this peak, which would be attributable to CO<sub>2</sub> chemisorption, is clearly observed, because, according to the literature, at low potassium coverage and in the presence of adsorbed oxygen atoms, activated CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub><sup>–</sup>), which is formed on the catalyst surface, is stabilised, instead to be dissociated (in absence of O<sub>2</sub>), giving rise to CO<sub>3</sub><sup>2–</sup> (8) [16,21]. On the other hand, the presence of surface oxygen enhances adsorption of background CO which reacts with excess oxygen to form CO<sub>2</sub> which desorbs easier [16,21] and does not lead to inhibition of the active centres of Pt.



As shown in Fig. 8, this peak (C0) shifts to lower potentials on increasing temperature up to 400 °C. The area (or  $\theta_K$ ) and height of this peak seem to increase with increasing temperature up to 350 °C and then sharply decrease and tend to level off at higher temperatures. The formation of oxygen adatoms is greater at higher temperatures due to thermal migration of promoter ions to the Pt surface, as a result of a concomitant increase in the electrolyte ionic conductivity. In fact, it is well known that oxygen coverage on Pt increases with temperature and that alkali metal enhances oxygen adsorption more strongly due to its higher electronegativity [23]. Therefore, as surface coverage of oxygen atoms increases with temperature under promoted conditions (1.5 V), the transformation of CO<sub>2</sub><sup>–</sup> into more stable CO<sub>3</sub><sup>2–</sup> occurs in higher extension, as seems to be confirmed by the fact that the peak is substantially sharper at 350 °C and as can be deduced from the increase in  $\theta_K$  observed on passing from 300 °C ( $\theta_K = 0.05$ ) to 350 °C ( $\theta_K = 0.27$ ). However, it decreased at higher temperatures ( $\theta_K = 0.035$  at 450 °C), probably due to the exothermic nature of CO<sub>2</sub> adsorption, which results in a decrease in CO<sub>2</sub> surface coverage at higher temperatures. In addition, the thermally induced excess of oxygen adatoms could also lead to blocking of CO<sub>2</sub> adsorption sites on Pt.

Another peak appeared in the cathodic scan at about –1 V which, according to the above experimental findings, could be also attributable to the trapping of CO<sub>2</sub> as potassium carbonates

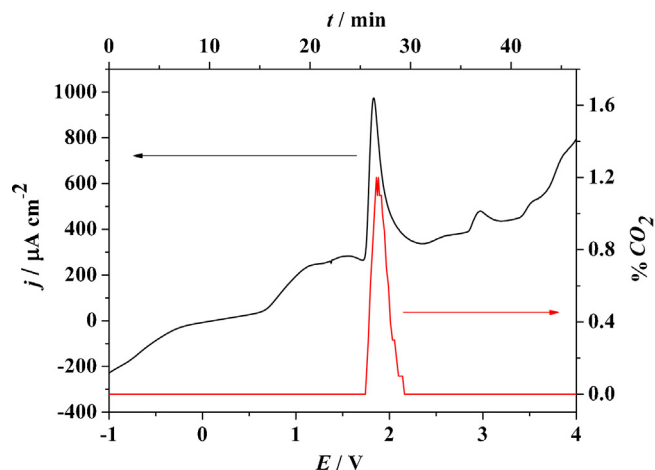
(peak C1). It is sharper in the presence of oxygen (Fig. 7), i.e., the area (or  $\theta_K$ ) and height of the peak achieved under the simultaneous presence of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> are greater, probably, because, as indicated in the literature, in the absence of oxygen and at high cathodic (negative) voltages, which correspond with elevated K coverages, activated CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub><sup>–</sup>) is transformed into carbonate and CO (5) [16,21], while the presence of oxygen adatoms promotes the bonding of CO<sub>2</sub> on potassium as carbonates and leads to its stabilisation, instead to its disproportionation (8) [16,21], resulting in an increased carbonate formation ( $\theta_K = 0.74$ ), with respect to that in absence of oxygen ( $\theta_K = 0.1$ ), by the electropromoted dissociative adsorption of O<sub>2</sub>. The peak area increases and the peak potential shifts to lower potentials on increasing temperature up to 400 °C (Fig. 8). The peak area (or  $\theta_K$ ) increased with temperature up to 400 °C, due to the enhancement in carbonate formation as a result of the thermally increased amount of potassium ions electrochemically transferred to the Pt surface, as resembled by the corresponding increase in potassium surface coverage from 0.06 at 300 °C to 0.74 at 400 °C, which causes an additional promotional effect on both dissociative adsorption of O<sub>2</sub> and number of available storing sites. On the other hand, decomposition of carbonates starts at 377 °C, and is completed above 527 °C [21], accordingly,  $\theta_K$  decreases on passing from 0.74 at 400 °C to 0.5 at 450 °C.

As can be observed in Fig. 8, in the presence of oxygen, another peak appears at approximately –2 V (C2), which, in agreement with the above experimental findings, could be also associated with the formation of more stable oxidic phases (6) and (7). The position and intensity of this peak vary depending on temperature. The area (or  $\theta_K$ ) of this peak increases with temperature from 300 ( $\theta_K = 0.0016$ ) to 350 °C ( $\theta_K = 0.13$ ), probably due to an increase in oxygen chemisorption with temperature which may result in an increased K<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formation. Interestingly, this peak is almost imperceptible in cyclic voltammetry performed at 400 °C, presumably because K<sub>2</sub>O decomposes at temperatures higher than 350 °C, whereas K<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is thermally stable up to 490 °C. However, a smaller peak is observed at 450 °C ( $\theta_K = 0.04$ ), that would be associated with the formation of K<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or other potassium oxidic species [22], the formation of which may be favoured under conditions of high temperature and excess oxygen.

On increasing applied potential, and therefore decreasing K coverage, during the anodic (backward) potential scan, potassium ions are electrochemically removed from the Pt surface and returned to the solid electrolyte, allowing the decomposition of the CO<sub>2</sub> chemisorbed species or promoter compounds formed during the previous cathodic scan and the release of CO<sub>2</sub>. As a consequence two anodic (positive current) peaks appear centred at about 0.5 V (A1) and between 2.5 and 3 V (A0 + A2).

As can be observed also in Fig. 8, at temperatures above 400 °C, the main peak locates at 0.5 V (A1). The peak area (or  $\theta_K$ ) increases with temperature up to 400 °C and then slightly decreases on increasing temperature to 450 °C, suggesting again that it could be ascribed to the decomposition of promoter-derived carbonates formed in the corresponding peak at –1 V (C1) during the previous cathodic polarisation. In fact, the value of potassium surface coverage obtained at a given temperature (0.06 at 300 °C, 0.07 at 350 °C, 0.72 at 400 °C and 0.5 at 450 °C) almost coincides with that of the corresponding cathodic peak (C1) at the same temperature.

Other anodic (positive) current peak appears between 2.5 and 3 V (A0 + A2), which is thought to correspond to the decomposition of both potassium oxidic and chemisorbed CO<sub>2</sub> species formed in the respective cathodic peaks at about –2 V (C2) and 1.5 V (C0), given that, at any temperature, the value of  $\theta_K$  obtained for the anodic peak centred at about 2.5–3.5 V (A0 + A2) (0.05 at 300 °C, 0.42 at 350 °C, and 0.08 at 450 °C) matches up with the sum of the  $\theta_K$  values calculated for the corresponding cathodic peaks at 1.5 V (C0) and –2 V (C2). Thus, the potassium surface coverage corresponding



**Fig. 9.** CO<sub>2</sub> concentration (red) and current density (black) variation vs. applied potential/time during linear voltammetry in N<sub>2</sub> at 400 °C over electrocatalyst EC1DC. Adsorption step at –1 V in the presence of CO<sub>2</sub> (12.6%) and O<sub>2</sub> (5.3%) at 400 °C. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

to this peak increased with temperature up to 350 °C, whereas a lower  $\theta_K$  value is obtained at 450 °C. This variation is thought to be because the contribution corresponding to the decomposition of oxidic phases and chemisorbed CO<sub>2</sub> species to the total area (or total value of  $\theta_K$ ) of the peak increases and decreases respectively with temperature. At 300 °C, the peak is mainly due to the decomposition of CO<sub>2</sub> species chemisorbed on Pt, because the value of  $\theta_K$  (0.05) coincides with that of the corresponding cathodic peak CO, whereas at 350 °C and 450 °C, the contribution corresponding to the decomposition of the oxidic phases raised to about 31 and 53%, respectively. Moreover, the peak potential at 450 °C (about 2.5 V) is closer to that observed for pure oxidic phases (around 2 V), which seems to confirm the increased contribution of oxidic species decomposition at higher temperatures.

### 3.2. Electropromoted CO<sub>2</sub> capture on electrocatalyst EC1DC

Electropromoted CO<sub>2</sub> capture tests were carried out over electrocatalyst EC1DC and under the best operating conditions identified by cyclic voltammetry studies. Fig. 9 shows the response of current density ( $j$ ) and CO<sub>2</sub> concentration vs. time ( $t$ ) and potential ( $E$ ) during regeneration at 400 °C, after application of –1 V for 30 min in the presence of oxygen at the same temperature. Two anodic (positive) current peaks can be clearly observed. It seems evident that the sharper peak at 1.8 V, which coincides with the maximum in released CO<sub>2</sub>, corresponds to decomposition of potassium carbonate species previously stored during negative polarisation and that the small peak at about 3 V may be assigned, according to the above experimental findings, to decomposition of chemisorbed CO<sub>2</sub> species and/or potassium oxidic species also formed during the previous capture step. CO<sub>2</sub> concentration profile almost reproduces that of current density, except for the small peak at 3 V, because the amount of potentially released CO<sub>2</sub> should be so small that the corresponding CO<sub>2</sub> concentration is below the analyser detection limit. Therefore, it seems to confirm the possibility of monitoring the decomposition of captured compounds by a simple electrical measurement without analyzing exiting CO<sub>2</sub> content.

The overall amount of stored CO<sub>2</sub> was calculated by integration of the exiting CO<sub>2</sub> concentration versus time curve in Fig. 9. The capture capacity of the system was calculated from the overall amount of stored CO<sub>2</sub> and the known Pt loading values and resulted to be about 1130 mg CO<sub>2</sub>/g Pt.

## 4. Conclusions

Both cyclic voltammetry and electropromoted CO<sub>2</sub> capture studies showed that the tubular Pt/K- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system is able to capture CO<sub>2</sub> under conditions close to those of combustion exhaust gases at bench scale, not only by selective electropromoted adsorption but also in the form of carbonates by reaction with potassium ions electrochemically supplied to Pt surface. CO<sub>2</sub> capture is enhanced on decreasing Pt particle size, in the presence of O<sub>2</sub> and on increasing temperature up to a certain value which depends on the thermal stability of the species formed. The Pt/K- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system can be regenerated, allowing CO<sub>2</sub> separation, by electrochemical decomposition of previously stored compounds without increasing temperature.

## Acknowledgements

The authors acknowledge support from Ministerio de Ciencia e Innovación of Spain (Project ENE2010-15569). Pedro J. Martínez is grateful to Ministerio de Ciencia e Innovación of Spain for the research Grant BES-2011-046902. We are also very thankful to our reviewers for their excellent suggestions.

## References

- [1] C. Song, Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing, *Catalysis Today* 115 (2006) 2.
- [2] 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.
- [3] A. de Lucas-Consuegra, A. Caravaca, M.J. Martín de Vidales, F. Dorado, S. Balomenou, D. Tsiplakides, P. Vernoux, J.L. Valverde, An electrochemically assisted NO<sub>x</sub> storage/reduction catalyst operating under fixed lean burn conditions, *Catalysis Communications* 11 (2009) 247.
- [4] H.W. Pennline, E.J. Granite, D.R. Luebke, J.R. Kitchin, J. Landon, L.M. Weiland, Separation of CO<sub>2</sub> from flue gas using electrochemical cells, *Fuel* 89 (2010) 1307.
- [5] D. Tsiplakides, S. Balomenou, Milestones and perspectives in electrochemically promoted catalysis, *Catalysis Today* 146 (2009) 312.
- [6] T. Chao, K.J. Walsh, P. Fedkiw, Cyclic voltammetric study of the electrochemical formation of platinum oxide in a Pt/yttria-stabilized zirconia cell, *Solid State Ionics* 47 (1991) 277.
- [7] L. Bultel, C. Roux, E. Siebert, P. Vernoux, F. Gaillard, Electrochemical characterization of the Pt/YSZ interface exposed to a reactive gas phase, *Solid State Ionics* 166 (2004) 183.
- [8] N. Kotsionopoulos, S. Bebelis, Theoretical study of CO<sub>2</sub> activation on Pt(111) induced by coadsorbed K atoms 8 Electrochemical characterization of the Pt/ $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system under conditions of in situ electrochemical modification of catalytic activity for propane combustion, *Journal of Applied Electrochemistry* 40 (2010) 1883.
- [9] E.I. Papaioannou, S. Souentie, A. Hammad, C.G. Vayenas, Electrochemical promotion of the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction using thin Rh, Pt and Cu films in a monolithic reactor at atmospheric pressure, *Catalysis Today* 146 (2009) 336.
- [10] E. Ruiz, D. Cillero, P.J. Martínez, A. Morales, G. San Vicente, G. de Diego, J.M. Sánchez, Bench scale study of electrochemically promoted catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation to renewable fuels, *Catalysis Today* (2012) (in press).
- [11] P. Vernoux, F. Gaillard, C. Lopez, E. Siebert, In-situ electrochemical control of the catalytic activity of platinum for the propene oxidation, *Solid State Ionics* 175 (2004) 609.
- [12] F. Dorado, A. de Lucas-Consuegra, P. Vernoux, J.L. Valverde, Electrochemical promotion of platinum impregnated catalyst for the selective catalytic reduction of NO by propene in presence of oxygen, *Applied Catalysis B* 73 (2007) 42.
- [13] F. Dorado, A. de Lucas-Consuegra, C. Jiménez, J.L. Valverde, Influence of the reaction temperature on the electrochemical promoted catalytic behaviour of platinum impregnated catalysts for the reduction of nitrogen oxides under lean burn conditions, *Applied Catalysis A* 321 (2007) 86.
- [14] A. de Lucas-Consuegra, F. Dorado, J.L. Valverde, R. Karoum, P. Vernoux, Electrochemical activation of Pt catalyst by potassium for low temperature CO deep oxidation, *Catalysis Communications* 9 (2008) 17.
- [15] A. de Lucas-Consuegra, F. Dorado, J.L. Valverde, R. Karoum, P. Vernoux, Low-temperature propene combustion over Pt/K- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrochemical catalyst: Characterization, catalytic activity measurements, and investigation of the NEMCA effect, *Journal of Catalysis* 251 (2007) 474.

- [16] Z.M. Liu, Y. Zhou, F. Solymosi, J.M. White, Spectroscopic study of K-induced activation of CO<sub>2</sub> on Pt(111), *Surface Science* 245 (1991) 289.
- [17] L.V. Mattos, E.R. Oliveira, P.D. Resende, F.B. Noronha, F.B. Passos, Partial oxidation of methane on Pt/Ce–ZrO<sub>2</sub> catalysts, *Catalysis Today* 77 (2002) 245.
- [18] E.C. Corbos, X. Courtois, N. Bion, P. Marecot, D. Duprez, Impact of support oxide and Ba loading on the NO<sub>x</sub> storage properties of Pt/Ba/support catalysts: CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O effects, *Applied Catalysis B* 76 (2007) 357.
- [19] J.M. Ricart, M.P. Habas, A. Clotet, D. Curulla, F. Illas, Theoretical study of CO<sub>2</sub> activation on Pt(111) induced by coadsorbed K atoms, *Surface Science* 460 (2000) 170.
- [20] I. Nova, L. Castoldi, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, On the dynamic behavior of “NO<sub>x</sub>-storage/reduction” Pt–Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Catalysis Today* 75 (2002) 431.
- [21] M. Xin, I.C. Hwang, S.I. Woo, In situ FTIR study of the selective catalytic reduction of NO on Pt/ZSM-5, *Catalysis Today* 38 (1997) 187.
- [22] T.J. Toops, D.B. Smith, W.P. Partridge, NO<sub>x</sub> adsorption on Pt/K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Catalysis Today* 114 (2006) 112.
- [23] F.J. Williams, M.S. Tikhov, A. Palermo, N. Macleod, R.M. Lambert, Electrochemical Promotion of Rhodium-Catalyzed NO Reduction by CO and by Propene in the Presence of Oxygen, *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 2800.
- [24] Y.-x. Pan, C.-j. Liu, T.S. Wiltowski, Q. Ge, CO<sub>2</sub> adsorption and activation over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported transition metal dimers: A density functional study, *Catalysis Today* 147 (2009) 68.
- [25] J.-S. Kim, S.-B. Lee, M.-J. Choi, K.-W. Lee, Performance of catalytic reactors for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons, *Catalysis Today* 115 (2006) 228.
- [26] M. Kisida, K. Umakoshi, J.-i. Ishiyama, H. Nagata, K. Wakabayashi, Hydrogenation of carbon dioxide over metal catalysts prepared using microemulsion, *Catalysis Today* 29 (1996) 355.
- [27] S. Brosda, C.G. Vayenas, J. Wei, Rules of chemical promotion, *Applied Catalysis B* 68 (2006) 109.



## **PUBLICACIÓN 2:**

---

**Esperanza Ruiz, Pedro J. Martínez, Ángel Morales, Gema San Vicente, Gonzalo de Diego, José M. Sánchez,** “*Effect of combustion gas components on electrochemically promoted CO<sub>2</sub> capture performance of Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at bench scale*” *Electrochimica Acta* 188 (2016) 184–196.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.145>





# Effect of combustion gas components on electrochemically promoted CO<sub>2</sub> capture performance of Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at bench scale



Esperanza Ruiz\*, Pedro J. Martínez, Ángel Morales, Gema San Vicente, Gonzalo de Diego, José M. Sánchez

Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Av. Complutense, 40, 28040 Madrid, Spain

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 14 May 2015

Received in revised form 21 October 2015

Accepted 30 November 2015

Available online 2 December 2015

### Keywords:

Electrochemical promotion  
bench scale  
CO<sub>2</sub> capture  
Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
combustion exhaust

## ABSTRACT

Due to the continuous increase in CO<sub>2</sub> atmospheric levels resulting from fossil fuels combustion, it is necessary to develop new, more efficient and less-energy intensive processes, that allow economically and selectively separate CO<sub>2</sub> without the negative impact of co-existing gases (H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, NO, etc.).

This work presents a bench-scale study of the effect of combustion gas components on the electropromoted CO<sub>2</sub> capture performance of an easily scalable Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tubular electrochemical system, at high flow rates and in the presence of representative amounts of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, NO and N<sub>2</sub>O.

On the basis of previous mechanistic and spectroscopic studies, cyclic voltammetry studies showed that the system is able to capture CO<sub>2</sub>, not only by electropromoted adsorption but also as carbonates/bicarbonates by potassium ions electrochemically supplied to Pt surface. CO<sub>2</sub> capture is enhanced in the presence of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. The CO<sub>2</sub> capture behaviour of the system is almost unaffected by the presence of N<sub>2</sub>O. SO<sub>2</sub> poisons CO<sub>2</sub> capture, whereas the presence of NO appears to considerably hinder CO<sub>2</sub> capture. The Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system can be regenerated, allowing CO<sub>2</sub> separation, by electrochemical decomposition of previously stored compounds without increasing temperature, with the consequent energy saving.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Control of carbon dioxide emissions from fossil fuel combustion power plants may become necessary to minimize global warming produced by the greenhouse effect. Physical adsorption of CO<sub>2</sub> is a promising approach for CO<sub>2</sub> capture from combustion flue gases. The main challenge for this technology is currently the development of new, more efficient and less-energy intensive systems, that allow economically and selectively separate CO<sub>2</sub> without the negative impact of co-existing gases (H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, NO, etc.) [1]. As a result, it has been proposed the development of regenerable solid adsorbents (alumina, activated carbon, etc.) chemically promoted with various agents (alkali or alkaline-earth cations, etc.) during their preparation procedure [1]. The use of electrochemical promotion of catalysis (EPOC) constitutes, in principle, a novel alternative to improve CO<sub>2</sub> capture by “in-situ” addition of the chemical promoter during the adsorption process, due to electrochemical pumping of ions from the solid electrolyte to the surface of the working-catalyst electrode, which act both as CO<sub>2</sub> chemisorption promoters and storing components [2,3]. In

addition, not only CO<sub>2</sub> capture but also regeneration can be monitored and controlled by electrochemical means, allowing optimising the duration of both sequences [3] and system regeneration without increasing temperature, with the consequent energy saving.

The prominent methods of carbon dioxide capture by adsorption, using pressure and temperature swing processes, have thermodynamic limitations that result in low efficiencies and unacceptable added energy costs. New technologies, which are not reliant on pressure and temperature swing processes, are needed to reduce the costs associated with the direct capture of CO<sub>2</sub>. The electrochemical swing adsorption process proposed appears to be a promising approach for the post-combustion capture of CO<sub>2</sub> since it does not require significant heating and subsequent cooling of the adsorbent for regeneration and preparation for the next sorption cycle. Moreover, even though CO<sub>2</sub> capture by electrochemical swing adsorption does require the application of an electric current, the amount of current is less than that required to compress the gas for conventional pressure swing adsorption, resulting in net efficiency gains. Therefore, electrochemically promoted adsorption offers an isothermal and less energy intensive a

lternative to the thermal and pressure swing adsorption strategies typically used for CO<sub>2</sub> capture. Moreover, due to the ease of

\* Corresponding author. Tel.: +34 91 346 0887; fax: +34 91 346 6269.  
E-mail address: [esperanza.ruiz@ciemat.es](mailto:esperanza.ruiz@ciemat.es) (E. Ruiz).

integration and installation reported for electrochemically driven separation processes [4], the technology could be potentially applied for sequestering CO<sub>2</sub> in fossil fuel fired power plants, resulting in significant decrease in total energy consumption associated with CO<sub>2</sub> capture and in potential energy cost savings.

The driving force in these systems is supplied by changes in electrochemical potential, inducing changes in potassium promoter surface coverage and then in the relative binding strength of chemisorbed CO<sub>2</sub> [2], which enables to modulate and control CO<sub>2</sub> capture and release by CO<sub>2</sub> adsorption and potassium carbonate/bicarbonate formation and decomposition, respectively. These potential changes can be controlled precisely to reduce energy losses. Moreover, both electropromoted CO<sub>2</sub> capture and regeneration process can be online monitored by a simple measurement of the electrical current generated by the applied polarization, without the need to analyse CO<sub>2</sub> gas content [3].

From the best of our knowledge, the studies to date [3,5,6] have focused on the study of electropromoted CO<sub>2</sub> adsorption under simplified exhaust gas compositions. However, from an industrial perspective, especially for CO<sub>2</sub> derived from coal-fired power plant effluents, it is inevitable that other gaseous pollutants, such as SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O, etc., will be present in addition to CO<sub>2</sub>. Moreover, there are some scale-up facets, such as operation at high flow rates, under realistic gas compositions and using catalyst-electrode configurations easily adaptable to the existing devices (conventional flow reactors), that need to be tackled in more depth for the potential practical application of this technology [7].

This work presents a bench-scale study of an electrochemically activated CO<sub>2</sub> capture process under conditions representative of combustion exhausts, i.e., at high flow rates and in the presence of representative amounts of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, NO and N<sub>2</sub>O, over an easily scalable Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tubular electrochemical system.

Cyclic voltammetry can be used for the investigation of phenomena involved in adsorption and reaction processes on Pt electrodes [8–11]. The use of cyclic voltammetry to study electrochemical processes taking place in the Pt/Na-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system under different gas environments has been recently reviewed [6]. In the present work, this technique has been applied for the study of CO<sub>2</sub> adsorption and formation of potassium compounds upon electrochemical pumping of potassium ions to the Pt surface of Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the presence of representative amounts of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> and NO using the best operating conditions identified in a previous work [12].

## 2. Experimental

### 2.1. Electrochemical catalyst

The Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au single chamber electrochemical cell tested in the present work consisted of a thin Pt film (catalyst-working electrode) deposited on the outer surface of a 28-mm-i.d., 100-mm-long, and 1–2 mm-thick K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tube, closed flat at one end (IONOTEC).

A gold counter electrode was deposited on the inner side of the solid electrolyte tube to allow polarizations, given that gold is reported [13] to be inert in the process. It was prepared by painting the inner side of the K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tube with a gold paste (HERAEUS-C5729). The deposited paste was dried at 150 °C during 10 min, heated to 850 °C at a controlled rate and, finally, annealed at 850 °C during 10 min.

The Pt film was prepared, as described previously [12,14], by two consecutive dip-coating steps with intermediate calcination at 850 °C. The K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tube was dipped into a Pt precursor solution, drawn up at a constant speed, dried and fired at about 600 °C during 1 hour. Pt precursor solution was prepared according to a CIEMAT European patent [15].

The final Pt loading was 0.86 mg Pt/cm<sup>2</sup> [12]. Pt dispersion was estimated from the average Pt crystal size evaluated from X-ray broadening of the main Pt diffraction peak and the Debye-Scherrer equation [14] and resulted to be 2.4%. The surface mol (mol of active sites) of the Pt film was calculated using the estimated dispersion and the known Pt loading values and resulted to be  $1.05 \times 10^{-5}$  mol Pt.

### 2.2. Catalyst characterisation

A small fragment of the electrochemical catalyst was characterized, both as prepared and after testing, by X-Ray Diffraction (XRD) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) techniques.

XRD patterns of the catalyst-working electrode film were recorded on a PHILIPS “Xpert-MPD” instrument using a Cu Kα X-ray source (45 kV and 40 mA), a 2θ range of 15–75°, a step size of 2θ = 0.03° and a step time of 2 s.

The surface chemical composition of the catalyst electrode film was examined by XPS using a Perkin-Elmer PHI 5400 System equipped with a Mg Kα (hν = 1253.6 eV) excitation source running at 15 kV and 20 mA and having a beam diameter of 1 mm. Base pressure in the analysis chamber was maintained at about 10<sup>-9</sup> Torr. The pass energy was set at 89.5 eV for general spectra (0–1100 eV) and at 35.75 eV for high resolution spectra. The energy scale was referenced to the carbon 1s signal at 285.0 eV.

### 2.3. Bench-scale plant

Electropromoted CO<sub>2</sub> adsorption/desorption cycles were carried out in a bench-scale plant described in detail elsewhere [14]. It is able to treat up to 20 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> (at 273 K and 1 atm) of gas with temperatures ranging between 250 and 450 °C, at about atmospheric pressure. Combustion exhaust gas components are supplied, as synthetic gases (AIR LIQUIDE), by electronic mass flow controllers (Bronkhorst HIGH-TECH). Steam can be added to the gas mix by vaporising water fed into a boiler by a metering pump (Dosapro Milton Roy). Other potential liquid gas components (HCl, etc.) can be also fed by a metering pump (ProMinent Gugal, S.A.). The mixed wet gas is then preheated in an oven (KHANTAL) and sent to a fixed-bed down-flow quartz reactor, with 35 mm of diameter and 900 mm of length, heated by a three-zone electrical furnace (CARBOLITE). The adsorption temperature was determined with an alumina sheathed chromel-alumel thermocouple placed close to the electrochemical catalyst. An electronic differential pressure transmitter measures the pressure drop across the reactor. Polarizations across the tubular electrolyte cell were imposed and measured by a potentiostat-galvanostat Voltalab 21 (Radiometer Analytical).

### 2.4. Gas analysis system

As reported previously [12,14], the composition of the gas mixtures entering and leaving the reactor was determined using a gas micro-chromatograph (VARIAN CP-4900) in conjunction with a NDIR CO<sub>2</sub>/CO (FUJI ELECTRIC ZKJ) and a chemiluminescence (TOPAZE-32S ENVIRONMENT) on line analysers.

As described previously [12,14], the gas micro-chromatograph (VARIAN CP-4900) is equipped with three column modules: a PLOT Molecular Sieve 5 Å (10 m × 0.32 mm), a PORAPLOT Q (10 m × 0.15 mm) and a CP-SIL 5CB (6 m × 0.15 mm), using helium as carrier and reference gas for the thermal conductivity detectors. These enabled the analysis of N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and other exhaust gas constituents as NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, CO and SO<sub>2</sub>.

## 2.5. Operating conditions and procedure

The electrochemical catalysts were placed inside the quartz reactor with the closed flat end of the tube facing the inlet gas stream, in order to improve catalyst-gas contact and to minimize by-pass phenomena. The electrical connections in the reactor were made from gold wires (HERAEUS), since gold is reported to be catalytically inert in the process [13].

Before the electropromoted CO<sub>2</sub> capture experiments, the catalyst was reduced in a stream of H<sub>2</sub> at 400 °C during 1 h in order to ensure that the platinum is in its metallic form.

The concept of electrochemical promotion is based on the fact that a direct correspondence exists between the promoter coverage over catalyst surface and the value of the applied potential, i.e., the application of different polarizations allows controlling the amount of potassium ions electrochemically transferred to the Pt film, inducing changes in the binding strength of chemisorbed species and modifying the competitive adsorption of the different coexistent gases [2]. In accordance with previous studies [8,16], on working with cationic electrochemical catalyst, the application of a high positive catalyst potential allows maintaining the Pt surface free of electropositive ions (unpromoted conditions). Therefore, before each test the Pt catalyst-electrode surface was electrochemically cleaned by pumping potassium ions, which might thermally migrate to the Pt film, back to the solid electrolyte (unpromoted reference state) via holding the catalyst potential at 4 V during 30 min under the same reactive atmosphere. At the end of this time the current density fell to practically zero.

However, a decrease in the applied potential to negative values involves that potassium promoter ions are electrochemically transferred to the Pt catalyst electrode, giving rise to a progressive increment on promoter coverage, and, thus, to electropromotion of the catalyst surface (electrochemically promoted conditions). This addition of an electropositive promoter (K<sup>+</sup>) gives rise to a reduction in the catalyst work function, disadvantaging the chemisorption of electron donor (electropositive) species, while, at the same time, promoting the adsorption of electron acceptor (electronegative) species. There is a certain scale of electronegativity or electron acceptor capacity. Thus, depending on the electronegative or electropositive nature and magnitude of the different coexistent adsorbates, and on which is in excess on the surface of the catalyst, polarisation will have a positive or negative effect on the adsorption and reaction with promoter species of the different coexistent adsorbates over the catalyst-electrode surface.

The system was studied on consecutive electropromoted adsorption-desorption cycles (up to three) under different gas compositions.

Cyclic voltammetry is reported [6] to allow the investigation of the phases formed upon electrochemical pumping of promoter ions to the catalyst surface. In the present study, cyclic voltammetry has been used for the study of CO<sub>2</sub> adsorption and potassium carbonate/bicarbonate formation and decomposition during the electrochemically promoted CO<sub>2</sub> capture process on the Pt surface, by monitoring of the electrical current generated by the applied cyclic polarization, under different conditions. The appearance of peaks during the forward (application of decreasing potentials) or backward (application of increasing potentials) scan may be related to the migration of the promoter to (forward or cathodic scan) or from (backward or anodic scan) the surface of the Pt electrode and with the formation or decomposition of promoter species or any other chemical compound between the promoter and the adsorbates present on the surface of the electrocatalyst. Therefore, the area of these negative and positive peaks is proportional to the amount of CO<sub>2</sub> (or other adsorbate) captured and released, during the cathodic and anodic scans, respectively.

The area of the cathodic and anodic peaks corresponds to the electric charge passed between the working and counter electrodes for the cathodic and anodic scan, respectively. The corresponding coverage of potassium species ( $\theta_K$ ) established on the Pt surface for each scan can be calculated according to Faraday's law (Eq. (1)) [6,19] by integration of the current density versus time, or equivalently, versus potential curves obtained for the cathodic and anodic scan, respectively.

$$\theta_K = \int \frac{I}{FN} dt = \frac{A}{FN} \int j dt \quad (1)$$

Where  $I$  is the current,  $F$  is the Faraday's constant,  $N$  is the surface mol (mol of active sites) of the Pt catalyst electrode,  $A$  is the superficial surface area of the electrode/electrolyte interface and  $j$  is the current density. It is possible to confirm the reversibility of the electropromoted process by comparison of  $\theta_K$  calculated for each scan, because the obtaining of similar values of  $\theta_K$  for both scans corroborates the fact that most of the amount of potassium electrochemically pumped to the Pt surface during the cathodic scan participates in the formation of phases which are decomposed during the anodic scan [6,19]. Comparison of  $\theta_K$  corresponding to each pair or combination of cathodic and anodic peaks, ascribed to the formation/decomposition of surface compounds, by performing the integration only for the currents in the potential range where the formation/decomposition of these surface compounds occurs, has been also attempted. However, in this case, there is a large uncertainty concerning the determination of the area (related with the baseline to be used in the calculation of each peak area) and, thus, of the corresponding potassium coverage for very small (or even indiscernible), very wide or not well formed peaks.

The results of the cyclic voltammetry studies can be rationalized considering the effect of varying applied potential on the chemisorptive bond strength of coexistent adsorbates [2] and in accordance with the mechanisms for CO<sub>2</sub> (or N<sub>2</sub>O, NO, SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O) adsorption and reaction and with the identity of the potassium phases proposed by earlier mechanistic and spectroscopic studies, under different potassium coverage.

Cyclic voltammograms were obtained in the presence of relevant concentrations of the different harmful gas components (NO, N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O) typically found in combustion exhausts, at 400 °C and using a gas flowrate of 90 l h<sup>-1</sup> (at 273 K and 1 atm). Gas Hourly Space Velocity during the measurements (calculated at 673 K and 1 atm and considering the bed volume occupied by the tubular electrochemical cell) was equal to 2921 h<sup>-1</sup>. The potential was scanned between 4 V (starting potential) and -3 V at a scan rate of 10 mV s<sup>-1</sup> and current density ( $j$ ) generated by the applied cyclic polarization was recorded as a function of the applied potential relative to the counter electrode.

Comparison of the cyclic voltammetric behaviour of the system under different gas atmospheres was carried out. With the exception of the experiments performed in the presence of SO<sub>2</sub>, where voltammograms differed over the performed number of cycles, in all cases the compared voltammograms were obtained after no change with the number of cycles is observed.

On the other hand, the measurement of the open circuit potential by Solid Electrolyte Potentiometry (SEP) [2] under the different gaseous compositions tested, allowed obtaining useful information about the competitive adsorption of the different species present in the reaction ambient, anticipating or explaining the observed effect under each operating conditions and helping to elucidate the mechanism of adsorption, reaction, inhibition and poisoning over the catalyst-electrode. The cell was polarized at +4 V for other 30 minutes before the open circuit potential measurements. The open circuit potential values were then recorded over one hour aiming to ensure enough time for the

de-polarization of the working electrode to be complete during the open circuit measurements. Measured open circuit potential corresponded to the steady state voltage value attained after one hour of testing, even though an almost stable value of open circuit potential was obtained after the first 30 minutes.

A summary of the feeding gas compositions employed is given in Table 1.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Solid Electrolyte Potentiometry (SEP) studies

In order to characterize the relative electropositive or electro-negative nature of the different coexistent adsorbates, open circuit potential was measured under different gas atmospheres. The measured voltage represented the open circuit potential difference between the catalyst potential and that of the gold counter electrode, both exposed to the same gas atmosphere. It was observed that the presence of different adsorbed species on the catalyst surface modified the open circuit potential.

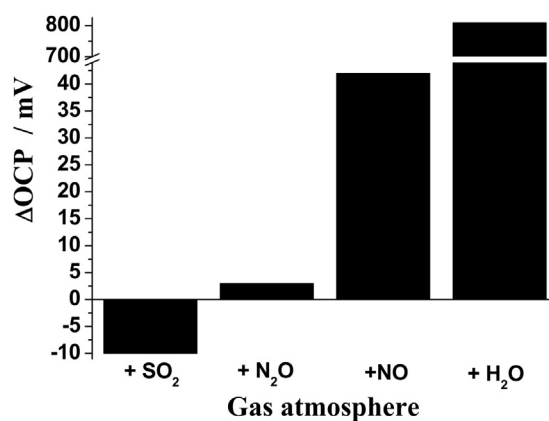
Chemisorption of an adsorbate on a metal gives rise to a real chemical bond, thus implying electron donation from adsorbate to metal or from metal to adsorbate. In the first case, the adsorbate is called electron donor (electropositive), whereas in the second, is called electron acceptor (electronegative). There is a certain scale of electronegativity or electron acceptor capacity, in which oxygen is one of the strongest electron acceptors. The adsorption of an electron acceptor (electronegative) increases the work function of the electrode, giving rise to higher values of the open circuit potential. On the contrary, the adsorption of electron donor (electropositive) species leads to a decline in the work function of the electrode, and therefore to low values of the open circuit potential. Moreover, on a potassium free catalyst surface (unpromoted conditions) adsorption of electron donor adsorbates on active sites of the catalyst is favoured. With decreasing catalyst potential, the migration of promoter ions to the catalyst electrode is produced, hindering the adsorption of electron donor species and releasing the active sites, while favouring the adsorption of electron acceptor species [2].

Fig. 1 shows the effect of the addition of 500 ppm of N<sub>2</sub>O, 109 ppm of SO<sub>2</sub>, 492 ppm of NO or 10% of H<sub>2</sub>O to the standard gas (11.2% CO<sub>2</sub>, 4.7% O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> balance) on the difference in the measured open circuit potentials ( $\Delta$ OCP) for the different gas atmospheres in relation to that of the standard gas (CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>) (as a measure of the change in the work function of the gas exposed Pt electrode surface), at 400 °C.

As can be observed in Fig. 1, the open circuit potential differences ( $\Delta$ OCP) are actually small, with exception of the case of H<sub>2</sub>O. This is considered to be due to the fact that the concentration of the different potential inhibitors and poisons (N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> and NO) added to the standard gas is considerably smaller (hundreds of ppm) than that of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> (% v/v). On the contrary, the potential difference is high in the case of water because it is added in higher concentration (10% v/v), comparable to that of CO<sub>2</sub> (11.2%) and O<sub>2</sub> (4.7%).

**Table 1**  
Electropromoted adsorption-desorption tests. Feed gas compositions.

Gas composition (v/v)
11.2% CO <sub>2</sub> in N <sub>2</sub>
11.2% CO <sub>2</sub> , 4.7% O <sub>2</sub> in N <sub>2</sub>
11.2% CO <sub>2</sub> , 4.7% O <sub>2</sub> , 10% H <sub>2</sub> O in N <sub>2</sub>
11.2% CO <sub>2</sub> , 4.7% O <sub>2</sub> , 500 ppm N <sub>2</sub> O in N <sub>2</sub>
11.2% CO <sub>2</sub> , 4.7% O <sub>2</sub> , 109 ppm SO <sub>2</sub> in N <sub>2</sub>
11.2% CO <sub>2</sub> , 4.7% O <sub>2</sub> , 492 ppm NO in N <sub>2</sub>



**Fig. 1.** Effect of the addition of 500 ppm of N<sub>2</sub>O, 109 ppm of SO<sub>2</sub>, 492 ppm of NO or 10% of H<sub>2</sub>O to the standard gas (11.2% CO<sub>2</sub>, 4.7% O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> balance) on the difference ( $\Delta$ OCP) between the measured open circuit potentials for the different gas atmospheres and that for the standard gas (CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>) at 400 °C.

As can be observed in Fig. 1, N<sub>2</sub>O is a somewhat stronger electron acceptor than CO<sub>2</sub>, because the addition of N<sub>2</sub>O slightly increases the value of open circuit potential in relation to that obtained under CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ( $\Delta$ OCP = +3 mV). As a result, N<sub>2</sub>O adsorption is a little more favoured in the presence of potassium surface promoter, and under these conditions N<sub>2</sub>O competes with CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> for adsorption sites, i.e., a decrease in catalyst potential and, subsequently, an increase in the presence of surface promoter, is expected to favour the competitive adsorption of N<sub>2</sub>O.

SO<sub>2</sub> is a bit weaker electron acceptor than CO<sub>2</sub>, as can be derived from Fig. 1, because the addition of SO<sub>2</sub> to the standard gas composition results in a slightly lower open circuit potential vs. that obtained under standard gas ( $\Delta$ OCP = -10 mV). Therefore, SO<sub>2</sub> could be considered as an electron donor with respect to CO<sub>2</sub>, and then on decreasing catalyst potential, i.e., on increasing the presence of surface promoter, SO<sub>2</sub> competitive adsorption and its potential poisoning effect are expected to be disfavoured.

NO is a bit stronger electron acceptor than CO<sub>2</sub>, as can be derived from Fig. 1, since the addition of NO increases the value of open circuit potential in relation to that for the standard gas ( $\Delta$ OCP = +42 mV). Therefore, CO<sub>2</sub> could be considered as an electron donor vs. NO, and as a result, on decreasing catalyst potential, CO<sub>2</sub> adsorption is hindered, while the competitive adsorption of NO is favoured.

As can be derived from Fig. 1, the addition of H<sub>2</sub>O to the standard gas considerably increases the value of open circuit potential with respect to that for the standard gas ( $\Delta$ OCP = +809 mV). According to literature [20], adsorption of H<sub>2</sub>O on Pt was purely molecular resulting in a decrease of the work function, and, therefore of the measured open circuit potential. On the contrary, adsorption of H<sub>2</sub>O on a K-covered Pt surface lead to H<sub>2</sub>O dissociation and to the formation of adsorbed hydroxyl (OH) species with concomitant work function increase, resulting in a higher value of open circuit potential [20]. The amount of hydroxyl species formed was reported to be proportional to potassium coverage [20]. Given the increase in the value of the open circuit potential observed in the presence of water ( $\Delta$ OCP = 809 mV), it can be concluded that water is adsorbed dissociatively on the catalyst surface, giving rise to formation of hydroxyl species, which are stronger electron acceptors than CO<sub>2</sub>. Therefore, CO<sub>2</sub> could be considered as an electron donor vs. hydroxyl (OH) species, and as a result, with decreasing catalyst potential, migration of promoter ions to the Pt electrode occurs, displacing CO<sub>2</sub> from adsorption sites, while favouring the adsorption of OH (electron acceptor).

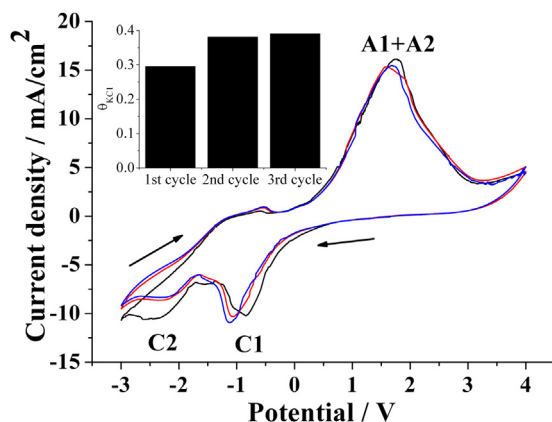
### 3.2. Cyclic voltammetry studies

#### 3.2.1. Effect of O<sub>2</sub> on electropromoted CO<sub>2</sub> capture

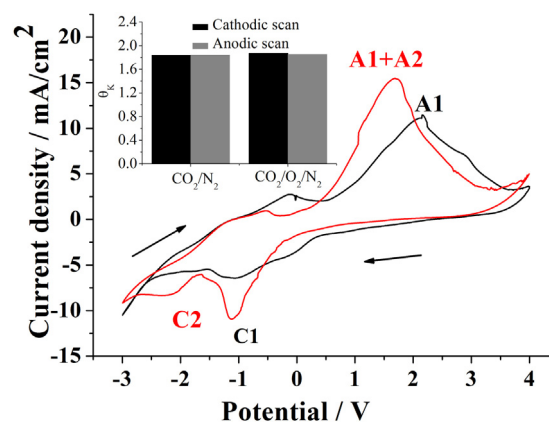
In order to confirm the reported [12] effect of O<sub>2</sub> on electro-promoted CO<sub>2</sub> capture under the specific operating conditions of this study, cyclic voltammetry experiments were firstly performed in the absence and in the presence of oxygen. Electropromoted adsorption/desorption cycles were obtained in the absence and in the presence of O<sub>2</sub> at 400 °C. As can be observed in Fig. 2, in the presence of O<sub>2</sub>, there was an increase in CO<sub>2</sub> adsorption capacity, i.e., in the amount of CO<sub>2</sub> captured via the carbonation process, on passing from the first to the second cycle, being almost constant in successive cycles (steady state conditions), as can be deduced from the variation in the area (or  $\theta_{KCl}$ ) of the cathodic C1 peak over successive cycles in Fig. 2. This is probably due to the fact that the initial application of 4V for 30 minutes apparently has not been sufficient to completely clean the Pt surface and therefore could exist some sites not available for CO<sub>2</sub> chemisorption, rendering C1 peak area lower in the first cycle. In fact, as cycling progresses, the cathodic peak near -1V increases and slightly shifts toward more negative potentials

Fig. 3 compares cyclic voltammograms obtained in the absence and in the presence of O<sub>2</sub> at steady state conditions. The coverage of potassium ( $\theta_K$ ) on Pt calculated for the cathodic scan is also compared with that obtained for the anodic scan in the inset of Fig. 3. In both cases, the values of potassium coverage ( $\theta_K$ ) on Pt calculated for the cathodic and anodic scans are very similar (small differences could be ascribed to the error inherent to area integration). Therefore, a reversible promotional phenomenon was observed during cyclic voltammetry due to the formation (cathodic or negative current peaks) and decomposition (anodic or positive current peaks) of potassium surface compounds as a consequence of the negative (forward) and positive (backward) polarizations, respectively.

As can be observed in Fig. 3, for applied potential values higher than about 2.5V, no cathodic (negative current) adsorption peaks appear in the forward scan. This means that under application of highly positive potentials, which allows maintaining the Pt surface free of electropositive ions [21,23], CO<sub>2</sub> does not chemisorb, only physisorbs weakly and molecularly at low temperature and desorbs without undergoing detectable dissociation at high temperature [19,22,24–26].

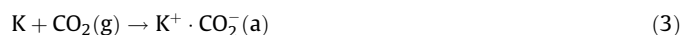
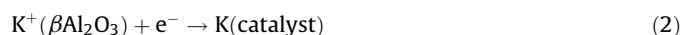


**Fig. 2.** Cyclic voltammograms recorded over Pt/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the presence of CO<sub>2</sub> (11.2%) and O<sub>2</sub> (4.7%) at 400 °C: 1<sup>st</sup> cycle (black), 2<sup>nd</sup> cycle (red), 3<sup>rd</sup> cycle (blue). Inset: Potassium surface coverage corresponding to the cathodic C1 peak (carbonate formation) over cycles. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

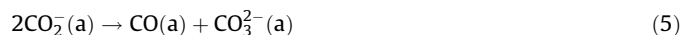


**Fig. 3.** Effect of O<sub>2</sub> on electropromoted CO<sub>2</sub> capture over Pt/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cyclic voltammograms recorded at 400 °C and under different gas compositions: 11.2% CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> (black), 11.2% CO<sub>2</sub> and 4.7% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> (red). Inset: Potassium surface coverage for the cathodic and anodic scans under different gas compositions. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

On the contrary, the presence of K on the Pt surface (Eq. (2)) [21], as a result of electrochemical migration of potassium ions from the solid electrolyte to the catalyst surface under application of decreasing potentials, has been reported [24,25,27] to promote CO<sub>2</sub> chemisorption and activation (Eq. (3)), resulting in the formation of a highly distorted CO<sub>2</sub> molecule (CO<sub>2</sub><sup>-</sup>) interacting strongly with the surface [21,22] and inducing the dissociation of CO<sub>2</sub>, because of the caused strengthening of metal carbon bond and the weakening of C–O bond [22].



In the absence of O<sub>2</sub>, depending on the surface coverage of alkali metal (potassium in our case), CO<sub>2</sub><sup>-</sup> may dissociate to CO, which could be adsorbed strongly on Pt leading to an inhibition of active sites, and O (a) (Eq. (4)), at low potassium surface coverages or positive potentials [22,24,25,27], or be transformed into CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and CO species (Eq. (5)) [22,27], at elevated potassium surface coverages or negative potentials.



However, in the presence of O<sub>2</sub>, at low potassium coverage, activated CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub><sup>-</sup>), which is formed on the catalyst surface, is stabilized, instead of being dissociated (in the absence of O<sub>2</sub>), giving rise to CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Eq. (6)) [22,27]. On the other hand, the presence of surface oxygen enhances the adsorption of background CO which reacts with excess oxygen to form CO<sub>2</sub> which desorbs easier [22,27] and does not lead to inhibition of the active sites of Pt.



The formation of C=O, carboxylate ion CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, chelating bidentate potassium carbonate and potassium bicarbonate has been previously confirmed by FTIR measurements during electro-promoted propene combustion experiments at 350 °C, over a similar Pt/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst [21]. The electrochemical system is also able to store CO<sub>2</sub>, in the form of potassium carbonates, by

adsorption over potassium sites electrochemically supplied to the catalyst surface [21,23].

According to our previous study [12], in the absence of oxygen, the main current peak (C1), appearing at around  $-1$  V in the forward scans (Fig. 3), may be associated with the formation of potassium carbonate species, whereas the corresponding peak (A1), appearing at about  $2$  V in the backward scan, can be, therefore, attributed to the decomposition of these potassium compounds.

As can be observed also in Fig. 3, in the presence of oxygen two distinct cathodic current peaks, at about  $-1$  V (C1) and  $-2$  V (C2), appear during the cathodic (forward) potential scan. However, only one single anodic current peak, at about  $1.5$  V (A1 + A2), is obtained during the anodic (backward) potential scan.

According also to our previous study [12], where the cyclic voltammetric behaviour of the system was also analysed the presence of  $O_2$  only, in the presence of oxygen, the current peak (C2), appearing at around  $-2$  V in the forward scan (Fig. 3), may be attributed to the formation of oxidic phases (potassium oxides and peroxides) resulting from the interaction between potassium ions and oxygen adsorbed on the catalyst surface during the electrochemical pumping of potassium ions, with the dominant product being  $K_2O$  (Eq. (7)). The reaction of a single oxygen atom with  $K_2O$  would lead to potassium peroxide,  $K_2O_2$  (Eq. (8)), which is reported to have a higher stability in the presence of excess oxygen compared to  $K_2O$  [28].



As can be observed in Fig. 3, both cathodic (negative current) peaks, C1 and C2, attributable to the formation of carbonate and oxidic species, respectively, appear during the forward (cathodic) scan. However, only an apparently single peak (A1 + A2) appears during the anodic (backward) polarization, which may be related, in accordance with our previous findings [12], with the decomposition of both potassium carbonate and oxidic species.

Starting from a potassium clean Pt surface ( $4$  V) and on decreasing applied potential, during the cathodic (forward) scan, the adsorption of electron acceptor species, as  $O_2$ , is favoured [29] due to its higher electronegativity [30], increasing their surface coverage at the expense of electron-donors vs.  $O_2$  ( $CO_2$ ) and giving rise to a progressive increase in surface oxygen atoms formation by dissociative adsorption of  $O_2$ . According to our previous experimental findings [12], the peak which appeared in the cathodic scan at about  $-1$  V, could be also attributed to trapping of  $CO_2$  as potassium carbonates (peak C1). It is sharper in the presence of oxygen (Fig. 3), i.e., the area (or  $\theta_c$ ) and height of the peak obtained under co-presence of  $CO_2$  and  $O_2$  are greater, probably, because, as indicated in the literature, in the absence of oxygen and at high cathodic (negative) voltages, which correspond to high K coverages, activated  $CO_2$  ( $CO_2^-$ ) is transformed into carbonate and CO (Eq. (5)) [22,27], while the presence of oxygen adatoms promotes bonding of  $CO_2$  on potassium as carbonates and leads to its stabilisation (Eq. (6)), instead to its disproportionation [22,27], resulting in an increased carbonate formation, with respect to that in absence of oxygen, via electropromoted dissociative adsorption of  $O_2$ .

As can be observed in Fig. 3, in the presence of oxygen, another peak appears at approximately  $-2$  V (C2), which, in agreement with our previous experimental findings [12], could be also associated with the formation of more stable oxidic phases (Eqs. (7) and (8)).

With increasing applied potential, and therefore decreasing K coverage, during the anodic (backward) potential scan, potassium

ions are electrochemically removed from the Pt surface and returned to the solid electrolyte, allowing the decomposition of the  $CO_2$  chemisorbed species or promoter compounds formed during the previous cathodic scan and, thus, the release of  $CO_2$ . As a consequence, an anodic peak appears, centred at about  $1.5$  V (A1 + A2) which is considered [12] to be mainly due to the decomposition of carbonates formed by interaction of  $CO_2$  with potassium ions electrochemically supplied to the catalyst electrode, although it also contains a contribution corresponding to the decomposition of the oxidic phases.

However, as can be deduced from Fig. 3, in the absence of oxygen there was a difference between the area (or potassium surface coverage) of the cathodic C1 peak (carbonates) and the corresponding A1 peak, whereas in the presence of oxygen there was also a difference between the areas (or potassium surface coverage) of the sum of the C1 (carbonates) and C2 (oxides) cathodic peaks and the corresponding A1 + A2 anodic peak. These differences are considered to be due to the formation of non-stable or non-electroactive chemisorbed  $CO_2$  species (carboxylate ion, etc.) during the first part of the cathodic scan, which did not give rise to the appearance of a discernible/defined peak, but for which the corresponding  $CO_2$  release by desorption or decomposition contributes to the A1 or A1 + A2 area in the anodic scan.

As commented above,  $CO_2$  is not chemisorbed on a “clean” Pt surface. On the contrary, in the presence of potassium  $CO_2$  is initially chemisorbed as carboxylate ion (Eq. (3)). However, at elevated potassium coverages and particularly in the presence of oxygen  $CO_2$  is chemisorbed as  $CO_3^{2-}$  species via disproportionation (Eq. (5)) of carboxylate ion (in the absence of  $O_2$ ) or via surface reaction (Eq. (6)) of carboxylate ion with oxygen adatoms resulting from electropromoted dissociative adsorption of oxygen (in the presence of  $O_2$ ). Subsequent reaction of  $CO_3^{2-}$  species with potassium ions supplied via electrochemical pumping to the Pt surface may result in the formation of potassium carbonate species, i.e. potassium may act also as storage component. Therefore, at elevated potassium coverages, we can distinguish, in principle, two types of processes: the non-faradaic effect of promoter on the rate of  $CO_2$  chemisorption as  $CO_3^{2-}$  species (Eq. (5) or (6)) and formation of potassium carbonate species which may be limited only by the Faraday law (i.e., by the rate of ions supply).

The magnitude of electrochemical promotion is commonly described by the Faradaic efficiency  $\Lambda$  [2], defined as (Eq. (9)):

$$\Lambda = \frac{r - r_0}{r} = \frac{\Delta r}{r} \quad (9)$$

where  $r$  is the electropromoted rate of chemisorbed  $CO_2$  species formation and  $r_0$  is the unpromoted rate (clean Pt surface, under application of  $4$  V),  $F$  is the Faradaic constant and  $I$  is the current. The term “ $I/F$ ” corresponds to the rate of potassium ions supplied to catalyst according to the Faraday’s law, whereas the term “ $\Delta r$ ” corresponds to the electrochemically induced change in  $CO_2$  chemisorption rate. Thus,  $|\Lambda| = 1$  refers to pure Faradaic rate enhancement, and  $|\Lambda| > 1$  implies electrochemical promotion.

Given that  $CO_2$  is not chemisorbed on a “clean” Pt surface, i.e. the  $CO_2$  chemisorption rate under unpromoted conditions is zero and that potassium is not a reactant in the chemisorption reaction (Eqs. (3) or (5) and (6)), any positive potential-induced chemisorption rate change can be considered to be due to electrochemical promotion independently of the value of the Faradaic efficiency. However, in order to ascertain the non-Faradaicity of the electrochemical  $CO_2$  adsorption, the Faradaic efficiency ( $\Lambda$ ) has been calculated for the C1 peak in the presence of oxygen (where  $CO_2$  capture as potassium carbonates is supposed to be the highest), i.e., for the  $CO_2$  chemisorption as  $CO_3^{2-}$  species (Eq. (6)).

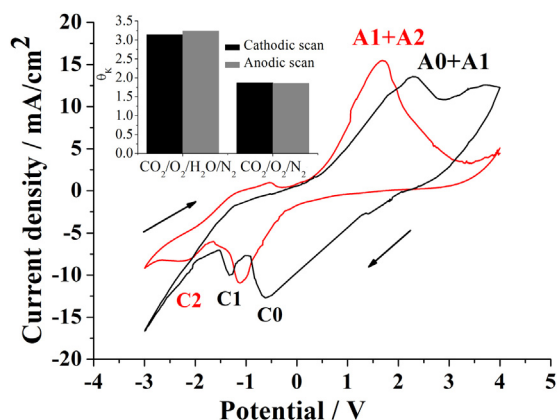
The term  $I/F$  has been calculated from integration of the current density versus time for the peak C1 and the term  $\Delta r$  (equal to  $r$ ) has been calculated from integration of the amount of adsorbed  $\text{CO}_2$  (determined from NDIR analysis of the gas exiting the reactor) vs time curve (not shown) for the same time range. The resulted  $|A|$  was equal to 3.6, i.e., higher than 1, indicating the non-Faradaicity of the  $\text{CO}_2$  adsorption process.

### 3.2.2. Effect of $\text{H}_2\text{O}$ on electropromoted $\text{CO}_2$ capture

In order to study the effect of  $\text{H}_2\text{O}$  on the behaviour of the catalyst towards the electropromoted  $\text{CO}_2$  capture, cyclic voltammograms were also obtained in the presence of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  at  $400^\circ\text{C}$ . Fig. 4 compares cyclic voltammograms obtained in the absence and in the presence of  $\text{H}_2\text{O}$  at steady state conditions. The values of potassium surface coverage ( $\theta_K$ ) calculated for the cathodic and anodic scans are shown in the inset of Fig. 4. Reversible electropromotion of the catalyst surface was also observed in the presence of water, given the good balance obtained between the cathodic and anodic processes.

As shown in Fig. 4, under the presence of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , two cathodic peaks (C0 and C1) appear in the voltammogram. The C1 peak appears at a potential value very close to that obtained in  $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$  atmosphere ( $-1\text{ V}$ ), therefore, it could be also attributed to the formation of potassium carbonate species. However, the area of C1 peak is lower in the presence of  $\text{H}_2\text{O}$ , resulting in a decreased carbonate formation ( $\theta_K = 0.27$ ), with respect to that in absence of water ( $\theta_K = 0.4$ ). The C2 peak attributed to the formation of oxidic phases (potassium oxides and peroxides) disappeared in the presence of water. Instead a new peak (C0) appeared at about  $-0.5\text{ V}$  in the forward scan, which may be attributed to the formation of potassium bicarbonate species by reaction between chemisorbed  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  species [31].

An apparently single anodic (positive current) peak (A0+A1) is also observed in the presence of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , which appears at a potential value (about  $2\text{ V}$ ) close to that obtained in the presence of  $\text{CO}_2$  only (A1) (Fig. 3). The sum of the areas of cathodic peaks C0 ( $\theta_K = 0.66$ ) and C1 ( $\theta_K = 0.27$ ) almost matched the area of the A0+A1 ( $\theta_K = 0.91$ ) anodic peak, suggesting that the latter is due to the decomposition of both carbonate and bicarbonate species previously formed by interaction between  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  with potassium ions electrochemically supplied to the catalyst electrode. Therefore, in this case, a good agreement in calculated potassium surface coverage has been also obtained for the sum of

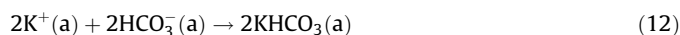
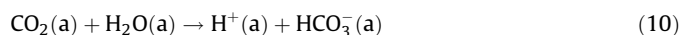


**Fig. 4.** Effect of  $\text{H}_2\text{O}$  on electropromoted  $\text{CO}_2$  capture over Pt/K- $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cyclic voltammograms recorded at  $400^\circ\text{C}$  and under different gas compositions: 11.2%  $\text{CO}_2$ , 4.7%  $\text{O}_2$  and 10%  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{N}_2$  (black), 11.2%  $\text{CO}_2$  and 4.7%  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$  (red). Inset: Potassium surface coverage for the cathodic and anodic scans under different gas compositions. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

$\text{CO}$  and C1 cathodic peaks and the corresponding A0+A1 anodic peak. The sum of the areas of peaks C0 ( $\theta_K = 0.66$ ) and C1 ( $\theta_K = 0.27$ ) obtained in the presence of water is higher than that of the C1 ( $\theta_K = 0.4$ ) peak obtained in the absence of water, which seems to indicate that  $\text{CO}_2$  capture capacity is enhanced in the presence of water by formation of potassium bicarbonate in addition to potassium carbonate species, avoiding, at the same time the formation of potassium oxidic species. The formation of the latter species could lead to deactivation of the system, since oxygen and water are believed to compete for the same adsorption sites at low potential values, given that both chemisorbed oxygen and water species (oxygen adatoms and hydroxyl groups, respectively) are considered to have a strong electron-accepting character [20].

According to literature [20,32], adsorption of  $\text{H}_2\text{O}$  on clean Pt was purely molecular resulting in a decrease of the work function, and, therefore of the measured open circuit potential. On the contrary, adsorption of  $\text{H}_2\text{O}$  on a K-covered Pt surface is stronger and is accompanied by a large work function increase [20,32], resulting in a higher value of open circuit potential. For low K coverages,  $\text{H}_2\text{O}$  adsorption was reported to be reversible [32], whereas for K coverages above a critical value [32], adsorption of  $\text{H}_2\text{O}$  on K covered Pt leads to  $\text{H}_2\text{O}$  dissociation and to formation of hydroxyl ( $\text{OH}^-$ ) species [32] which are also responsible for a work function increase [20], acting electronically as electron acceptors [33]. The amount of hydroxyl species formed was found to be proportional to potassium coverage [20]. Therefore,  $\text{CO}_2$  could be considered as an electron donor vs. hydroxyl ( $\text{OH}^-$ ) and as a result,  $\text{CO}_2$  adsorption is preferentially favoured at low potassium coverage. In addition, hydroxyl groups generated are reported to destabilize K- $\text{CO}_2$  bond leading to a decrease in potassium carbonate formation that may explain the observed decrease in C1 peak in the presence of  $\text{H}_2\text{O}$  [34].

Starting from a potassium clean Pt surface (4V) and with decreasing applied potential, during the cathodic (forward) scan, migration of K promoter ions to the Pt electrode occurs, favouring  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  dissociative adsorption. The interaction (Eqs. (6),(10) and (11)) between chemisorbed  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  species can result in the formation of potassium bicarbonates (Eq. (12)) [32] and carbonates (Eq. (13)) [22,27], as indicated by the appearance of peaks C0 (at about  $-0.5\text{ V}$ ) and C1 (around  $-1\text{ V}$ ) in the cathodic scan.



The C2 peak, attributed to the formation of oxidic phases (potassium oxides and peroxides) at high potassium surface coverages, does not appear in the presence of water. As commented above, the amount of surface hydroxyl species formed by  $\text{H}_2\text{O}$  dissociation increases with potassium coverage. Moreover, hydroxyl species, given their stronger electronegativity, may be preferentially adsorbed at low potential values (high K coverages), displacing oxygen from adsorption sites and avoiding the formation of oxidic phases. Moreover, it has been reported that water may react with preadsorbed oxygen adatoms on Pt to form adsorbed hydroxyl groups (Eq. (14)), which may limit also the

formation of oxidic phases [35].



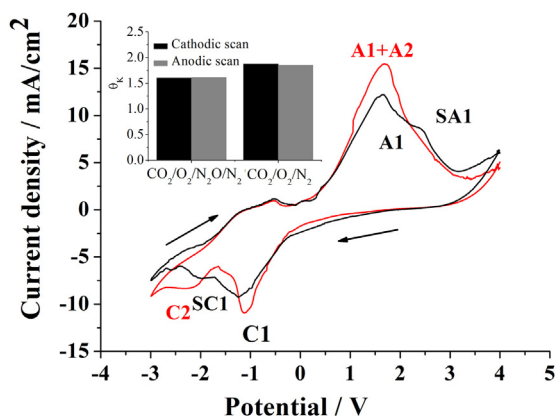
Indeed, one can suggest that the chemical identity of potassium compounds could depend on the species more strongly adsorbed on the catalyst [16]. Taking into account the composition of the feed, the potassium compounds may be considered to be potassium carbonate and potassium bicarbonate. In fact, the presence of C=O, carbonaceous species, carboxylate-ion  $\text{CO}_2^-$ , chelating bidentate potassium carbonate and potassium bicarbonate were confirmed by FTIR measurements during electro-promoted propene combustion experiments at 350 °C over a similar Pt/K- $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$  system [21].

With increasing applied potential, and therefore decreasing K coverage, during the anodic (backward) potential scan, potassium ions are electrochemically removed from the Pt surface and returned to the solid electrolyte, allowing the decomposition of the promoter compounds formed during the previous cathodic scan and the release of  $\text{CO}_2$ . As a consequence, an anodic peak appears, centred at about 2 V (A0 + A1) which is considered [21,23] to be due to the decomposition of carbonates and bicarbonates formed by interaction of  $\text{CO}_2$  with potassium ions electrochemically supplied to the catalyst electrode. In fact, the maximum decomposition rate of the stored potassium carbonate and bicarbonate species over similar Pt/K- $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$  systems has been reported to be obtained at about 2 V [21,23].

### 3.2.3. Effect of $\text{N}_2\text{O}$ on electro-promoted $\text{CO}_2$ capture

Fig. 5 compares cyclic voltammograms obtained in the absence and in the presence of  $\text{N}_2\text{O}$  at steady state conditions. The corresponding values of potassium surface coverage on Pt for both scans are shown in the inset of Fig. 5. Potassium surface coverage calculated for the cathodic scan almost matches up with that obtained for the anodic scan, indicating that the electro-promoted processes are also reversible in the presence of  $\text{N}_2\text{O}$ .

As shown in Fig. 5, in the presence of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$  a cathodic shoulder (not well resolved) peak (SC1) appeared, at about -2 V, together with peak C1 in the forward scan. The C1 peak, corresponding to the formation of potassium carbonate species, appears at a potential value very close to that obtained in  $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$  atmosphere (-1 V), but the peak area is smaller in the presence of  $\text{N}_2\text{O}$  ( $\theta_K=0.29$ ), i.e.,  $\text{CO}_2$  capture through carbonate formation

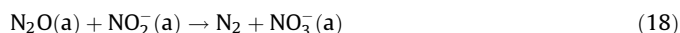
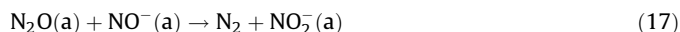
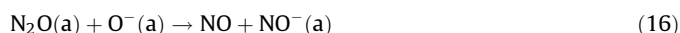


**Fig. 5.** Effect of  $\text{N}_2\text{O}$  on electro-promoted  $\text{CO}_2$  capture over Pt/K- $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cyclic voltammograms recorded at 400 °C and under different gas compositions: 11.2%  $\text{CO}_2$ , 4.7%  $\text{O}_2$  and 500 ppm  $\text{N}_2\text{O}$  in  $\text{N}_2$  (black), 11.2%  $\text{CO}_2$  and 4.7%  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$  (red). Inset: Potassium surface coverage for the cathodic and anodic scans under different gas compositions. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

decreases in the presence of  $\text{N}_2\text{O}$ . It seems that, as reported in literature [36],  $\text{N}_2\text{O}$  species competitively adsorb onto the platinum sites (Eq. (15)) preventing  $\text{CO}_2$  adsorption and carbonate species formation, thus resulting in a decrease in the area of the peaks associated with carbonate formation (C1) and decomposition (A1). As can be observed in Fig. 1,  $\text{N}_2\text{O}$  is a somewhat stronger electron acceptor than  $\text{CO}_2$ , because the addition of  $\text{N}_2\text{O}$  slightly increases the value of open circuit potential in relation to that obtained under  $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$  ( $\Delta\text{OCP}=3\text{ mV}$ ). As a result,  $\text{N}_2\text{O}$  adsorption is a little more favoured in the presence of potassium surface promoter, and under these conditions competes with  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$  for adsorption sites, i.e., a decrease in catalyst potential and, subsequently, an increase in the presence of surface promoter, is expected to enhance the competitive adsorption of  $\text{N}_2\text{O}$  (Eq. (15)), and therefore the associated inhibiting effect on  $\text{CO}_2$  carbonation (Fig. 5).



The C2 peak attributed to the formation of oxidic phases (potassium oxides and peroxides) almost disappeared in the presence of  $\text{N}_2\text{O}$ . A new cathodic shoulder peak (SC1) appears at about -2 V in the cathodic scan which may be attributed, according to literature [37], to the formation of chemisorbed  $\text{N}_2\text{O}$  species (potassium nitrites and nitrates) by reaction (Eqs. (16)–(18)) between adsorbed  $\text{N}_2\text{O}$  and surface oxygen adatoms resulting from the dissociative adsorption of oxygen which is favoured at low potentials (high potassium coverage). The resulting decrease in surface coverage of oxygen adatoms may limit the formation of oxidic phases (potassium oxides and superoxides), which may explain the disappearance of the C2 peak in the presence of  $\text{N}_2\text{O}$ .

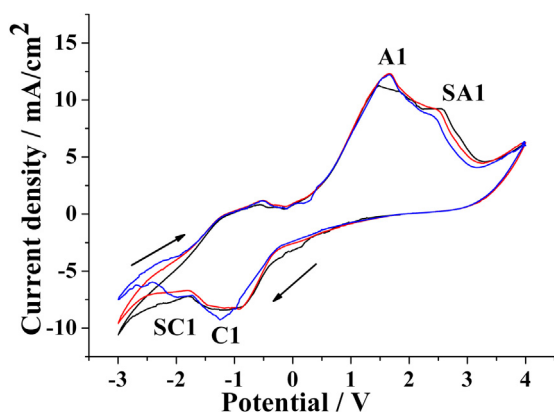


Regarding the backward scan, an additional anodic shoulder peak (SA1) appeared (at about 2.5 V), which may be ascribed to decomposition of promoter-derived nitrites/nitrates formed in the corresponding peak at -2 V (SC1) during the previous cathodic polarization. In fact, the maximum decomposition rate of stored nitrate species over a similar Pt/K- $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$  system has been reported to occur at about 3 V [3].

Therefore, it seems that  $\text{N}_2\text{O}$  species competitively adsorb onto the platinum sites preventing  $\text{CO}_2$  adsorption and carbonate species formation.

As can be deduced from Fig. 5, in the presence of  $\text{N}_2\text{O}$  there was also a difference between the areas (or potassium surface coverage) of the sum of the C1 (carbonates) and C2 (oxides) cathodic peaks and the corresponding A1 + A2 anodic peak. This difference may be again ascribed to the formation of non-stable or non-electroactive chemisorbed  $\text{CO}_2$  species (carboxylate ion, etc.) during the first part of the cathodic scan, which did not give rise to the appearance of a discernible peak, but for which the corresponding  $\text{CO}_2$  release by desorption or decomposition contributes to the A1 + A2 area in the anodic scan.

In order to analyse the effect of the presence of  $\text{N}_2\text{O}$  on the electro-promoted  $\text{CO}_2$  capture performance of the catalyst, electro-promoted adsorption/desorption cycles were also obtained in the presence of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$  at 400 °C (Fig. 6). As can be observed in Fig. 6, the areas of C1 peaks obtained for the first and second cycle almost coincide; in addition, the areas of the A1 peaks obtained for the second and third cycle seem to coincide as well. Thus, certain



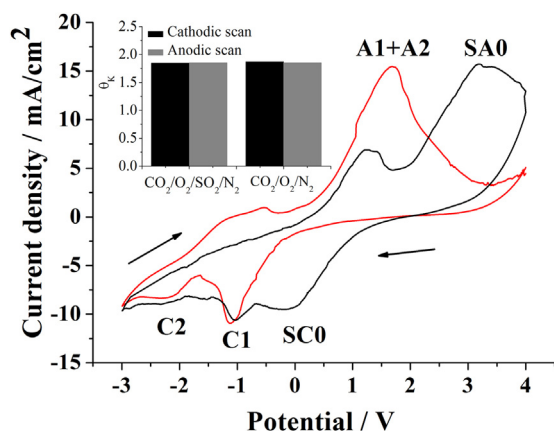
**Fig. 6.** Cyclic voltammograms recorded over Pt/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the presence of CO<sub>2</sub> (11.2%), O<sub>2</sub> (4.7%) and N<sub>2</sub>O (500 ppm) at 400 °C: 1<sup>st</sup> cycle (black), 2<sup>nd</sup> cycle (red), 3<sup>rd</sup> cycle (blue). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

steady state can be observed, i.e., there was no poisoning effect of N<sub>2</sub>O on CO<sub>2</sub> capture over Pt by N<sub>2</sub>O derived compounds accumulation on the catalyst surface.

### 3.2.4. Effect of SO<sub>2</sub> on electropromoted CO<sub>2</sub> capture

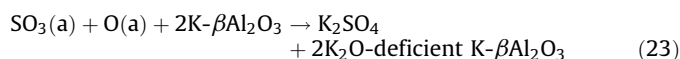
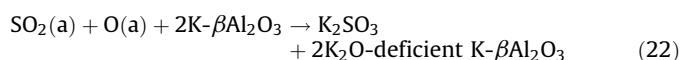
Fig. 7 compares cyclic voltammograms obtained in the absence of SO<sub>2</sub> (at steady state conditions) and in the presence of SO<sub>2</sub> (3<sup>rd</sup> cycle, not at steady state conditions). As can be obtained from the values of potassium surface coverage obtained for each scan (inset of Fig. 7), in the presence of SO<sub>2</sub> there is also a good balance between the cathodic and anodic phenomena, confirming the reversibility of the electropromoted adsorption processes.

As shown in Fig. 7, in the presence of CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> an additional cathodic peak (SC0) appeared, at about open circuit conditions (0V), together with peaks C1 and C2 in the forward (cathodic) scan. The C1 and C2 peaks, corresponding to the formation of potassium carbonate species and potassium oxidic species, respectively, appear at a potential values (-1 V and -2.2 V) very close to that obtained in CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> atmosphere, but the peak areas are smaller in the presence of SO<sub>2</sub>, i.e., the formation of both potassium carbonate and oxidic species decreases in the presence



**Fig. 7.** Effect of SO<sub>2</sub> on electropromoted CO<sub>2</sub> capture over Pt/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cyclic voltammograms recorded at 400 °C and under different gas compositions: 11.2% CO<sub>2</sub>, 4.7% O<sub>2</sub> and 109 ppm SO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> (black), 11.2% CO<sub>2</sub> and 4.7% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> (red). Inset: Potassium surface coverage for the cathodic and anodic scans under different gas compositions. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

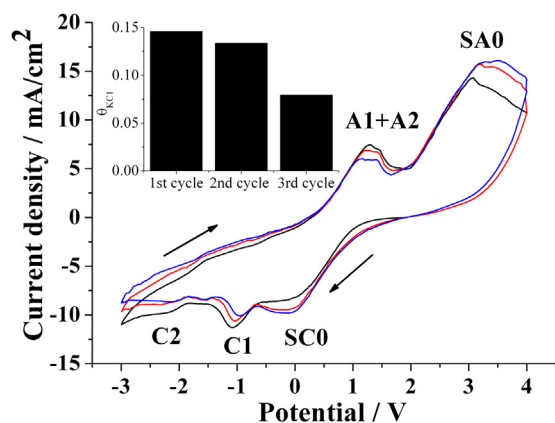
of SO<sub>2</sub>. Therefore, CO<sub>2</sub> capture was lower ( $\theta_{KCl} = 0.08$ ) in the presence of SO<sub>2</sub>, which demonstrates the negative effect of SO<sub>2</sub> on the CO<sub>2</sub> storing process. The other cathodic peak, SC0, is thought to be due to the formation of sulphur compounds (mainly potassium sulphites and sulphates). In fact, SO<sub>2</sub> is a potential poison of the electrocatalyst, because SO<sub>2</sub> can be adsorbed competitively on Pt sites [38] and under certain conditions, may be oxidized to SO<sub>3</sub> by reaction with chemisorbed oxygen [39–43] and can form quite stable sulphites/sulphates (Eqs. (19)–(23)) [13,44,45]. The corresponding anodic peak (SA0) appearing in the backward scan at about 3 V, may be associated with the decomposition of sulphites and sulphates potentially formed in the forward scan. These results show that the system is also able to store SO<sub>2</sub>, likely as potassium sulphite and sulphate species [44,46,47].



SO<sub>2</sub> is a bit weaker electron acceptor than CO<sub>2</sub>, as can be derived from Fig. 1, because the addition of SO<sub>2</sub> to the standard gas composition results in a slightly decrease of the open circuit potential ( $\Delta\text{OCP} = -10$  mV). Therefore, SO<sub>2</sub> could be considered as an electron donor vs. CO<sub>2</sub>, and as a result, SO<sub>2</sub> adsorption is favoured in the absence of promoter, implying that, under unpromoted conditions (4 V), it would be preferentially adsorbed on the Pt surface, inhibiting CO<sub>2</sub> adsorption. Therefore, on decreasing catalyst potential and, then, increasing the presence of surface promoter, SO<sub>2</sub> adsorption is anticipated to decrease and adsorption sites become available for the CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> chemisorption to take place [48]. At low potassium coverage, i.e. at low coverage of surface oxygen [48], the interaction between SO<sub>2</sub> and chemisorbed oxygen resulted in the formation of potassium sulphites/sulphates [13,44], around 0V (peak SC0 in Fig. 7) [38,39,41,48]. A subsequent decrease in potential, i.e., a further increase in potassium promoter coverage, favoured CO<sub>2</sub> adsorption at the expense of that of SO<sub>2</sub>, resulting in the formation of potassium carbonate species, which is maximum at about -1 V (peak C1 in Fig. 7). At very negative potentials, i.e., high potassium surface coverage, oxygen chemisorption is favoured resulting in the formation of potassium oxidic species (peak C2 in Fig. 7).

On the other hand, it can be observed that the maximum decomposition rate of the stored carbonates was obtained at about 1.5V, whereas the maximum decomposition rate of sulphite/sulphate species occurred at about 3V. These results indicate that the sulphite (decomposition temperature: 497 °C)/sulphate (decomposition temperature: 700 °C) species exhibit a higher stability than the carbonates (decomposition temperature = 377 °C) [49].

Therefore, the system is able to store both kinds of pollutants (CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>) from the gas phase, and afterwards to electrochemically decompose them separately at different potentials, allowing selective separation of CO<sub>2</sub>. In spite of the uncertainty related with the baseline to be used in the calculation of each peak area, a good agreement in calculated potassium surface coverage has been also

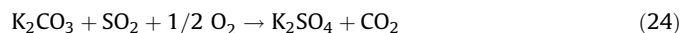


**Fig. 8.** Cyclic voltammograms recorded over Pt/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the presence of CO<sub>2</sub> (11.2%), O<sub>2</sub> (4.7%) and SO<sub>2</sub> (109 ppm) at 400 °C: 1<sup>st</sup> cycle (black), 2<sup>nd</sup> cycle (red), 3<sup>rd</sup> cycle (blue). Inset: Potassium surface coverage corresponding to the cathodic C1 peak (carbonate formation) over cycles. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

obtained for each pair or combination of the corresponding peaks, i.e., the sum of C1 and C2 cathodic peaks and the A1 + A2 anodic peak and the SC0 and SA0 peaks.

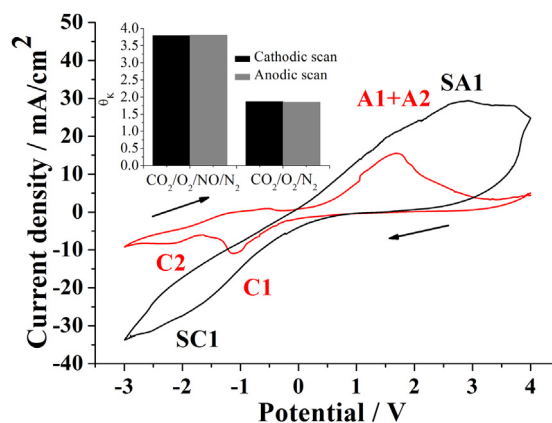
In order to ascertain the effect of SO<sub>2</sub> on the electropromoted CO<sub>2</sub> capture behaviour of the catalyst, electropromoted adsorption/desorption cycles were also carried out in the presence of CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> at 400 °C (Fig. 8).

SO<sub>2</sub> is competitively adsorbed onto the platinum sites, preventing CO<sub>2</sub> adsorption and carbonate species formation [45], and may be subsequently oxidised by oxygen adatoms deposited by dissociative adsorption of O<sub>2</sub> on Pt [39], giving rise to a decrease in potassium oxidic species formation and to poisoning of adsorption/storing sites through the formation of potassium sulphites and sulphates (Eqs. (22)–(23)) [39,50]. This is revealed by the decrease in the area (or  $\theta_K$ ) of the peaks associated with carbonate ( $\theta_{KC1}$  from 0.15 to 0.08, in the inset of Fig. 8) and oxidic species formation and decomposition ( $\theta_{KA1+A2}$  from 0.17 to 0.08) and by the corresponding increase in the area of the peaks associated with sulphur species formation (SC0) and decomposition (SA0) ( $\theta_K$  from 0.31 to 0.36), over successive cycles. This fact shows that there is a competition between SO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> for adsorption on potassium storage sites which results in a decrease in the amount of K-based carbonate stored in the presence of SO<sub>2</sub> over successive cycles [47] and suggests that, in the presence of SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> could be eventually displaced from the surface (Eq. (24)) [45,49] and sulphur species could continue to accumulate. In fact, as can be observed in Fig. 8, as the cycling progresses the area, or equivalently  $\theta_K$  (inset of Fig. 8) corresponding to the C1 peak decreases whereas those ascribed to SC0 peak increases, therefore, a deactivation process occurs that seems to involve oxidation of SO<sub>2</sub> to SO<sub>3</sub> over the metal component (Pt) followed by SO<sub>3</sub> adsorption on the storage component (K<sup>+</sup>) [45].



### 3.2.5. Effect of NO on electropromoted CO<sub>2</sub> capture

Fig. 9 compares cyclic voltammograms obtained in the absence and in the presence of NO at steady state conditions. As can be deduced from the values of potassium surface coverage obtained for each scan (inset of Fig. 9), in the presence of NO, there is also a good balance between the cathodic and anodic phenomena, confirming the reversibility of the electropromoted adsorption processes. However, in this case, it was almost impossible to



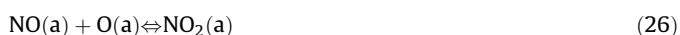
**Fig. 9.** Effect of NO on electropromoted CO<sub>2</sub> capture over Pt/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cyclic voltammograms recorded at 400 °C and under different gas compositions: 11.2% CO<sub>2</sub>, 4.7% O<sub>2</sub> and 492 ppm NO in N<sub>2</sub> (black), 11.2% CO<sub>2</sub> and 4.7% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> (red). Inset: Potassium surface coverage for the cathodic and anodic scans under different gas compositions. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

discern between the different peaks as a result of the distortion of the voltammogram induced by the presence of NO.

As shown in Fig. 9, in the presence of CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and NO, a widening (probably due to the appearance of a second peak in both the cathodic and anodic regions) and an increasing intensity of the cathodic and anodic voltammetry peaks could be observed. This seems to indicate that additional surface species were formed during forward polarization, as indicated by the appearance of a cathodic shoulder peak at about -2V (SC1), which were decomposed during backward polarization giving rise to the corresponding anodic shoulder peak at about 2.5V (SA1). In view of the reaction ambient, we could envisage that possible compounds formed could be potassium nitrite and nitrate phases. On the contrary, the C1 and C2 peaks, corresponding to the formation of potassium carbonate species and potassium oxidic species, respectively, and the corresponding A1 + A2 peak associated with their decomposition are unnoticeable in the presence of NO. These results seem to confirm that the system is also able to store NO, likely as potassium nitrite and nitrate species [51]. It has been previously reported [52] that, at 350 °C and on a similar Pt/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, NO<sub>x</sub> storage firstly proceeds with formation of nitrites. At temperatures above 200 °C, the potassium nitrites, formed at the early stage of adsorption phase, can be oxidized into nitrates by oxygen atoms resulting from dissociative adsorption of O<sub>2</sub> on Pt [52,53]. At saturation, only nitrates (bidentate and ionic nitrates) were detected to be present on the catalyst surface. A parallel pathway involving direct formation of nitrate species was also reported to be apparent [52].

NO is a bit stronger electron acceptor than CO<sub>2</sub>, as can be derived from Fig. 1, since the addition of NO increases the value of open circuit potential in relation to that of the standard gas ( $\Delta OCP = +42$  mV). Therefore, CO<sub>2</sub> could be considered as an electron donor vs. NO and O<sub>2</sub> (which is one of the strongest electron acceptors), and as a result, CO<sub>2</sub> adsorption is favoured on a potassium free catalyst surface (unpromoted conditions). With decreasing catalyst potential during the forward scan, potassium ions migrate from the solid electrolyte to the catalyst electrode (Pt). According to the current rules of electrochemical promotion [2], the presence of an electropositive promoter (K<sup>+</sup>) on a catalyst film increases its ability to chemisorb electron acceptor species, in this case NO (Eq. (25)) and O<sub>2</sub> (Eq. (20)), disfavouring the chemisorption of electron donor ones (CO<sub>2</sub>). The interaction between NO and oxygen chemisorbed species resulted in preferred formation of potassium nitrites/nitrates (shoulder peak SC1 in

Fig. 9). The electrochemical addition of potassium ions to the Pt surface has been reported [3,18,23,53] to promote NO oxidation reaction to NO<sub>2</sub> (Eq. (26)), which has been identified as the rate determining step for the NO<sub>x</sub> storage process [3,18,23,53–55]. The promotional effect of potassium was attributed to an increase in the O<sub>2</sub> adsorption rate, which has been identified as the rate-determining step of NO oxidation (Eq. (26)) [53]. Thus the increase in the NO oxidation reaction rate induced by the potassium ions initiated the NO<sub>x</sub> storage process. The next step is NO (Eq. (27)) and NO<sub>2</sub> (Eq. (28)) adsorption in the form of nitrites or nitrates [53–55]. Subsequently, potassium ions electrochemically pumped to the Pt catalyst active sites act as storage components and trap part of NO/NO<sub>2</sub> in the form of nitrites (Eq. (29))/nitrates (Eq. (30)) [16,17,53,56–59]. Therefore, one can distinguish two types of processes: the non-faradaic effect of promoter on the NO oxidation rate and the formation of potassium nitrates species limited by the Faraday law (i.e., by the rate of ions supply) [3].



On the other hand the removal of potassium ions from the catalyst surface during the backward scan allows the decomposition of the previously stored phases [3,56], which leads to the observed anodic shoulder peak (SA1).

In order to determine the effect of NO on the electropromoted CO<sub>2</sub> capture behaviour of the catalyst, electropromoted adsorption/desorption cycles were also performed in the presence of CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and NO at 400 °C (Fig. 10).

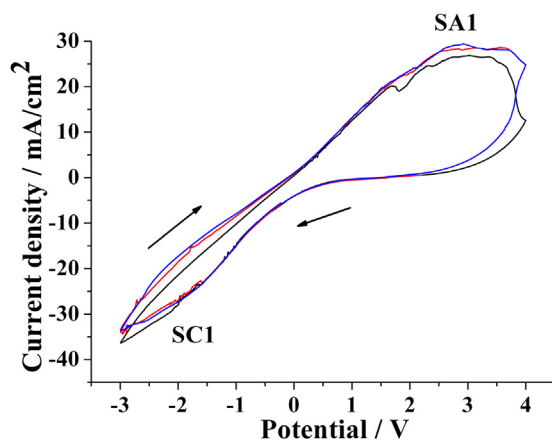


Fig. 10. Cyclic voltammograms recorded over Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the presence of CO<sub>2</sub> (11.2%), O<sub>2</sub> (4.7%) and NO (492 ppm) at 400 °C: 1<sup>st</sup> cycle (black), 2<sup>nd</sup> cycle (red), 3<sup>rd</sup> cycle (blue). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

As can be observed in Fig. 10, in the presence of NO, the cathodic C1 and C2 peaks and the anodic peak (A1 + A2) related to formation and decomposition of potassium carbonate and oxide species are unnoticeable along cycles, which demonstrates the strong detrimental effect of NO on the CO<sub>2</sub> storing process. It can be also observed that the maximum decomposition rate of the nitrate species occurred at about 2.5 V, indicating that the nitrate species have a higher stability than the carbonates (maximum decomposition rate at about 1.5 V). Carbonates are stable between 200–650 K. Carbonates decomposition starts at temperatures above 650 K and is completed above 800 K [27]. In addition, stability of potentially formed potassium carbonates is also lower at higher temperatures [60,61]. Potassium carbonate and bicarbonate have been reported to be decomposed under application of 2 V, whereas decomposition of the nitrate species occurred at 3 V [21,23]. At high temperature (usually T > 400 °C), the NO<sub>x</sub> storage is limited by the stability of adsorbed species [23,60], whereas at low temperature (usually T < 250 °C) it is limited by the low NO oxidation rate [3,53].

Therefore, it seems that there is a competition between NO and CO<sub>2</sub> for adsorption on electrochemically supplied alkali metal (potassium) storage sites [3,23,24,26,34,62,63] which results in a strong decrease in the amount of K-based carbonates stored in the presence of NO and suggests that, in the presence of NO, CO<sub>2</sub> is displaced from the surface and nitrate species could quickly accumulate on the catalyst surface, because, as can be observed in Fig. 10, a steady state behaviour seems to be attained from the second cycle, given that voltammograms for the second and third cycles almost coincide. In fact, according to literature, alkali metal carbonates can be converted into alkali metal nitrates depending on operating conditions [64], as a result of the progressive decomposition of surface carbonates upon NO<sub>x</sub> uptake according to the stoichiometry of reaction (Eq. (31)) [40,56,64,65]. It has been previously observed that, at 300 °C, NO<sub>x</sub> can replace all carbonates and carboxylates in the alkali metal phase in the absence of CO<sub>2</sub> [49,64,65], whereas in the presence of CO<sub>2</sub> in the feed, not all the alkali metal carbonates can be converted into alkali metal nitrates [66] and, even, CO<sub>2</sub> may induce nitrate decomposition and NO<sub>x</sub> release, due to the formation of stable alkali metal carbonates [66,67]. Moreover, according to literature, the stability of these species (nitrates and carbonates), relative to each other, differs depending on reaction conditions [24,68]. Some authors reported that the inhibiting effect of NO<sub>x</sub> on CO<sub>2</sub> adsorption over electrochemically supplied potassium storing sites decreased at

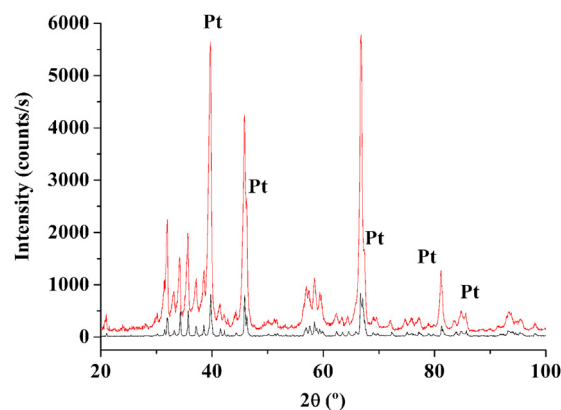
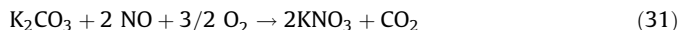


Fig. 11. Comparative XRD spectra of the Pt catalyst-working electrode film as prepared (black) and after reduction and testing (red). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

higher temperature because the stability of carbonates compared to the respective nitrates increases with temperature [24,68].

It has been reported [23] that the ability of Pt to catalyse NO to NO<sub>2</sub> does not drive off adsorbed carboxylates, but instead its ability to catalyse adsorbed NO<sub>2</sub> to an adsorbed nitrate is responsible for this destabilization, i.e., the presence of Pt contributes to the destabilization of the K-CO<sub>2</sub><sup>-</sup> bonds, allowing additional nitrate formation [34].



### 3.3. Catalyst characterisation studies

XRD spectra of fresh (as prepared) and used (after exposure to reaction conditions) samples of Pt catalyst-working electrode film are compared in Fig. 11. The peaks at 2θ about 39.7°, 46.2°, 67.4°, 81.2° and 85.7° were identified as the typical diffraction peaks of Pt metal (JCPDS card no. 98-064-9494), whereas the remaining peaks were assigned to the K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid electrolyte (JCPDS card no. 98-020-0993 and 98-020-1094). No peaks of platinum oxide, or other phases, were detected for the samples both as prepared and after testing.

As can be deduced by XRD analysis (Fig. 11), it seems that exposure of the Pt catalyst film to the testing gas environment resulted in sintering of the Pt particles, giving rise to an increase in crystallinity, as revealed by the fact that typical XRD peaks of metallic Pt exhibited higher intensity in the used sample.

As can be observed also in Fig. 11, the intensities of XRD peaks related to K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> also increased in the used samples. This increase is considered to be due to hydrothermal sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which is typical to occur in the presence of high water concentrations (10% in our case) and which is accelerated by temperature (400 °C).

In order to evaluate the nature of the different species which were expected to have been accumulated on the Pt surface, the sample used in multi-cycle tests under different gas composition was characterised by XPS. A fresh sample was also analysed in order to provide an initial reference state for the material.

The XPS analysis of the fresh (as deposited) sample seems to indicate that Pt is mainly present as metal, as suggested by the appearance of a peak at a binding energy of about 70.9 eV [69], in the Pt 4f<sub>7/2</sub> spectra.

The XPS spectra of the used (after testing) sample revealed the presence of additional superficial compounds that could not be identified by XRD, resulting in Pt being present as Pt oxides (6.5%) and hydroxides (30.1%), which may be formed upon exposure of the Pt film to wet and/or oxidant testing gas environments, in addition to metallic Pt (63.5%), as revealed by the appearance of peaks at binding energies of about 74 and 72/74.4 eV [70–72], respectively, in the Pt 4f<sub>7/2</sub> spectra. These results suggest that the Pt film could be partially oxidized/hydroxylated under reaction gas environment.

XPS results seem to confirm the partial hydrothermal sintering of K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the appearance of a peak at a binding energy of about 119 eV in the Al 2s XPS spectra of the used sample, associated with the formation of Al(OH)<sub>3</sub> [73].

XPS results seem to provide insights of certain accumulation of sulphur and nitrogen species on the Pt surface.

The presence of peaks at binding energies of about 164 [70] and 168.12 eV [74] in the S 2p<sub>3/2</sub> spectra may be indicative of some formation of sulphite (31.5%) and sulphate (68.5%) species, respectively, on the Pt surface, which could contribute also to the decrease in CO<sub>2</sub> capture over successive cycles, observed in the tests performed in the presence of SO<sub>2</sub>. This is accompanied by the appearance of a peak (at 533.6 eV) in the O 1s region that could be ascribable also to the formation of sulphate species [75].

There are also signs of nitrogen accumulation on the Pt surface, as indicated by the appearance of peaks at about 399.2 [70], 400.5 [76] and 402 [71] eV in the N 1s spectra of the used sample which could be attributed to the presence of nitrite, adsorbed NO<sub>x</sub> and nitrate surface species, respectively.

Therefore, results of catalyst characterization, before and after the tests, seem to confirm the assumed identity of phases proposed by earlier mechanistic and spectroscopic studies reported in literature, because XPS results reveal that Pt could be partially oxidized/hydroxylated under reaction gas environment, given that the presence of Pt oxides and hydroxides on the surface of the used sample was confirmed by the appearance of XPS peaks attributable to these compounds. XPS has also revealed the presence of nitrite, adsorbed NO<sub>x</sub>, nitrate, sulphite and sulphate surface species in the used Pt catalyst. However, there were no XPS or XRD results which could suggest the possible formation of potassium compounds on the K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrolyte surface.

## 4. Conclusions

Cyclic electropromoted CO<sub>2</sub> capture studies showed that the tubular Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system is able to capture CO<sub>2</sub> under conditions representative of combustion flue gases at bench scale, not only by selective electropromoted adsorption but also in the form of carbonates and bicarbonates by reaction with potassium ions electrochemically supplied to Pt surface. CO<sub>2</sub> capture is enhanced in the presence of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. The CO<sub>2</sub> capture behaviour of the system is almost unaffected by the presence of N<sub>2</sub>O. SO<sub>2</sub> poisons CO<sub>2</sub> capture, whereas the presence of NO appears to considerably hinder CO<sub>2</sub> capture. The Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system can be regenerated, allowing CO<sub>2</sub> separation, by electrochemical decomposition of previously stored compounds at different potentials without increasing temperature, with consequent energy saving. Electrochemical promotion seems to be a promising technique to diminish the inhibiting or poisoning effect of the different harmful exhaust gas components, because it allows decreasing of their competitive adsorption by modification of surface potassium coverage through variation of the applied potential.

## Acknowledgements

The authors acknowledge support from Ministerio de Ciencia e Innovación of Spain (Project ENE2010-15569). Pedro J. Martínez is grateful to Ministerio de Ciencia e Innovación of Spain for the research grant BES-2011-046902.

## References

- [1] C. Song, *Catal. Today* 115 (2006) 2.
- [2] 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.
- [3] A. de Lucas-Consuegra, A. Caravaca, M.J. Martín de Vidales, F. Dorado, S. Balomenou, D. Tsiplakides, P. Vernoux, J.L. Valverde, *Catal. Commun.* 11 (2009) 247.
- [4] M.C. Stern, F. Simeon, T. Hammer, H. Landes, H.J. Herzog, T.A. Hatton, *Energy Procedia* 4 (2011) 860.
- [5] H.W. Pennline, E.J. Granite, D.R. Luebke, J.R. Kitchin, J. Landon, L.M. Weiland, *Fuel* 89 (2010) 1307.
- [6] N. Kotsionopoulos, S. Bebelis, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 1883.
- [7] D. Tsiplakides, S. Balomenou, *Catal. Today* 146 (2009) 312.
- [8] T. Chao, K.J. Walsh, P. Fedkiw, *Solid State Ionics* 47 (1991) 277.
- [9] L. Bultel, C. Roux, E. Siebert, P. Vernoux, F. Gaillard, *Solid State Ionics* 166 (2004) 183.
- [10] C.G. Vayenas, A. Ioannides, S. Bebelis, *J. Catal.* 129 (1991) 67.
- [11] J. Yi, A. Kaloyannis, C.G. Vayenas, *Electrochimica Acta* 38 (1993) 2533.
- [12] E. Ruiz, D. Cillero, A. Morales, G. San Vicente, G. de Diego, P.J. Martínez, J.M. Sánchez, *Electrochimica Acta* 112 (2013) 967.
- [13] E.I. Papaioannou, S. Souentie, A. Hammad, C.G. Vayenas, *Catal. Today* 146 (2009) 336.

- [14] E. Ruiz, D. Cillero, P.J. Martínez, A. Morales, G. San Vicente, G. de Diego, J.M. Sánchez, *Catal. Today* 210 (2013) 55.
- [15] A. Morales, *EU EP 1 321539 A2*.
- [16] F. Dorado, A. de Lucas-Consuegra, P. Vernoux, J.L. Valverde, *Appl. Catal. B* 73 (2007) 42.
- [17] F. Dorado, A. de Lucas-Consuegra, C. Jiménez, J.L. Valverde, *Appl. Catal. A* 321 (2007) 86.
- [18] A. de Lucas-Consuegra, F. Dorado, J.L. Valverde, R. Karoum, P. Vernoux, *Catal. Commun.* 9 (2008) 18.
- [19] P. Vernoux, F. Gaillard, C. Lopez, E. Siebert, *Solid State Ionics* 175 (2004) 609.
- [20] M. Kiskinova, G. Pirug, H.P. Bonzei, *Surf. Sci.* 150 (1985) 319.
- [21] A. de Lucas-Consuegra, F. Dorado, J.L. Valverde, R. Karoum, P. Vernoux, *J. Catal.* 251 (2007) 474.
- [22] Z.M. Liu, Y. Zhou, F. Solymosi, J.M. White, *Surf. Sci.* 245 (1991) 289.
- [23] L.V. Mattos, E.R. Oliveira, P.D. Resende, F.B. Noronha, F.B. Passos, *Catal. Today* 77 (2002) 245.
- [24] E.C. Corbos, X. Courtois, N. Bion, P. Marecot, D. Duprez, *Appl. Catal. B* 76 (2007) 357.
- [25] J.M. Ricart, M.P. Habas, A. Clotet, D. Curulla, F. Illas, *Surf. Sci.* 460 (2000) 170.
- [26] I. Nova, L. Castoldi, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, *Catal. Today* 75 (2002) 431.
- [27] M. Xin, I.C. Hwang, S.I. Woo, *Catal. Today* 38 (1997) 187.
- [28] T.J. Toops, D.B. Smith, W.P. Partridge, *Catal. Today* 114 (2006) 112.
- [29] S. Brosda, C.G. Vayenas, J. Wei, *Appl. Catal. B* 68 (2006) 109.
- [30] F.J. Williams, M.S. Tikhov, A. Palermo, N. Macleod, R.M. Lambert, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 2800.
- [31] B.T. Zhang, M. Fan, A.E. Bland, *Energy & Fuels* 25 (2011) 1919.
- [32] H.P. Bonzel, G. Pirug, *Physical Review Letters* 58 (1987) 20.
- [33] A.P. Seitsonen, Y. Zhu, K. Bedürftig, H. Over, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 7347.
- [34] T.J. Toops, D.B. Smith, W.S. Epling, J.E. Parks, W.P. Partridge, *Appl. Catal. B* 58 (2005) 255.
- [35] W. Lew, M.C. Crowe, C.T. Campbell, J. Carrasco, A. Michaelides, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 23008.
- [36] M. Konsolakis, C. Drosou, I.V. Yentekakis, *Appl. Catal. B* 123–124 (2012) 405.
- [37] C. Sang, C.R.F. Lund, *Catal. Lett.* 73 (2001) 73.
- [38] J. Zhai, M. Hou, D. Liang, Z. Shao, B. Yi, *Electrochemistry Communications* 18 (2012) 131.
- [39] A. Hammad, S. Souentief, E.I. Papaioannou, S. Balomenou, D. Tsiplakides, J.C. Figueroa, C. Cavalca, C.J. Pereira, *Appl. Catal. B* 103 (2011) 336.
- [40] J. Dawody, M. Skoglundh, L. Olsson, E. Fridell, *Appl. Catal. B* 70 (2007) 179.
- [41] C. Quijada, A. Rodes, J.L. Vázquez, J.M. Pérez, A. Aldaz, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 394 (1995) 217.
- [42] P.H. Yang, J.H. Yang, C.S. Chen, D.K. Peng, G.Y. Meng, *Solid State Ionics* 86–88 (1996) 1095.
- [43] Y.W. Lee, J.W. Park, J.H. Choung, D.K. Choi, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1086.
- [44] G. Jasinski, P. Jasinski, B. Chaculski, A. Novakowski, *Materials-Science-Poland* 24 (2006) 265.
- [45] J.A. Anderson, Z. Liu, M. Fernández García, *Catal. Today* 113 (2006) 25.
- [46] T.J. Toops, J.A. Pihl, *Catal. Today* 136 (2008) 164.
- [47] E. Schreier, R. Eckelt, M. Richter, R. Fricke, *Appl. Catal. B* 65 (2006) 249.
- [48] F. Xu, R. Xu, S. Mu, *Electrochimica Acta* 112 (2013) 304.
- [49] L. Wang, H. Zhou, K. Liu, Y. Wu, L. Dai, R.V. Kumar, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1662.
- [50] N. Rao, C.M. van den Bleek, J. Schoonman, *Solid State Ionics* 53–56 (1992) 38.
- [51] D. Uy, K.A. Wiegand, A.E. O'Neill, M.A. Dearth, W.H. Weber, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 387.
- [52] L. Castoldi, L. Lietti, P. Forzatti, S. Morandi, G. Ghiotti, F. Vindigni, *J. Catal.* 276 (2010) 335.
- [53] A. de Lucas-Consuegra, A. Caravaca, P. Sánchez, F. Dorado, J.L. Valverde, *J. Catal.* 259 (2008) 54.
- [54] X. Li, P. Vernoux, *Appl. Catal. B* 61 (2005) 267.
- [55] S. Hammache, L.I.R. Evans, E.N. Coker, J.E. Miller, *Appl. Catal. B* 78 (2008) 315.
- [56] R. Matarrese, L. Castoldi, N. Artioli, E. Finocchio, G. Busca, L. Lietti, *Appl. Catal. B* 144 (2014) 783.
- [57] M. Konsolakis, I.V. Yentekakis, *Appl. Catal. B* 29 (2001) 103.
- [58] A. de Lucas-Consuegra, A. Caravaca, F. Dorado, J.L. Valverde, *Catal. Today* 146 (2009) 330.
- [59] I.V. Yentekakis, G. Tellou, I.A. Rapakousios, *Appl. Catal. B* 56 (2005) 229.
- [60] A. Kotsifa, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. B* 72 (2007) 136.
- [61] Y. Chi, S.S.C. Chuang, *Catal. Today* 62 (2000) 303.
- [62] E.C. Corbos, X. Courtois, F. Can, P. Marecot, D. Duprez, *Appl. Catal. B* 84 (2008) 514.
- [63] C.M.L. Scholz, V.R. Gangwal, M.H.J.M. de Croon, J.C. Schouten, *Appl. Catal. B* 71 (2007) 143.
- [64] H. Mahzoul, J.F. Brilhac, P. Gilot, *Appl. Catal. B* 20 (1999) 47.
- [65] T. Lesage, J. Saussey, S. Malo, M. Hervieu, C. Hedouin, G. Blanchard, M. Daturi, *Appl. Catal. B* 72 (2007) 166.
- [66] J.-Y. Luo, W.S. Epling, *Appl. Catal. B* 97 (2010) 236.
- [67] A. Lindholm, N.W. Currier, E. Fridell, A. Yezerets, L. Olsson, *Appl. Catal. B* 75 (2007) 78.
- [68] W.S. Epling, J.E. Parks, G.C. Campbell, A. Yezerets, N.W. Currier, L.E. Campbell, *Catal. Today* 96 (2004) 21.
- [69] A. Mosquera, D. Horwat, L. Vazquez, A. Gutierrez, A. Erko, A. Anders, J. Andersson, J.L. Endrino, *J. Mater. Res.* 27 (2012) 829.
- [70] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp, Eden Prairie, 1979.
- [71] D. Briggs, M.P. Seah, *Practical Surface Analysis Volume 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 2nd Edn, John Wiley & Sons, New York, 1990.
- [72] T.L. Barr, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 1801.
- [73] J.A. Rotole, P.M.A. Sherwood, *Surface Science Spectra* 5 (1998) 32.
- [74] R.A. Walton, *Coordination Chemistry Reviews* 31 (1980) 183.
- [75] P. de Donato, C. Mustin, R. Benoit, R. Erre, *Applied Surface Science* 68 (1993) 81.
- [76] X. Gao, P. Chen, J. Liu, *Materials Letters* 65 (2011) 685.



### **PUBLICACIÓN 3:**

---

**Esperanza Ruiz, Domingo Cillero, Pedro J. Martínez, Ángel Morales, Gema San Vicente, Gonzalo de Diego, José María Sánchez,** “*Bench scale study of electrochemically promoted catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation to renewable fuels*”. *Catalysis Today* 210 (2013) 55–66.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.10.025>





## Bench scale study of electrochemically promoted catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation to renewable fuels

Esperanza Ruiz\*, Domingo Cillero, Pedro J. Martínez, Ángel Morales, Gema San Vicente, Gonzalo de Diego, José María Sánchez

Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Av. Complutense, 40, 28040 Madrid, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 10 August 2012  
Received in revised form 16 October 2012  
Accepted 17 October 2012  
Available online 14 December 2012

#### Keywords:

Electrochemical promotion  
Bench scale  
CO<sub>2</sub> hydrogenation  
Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
CO<sub>2</sub> recycling

### ABSTRACT

The electropromoted CO<sub>2</sub> hydrogenation to renewable fuels was studied over Pt on K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at bench-scale, under atmospheric pressure and high gas flow rates, with varying H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios and using gas compositions representative of postcombustion CO<sub>2</sub> capture exit streams and easily scalable catalyst-electrode configurations, as an approach towards its potential practical application.

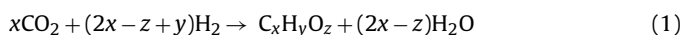
Two Pt catalyst films were prepared by different methods resulting in different Pt particle size and dispersion. The catalytic activity for CO<sub>2</sub> hydrogenation was promoted, by up to 20 times, by pumping K<sup>+</sup> to the Pt surface. CH<sub>4</sub> formation was favoured over the catalyst with smaller Pt particle size and was enhanced, by up to 7.6 times, on increasing potential. Higher gas flow rates favoured methanation reaction at the expense of reverse water gas shift reaction. Changing H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio from 1 to 2 led to a decrease in promotion and to an increase in CO<sub>2</sub> conversion and CH<sub>4</sub> selectivity. CH<sub>3</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH formation was favoured over the less dispersed catalyst and was electrochemically enhanced up to a maximum of 27 and 16 times, respectively. Selectivity to CH<sub>3</sub>OH is almost unaffected, while CO<sub>2</sub> conversion increases and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH selectivity and promotion levels decrease on increasing H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio from 3 to 4.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Due to the diminishing fossil fuel resources and the continuous increase in CO<sub>2</sub> atmospheric levels resulting from fossil fuels combustion, valorisation of CO<sub>2</sub> emissions to clean fuels is viewed as a complementary strategy to capture and storage for reducing CO<sub>2</sub> emissions, allowing their recycling and, therefore, a more sustainable use of the energy resources. Chemical recycling of carbon dioxide from combustion sources, as an energy carrier, can be achieved via its capture and subsequent hydrogenation to useful, renewable and environmentally neutral fuels (methane, methanol, dimethyl ether, etc.), given that any available renewable energy source (wind, solar or hydraulic) is used for both production of needed hydrogen (by water electrolysis) and chemical conversion of CO<sub>2</sub>. Moreover, it has been predicted that increasing amounts of cheap CO<sub>2</sub> will be available from carbon sequestration in the near future. In this way, carbon dioxide can be chemically transformed from a detrimental greenhouse gas causing global warming into a valuable, renewable, environmentally neutral and inexhaustible fuel source for the future [1–4].

Two main reactions can take place on co-feeding CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> over a hydrogenation catalyst:



The former is the synthesis reaction resulting in the formation of hydrocarbons and/or oxygenates (alcohols or ethers). The latter is the reverse water gas shift (RWGS) reaction.

Most studies on the catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> have been performed over metal catalyst supported on metal oxides at high pressures, to increase the thermodynamic equilibrium conversion of the hydrogenation reaction, and using fixed-bed reactor configurations [3,5,6]. These catalysts are susceptible of electrochemical promotion which allows operation of the catalyst under milder conditions [7].

Electrochemical promotion of catalysis (EPOC), by coupling electrochemistry to catalysis, has been considered as an alternative approach to classical chemical promotion of catalyst by electrochemically supplying and controlling the concentration of a promoter on an active metal catalyst surface. The application of small currents or potentials between a metal catalyst which is in contact with a solid electrolyte, which acts as an electrochemically controlled source of promoter species, and a counter electrode results in the migration of promoting species to or from

\* Corresponding author. Tel.: +34 91 346 0887; fax: +34 91 346 6269.  
E-mail address: [esperanza.ruiz@ciemat.es](mailto:esperanza.ruiz@ciemat.es) (E. Ruiz).

the catalyst surface, allowing increasing the catalytic activity for the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction and altering the selectivity to the desired products, as well as to simultaneously monitor and control the reaction during the process [4,8]. However, there are few previous studies of electrochemically promoted catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation. It has been studied over Cu on SrZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3- $\alpha$</sub>  (a proton conductor) [7], Pt on YSZ (an O<sup>2-</sup> conductor) [5,9], Pd on YSZ or Na- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a Na<sup>+</sup> conductor) [10], Rh on YSZ [5,11], Cu on TiO<sub>2</sub>-YSZ [5], Ru on YSZ [12] and Ni or Ru impregnated carbon nanofibers on YSZ [13]. In addition, most of these studies have been carried out using catalyst configurations, reaction conditions and gas compositions that are not representative of real postcombustion CO<sub>2</sub> capture exit streams. Therefore, aspects regarding the practical application of the technology have not been addressed in detail [14–16]. On the other hand, some previous works [17–23] demonstrated that CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> chemisorption over Pt surfaces can be modified by the presence of potassium, and consequently the catalytic performance of Pt catalyst towards the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction can be electrochemically promoted by controlling the potassium surface concentration on the catalyst surface. This work presents a bench-scale study of electropromoted CO<sub>2</sub> hydrogenation to valuable hydrocarbon and oxygenated fuels over Pt on K- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a K<sup>+</sup> conductor), at high gas flow rates, under atmospheric pressure and at relatively low temperature, using gas compositions representative of CO<sub>2</sub> capture exit streams and catalyst-electrode tubular configurations easily adaptable to the existing catalytic devices (conventional flow reactors) and prepared by easily scalable procedures. Changing H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios (from 1 to 4) have been explored in order to consider the effect of a discontinuous H<sub>2</sub> flow, as the H<sub>2</sub> needed for CO<sub>2</sub> hydrogenation is discontinuously produced by water electrolysis only when electricity demand is low and from intermittent renewable energy sources [2,3].

The aim of this work is to ascertain if this Pt/K- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au tubular electrochemical catalyst system can be electrochemically promoted for the CO<sub>2</sub> hydrogenation to renewable fuels under atmospheric pressure, at relatively low temperatures, high gas flow rates and under realistic postcombustion CO<sub>2</sub> capture exiting gas compositions, as an approach towards the practical application of EPOC for CO<sub>2</sub> valorisation. Moreover, in this study, we evaluate the influence of catalyst film preparation procedure, gas flow rate and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio on the magnitude of the electrochemical promotion of the catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation and on the selectivity for the different target hydrocarbons or oxygenates.

## 2. Experimental

### 2.1. Electrochemical catalysts

The Pt/K- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au electrochemical cells evaluated in the present work consisted of a thin Pt film (catalyst-working electrode) dip-coated on the outer surface of a 28-mm i.d., 100-mm long, and 1–2 mm thick K- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tube, closed flat at one end (Ionotec). A gold counter/reference electrode was deposited on the inner side of the solid electrolyte tube to allow polarizations. Au was chosen as the auxiliary electrode material because it is reported [5] to be inert for the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction, making it appropriate as pseudoreference electrode for this single chamber configuration.

As reported in literature [6,24], the performance of catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation is sensitive to preparation method and preparation conditions utilised, determining the products that can be produced and even the energy efficiency of the process [4]. The optimisation of preparation techniques has been reported [25] also to contribute to the development of EPOC systems susceptible of

practical application, by making these devices more commercially attractive in terms of materials cost minimisation, ease of electrical connection and efficient reactor design.

In an attempt to optimise catalyst film preparation procedure to help to the development of EPOC systems susceptible of practical use in CO<sub>2</sub> hydrogenation to renewable fuels, two different electrocatalysts were prepared: electrocatalyst 1, with only one dip-coated Pt layer and electrocatalyst 2, with two dip-coated Pt layers with intermediate calcination at 850 °C.

For electrocatalyst 1, the Au counter-reference electrode was prepared by painting the inner side of the K- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tube with a gold paste (HERAEUS-C5729). The deposited paste was dried at 150 °C during 10 min. After that, the K- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tube was dipped into a Pt precursor solution, drawn up at a constant speed and fired at about 600 °C during 1 h to produce the dip-coated Pt film in the outer surface of the solid electrolyte tube. Pt precursor solution was prepared according to a CIEMAT European patent [26]. The Pt precursor (chloroplatinic acid) was dissolved in ethanol and mixed with a 2-(2-aminoethylamine)-ethanol solution under agitation. Finally the Pt precursor solution was diluted with ethanol to achieve the desired viscosity.

A second electrocatalyst (electrocatalyst 2) was prepared by two consecutive dip-coating steps with an intermediate calcination step which consisted of drying at 150 °C during 10 min, heating to 850 °C at 15 °C/min and, finally, calcination at 850 °C during 10 min.

### 2.2. Catalyst characterisation

A small fragment of each electrochemical catalyst was characterised, as prepared, by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) techniques. The morphology of the catalyst films were investigated via scanning electron microscopy (SEM) using a HITACHI S-2500 instrument of 25 kV of accelerating voltage and 35 Å of resolution. X-ray diffraction patterns of the catalyst-working electrode films were recorded on a PHILIPS “Xpert-MPD” instrument using a Cu K $\alpha$  X-ray source (45 kV and 40 mA), a 2 $\theta$  range of 15–75°, a step size of  $2\theta = 0.03^\circ$  and a step time of 2 s.

### 2.3. Bench-scale plant

This work was performed in a bench-scale plant described in detail elsewhere [27] which was subsequently adapted for electro-promoted processes. A flow chart of the updated bench scale plant is shown in Fig. 1. It is able to treat up to 20 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> (at 273 K and 1 atm) of gas with temperatures ranging between 250 and 450 °C, at about atmospheric pressure. Simulated post combustion capture exiting gas components and the hydrogen needed for hydrogenation, supplied as synthetic gases (Air Liquide), are mixed and metered by a battery of electronic mass flow controllers (Bronkhorst High-Tech). Steam can be added to the gas mix by vaporising water fed into a boiler by a metering pump (Dosapro Milton Roy). Other potential liquid gas components (hydrocarbons, amines, etc.) can be also fed by a metering pump (ProMinent Gugal, S.A.). The mixed wet gas is then preheated in an oven (Khantal) and sent to a fixed-bed down-flow quartz reactor, with 35 mm of diameter and 900 mm of length, heated by a three-zone electrical furnace (Carbolite). The reaction temperature is determined by means of an alumina sheathed chromel–alumel thermocouple placed close to the electrochemical catalyst. An electronic differential pressure transmitter measures the pressure drop across the reactor. Constant voltages across the tubular electrolyte cell were imposed and measured using a potentiostat-galvanostat Voltalab 21 (Radiometer Analytical). The product gas is cooled down to ambient temperature and vented to a stack after removing moisture and toxic gases. All the process variables are controlled and registered by control and data acquisition software based on RS-485 digital communication. All

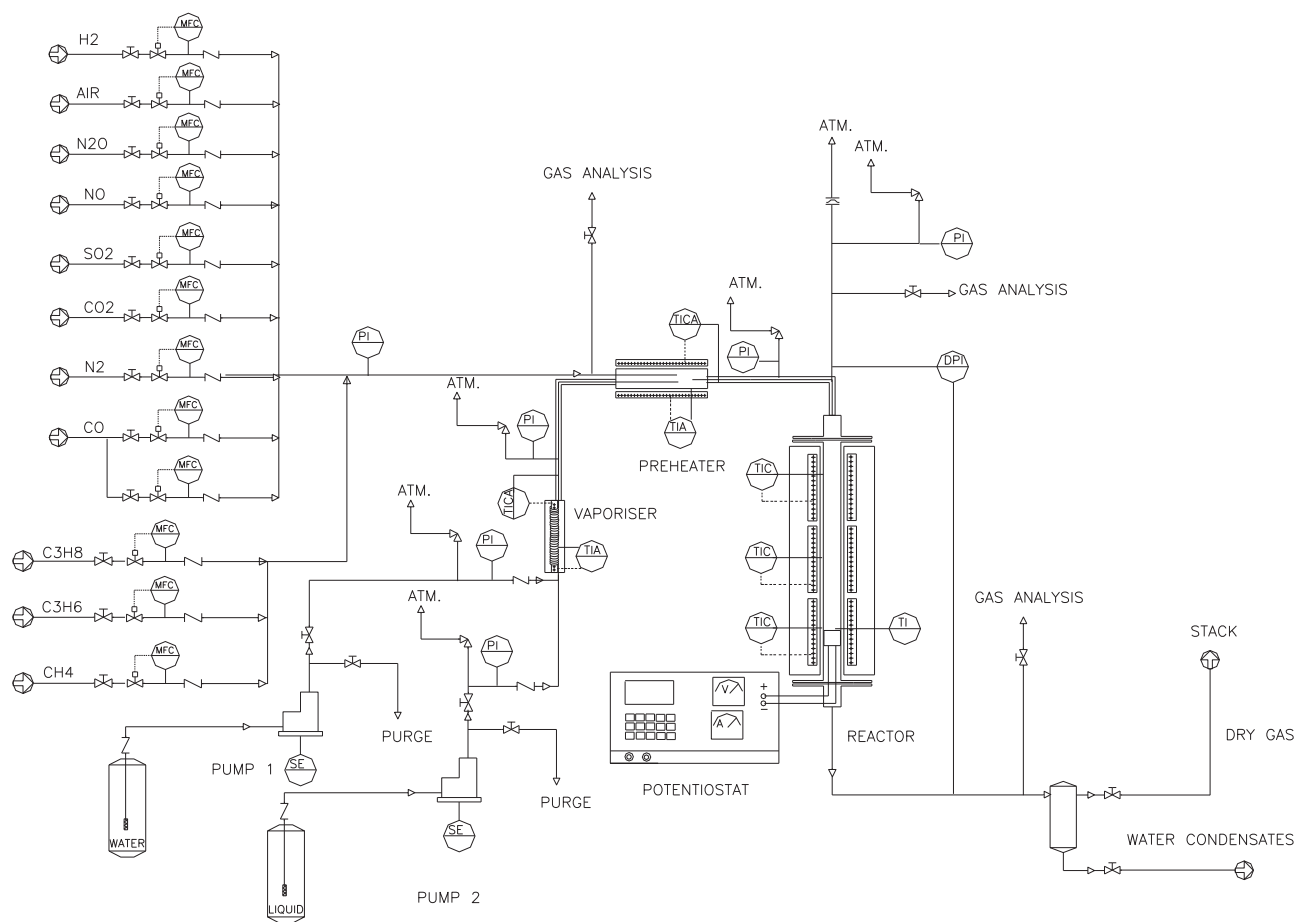


Fig. 1. Diagram of the bench-scale plant modified to study electropromoted processes.

analysers outputs, as well as the potentiostat-galvanostat outputs were continuously monitored and recorded.

#### 2.4. Gas analysis system

Gas samples were taken from upstream and downstream of the reactor and analysed using a gas micro-chromatograph (Varian CP-4900) in conjunction with an NDIR CO<sub>2</sub>/CO (Fuji Electric ZKJ) on line analyser.

Sampling line from the reactor exit to the gas micro-chromatograph is heated to avoid hydrocarbon (CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, etc.) condensation [28,29]. A hydrophobic membrane filter (Genie filters) is used to prevent water entering the micro-gas chromatograph. A desiccant cartridge containing CaCl<sub>2</sub> is installed at the inlet of the NDIR CO<sub>2</sub>/CO analyser for the same purpose.

The gas micro-chromatograph (Varian CP-4900) is equipped with three column modules: a PLOT Molecular Sieve 5 Å (10 m × 0.32 mm), a PoraPLOT Q (10 m × 0.15 mm) and a CP-SIL 5 CB (6 m × 0.15 mm), using helium as carrier and reference gas for the thermal conductivity detectors. These enabled the analysis of H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O (dimethyl ether) and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

#### 2.5. Operating conditions and procedure

The electrochemical catalysts were properly placed inside the quartz reactor, with the closed flat end of the tube facing the inlet gas stream, in order to minimise by-pass phenomena and to improve catalyst-reactive gas contact. The electrical connections in the reactor were made from gold wires (Heraeus),

being gold catalytically inert in the process [5]; therefore, all the potential-induced changes in catalytic activity and selectivity can be exclusively attributed to Pt.

Before performing the electropromoted CO<sub>2</sub> hydrogenation experiments, the catalyst was reduced in a stream of H<sub>2</sub> at 400 °C during 1 h in order to guarantee that the platinum is in its metallic (active) form.

The concept of electrochemical promotion is based on the fact that a direct correspondence exists between the promoter coverage over catalyst surface and the value of the applied catalyst potential, i.e., the application of different polarizations allows controlling the amount of potassium ions electrochemically transferred to the Pt catalyst film, modifying the competitive adsorption of the different coexistent reactant gases and affecting the reaction kinetic over the catalyst [8]. Therefore, in accordance with previous studies [30–32], on working with cationic electrochemical catalyst, the application of a high positive catalyst potential (4 V) allows maintaining the Pt surface free of electropositive ions (unpromoted conditions). However, a decrease in the applied potential to negative values involves that potassium promoter ions are electrochemically transferred to the Pt catalyst electrode, giving rise to a progressive increase in promoter coverage, and, thus, to electropromotion of the catalyst surface (electrochemically promoted conditions).

A positive potential of 4 V was applied between the Pt and the Au electrodes during 30 min prior to each series of tests in order to clean the Pt catalyst surface from potassium ions (unpromoted state), which might thermally migrate to the catalyst surface, and to define a reproducible reference state of the Pt catalyst surface. At the end of this time, the current density fell to practically zero. This potential is about the decomposition voltage, i.e., the

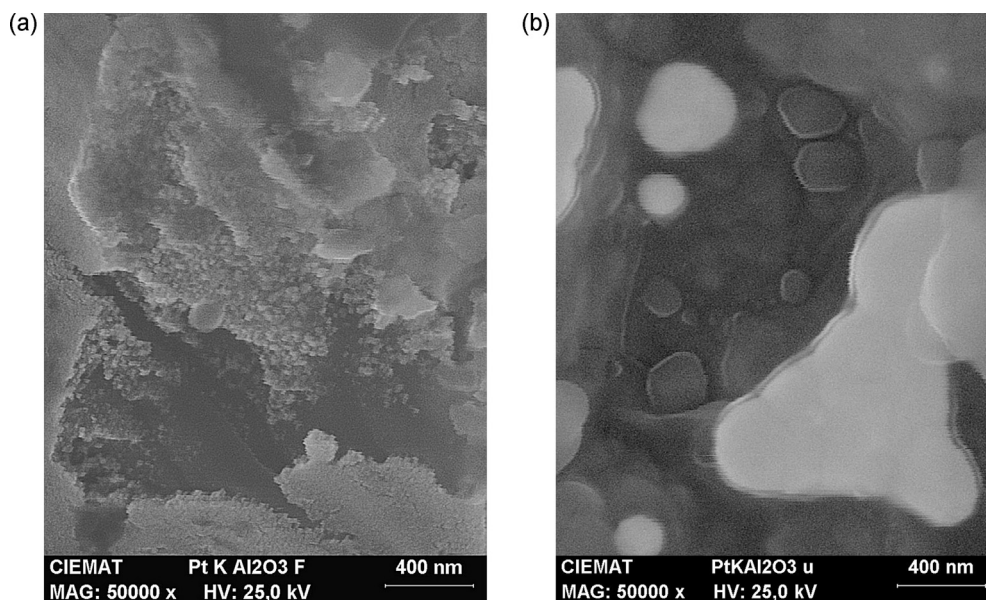


Fig. 2. SEM micrographs of the Pt catalyst-working electrode films: (a) electrocatalyst 1 and (b) electrocatalyst 2.

electrode potential above which the current begins to increase appreciably coinciding with electrolyte decomposition, reported for Na- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [33], however, in agreement with literature [34], no evidence of solid electrolyte decomposition could be found from the dependence of current on potential observed in previous cyclic voltammetry studies of the catalyst (not shown). The stability of the K- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrolyte was confirmed by measurements of the cell resistance before and after hydrogenation tests, which revealed that it remained the same after testing.

The electrochemical experiments were performed under potentiostatic mode by following the effect of the applied potential on the catalytic activity and selectivity at a given temperature. A positive potential of 4 V was also applied between the Pt and the Au electrodes during 15 min before and after the application of each catalyst potential (during 15 min also), in order to return potassium ions back to the solid electrolyte (unpromoted state). The effect of polarisation (under application of constant potentials from 3 to -3 V) on catalyst performance was investigated at 400 °C, using different gas flow rates (90 and 522 l h<sup>-1</sup>) and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios (between 1 and 4) to determine the influence of operating conditions on conversion, efficiency of electrochemical promotion and selectivity to the different products. The temperature value was selected from previous cyclic voltammetry studies of the catalyst (not shown) which revealed that the promotional effect was maximum for 400 °C and because methane production is reported to be produced only at high operation temperatures over this catalyst [5].

Potentiostatic electropromoted hydrogenation tests were performed under H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> mixtures, although a small amount of N<sub>2</sub> (about 0.5%) was added to the reaction gas mixture as an internal standard. According to this, CO<sub>2</sub> conversion ( $X_{\text{CO}_2}$ ) is defined as (3):

$$X_{\text{CO}_2} = \left(1 - \frac{[\text{CO}_2]_o \times [\text{N}_2]_i}{[\text{CO}_2]_i \times [\text{N}_2]_o}\right) \times 100 \quad (3)$$

where [CO<sub>2</sub>]<sub>i</sub> and [CO<sub>2</sub>]<sub>o</sub> are the corresponding CO<sub>2</sub> molar quantities at the inlet and outlet of the reactor. As well as [N<sub>2</sub>]<sub>i</sub> and [N<sub>2</sub>]<sub>o</sub> are N<sub>2</sub> molar quantities at the inlet and outlet of the reactor, respectively.

For H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios higher than three, where carbon formation is not thermodynamically favoured [33] and given that most of the

products are characterised, the value of conversion obtained by (3) is very close to that obtained by (4).

$$X_{\text{CO}_2} = \left(1 - \frac{[\text{CO}_2]_o}{[\text{CO}_2]_o + \sum_{i=1}^{i=n} n_i \times M_i}\right) \times 100 \quad (4)$$

A “CO<sub>2</sub> free selectivity” is also frequently used in catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation studies and is defined as (5).

$$S_i = \frac{n_i \times M_i}{\sum_{i=1}^{i=n} n_i \times M_i} \times 100 \quad (5)$$

where  $S_i$  is the selectivity to product  $i$ ,  $n_i$  is the number of carbon atoms of product  $i$  and  $M_i$  is moles of product  $i$ , respectively.

The effect of polarisation on catalyst performance for the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction was gauged in terms of CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio (6), defined as follows:

$$\rho_{\text{CO}_2} = \frac{r_{\text{CO}_2}^p}{r_{\text{CO}_2}^{\text{up}}} \quad (6)$$

where  $r_{\text{CO}_2}^p$  and  $r_{\text{CO}_2}^{\text{up}}$  are the CO<sub>2</sub> catalytic rates with (under application of a potential lower than 4 V) and without (unpromoted reference state, under application of 4 V) electrochemical promotion, respectively.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Catalyst characterisation studies

As reported in literature [6,24,25,36–39], the utilised preparation technique determines also porous structure, surface morphology and particle size of the metal thin film and therefore the electropromoted catalytic behaviour of the system. SEM micrographs of both Pt catalyst-working electrode films are shown in Fig. 2. As can be observed in Fig. 2, the different procedure utilised in the preparation of each catalyst resulted in different surface morphology and Pt particle size. The obtained catalyst films were porous, allowing reactants and products diffusion, with a small particle size, which implies a higher reactivity [24,37–39], and continuous, as verified by electrical conductivity measurements. Therefore, it was confirmed that the dip-coating method allows

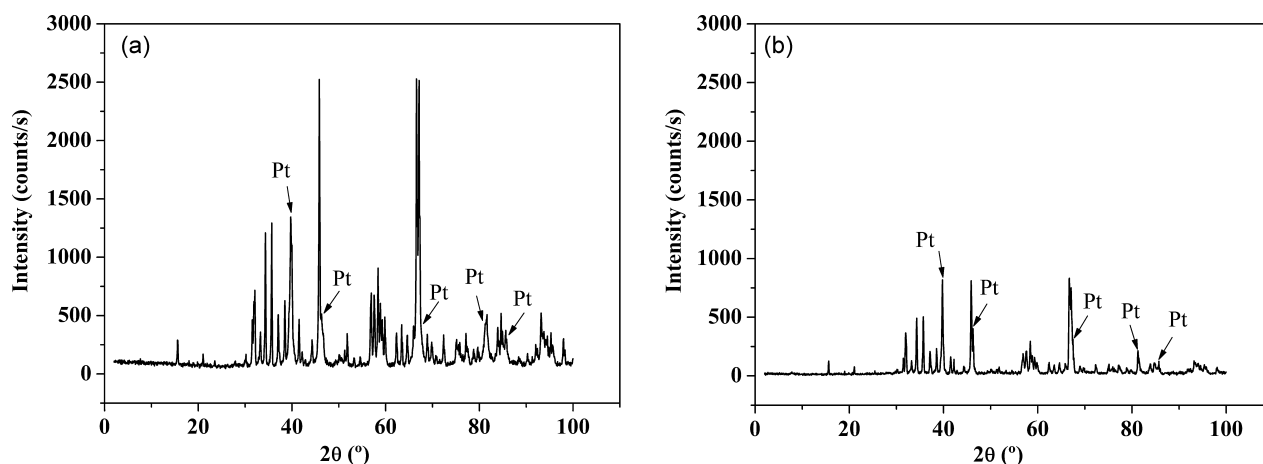


Fig. 3. XRD analysis of the Pt catalyst-working electrode films: (a) electrocatalyst 1 and (b) electrocatalyst 2.

the preparation of thin metal catalyst films with the suitable morphology, microstructure and electrical properties required for the electropromoted experiments [25].

X-ray diffraction (XRD) patterns of both Pt catalyst-working electrode films are also depicted in Fig. 3. The peaks at  $2\theta = 39.8^\circ$ ,  $46.2^\circ$ ,  $67.5^\circ$ ,  $81.3^\circ$  and  $85.7^\circ$  were identified as the typical diffraction peaks of Pt metal (JCPDS card no. 98-064-9494), whereas the rest of peaks were assigned to the K- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  solid electrolyte (JCPDS card no. 98-020-0993 and 98-020-1094). No peaks of platinum oxide, or other phases, were detected for the samples as prepared, indicating that the employed dip-coating preparation procedure allows depositing Pt directly in its metallic active form.

It can be observed in Figs. 2 and 3 that electrocatalyst 1, with only one dip-coated Pt film, showed a smaller Pt particle size (SEM) and a higher crystallinity (XRD) than electrocatalyst 2, which was prepared by two consecutive dip-coating steps with intermediate calcination at  $850^\circ\text{C}$ . As can be deduced by SEM and XRD analysis, it seems that calcination resulted in sintering and agglomeration of Pt particles, giving rise to an increase in Pt particle size and a loss of crystalline structure, as resembled by the fact that reference XRD peaks of Pt turned smoother (shorter and wider) for the electrocatalyst subjected to intermediate calcination at  $850^\circ\text{C}$ .

Moreover, the average crystallite size of the samples was evaluated from X-ray broadening of the main Pt diffraction peak at  $2\theta = 39.8^\circ$  by using the well-known Debye–Scherrer equation [13,40]. The average particle size resulted to be of about 30 nm for electrocatalyst 1 and around 50 nm for electrocatalyst 2, confirming the smaller particle size of electrocatalyst 1. The catalyst film Pt dispersion has been also estimated from the obtained particle diameter [40]. Pt dispersion of electrocatalyst 2 is lower (2.4%) than that of electrocatalyst 1 (4%).

According to these results, it is expected that electrocatalyst 1, with smaller metal particles and higher dispersion, will show a high activity towards  $\text{CO}_2$  adsorption and activation and, therefore, a better performance in the electropromoted catalytic conversion of  $\text{CO}_2$  [37–39], in special to  $\text{CH}_4$  formation [24].

### 3.2. Electropromoted $\text{CO}_2$ hydrogenation tests

#### 3.2.1. Electropromoted $\text{CO}_2$ hydrogenation tests on electrocatalyst 1: effect of potential

The steady state effect of polarisation on the behaviour of electrocatalyst 1 was investigated through potentiostatic experiments performed at different  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  ratios (1 and 2) at  $400^\circ\text{C}$  and  $522\text{ l h}^{-1}$ . The behaviour of the catalyst under low  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  ratios,

which correspond to a lack of  $\text{H}_2$  in relation to the stoichiometry of the methanation reaction (7), was analysed in order to consider the less favourable, although more realistic, conditions associated with a discontinuous flow of  $\text{H}_2$  [2].



Fig. 4a depicts the response of  $\text{CO}_2$  conversion and  $\text{CO}_2$  rate enhancement ratio to different applied catalyst potentials (between 3 and  $-3\text{ V}$ ). As well, Fig. 4b shows the effect of applied potential on the selectivity to  $\text{CO}$  and  $\text{CH}_4$ , respectively. The experiments were carried out at  $400^\circ\text{C}$  and  $522\text{ l h}^{-1}$  and using a  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  ratio of 1.

As can be observed in Fig. 4, for  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  ratios of 1, the hydrogenation of  $\text{CO}_2$  over electrocatalyst 1, at  $400^\circ\text{C}$  and  $522\text{ l h}^{-1}$ , gives rise to  $\text{CO}$  and  $\text{CH}_4$  formation and is affected significantly by the applied potential, with selectivities to  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}$  up to 31.5% and 89.2%, respectively.  $\text{CO}_2$  rate enhancement ratios are pronounced (up to about 20), but  $\text{CO}_2$  conversion and selectivity to  $\text{CH}_4$  are rather low. The catalyst showed an electrophilic electrochemical behaviour, i.e.,  $\text{CO}_2$  rate enhancement ratio increases with the presence of the electrochemical promoter (Fig. 4a). However, selectivity to  $\text{CH}_4$  diminished with potential (Fig. 4b), i.e., electrophobic electrochemical behaviour is observed, while selectivity to  $\text{CO}$  increases with decreasing catalyst potential (Fig. 4b), showing also an electrophilic electrochemical behaviour [8,41]. Therefore,  $\text{CO}$  production by reverse water gas shift reaction (2) is favoured at negative potentials, whereas methanation reaction (7) is promoted at positive potentials, which is in agreement with previous studies reported in literature [11,12].

In fact, as shown in Fig. 4b, with increasing catalyst potential by approximately 1.5 V (from  $-1$  to  $0.5\text{ V}$ ), the selectivity to methane increases by up to 2.5 times and the  $\text{CO}$  selectivity decreases by up to 1.2 times.

RWGS reaction (2) is thermodynamically favoured under the utilised stoichiometric  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  ratio of 1 [2,35] in front of the methanation reaction (7).

Chemisorption of reactive molecules on a catalyst is the previous step to any catalytic process. Chemisorption of an adsorbate on a metal gives rise to a real chemical bond, thus implying electron donation from adsorbate to metal or from metal to adsorbate. In the first case, the adsorbate is called electron donor (electropositive), whereas in the second, is called electron acceptor (electronegative). There is a certain scale of electronegativity or electron acceptor capacity, in which oxygen is one of the strongest electron acceptors. The concept of electropositive or electronegative is also valid for the promoter ions in charge of the phenomenon, being these cations

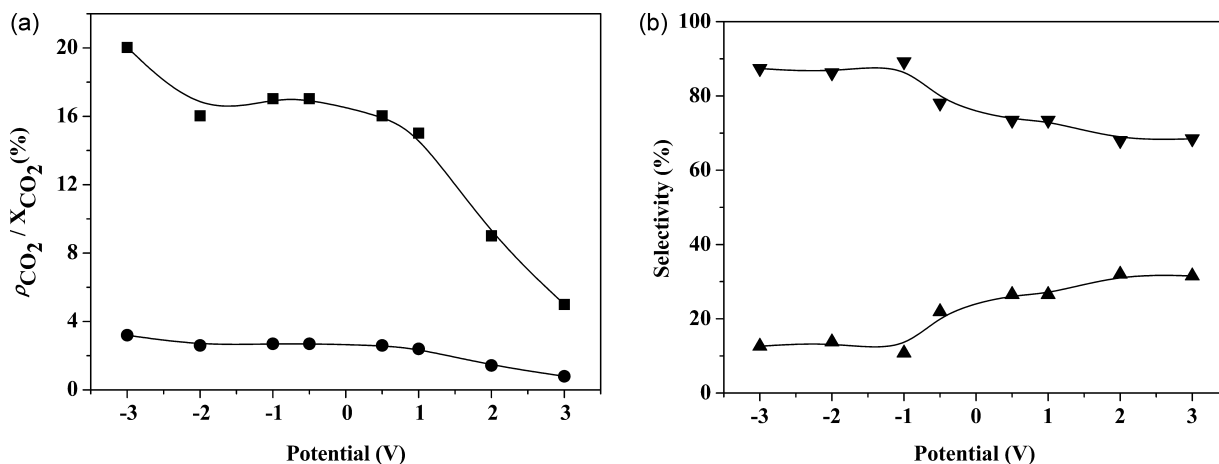


Fig. 4. Influence of the applied potential on (a) CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio (■) and CO<sub>2</sub> conversion (●) and on (b) selectivities to CH<sub>4</sub> (▲) and CO (▼) over electrocatalyst 1 (400 °C, 5221 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 1).

(electropositive promoters) and anions (electronegative promoters), respectively [8].

The origin of the electrochemical activation relies on the modification of adsorption phenomena. In the electrochemical promotion, promoter species are ions which electrochemically migrate in a controlled manner from the support (solid electrolyte) to the metal. The migration of these ions are accompanied by that of the corresponding charge compensation ion, forming neutral surface dipoles which are distributed along the metallic surface giving rise to the “effective double layer”. Formation of the effective double layer gives rise to a change in the work function of the metal catalyst ( $\Phi$ ), modifying its bond capacity which each reactive molecules, and therefore its catalytic behaviour [8,41].

In the case of K- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, on the one hand, the application of increasingly positive potentials gives rise to a migration of the electropositive promoter (potassium ions) from the catalyst surface to the solid electrolyte, resulting in an increase of the catalyst work function, i.e., the electrode becomes positively charged (due to a defect of electrons), which favours the transfer of electrons from electron donor molecules, like H<sub>2</sub>, to the Pt catalyst and thus the adsorption of the latter on the Pt catalyst surface, whereas at the same time hindered the adsorption of electron acceptor species (CO<sub>2</sub> in this case), giving rise to an increase in H<sub>2</sub> (electron donor) coverage and to a decrease in the coverage of CO<sub>2</sub> (electron acceptor). On the other hand, decreasing catalyst potential to negative values results in the migration of potassium promoter species from the solid electrolyte to the Pt catalyst electrode, giving rise to a decrease of the catalyst work function, i.e., the electrode becomes negatively charged (due to an excess of electrons), which favours the transfer of electrons from the Pt catalyst to electron acceptor molecules, like CO<sub>2</sub>, and, thus, the adsorption of the latter on Pt catalyst surface, whereas at the same time hindered the adsorption of electron donor species (H<sub>2</sub> in this case), giving rise to an increase in CO<sub>2</sub> (electron acceptor) coverage and to a decrease in the coverage of H<sub>2</sub> (electron donor) [8,9,12,41].

In this way, depending on the relative electronegativity of the different adsorbates which participate in the reaction and on which of them is in excess over the catalyst surface, the application of polarisation will have a positive or negative effect on the overall kinetics of the process [8,41]. Namely, the electrochemical promotion allows modifying the adsorption of the different reactives over the catalyst-electrode surface. Thus, there is a given value of potential or promoter coverage which optimises catalyst activity and selectivity to the desired product, which depends on temperature and gas composition.

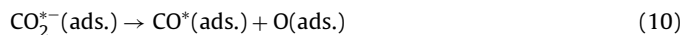
Therefore, the observed electropromoted catalytic behaviour can be rationalised considering the effect of varying applied potential on the chemisorptive bond strength of reactants and intermediate surface species [8,41] and in accordance with the mechanisms proposed for the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction [5,7,9–13,42–48]. CO<sub>2</sub> does not chemisorb on clean Pt surfaces, only physisorbs weakly and molecularly at low temperature and desorbs without undergoing detectable dissociation at high temperature [19,20,49–51]. However, the presence of K on Pt surface is reported [19,51] to promote CO<sub>2</sub> activation (8), resulting in the formation of a highly distorted CO<sub>2</sub> molecule (CO<sub>2</sub><sup>\*</sup>) interacting strongly with the surface [20,52], which indicate that CO<sub>2</sub> is always adsorbed as an electron acceptor [8].



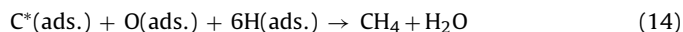
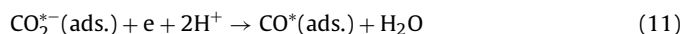
Under unpromoted conditions (clean Pt surface), i.e., upon application of high positive potentials, H<sub>2</sub> (electron donor) dissociative adsorption (9) on Pt surface is favoured, being CO<sub>2</sub> (electron acceptor) adsorption the reaction limiting step [5,7–11,41].



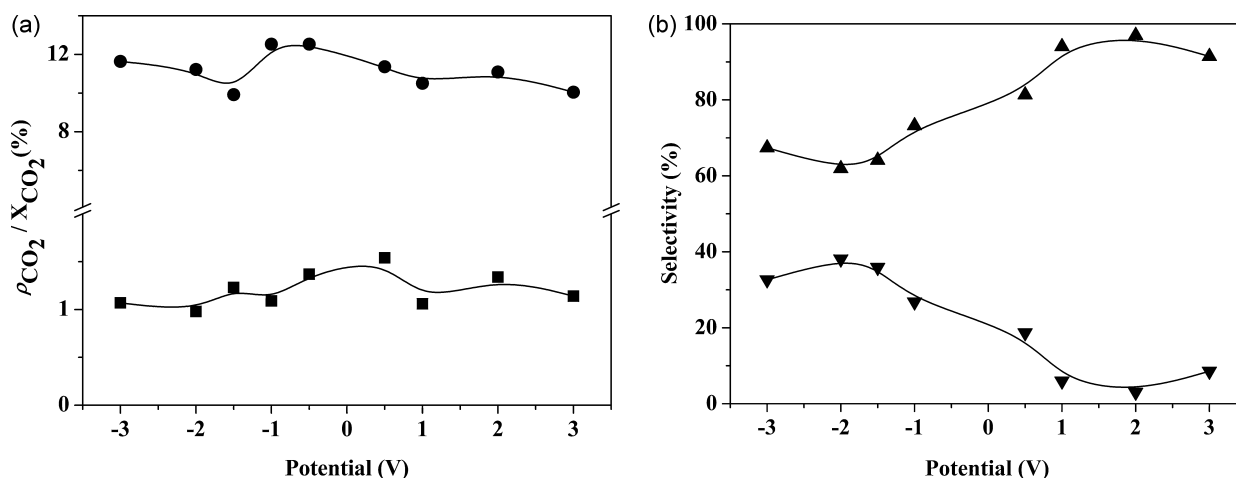
At low K coverage or positive potentials, CO<sub>2</sub><sup>\*</sup> which could potentially form on the catalyst surface may dissociate to CO and O (10) [19,20,51,53].



Moreover, CO<sub>2</sub> dissociative adsorption on Pt is considered to be enhanced by the presence of coadsorbed hydrogen (11) [10,11,42,45,54]. CO resulting from CO<sub>2</sub> dissociation can be desorbed in the gas phase (12) or dissociated further (13) over small Pt particles [24] of electrocatalyst 1 into adsorbed oxygen and reactive surface carbon species. The gradual hydrogenation of the latter species results finally in methane formation, while H<sub>2</sub>O is also formed by reaction between adsorbed oxygen and hydrogen species (14) [5,9,11,13,48].



CO formation and dissociation are considered to be the key steps in CH<sub>4</sub> formation through this scheme and both are reported to be enhanced by the presence of hydrogen adatoms [5,11].



**Fig. 5.** Influence of the applied potential on (a) CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio (■) and CO<sub>2</sub> conversion (●) and on (b) selectivities to CH<sub>4</sub> (▲) and CO (▼) over electrocatalyst 1 (400 °C, 522 l h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 2).

Even though that the electropromoted experiments were carried out at a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 1, which is lower than the stoichiometrically required for CH<sub>4</sub> formation (about 4), at high positive overpotentials, hydrogen coverage is supposed to be higher than that of species resulting from CO<sub>2</sub> dissociation [12], and, thus, they can be gradually hydrogenated to CH<sub>4</sub>. CO adsorption may be also retarded at high positive overpotentials (CO is a weaker electron donor than hydrogen) and it tends to desorb [12] and, thus, RWGS becomes the predominant reaction under these conditions.

On decreasing applied potential, positively charged potassium ions electrochemically migrate from the solid electrolyte to the Pt catalyst-working electrode, increasing K surface coverage [8]. As a result, the adsorption of electron acceptor species, as CO<sub>2</sub> (8), is favoured [41] due to its higher electronegativity [55], increasing their surface coverage at the expense of electron donors (hydrogen) and giving rise to a progressive increase in surface CO formation by dissociative adsorption of CO<sub>2</sub>, whereas H<sub>2</sub> (electron donor) dissociative adsorption on Pt is hindered and therefore hydrogen evolution is favoured [22,23]. As a result, CO selectivity increases (electrophilic behaviour) and CH<sub>4</sub> selectivity decreases (electrophobic behaviour) on decreasing catalyst potential [12].

In fact, on decreasing catalyst potential the increase in the Pt–CO<sub>2</sub><sup>\*</sup> bond strength induced by the potassium promoter is so pronounced that strengthens Pt–C bond and weakens C–O bond, enhancing CO<sub>2</sub> dissociation to CO (10), resulting in an enhancement of CO formation [9,10]. Moreover, CO dissociative adsorption is less favoured at negative overpotentials (CO has a lower electron acceptor capacity than CO<sub>2</sub>) [8,10,41,56] and it tends to desorb [12], while H<sub>2</sub>O is formed by reaction between adsorbed hydrogen and oxygen species. Both phenomena result in an increase in the selectivity to CO. On the contrary, CH<sub>4</sub> selectivity strongly decreases for negative overpotentials, because H<sub>2</sub> adsorption is retarded and therefore tends to be evolved from the catalyst surface [22,23]. In addition, as commented above, the utilised H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio is lower than that required for CH<sub>4</sub> formation (about 4) and therefore, at negative overpotentials, H<sub>2</sub> coverage is lower than the coverage of species resulting from CO<sub>2</sub> dissociation and they cannot be hydrogenated to CH<sub>4</sub> [2,11,12].

As commented above, the catalyst shows an electrophilic electrochemical behaviour, i.e., CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio increases on decreasing the applied potential as a result of the improved CO<sub>2</sub> dissociative adsorption.

Fig. 5 shows the steady state effect of applied potential variation between 3 and -3 V on CO<sub>2</sub> conversion and CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio (Fig. 5a) and on the selectivity to CO and CH<sub>4</sub>

(Fig. 5b), respectively, at 400 °C and 522 l h<sup>-1</sup> and using a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 2.

As can be observed in Fig. 5, for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios of 2, the hydrogenation of CO<sub>2</sub> over electrocatalyst 1, at 400 °C and 522 l h<sup>-1</sup>, gives rise also to CO and CH<sub>4</sub> formation and it is, as well, perceptibly influenced by the applied potential, with selectivities to CH<sub>4</sub> and CO up to 97% and 38%, respectively. CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio values are rather low (around the unity), but CO<sub>2</sub> conversion and selectivity to CH<sub>4</sub> are fairly high. The catalyst apparently showed a “volcano type” electrochemical behaviour, i.e., CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio exhibits a maximum at a certain potential (0.5 V approximately) (Fig. 5a) [8,41]. Selectivity to CH<sub>4</sub> decreases and selectivity to CO increases with decreasing catalyst potential (Fig. 5b), showing also an electrophobic and electrophilic electrochemical behaviour, respectively. In fact, as Fig. 5b shows the selectivity to methane increases by up to 1.3 times and the CO selectivity decreases by up to 4.5 times on increasing applied potential by approximately 2 V (from -1 to 1 V).

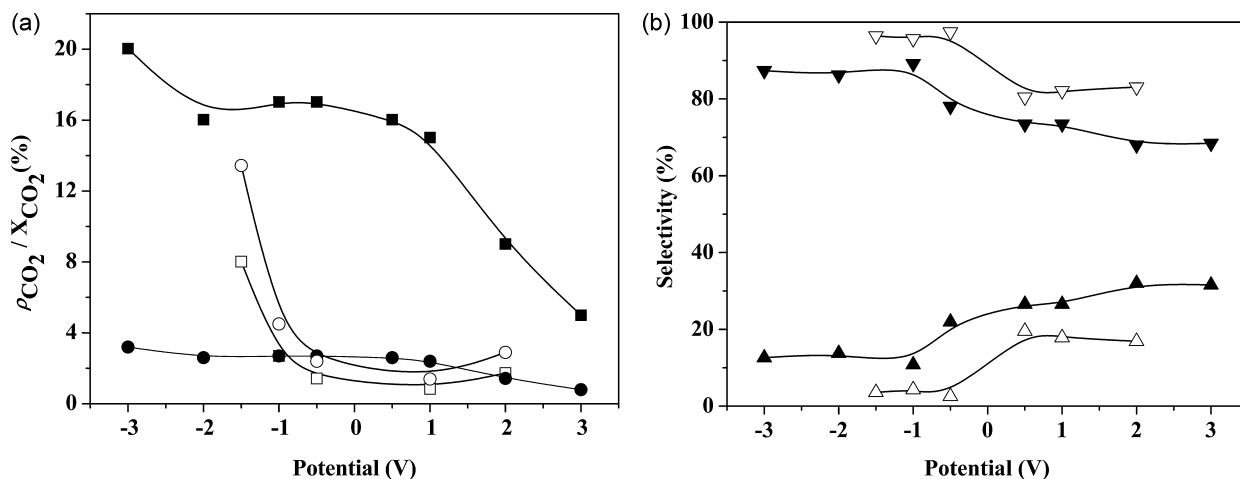
By comparison of Figs. 4 and 5, it can be deduced that, at a given applied potential, CO<sub>2</sub> conversion and CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio obtained for a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 2 are shifted to higher and lower values, respectively, relative to those obtained using a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 1. Therefore, there is an increase in CO<sub>2</sub> conversions and a decrease in promotion levels on increasing H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio from 1 to 2.

The increase in CO<sub>2</sub> conversions is thought to be due to the fact that a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 2 corresponds to that stoichiometrically required for total carbon dioxide reduction (15), being it thermodynamically favoured and contributing in a greater extent to CO<sub>2</sub> conversion under this H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio [2,35].



Also in this case, decreasing catalyst potential results in the migration of potassium promoter species to the catalyst electrode favouring CO<sub>2</sub> (electron acceptor) adsorption and dissociation, whereas H<sub>2</sub> (electron donor) dissociative adsorption is hindered. As a result, CO selectivity increases (electrophilic) and CH<sub>4</sub> selectivity decreases (electrophobic) on decreasing catalyst potential. However, for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios of 2 higher values of CH<sub>4</sub> selectivity are attained for a given potential. This increase in CH<sub>4</sub> selectivity could be due to the increased formation of reactive surface carbon species via CO<sub>2</sub> reduction (16) [2,13,48], in addition to those formed from CO dissociation (13), which is thermodynamically favoured under these conditions [35].





**Fig. 6.** Effect of gas flow rate on the potentiostatic variation of (a) CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio (■, □) and CO<sub>2</sub> conversion (●, ○) and of (b) selectivities to CH<sub>4</sub> (▲, △) and CO (▼, ▽) over electrocatalyst 1 (400 °C, 522 l h<sup>-1</sup> (filled symbols) and 90 l h<sup>-1</sup> (open symbols), H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 1).

CH<sub>4</sub> selectivity diminishes on decreasing potential, because H<sub>2</sub> adsorption is retarded and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio is lower than that required for CH<sub>4</sub> formation (about 4) [2], and, therefore, coverage of carbon species resulting from adsorbed CO dissociation (before desorption) or CO<sub>2</sub> total reduction [13,48] are expected to be higher than H<sub>2</sub> coverage [12]. As a result, H<sub>2</sub> tends to be evolved from the catalyst surface and carbon species could accumulate on the catalyst surface [2] on lowering the applied potentials.

As commented above, the variation of CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio vs. potential resembles a “volcano type” behaviour. Under high positive potentials H<sub>2</sub> (electron donor) is expected to be adsorbed in excess on the catalyst surface. On decreasing catalyst potential and increasing promoter surface coverage, H<sub>2</sub> adsorption is retarded and it tends to be evolved from the catalyst surface, releasing active sites for CO<sub>2</sub> dissociation to CO and carbon surface species, and, then, for the different CO<sub>2</sub> hydrogenation reactions (2, 7 and 15) to take place, reaching a maximum in catalytic activity. A subsequent decrease in potential is thought to give rise to a gradual blocking of the active sites, by excessive formation and accumulation of carbon species over the catalyst surface, which could be responsible for the progressive decrease in the catalytic activity, because the increase of carbon deposits around Pt metal particles is reported to negatively affect CO<sub>2</sub> dissociation and conversion [2,48,57]. However, the differences are not significant between results obtained at different potentials and CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio is always around 1. As commented above, the electrochemical promotion of catalysis is due to electrochemically controlled migration of promoting ionic species between the solid electrolyte support and the catalyst surface, through the catalyst–gas–electrolyte three-phase boundary (tpb). Therefore, the low promotion levels observed under these experimental conditions could be indicative of partial blocking of the tpb [12] by carbonaceous species formed via the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> (or CO dissociation, or both) taking place at the tpb (Eqs. (16) and/or (13)) which is thermodynamically favoured under this H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio [35], hindering the migration of potassium promoter ions from the solid electrolyte to the Pt surface through the “tpb” [12].

### 3.2.2. Electropromoted CO<sub>2</sub> hydrogenation tests on electrocatalyst 1: effect of gas flow rate

In order to analyse the impact of gas flow rate variation on the promotional effect, at H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios of 1 and at 400 °C, an additional series of potentiostatic tests was carried out at 90 l h<sup>-1</sup> over electrocatalyst 1.

The effect of gas flow rate, at constant temperature and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio, on CO<sub>2</sub> conversion and CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio under different polarizations is shown in Fig. 6a. As well, Fig. 6b depicts the effect of gas flow rate on the selectivity to CO and CH<sub>4</sub>, respectively.

As can be observed in Fig. 6, for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios of 1, the hydrogenation of CO<sub>2</sub> over electrocatalyst 1, at 400 °C and 90 l h<sup>-1</sup>, gives rise also to CO and CH<sub>4</sub> formation and is affected considerably by the applied potential, with selectivities to CH<sub>4</sub> and CO up to 19.5% and 97.5%, respectively. CO<sub>2</sub> rate enhancement ratios are still pronounced (up to about 8), but CO<sub>2</sub> conversion and selectivity to CH<sub>4</sub> are somewhat low. As shown in Fig. 6b, with increasing catalyst potential by approximately 1 V (from -0.5 to 0.5 V), the selectivity to methane increases by up to 7.6 times and the CO selectivity decreases by up to 1.2 times.

On decreasing gas flow rate, the electrochemical behaviour remains almost the same; i.e., the catalyst shows an electrophilic behaviour on both CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio and selectivity to CO, whereas it exhibits an electrophobic behaviour on CH<sub>4</sub> formation.

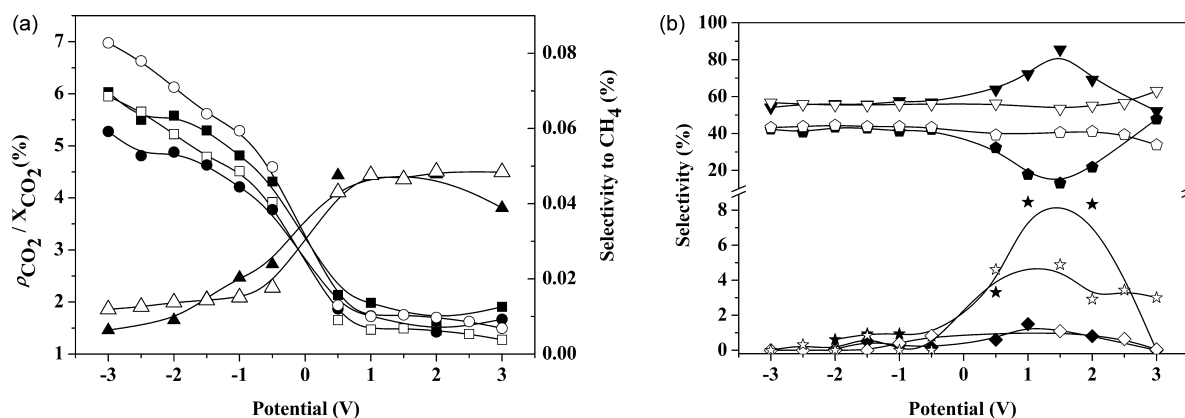
CO<sub>2</sub> conversion decreases with the increase of gas flow rate, in special at negative potentials where the reverse water gas shift reaction is favoured, as a result of the lower contact time available for the reaction to take place. In accordance, selectivity to CO decreases and CH<sub>4</sub> selectivity increases on increasing gas flow rate. Our results are in agreement with that obtained in [5], where an increase in CH<sub>4</sub> formation and a decrease in CO<sub>2</sub> conversion with the increase in gas flow rate are reported. The increase in CH<sub>4</sub> selectivity was reported to be indicative of the fact that CH<sub>4</sub> and CO are produced in parallel paths through the corresponding methanation and RWGS reactions, because a diminution in selectivity to CH<sub>4</sub> with the increase in gas flow rate could be expected if CH<sub>4</sub> were produced from CO<sub>2</sub> via consecutive hydrogenation of the formed CO [5].

In view of these results, it seems that the increase in gas flow rate favours methanation reaction at the expense of RWGS reaction.

### 3.2.3. Electropromoted CO<sub>2</sub> hydrogenation tests on electrocatalyst 2: effect of potential

The effect of polarisation on catalyst performance for electrocatalyst 2 was investigated through potentiostatic experiments performed using different H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios (3 and 4) at 400 °C and 90 l h<sup>-1</sup>.

The steady state response of CO<sub>2</sub> conversion, CH<sub>4</sub> selectivity and CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio to different applied catalyst potentials



**Fig. 7.** Effect of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio on the potentiostatic variation of (a) CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio (■, □), CO<sub>2</sub> conversion (●, ○) and CH<sub>4</sub> selectivity (▲, △) and of (b) selectivities to CO (▼, ▽), CH<sub>3</sub>OH (◆, ◇), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (★, ☆) and C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbons (●, ○) over electrocatalyst 2 (400 °C, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3 (filled symbols) and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4 (open symbols), 90 l h<sup>-1</sup>).

(between 3 and -3 V) is displayed in Fig. 7a. Fig. 7b shows the effect of applied potential on the selectivity to CO, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbons.

As can be observed in Fig. 7, the hydrogenation of CO<sub>2</sub> over electrocatalyst 2, at 400 °C and 90 l h<sup>-1</sup>, gives rise to the formation of CO (2), CH<sub>4</sub> (7), CH<sub>3</sub>OH (17), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (18) and C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbons, mainly as C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (19) and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (20), and is significantly influenced by the applied potential. The maximum selectivities to CH<sub>4</sub>, CO, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> were 0.048%, 85.5%, 1.5%, 8.45% and 47.8%, respectively, for a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 3, and, 0.049%, 63%, 1.1%, 4.9% and 44.5%, respectively, for a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 4.



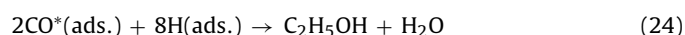
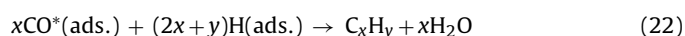
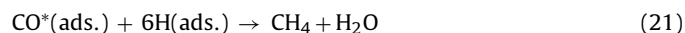
CO<sub>2</sub> rate enhancement ratios are pronounced (up to about 6), but CO<sub>2</sub> conversion and selectivity to the renewable fuels of most industrial interest (CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) are rather low. The catalyst showed an electrophilic electrochemical behaviour, i.e., CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio increases with the presence of the electrochemical promoter due to the enhanced CO<sub>2</sub> dissociative adsorption (Fig. 7a). However, selectivity to CH<sub>4</sub> diminished on decreasing the applied potential (Fig. 7a) showing an electrophobic electrochemical behaviour, while selectivity to CH<sub>3</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH shows a “volcano type” electrochemical behaviour, i.e., they reach a maximum at a certain potential or potassium coverage. As can be observed in Fig. 7b, for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios of 3, CO selectivity shows also a “volcano type” electrochemical behaviour, on the contrary, C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbons selectivity exhibits an “inverted volcano” electrochemical behaviour, i.e., it shows a minimum at a given potential value. For H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios of 4, C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbons and CO selectivities exhibit, instead, an electrophobic and electrophobic electrochemical behaviour, correspondingly. Therefore, on increasing H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio from 3 to 4, the electrochemical behaviour of electrocatalyst 2 on C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbons and CO formation slightly changed.

As can be deduced from Fig. 7, CO and C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbons are produced dominantly for all range of potentials, whereas methanation reaction and oxygenates formation are promoted at positive potentials, being a competition for the formation of the different hydrogenation products over the catalyst surface.

As can be obtained from Fig. 7a, with increasing catalyst potential by approximately 1.5 V, the selectivity to methane increases by up to 2.4 and 2.7 times for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios of 3 and 4, correspondingly.

As can be observed in Fig. 7b, the optimum applied potential for CH<sub>3</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH formation is about 1 V, which correspond with an enhancement in their selectivity of up to 27 and 14 times, for a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 3, and, up to 23 and 16 times, for a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 4, i.e., increasing or decreasing applied potential from this value resulted in a decrease in their selectivity. For a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 3, CO selectivity and selectivity to C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbons exhibit a maximum and a minimum respectively at this potential, which correspond with an increase in CO formation of up to approximately 28% and a decrease in C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbons formation of up to around 62%, whereas, for a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 4, CO selectivity and selectivity to C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbons reach a plateau at about -0.5 V, which corresponds with a decrease in CO formation of up to approximately 11% and an increase in C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbons formation of up to around 28%.

In this case, likewise, the application of high positive potentials (unpromoted conditions) gives rise to a migration of potassium ions from the catalyst surface to the solid electrolyte, resulting in an increase of the catalyst work function, which favours the transfer of electrons from electron donor molecules, like H<sub>2</sub>, to the Pt catalyst, and, thus, favours the dissociative adsorption of the latter (9) on the Pt catalyst surface, giving rise to an increase in H<sub>2</sub> coverage and to a decrease in the coverage of CO<sub>2</sub>, being CO<sub>2</sub> (electron acceptor) adsorption (8) the reaction limiting step. As commented above, CO<sub>2</sub> dissociation is considered to be enhanced by the presence of adsorbed hydrogen (11). However, CO dissociation (13) is restricted on bigger Pt particles of the less dispersed electrocatalyst 2 [10,24], as seem to be confirmed by the very low CH<sub>4</sub> selectivity observed in relation to electrocatalyst 1. Therefore, CO adsorbed species resulting from CO<sub>2</sub> dissociation may desorb in the gas phase (12) or can be gradually hydrogenated resulting finally in CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbons, CH<sub>3</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH formation expressed as (21)–(24) [38,43,44,46,58].



Moreover, CO is a weaker electron donor than hydrogen and its adsorption is also hindered and tends to desorb (12) at high positive overpotentials, being RWGS favoured under these conditions.

On the one hand, the equilibrium conversion of CO<sub>2</sub> to methanol increases with the increase of pressure and decreases strongly as the temperature increases [29,58]. In addition, methanol is reported to be transformed into hydrocarbons at temperatures

about 400 °C [29], where RWGS and methanation reactions are also favoured [5]. On the other hand, the equilibrium conversion of CO<sub>2</sub> to ethanol decreases with increasing temperature and decreasing pressure and the ratio of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> in the reaction gas [59]. However, a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 3 is about the stoichiometric ratio required for CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> formation by CO<sub>2</sub> hydrogenation via reactions (17)–(20), and thus they are thermodynamically favoured under these conditions. Therefore, thermodynamic constraint and equilibrium limitation of these processes led to low selectivity to methanol and ethanol under unpromoted conditions (4 V) at the utilised high temperature and low pressure conditions.

Decreasing catalyst potential results in the migration of potassium promoter species from the solid electrolyte to the Pt catalyst electrode, resulting in a decrease of the catalyst work function, which favours the transfer of electrons from the Pt catalyst to electron acceptor molecules, like CO<sub>2</sub>, and, thus, favours the dissociative adsorption of the latter, via formation of adsorbed CO species, on the Pt catalyst surface, whereas H<sub>2</sub> dissociative adsorption is hindered. Moreover, formation of CH<sub>3</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH are reported to be promoted on almost clean Pt surfaces, i.e., under low potassium coverages which correspond to positive potentials. CO<sub>2</sub> does not adsorb in clean Pt surfaces [19,20,49–51] and, at the same time, Pt is very catalytic for hydrogen evolution, therefore, a strong competition between CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> adsorption could be expected, and, thus, according to this mechanism, it is expected that the formation of CH<sub>3</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH will be limited by the dissociative adsorption of both H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> [43,44].

As can be observed in Fig. 7b, under application of decreasing positive potentials (low potassium coverage) formation of CH<sub>3</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH are increasingly promoted reaching a maximum at about 1 V. As a consequence, for a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 3, hydrocarbon formation competitive reactions are hindered and, as a result, selectivity to C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbons exhibits a minimum, whereas CO selectivity exhibits also a maximum at the same potential value. It can be observed that CH<sub>3</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH still maintains at low level because conversion of CO<sub>2</sub> by RWGS reaction and C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbons formation is still favoured under the utilised temperature and pressure conditions.

A subsequent decrease in potential gives rise to an additional enhancement of CO<sub>2</sub> dissociative adsorption on Pt surface, via formation of adsorbed CO species, and to a further decrease in H<sub>2</sub> dissociative adsorption. As a result, selectivity to C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> increases due to the improved adsorbed CO species formation, because, in spite of hydrogen evolution (which may limit the CO<sub>2</sub> hydrogenation) is favoured on decreasing applied potential, under a stoichiometric H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 3, hydrogen coverage is enough [12] for CO adsorbed species to be preferably hydrogenated to C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbons, given that CH<sub>3</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH formation is also retarded on increasing potassium surface coverage [43]. As a consequence, C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbon formation competitive reactions are increasingly promoted, resulting in an increase in C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbon selectivity and in a decrease in the selectivity to CO and oxygenates, showing opposite trends, with the decrease in potential.

The above commented change in the electrochemical behaviour of the catalyst on increasing H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio from 3 to 4 could be because, in spite of adsorbed CO species formation and hydrogen evolution are favoured on increasing potassium surface coverage or decreasing catalyst potential from 4 V, for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios of 4 (higher than the required stoichiometric ratio), hydrogen coverage is always higher than that of species resulting from CO<sub>2</sub> dissociation [12] and, thus, CO adsorbed species can be gradually hydrogenated to the different products. Therefore, the competition between the different hydrogenation reactions is less pronounced. Moreover, CH<sub>3</sub>OH is reported to block active sites for RWGS reaction, forming surface intermediates which favours the hydrocarbon synthesis

reaction [5], as a consequence, C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbon formation competitive reactions are instead promoted, resulting in a decrease in CO selectivity and in an increase in C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbon selectivity, showing opposite trends, with decreasing applied potential up to –0.5 V, where the formation of CH<sub>3</sub>OH is almost negligible.

There is an increase in CO<sub>2</sub> conversion on increasing H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio from 3 to 4. This increase is more pronounced for negative potentials. CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio slightly decreases with the increase in H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio, whereas selectivity to CH<sub>4</sub> is almost unaffected by the increase in H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio.

For potentials values above –0.5 V, selectivity to C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbons increases while CO selectivity decreases on increasing H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios from 3 to 4. As reported by literature, under unpromoted conditions, i.e., under application of highly positive potentials, selectivity to ethanol decreases on decreasing H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio [59]. On the contrary, under promoted conditions, the ethanol selectivity versus potential curve is shifted to lower values with the increase in H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio, whereas it remains nearly unchanged for potentials below –0.5 V.

Methanol selectivity vs. potential curves almost coincide for both values of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio, i.e., in accordance with literature [60], selectivity to methanol is almost unaffected by the increase in H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio.

One of the main challenges for advancing CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol is increasing the energy efficiency of the process, i.e., decreasing the energy requirements for producing the product [4]. The trend is to maximise methanol yield with minimal energy input. It has been anticipated that the electrochemically assisted CO<sub>2</sub> hydrogenation at atmospheric pressure has an advantage, in terms of energy efficiency [24], over conventional high pressure CO<sub>2</sub> hydrogenation, because a process operating at lesser pressure than the conventional process will have the potential to operate at reduced energy requirements.

Quantitative comparison, in terms of energy efficiency, of results obtained and technology used in this paper with the conventional high pressure CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol can be difficult due to the many possible differences in active catalyst and reactor configuration. However, qualitative comparison can still be useful as an attempt to assess the potential improving in energy efficiency related to EPOC assisted CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. As an approach, in the following, our results are theoretically compared with those reported by Souma et al. [29] for the catalytic hydrogenation of carbon dioxide to methanol over a conventional Zn–Cr catalyst operating under the same temperature (400 °C) and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio (3), but at 50 bar, with a similar CH<sub>3</sub>OH yield. Both processes mainly differ in the way to promote the hydrogenation reaction: conventional process by increasing operation pressure and EPOC assisted process by application of small currents or potentials. Energy requirement associated with the EPOC assisted process is directly proportional to potential and current, whereas that connected with compression of the feeding gas from atmospheric pressure to 50 bar shows a linear dependence on pressure and feeding gas flow rate and a power dependence on compression ratio. Given the low values of potential and current utilised in the present work (EPOC) and the high operating pressure required for the conventional catalyst, it can be foreseen that the energy requirement for the same methanol yield would be substantially higher for the high pressure CO<sub>2</sub> hydrogenation over the conventional catalyst, resulting in a lower energy efficiency of the process.

#### 4. Conclusions

In this study, two Pt/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au tubular electrochemical catalysts with different morphology, particle size and metal dispersion have been successfully prepared by dip-coating and characterised

by scanning electron microscopy and X-ray diffraction techniques. Both catalysts can be electrochemically promoted for the CO<sub>2</sub> hydrogenation to renewable fuels under atmospheric pressure, at relatively low temperatures, high gas flow rates and under realistic postcombustion CO<sub>2</sub> capture exiting gas compositions.

CH<sub>4</sub> formation is favoured over the catalyst with a small Pt particle size as a result of the improved CO dissociation to CH<sub>4</sub> precursor species, while hydrocarbon and oxygenates formation is favoured over the less dispersed Pt catalyst with a bigger particle size.

The hydrogenation of CO<sub>2</sub> over the more dispersed catalyst leads to the formation of CO and CH<sub>4</sub>, at atmospheric pressure and at 400 °C, and is affected significantly by the applied potential. For a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 1, CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction was enhanced by up to 20 times on decreasing applied potential (electrophilic behaviour). Selectivity to CH<sub>4</sub> increased (electrophobic behaviour) by up to 2.5 times and CO selectivity decreases (electrophilic behaviour) by up to 1.2 times by increasing catalyst potential by about 1.5 V. An increase in H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio (from 1 to 2) gives rise to a drastic decrease in the promotional effect on CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction and to an increase in CO<sub>2</sub> conversion and CH<sub>4</sub> selectivity levels. On decreasing gas flow rate, for a given H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 1, the promotional effect on catalytic activity and CH<sub>4</sub> selectivity are less (up to 8) and more (up to 7.6 times) pronounced, respectively. The increase in gas flow rate was found to favour methanation reaction at the expense of reverse water gas shift reaction.

The hydrogenation of CO<sub>2</sub> over the less dispersed catalyst resulted in the formation of CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbons, in addition to CO and CH<sub>4</sub>. For a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 3, CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction was enhanced by up to 6 times under application of lowering potentials (electrophilic behaviour). Selectivity to CH<sub>4</sub> attained very low levels over this catalyst, although it also increased (electrophobic behaviour), by up to 2.4 times, with an increase in potential of about 1.5 V. CH<sub>3</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH selectivities are also rather low and exhibited a maximum at about 1 V (“volcano type” behaviour) which corresponds with a selectivity enhancement of about 27 and 14 times, respectively. CO and C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbon selectivity exhibited respectively a maximum (“volcano type” behaviour) and a minimum (“inverted volcano” behaviour) also at this potential which correspond with an increase in CO formation and a decrease in C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbon production of about 28 and 62%, respectively. There is an increase in CO<sub>2</sub> conversion, which is more pronounced at negative potentials, and a slight decrease in promotion on increasing H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio from 3 to 4. Selectivity to CH<sub>4</sub> and CH<sub>3</sub>OH are almost unaffected by the increase in H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio, whereas, for potential values higher than about –0.5 V, selectivity to C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbons increases while selectivity to CO and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH selectivity decrease on increasing H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio.

## Acknowledgements

The authors acknowledge support from Ministerio de Ciencia e Innovación of Spain (Project ENE2010-15569). Pedro J. Martínez is grateful to Ministerio de Ciencia e Innovación of Spain for the research grant BES-2011-046902. We are also very thankful to our reviewers for their excellent suggestions.

## References

- [1] G.A. Olah, A. Goeppert, G.K.S. Prakash, *Journal of Organic Chemistry* 74 (2009) 487–498.
- [2] F. Ocampo, B. Louis, A. Kiennemann, A.C. Roger, *Materials Science and Engineering* 19 (2011) 1–11.
- [3] S.K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, R. Purcell, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4 (2010) 44–50.
- [4] D.T. Whipple, P.J. Kenis, *Journal of Physical Chemistry Letters* 24 (2010) 3451–3458.
- [5] E.I. Papaioannou, S. Souentie, A. Hammad, C.G. Vayenas, *Catalysis Today* 146 (2009) 336–344.
- [6] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chemical Society Reviews* 40 (2011) 3703–3727.
- [7] G. Karagiannakis, S. Zisekas, M. Stoukides, *Solid State Ionics* 162–163 (2003) 313–318.
- [8] 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.
- [9] G. Pekridis, K. Kalimeri, N. Kaklidis, E. Vakouftsi, E.F. Iliopoulou, C. Athanasiou, G.E. Marnellos, *Catalysis Today* 127 (2007) 337–346.
- [10] S. Bebelis, H. Karisali, C.G. Vayenas, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1391–1395.
- [11] S. Bebelis, H. Karasali, C.G. Vayenas, *Journal of Applied Electrochemistry* 38 (2008) 1127–1133.
- [12] D. Thelertis, S. Souentie, A. Siokou, A. Katsaounis, C.G. Vayenas, *ACS Catalysis* 2 (2012) 770–780.
- [13] V. Jiménez, C. Jiménez-Borja, P. Sánchez, A. Romero, E.I. Papaioannou, D. Thelertis, S. Souentie, S. Brosda, J.L. Valverde, *Applied Catalysis B* 107 (2011) 210–220.
- [14] D. Tsiplakides, S. Balomenou, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* 14 (2008) 97–105.
- [15] D. Tsiplakides, S. Balomenou, *Catalysis Today* 146 (2009) 312–318.
- [16] A. Anastasijevic, *Catalysis Today* 146 (2009) 308–311.
- [17] A.D. Ballarini, S.R. de Miguel, E.L. Jablonski, O.A. Scelza, A.A. Castro, *Catalysis Today* 107–108 (2005) 481–486.
- [18] T.J. Toops, D.B. Smith, W.S. Epling, J.E. Parks, W.P. Partridge, *Applied Catalysis B* 58 (2005) 255–264.
- [19] J.M. Ricart, M.P. Habas, A. Clotet, D. Curulla, F. Illas, *Surface Science* 460 (2000) 170–181.
- [20] Z.M. Liu, Y. Zhou, F. Solymosi, J.M. White, *Surface Science* 245 (1991) 289–304.
- [21] F. Solymosi, *Journal of Molecular Catalysis* 65 (1991) 337–358.
- [22] P. Panagiotopoulou, D. Kondarides, *Journal of Catalysis* 260 (2008) 141–149.
- [23] X.L. Zhou, J.M. White, *Surface Science* 185 (1987) 450–456.
- [24] W. Wang, J. Gong, *Frontiers of Chemical Science and Engineering* 5 (2011) 2–10.
- [25] C. Guizard, A. Princivalle, *Catalysis Today* 146 (2009) 367–377.
- [26] A. Morales, *EU EP* 1 321 539 A2.
- [27] E. Ruiz-Martínez, J.M. Sánchez-Hervás, J. Otero-Ruiz, *Applied Catalysis B* 50 (2004) 195–206.
- [28] C. Ledesma, U.S. Ozkan, J. Llorca, *Applied Catalysis B* 101 (2011) 690–697.
- [29] Y. Souma, H. Ando, M. Fujiwara, R. Kieffer, *Energy Conversion and Management* 36 (1995) 593–596.
- [30] F. Dorado, A. de Lucas-Consuegra, P. Vernoux, J.L. Valverde, *Applied Catalysis B* 73 (2007) 42–50.
- [31] F. Dorado, A. de Lucas-Consuegra, C. Jiménez, J.L. Valverde, *Applied Catalysis A* 321 (2007) 86–92.
- [32] A. de Lucas-Consuegra, F. Dorado, J.L. Valverde, R. Karoum, P. Vernoux, *Catalysis Communications* 9 (2008) 18–21.
- [33] Z.Y. Wen, Z.X. Lin, K.G. Chen, *Solid State Ionics* 95 (1997) 295–300.
- [34] C.K. Kuo, N.D. Patel, A. Tan, P. Sarkar, P.S. Nicholson, *Solid State Ionics* 53–56 (1992) 564–570.
- [35] P.J. Lunde, F.L. Kester, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 13 (1) (1974) 27–33.
- [36] E. Mutoro, C. Koutsodontis, B. Luerssen, S. Brosda, C.G. Vayenas, J. Janek, *Applied Catalysis B* 100 (2010) 328–337.
- [37] Y.-x. Pan, C.-j. Liu, T.S. Wiltowski, Q. Ge, *Catalysis Today* 147 (2009) 68–76.
- [38] J.-S. Kim, S.-B. Lee, M.-J. Choi, K.-W. Lee, *Catalysis Today* 115 (2006) 228–234.
- [39] M. Kisida, K. Umakoshi, J.-i. Ishiyama, H. Nagata, K. Wakabayashi, *Catalysis Today* 29 (1996) 355–359.
- [40] A. de Lucas-Consuegra, A. Caravaca, P.J. Martínez, J.L. Endrino, F. Dorado, J.L. Valverde, *Journal of Catalysis* 274 (2010) 252–258.
- [41] S. Brosda, C.G. Vayenas, J. Wei, *Applied Catalysis B* 68 (2006) 109–124.
- [42] N. Hoshi, T. Mizumura, Y. Hori, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 883–887.
- [43] P. Dube, G.M. Brisard, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 582 (2005) 230–240.
- [44] G.M. Brisard, A.P.M. Camargo, F.C. Nart, T. Iwasita, *Electrochemistry Communications* 3 (2001) 603–607.
- [45] K.-P. Yu, W.-Y. Yu, M.-C. Kuo, Y.-C. Liou, S.-H. Chien, Y. Hori, *Applied Catalysis B* 84 (2008) 112–118.
- [46] K. Shao, M. Chen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 170 (2001) 245–249.
- [47] S.J. Choe, D.H. Park, D.S. Huh, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 21 (2000) 779–784.
- [48] T.M. Gür, H. Wise, R.A. Huggins, *Journal of Catalysis* 129 (1991) 216–224.
- [49] P. Vernoux, F. Gaillard, C. Lopez, E. Siebert, *Solid State Ionics* 175 (2004) 609–613.
- [50] I. Nova, L. Castoldi, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, *Catalysis Today* 75 (2002) 431–437.
- [51] E.C. Corbos, X. Courtois, N. Bion, P. Marecot, D. Duprez, *Applied Catalysis B* 76 (2007) 357–367.
- [52] A. de Lucas-Consuegra, F. Dorado, J.L. Valverde, R. Karoum, P. Vernoux, *Journal of Catalysis* 251 (2007) 474–484.
- [53] M. Xin, I.C. Hwang, S.I. Woo, *Catalysis Today* 38 (1997) 187–192.
- [54] M. García-Diéguez, I.S. Prieta, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, I. Malpartida, L.J. Alemany, *Catalysis Today* 149 (2010) 380–387.

- [55] F.J. Willians, M.S. Tikhov, A. Palermo, N. Macleod, R.M. Lambert, *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 2800–2808.
- [56] M. Kuriyama, H. Tanaka, S. Ito, T. Kubota, T. Miyao, S. Naito, K. Tomishige, K. Kunimori, *Journal of Catalysis* 252 (2007) 39–48.
- [57] L.V. Mattos, E. Rodino, D.E. Resasco, F.B. Passos, F.B. Noronha, *Fuel Processing Technology* 83 (2003) 147–161.
- [58] R. Sahki, O. Benlounes, O. Chérifi, R. Thouvenot, M.M. Bettahar, S. Hocine, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 103 (2011) 391–403.
- [59] W. Hua, W. Li, S. Xuelian, *Coal Chemical Industry* 33 (2005) 30–35.
- [60] J. Wu, M. Saito, M. Takeuchi, T. Watanabe, *Applied Catalysis A* 218 (2001) 235–240.

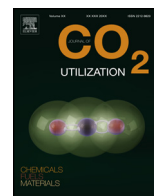
## **PUBLICACIÓN 4:**

---

**Esperanza Ruiz, Domingo Cillero, Pedro J. Martínez, Ángel Morales, Gema San Vicente, Gonzalo de Diego, José María Sánchez,** “*Bench-scale study of electrochemically assisted catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbon fuels on Pt, Ni and Pd films deposited on YSZ*”. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 8 (2014) 1–20.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2014.09.001>





# Bench-scale study of electrochemically assisted catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbon fuels on Pt, Ni and Pd films deposited on YSZ

Esperanza Ruiz<sup>\*</sup>, Domingo Cillero, Pedro J. Martínez, Ángel Morales, Gema San Vicente, Gonzalo de Diego, José María Sánchez

Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Av. Complutense, 40, 28040 Madrid, Spain

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 14 January 2014

Received in revised form 3 September 2014

Accepted 21 September 2014

Available online

### Keywords:

Bench scale

CO<sub>2</sub> hydrogenation

Pt/YSZ

Ni/YSZ

Pd/YSZ

## ABSTRACT

Electrochemically assisted CO<sub>2</sub> hydrogenation to fuels was studied at bench scale over different tubular (Pt, Ni or Pd)/YSZ electrochemical catalysts, under atmospheric pressure, at temperatures between 225 and 400 °C and using high gas flow rates, gas compositions representative of CO<sub>2</sub> capture exiting streams and changing H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios (to simulate a discontinuous renewable H<sub>2</sub> flow), as an approach towards its potential practical application.

Pt catalyst film was deposited from a precursor paste, while Ni and Pd films were deposited by a more easily scalable “electroless” technique. Both procedures resulted in relatively big metal particles which probably determined the comparatively high selectivity to methanol (up to 8% at 400 °C and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 2), hydrocarbons (almost 100% to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) and dimethyl ether (up to 96% at 300 °C and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3) obtained for Pt, Ni and Pd, respectively, and the unusual small selectivity to CH<sub>4</sub> and CO observed for Ni and Pd.

CO<sub>2</sub> hydrogenation can be electrochemically enhanced for both positive and negative potentials by up to 3.2, 2.4 and 1.3 times for Pt, Ni and Pd, respectively, depending on the utilized operating conditions. Selectivity to the different fuels of industrial interest can be modulated by modifying applied potential.

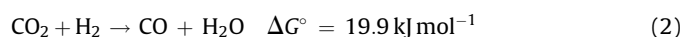
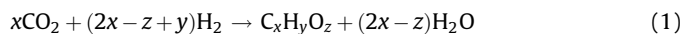
© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Due to the increase in CO<sub>2</sub> atmospheric levels and the diminishing fossil fuel resources arising from wide spread production of energy by fossil fuels combustion, valorization of CO<sub>2</sub> emissions to clean fuels is viewed as a complementary strategy to capture and storage for an effective quantitative reduction of the CO<sub>2</sub> emissions, allowing their recycling and, therefore, a more sustainable use of the energy resources. Chemical recycling of carbon dioxide from combustion power plants, as an energy carrier, can be accomplished via its capture and subsequent hydrogenation to renewable, useful and environmentally neutral fuels (methane, methanol, dimethyl ether, etc.), provided that any available renewable energy source (wind, solar or hydraulic) is used for both production of necessary hydrogen (by water electrolysis) and chemical conversion of CO<sub>2</sub>. Moreover, it has been foreseen that increasing amounts of cheap CO<sub>2</sub> will be

available from carbon sequestration in the near future. In this way, carbon dioxide can be chemically converted from a harmful greenhouse gas causing global warming into a valuable, renewable, environmentally neutral and inexhaustible fuel source for the future [1–4].

Two main reactions can occur on co-feeding CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> over a hydrogenation catalyst:



The former is the synthesis reaction resulting in the formation of hydrocarbons and/or oxygenates (alcohols or ethers). The latter is the reverse water gas shift (RWGS) reaction.

Most studies on the catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> have been accomplished over metal catalyst supported on metal oxides at high pressures, to increase the thermodynamic equilibrium conversion of the hydrogenation reaction, and using fixed-bed reactor configurations [3,5,6]. These catalysts are susceptible of electrochemical promotion which may allow operation of the catalyst under milder conditions [7].

<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: +34 91 346 0887; fax: +34 91 346 6269.  
E-mail address: [esperanza.ruiz@ciemat.es](mailto:esperanza.ruiz@ciemat.es) (E. Ruiz).

Electrochemical promotion of catalysis (EPOC), by coupling electrochemistry to catalysis, has been considered as an alternative approach to classical chemical promotion of catalyst by electrochemically supplying and controlling the concentration of a promoter on an active metal catalyst surface. The application of small currents or potentials between a metal catalyst which is in contact with a solid electrolyte, which acts as a source of promoter species, and a counter electrode results in the migration of promoting species to or from the catalyst surface, allowing increasing the catalytic activity for the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction and modifying the selectivity to the desired products, as well as to simultaneously monitor and control the reaction during the process [4,8]. However, there are few previous studies of electrochemically promoted catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation. It has been studied over Cu on SrZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3- $\alpha$</sub>  (a proton conductor) [7], Pt on YSZ (an O<sup>2-</sup> conductor) [5,9], Pd on YSZ or Na- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a Na<sup>+</sup> conductor) [10], Rh on YSZ [5,11], Cu on TiO<sub>2</sub>-YSZ [5], Ru on YSZ [12] and Ni or Ru impregnated carbon nanofibers on YSZ [13]. In addition, most of these studies have been carried out using catalyst configurations, reaction conditions and gas compositions that are not representative of real postcombustion CO<sub>2</sub> capture exit streams. Therefore, aspects regarding the practical application of the technology have not been addressed in detail [14–16]. We have recently reported [17] a bench-scale study of electropromoted CO<sub>2</sub> hydrogenation to valuable hydrocarbon and oxygenated fuels over Pt on K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a K<sup>+</sup> conductor), at high gas flow rates, under atmospheric pressure and at relatively low temperature, using gas compositions representative of CO<sub>2</sub> capture exit streams and catalyst-electrode tubular configurations easily adaptable to the existing catalytic devices (conventional flow reactors) and prepared by easily scalable procedures. In the present work, we extend the study to other electrochemical catalyst systems, more specifically to Pt, Ni and Pd on YSZ (an O<sup>2-</sup> conductor). Therefore, the aim of this work is to ascertain whether these tubular electrochemical catalyst systems (Pt/YSZ/Au, Ni/YSZ/Au and Pd/YSZ/Au) can be electrochemically promoted for the CO<sub>2</sub> hydrogenation to renewable fuels under atmospheric pressure, at relatively low temperatures, high gas flow rates and under realistic postcombustion CO<sub>2</sub> capture exiting gas compositions, as an approach towards the practical application of EPOC for CO<sub>2</sub> valorization. Moreover, in this study, we evaluate the influence of catalyst type and operating conditions (temperature, applied potential and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio) on the magnitude of the electrochemical promotion of the catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation and on the selectivity for the different hydrocarbons or oxygenated fuels of more industrial interest.

## 2. Experimental

### 2.1. Electrochemical catalysts

The electrochemical catalysts evaluated in the present work consisted of a metal (Pt, Ni or Pd) film (catalyst-working electrode) deposited in the outer side of a 26-mm-i.d., 100-mm-long, 1–2-mm-thick YSZ (8% mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub>) tube. A gold counter electrode was deposited on the inner side of the solid electrolyte tube to allow polarizations. Both Pt and Au electrodes were prepared by decomposition of precursor metal pastes, whereas, Ni and Pd films were prepared by “electroless”.

Au was chosen as the auxiliary electrode material because it is reported [5,12] to be inert for the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction.

The Au counter electrode was prepared by painting the inner side of the YSZ tube with a gold paste (HERAEUS-C5729). As well, the Pt catalyst-working electrode was deposited also by painting the outer side of the YSZ tube with a Pt paste (HERAEUS-CL-11-5349). In both cases, the deposited paste was dried at 150 °C during

10 min, heated to 850 °C at a controlled rate and, finally, annealed at 850 °C during 10 min.

Ni and Pd layers have been also coated on the outer surface of the YSZ tube by electroless deposition technique after deposition of the Au counter electrode on the inner side of the tube. Electroless deposition is the process of depositing a metallic coating from a solution without the application of external electrical power, so it is therefore applicable to non-conducting substrates, as is the case. Substrates need to be activated with a catalyst, usually palladium, to start deposition. Most metals, including Ni, are electrocatalytic so, once deposition starts, it keeps on going increasing layer thickness. An electroless solution typically consists of: a source of metal ions; a reducing agent or reductant; a complexant for the metal ions, to keep these dissolved ions in solution and to minimize homogenous reaction between the metal ions and the reducing agent and most likely a pH adjustment buffer.

Substrates were firstly cleaned with absolute ethanol in an ultrasonic bath, rinsed with absolute ethanol and dried in an oven at 90 °C.

Prior to nickel and palladium deposition, substrates need to be catalyzed with palladium to allow electroless deposition to start. A very thin palladium layer was deposited by dip-coating using a diluted dip-coating palladium solution and burned in the oven at 400 °C, during 15 min. This solution was composed of 2-(2-aminoethylamino)ethanol, ethanol, palladium chloride and chlorhydric acid, according to European patent EP1321539 [18].

Palladium coating has been deposited using a precursor solution composed of palladium chloride stabilized with 2-(2-aminoethylamino)ethanol and sodium hipophosphite as reducing agent, during 5 minutes at 50 °C. Nickel coating has been deposited using a conventional solution with sodium hipophosphite as reducing agent and nickel stabilized with tartrate ion, during 15 min at 70 °C. After layer deposition, all substrates were rinsed with distilled water and dried in an oven at 90 °C.

### 2.2. Catalyst characterization

A small fragment of each electrochemical catalyst was characterized, both as prepared and after reduction and testing, by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) techniques.

The morphology of the catalyst films was investigated via SEM using a HITACHI S-2500 instrument of 25 kV of accelerating voltage and 35 Å of resolution.

XRD patterns of the catalyst-working electrode films were recorded on a PHILIPS “Xpert-MPD” instrument using a Cu K $\alpha$  X-ray source (45 kV and 40 mA), a 2 $\theta$  range of 15–75°, a step size of 2 $\theta$  = 0.03° and a step time of 2 s.

The surface chemical composition of the catalyst electrode films was examined by XPS using a Perkin-Elmer PHI 5400 System equipped with a Mg K $\alpha$  ( $h\nu$  = 1253.6 eV) excitation source running at 15 kV and 20 mA and having a beam diameter of 1 mm. Base pressure in the analysis chamber was maintained at about 10<sup>-9</sup> Torr. The pass energy was set at 89.5 eV for general spectra (0–1100 eV) and at 35.75 eV for high resolution spectra. The energy scale was referenced to the carbon 1s signal at 285.0 eV.

### 2.3. Experimental set-up

Electrochemically assisted CO<sub>2</sub> hydrogenation over Pt, Pd and Ni based catalyst films was studied in a bench-scale plant, described in detail elsewhere [17], which is able to treat up to 20 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> (at 273 K and 1 atm) of gas with temperatures ranging between 250 and 450 °C, at about atmospheric pressure.

The different gas constituents of a post-combustion CO<sub>2</sub> capture exit stream and hydrogen can be provided by mass flow controllers

from bottled gases. Steam can be supplied by vaporizing water fed into a boiler by a metering pump. The mixed wet gas is then preheated and directed to a fixed-bed down-flow quartz reactor, with 35 mm of diameter and 900 mm of length, heated by a three-zone electrical furnace. Polarization across the cell was measured and controlled via a potentiostat–galvanostat.

Gaseous products from the reactor were delivered through a heated transfer line to the gas analysis system in order to avoid condensation of any volatile products. Gas composition was simultaneously determined using a gas microchromatograph and an NDIR CO<sub>2</sub>/CO on line analyser [17], allowing the analysis of: H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, methanol, dimethyl ether and ethanol.

#### 2.4. Operating conditions and procedure

The electrochemical catalysts were properly situated in the reactor in order to lessen by-pass phenomena and to enhance catalyst-reactive gas contact. The electrical connections in the reactor were made from gold wires (HERAEUS), which is reported to be catalytically inert in the process [5]; therefore, all the potential-induced changes in catalytic activity and selectivity can be exclusively attributed to the metal film.

The metallic films were reduced in a stream of H<sub>2</sub> at 400 °C during 1 h [17], before performing the electropromoted CO<sub>2</sub> hydrogenation experiments.

In some cases (Pt), the temperature value was selected from previous cyclic voltammetry studies of the catalyst (not shown) which revealed that the promotional effect was maximum for 400 °C and because methane production is reported to be produced only at high operation temperatures over this catalyst [5].

Open circuit potential (0 V) was maintained during 30 min prior to each test to define a reproducible reference state. Electrochemically assisted hydrogenation tests were performed, over different tubular (Pt, Ni or Pd)/YSZ electrochemical catalysts, under H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> binary mixtures, at different applied potentials (between –2 and 2 V), H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios (from 1 to 4) and temperatures (225–400 °C) and using a total gas flow rate of 90 l h<sup>–1</sup>, in order to determine the effect of the utilized catalyst and operating conditions on CO<sub>2</sub> conversion, efficiency of electrochemical promotion and selectivity to the different fuel products.

CO<sub>2</sub> hydrogenation tests were performed under H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> binary mixtures, although a small amount of N<sub>2</sub> (about 0.5%) was added to the reaction gas mix as an internal standard. Accordingly [17], CO<sub>2</sub> conversion ( $X_{\text{CO}_2}$ ) and “CO<sub>2</sub> free selectivity” is defined as (3) and (4), respectively:

$$X_{\text{CO}_2} = \left( 1 - \frac{[\text{CO}_2]_o \times [\text{N}_2]_i}{[\text{CO}_2]_i \times [\text{N}_2]_o} \right) \times 100 \quad (3)$$

$$S_i = \frac{n_i \times M_i}{\sum_{i=1}^n n_i \times M_i} \times 100 \quad (4)$$

where  $[\text{CO}_2]_i$  and  $[\text{CO}_2]_o$  are the corresponding CO<sub>2</sub> molar quantities at the inlet and outlet of the reactor. As well,  $[\text{N}_2]_i$  and  $[\text{N}_2]_o$  are N<sub>2</sub> molar quantities at the inlet and outlet of the reactor, respectively. Additionally,  $S_i$  is the selectivity to product  $i$ ,  $n_i$  is the number of carbon atoms of product  $i$  and  $M_i$  is moles of product  $i$ , respectively.

The effect of polarization on catalyst performance for the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction was gauged only in terms of CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio (5) [17], because, according to literature [5,12,13], in the case of CO<sub>2</sub> hydrogenation on metal catalysts deposited on YSZ (an O<sup>2–</sup> ion conductor), O<sub>2</sub> is not a reactant and, therefore, any positive potential-induced catalytic rate change is due to electrochemical promotion independently of the value of

the Faradaic efficiency. The same can be reasoned in the case of negative potential, because even if CO<sub>2</sub> is decomposed via O<sup>2–</sup> removal from the catalyst surface, this does not lead to H<sub>2</sub>O formation.

CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio is defined as (5):

$$\rho_{\text{CO}_2} = \frac{r_{\text{CO}_2}^p}{r_{\text{CO}_2}^{u,p}} \quad (5)$$

where  $r_{\text{CO}_2}^p$  and  $r_{\text{CO}_2}^{u,p}$  are the CO<sub>2</sub> catalytic rates with (under application of a given potential V) and without (unpromoted reference state, under open circuit conditions 0 V) electrochemical promotion, respectively.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Catalyst characterization studies

As reported in literature [6,19–24], the utilized preparation technique determines also porous structure, surface morphology and particle size of the metal thin film and therefore the electrochemically assisted catalytic behaviour of the system. SEM micrographs of Pt, Ni and Pd catalyst-working electrode films, both as prepared (a) and after reduction and testing (b), are shown in Figs. 1–3, respectively. In all cases, the obtained metal film seems to resemble a typical foam structure [25], suggesting that they are porous (allowing reactants and products diffusion), and continuous, as verified by electrical conductivity measurements. Therefore, the utilized preparation methods led to catalyst films with suitable morphology and electrical properties for electropromoted experiments [20].

As can be obtained from Figs. 1a–3a, the particle diameter of as deposited Pt, Ni and Pd catalyst films was about 500 nm (typically obtained for conventional Pt-painted films [8]), 300 nm and 150 nm, respectively. The catalyst film metal dispersion has been also estimated from the obtained particle diameter and resulted to be of about 0.4% [26], 0.28% [13] and 0.75% [27], for Pt, Ni and Pd, respectively.

XRD patterns of the Pt, Ni and Pd catalyst-working electrode films, both as prepared and after reduction and testing, are also depicted in Figs. 4–6, respectively. XPS spectra of the fresh (as deposited) and used (after reduction and testing) Pt, Ni and Pd catalyst films are, as well, shown in Figs. 7–9, correspondingly.

XRD spectra of the fresh (as prepared) and used (after exposure to reaction conditions) samples of Pt film are compared in Fig. 4. The peaks at  $2\theta = 39.8^\circ$ ,  $46.2^\circ$ ,  $67.5^\circ$ ,  $81.3^\circ$  and  $85.7^\circ$  were identified as the typical diffraction peaks of Pt metal (JCPDS card no. 04-0802); whereas the rest of peaks were assigned to the YSZ solid electrolyte (JCPDS card no. 98-009-0891). No peaks of platinum oxide, or other phases, were detected for the samples both as prepared and after reduction and testing. As can be deduced by SEM and XRD analysis (Figs. 1 and 4), it seems that exposure of the Pt catalyst film to hydrogen and reducing testing gas environment resulted in sintering and agglomeration of Pt particles, giving rise to an increase in crystallinity, as resembled by the fact that typical XRD peaks of metallic Pt exhibited higher intensity in the used sample.

The XPS analysis of both the fresh (as deposited) and used (after reduction and testing) samples seems to indicate that Pt is mainly present as metal as suggested by the appearance of peaks at binding energies of about 70.5 and 70.7 eV [28], respectively, in the Pt 4f<sub>7/2</sub> spectra.

XRD spectra of the fresh (as prepared) and used (after exposure to reaction conditions) samples of Ni film are compared in Fig. 5. The following peaks correspond to the Ni phases:

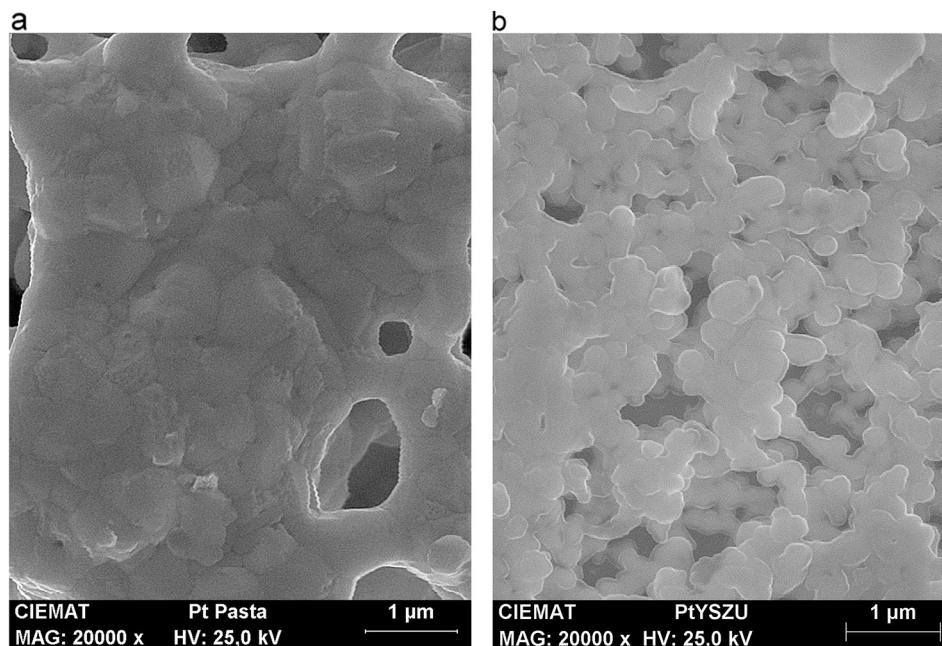


Fig. 1. SEM micrograph of the Pt catalyst-working electrode film: (a) as prepared, (b) after reduction and testing.

- **Metallic nickel.** Peaks at  $2\theta = 44.4^\circ$ ,  $51.8^\circ$  and  $76.3^\circ$ ,  $2\theta = 39.2^\circ$ ,  $42.6^\circ$  and  $45.3^\circ$  and  $2\theta = 41.7^\circ$  which matched well with the reference JCPDS cards no. 98-026-0169, 89-7129 and 45-1027, respectively
- **Nickel oxides.** Peaks observed at  $2\theta$  of  $36.3^\circ$ ,  $43.6^\circ$  and  $75.2^\circ$  can be identified, respectively, for NiO<sub>2</sub> (JCPDS card no. 89-8397), Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS card no. 14-0481) and NiO (JCPDS card no. 04-0835) phases.
- **Nickel hydroxides.** Peaks at  $2\theta$  equal to  $46.6^\circ$  and  $52.7^\circ$  could be indicative of the presence of  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (JCPDS card no. 38-0715) and  $\gamma$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (JCPDS card no. 84-1459) phases, respectively.

The rest of the peaks may be ascribed to the YSZ solid electrolyte (JCPDS card no. 98-009-0891). Apart from a weak diffraction corresponding to the main peak (at  $2\theta = 44.4^\circ$ ) of face centred cubic (fcc) Ni phase (JCPDS card no. 98-026-0169), reflections of the rest of Ni phases (oxides and hydroxides) were undetectable in the XRD pattern of the fresh sample. This seems to indicate that the as-deposited film is almost XRD-amorphous or nanocrystalline.

It can be observed in Figs. 2 and 5 that the used sample showed higher particle size (SEM) and higher crystallinity (XRD), as resembled by the fact that additional reference XRD peaks of metallic Ni, Ni oxides and hydroxides appeared and the main

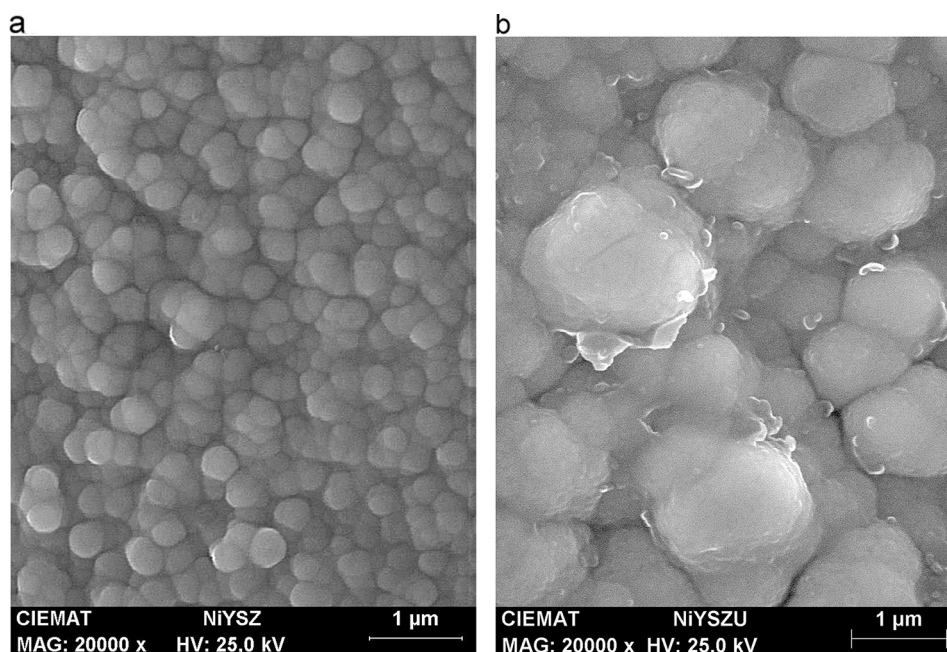


Fig. 2. SEM micrograph of the Ni catalyst-working electrode film: (a) as prepared, (b) after reduction and testing.

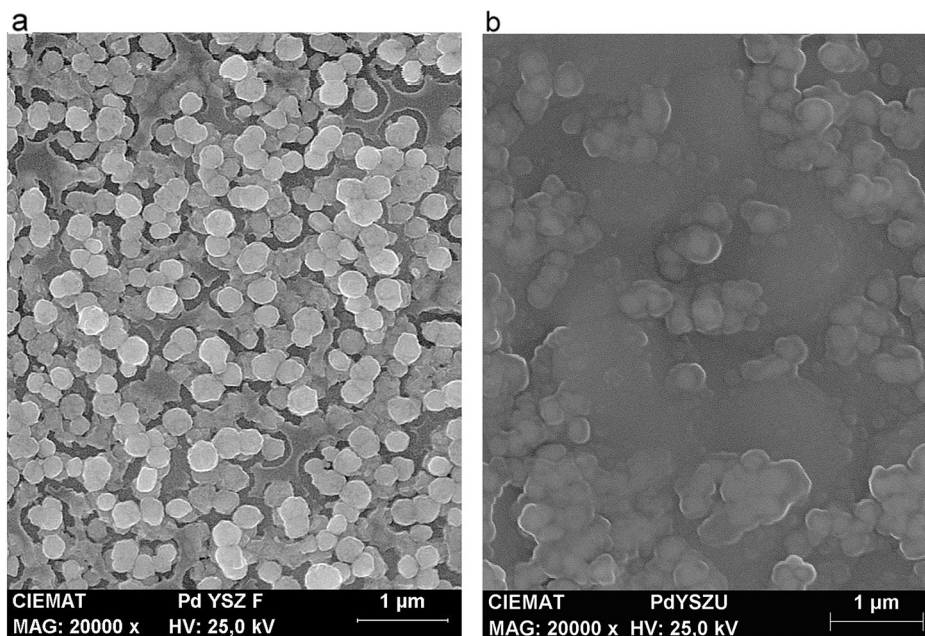


Fig. 3. SEM micrograph of the Pd catalyst-working electrode film: (a) as prepared, (b) after reduction and testing.

metallic Ni XRD peak at  $2\theta = 44.4^\circ$  exhibits higher intensity in the used sample. The XPS analysis of the fresh (as prepared) sample revealed the presence of several superficial compounds that could not be identified by XRD, resulting in Ni being present as 23.5% metal, 12.4% oxide (NiO) and 64.1% hydroxide/oxohydroxide as shown by the appearance of peaks at binding energies of about 852.53, 854.47 and 856.16 eV [29,30], respectively, in the Ni  $2p_{3/2}$  spectra. The appearance of two peaks at 531.64 and 533.5 eV in the O1s spectra seems to confirm the presence of OH groups (94.5%) and NiO (5.5%) [29] in the fresh sample.

The XPS spectra of the used sample revealed also the coexistence of Ni, NiO and Ni hydroxides/oxohydroxides as resembled by the appearance of peaks at binding energies of about 851.3, 853.21 and 856.13 eV, respectively, in the Ni  $2p_{3/2}$  spectra. However, the

percentage of metallic Ni and NiO increases (to 36.9% and 39.1%, respectively) and of Ni hydroxides/oxohydroxides decreases (to 24.1%) in used samples. The O1s spectra showed also that oxygen could be present as OH groups (85.7%) and NiO (14.3%) as indicated by the appearance of peaks at binding energies of about 532 and 530 eV [29], respectively. These results suggest that the Ni film could be partially reduced under reaction gas environment to Ni and oxidized/re-oxidized to NiO in the presence of surface  $O^{2-}$  ions.

XRD spectra of the fresh (as prepared) and used (after exposure to reaction conditions) samples of Pd film are compared in Fig. 6. The following peaks correspond to the Pd phases:

- Metallic palladium consistent with a face centred cubic (fcc) structure where reflections appear at  $40.1^\circ$ ,  $46.6^\circ$ ,  $68.1^\circ$

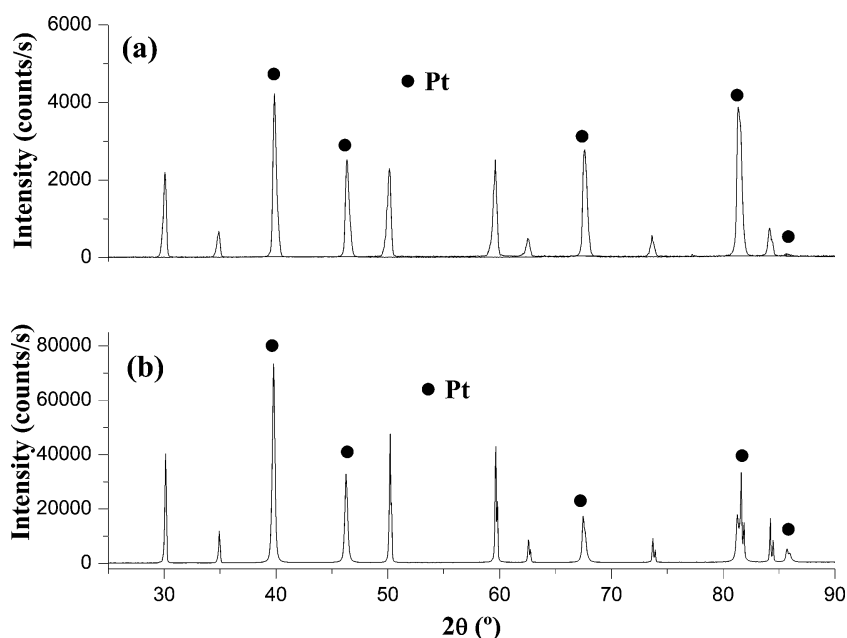


Fig. 4. XRD analysis of the Pt catalyst-working electrode film: (a) as prepared, (b) after reduction and testing.

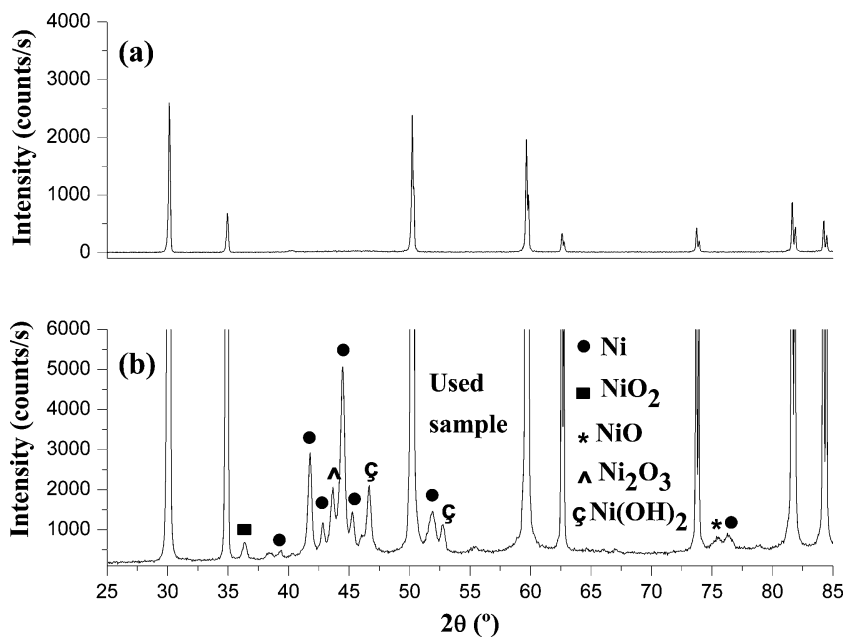


Fig. 5. XRD analysis of the Ni catalyst-working electrode film: (a) as prepared, (b) after reduction and testing.

corresponding, respectively to the (1 1 1), (2 0 0) and (2 2 0) planes of Pd<sup>o</sup> (JCPDS card no. 05-0681).

- Palladium oxide consistent with a tetragonal structure where a reflection appears at 33.9° corresponding to the (1 0 1) plane of PdO (JCPDS card no. 41-1107).

The rest of the peaks may be ascribed to the YSZ solid electrolyte (JCPDS card no. 98-009-0891). There was no clear sign of the PdO<sub>2</sub> phase in the XRD patterns of both fresh and used samples.

The fresh sample (as prepared) of Pd film showed reflections of both metallic palladium and palladium oxide (PdO), whereas the used sample exhibited only higher characteristic peaks of the metallic phase.

It seems that exposure of the Pd catalyst film to hydrogen and reducing testing gas environment resulted in an almost complete reduction of Pd oxide to metallic Pd and in sintering of metallic Pd particles, giving rise to an increase in Pd particle size (Fig. 3), as resembled by the fact that reference XRD peak of PdO almost disappeared and metallic Pd XRD peaks turned sharper in the used sample. It suggests that the crystallinity of Pd film significantly increases upon reduction and testing.

The XPS analysis of the fresh (as prepared) sample results in Pd being present as 78% PdO and 22% PdO<sub>2</sub>, as resembled by the appearance of peaks at binding energies of about 336.7 and 338.17 eV [31,32], respectively, in the Pd 3d<sub>5/2</sub> spectrum. For the used sample, the Pd 3d<sub>5/2</sub> band was observed at 335.14 eV [31,32],

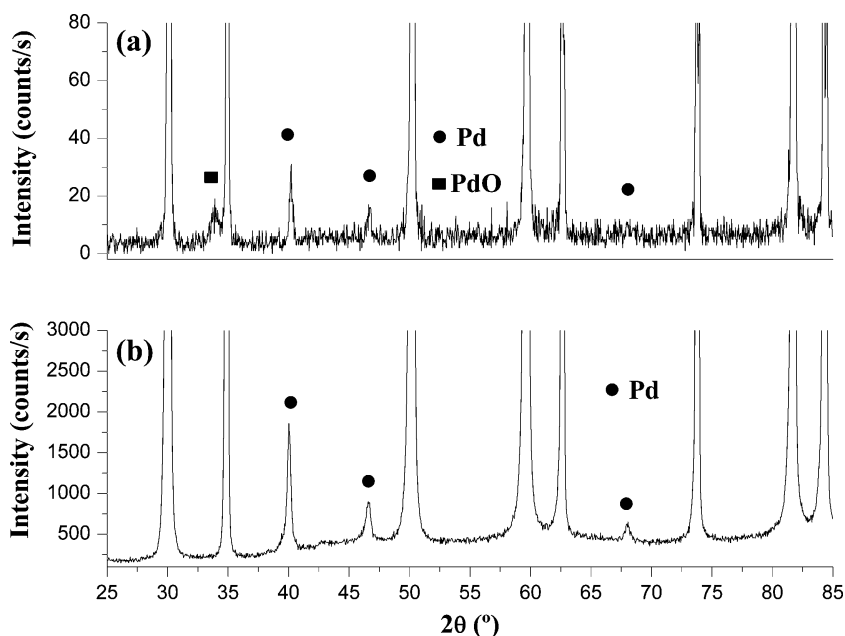


Fig. 6. XRD analysis of the Pd catalyst-working electrode film: (a) as prepared, (b) after reduction and testing.

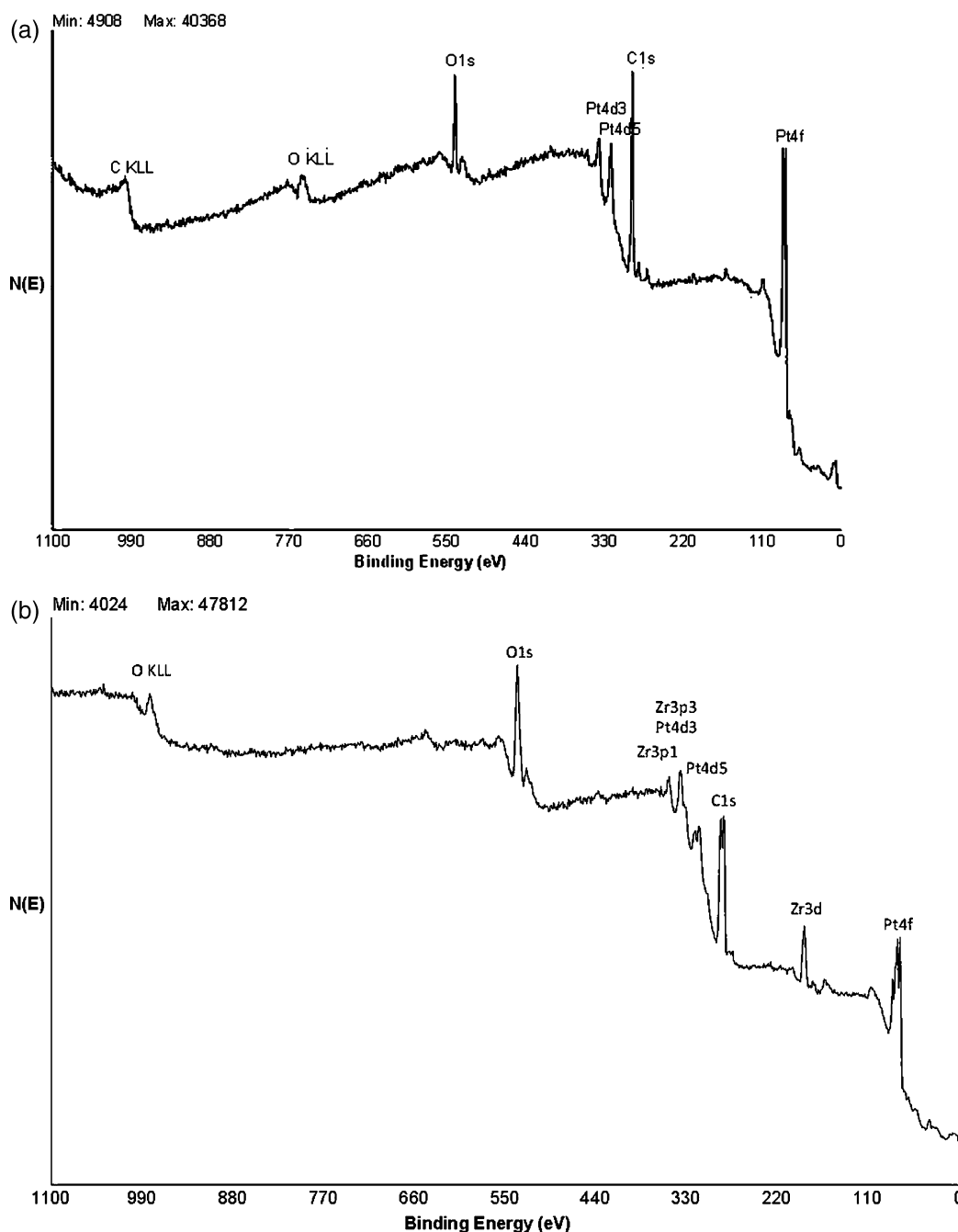


Fig. 7. XPS spectra of the Pt catalyst-working electrode film: (a) as prepared, (b) after reduction and testing.

indicating that most of the Pd was reduced to the Pd<sup>0</sup> state, in accordance with XRD results.

### 3.2. Electrochemically assisted CO<sub>2</sub> hydrogenation tests

#### 3.2.1. Electrochemically assisted CO<sub>2</sub> hydrogenation tests on Pt

The steady state effect of polarization on the behaviour of Pt/YSZ/Au was investigated through potentiostatic experiments performed at different H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios (1, 2, 3 and 4) at 400 °C and 90 l h<sup>-1</sup>. The behaviour of the catalyst under low H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios, which correspond to a lack of H<sub>2</sub> in relation to the stoichiometry of the synthesis (1) and, more specifically, methanation (6) reactions, was analyzed in order to consider the less favourable, although more realistic, conditions associated with a discontinuous flow of

H<sub>2</sub> [2].

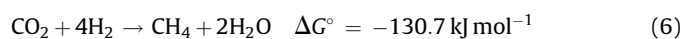


Fig. 10a depicts the response of CO<sub>2</sub> conversion and CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio to different applied catalyst potentials (between -2 and 2 V). As well, Fig. 10b shows the effect of applied potential on the selectivity to CO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, respectively. The experiments were carried out at 400 °C and 90 l h<sup>-1</sup> and using a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 1.

As can be observed in Fig. 10b, for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios of 1, the hydrogenation of CO<sub>2</sub> over Pt, at 400 °C and 90 l h<sup>-1</sup>, gives rise to CO (2), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (7) and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (8) formation and is affected significantly by the applied potential, with selectivities to CO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> up

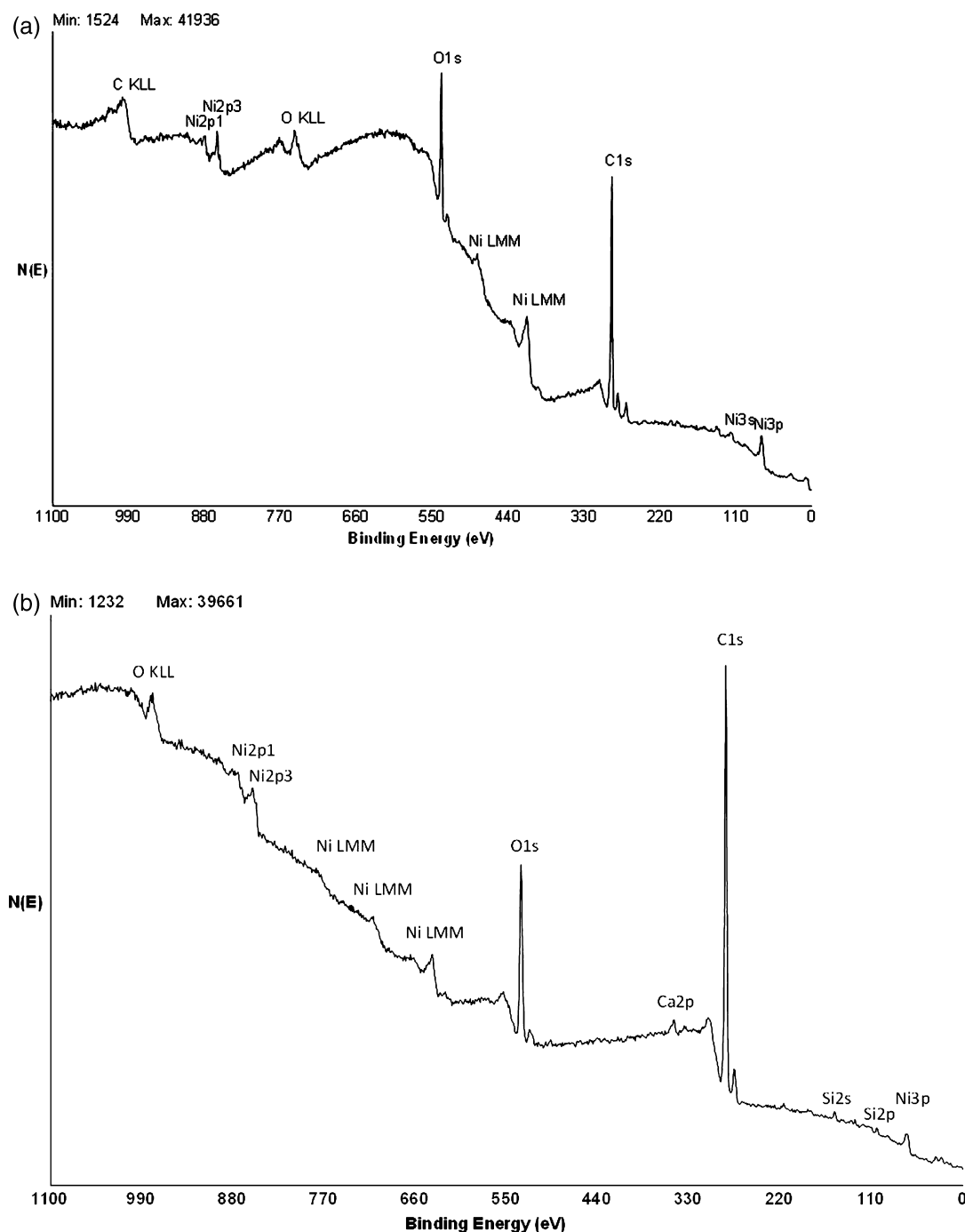


Fig. 8. XPS spectra of the Ni catalyst-working electrode film: (a) as prepared, (b) after reduction and testing.

to 64.4%, 44.8% and 2.9%, respectively.



The CO<sub>2</sub> hydrogenation can be electrochemically assisted for both positive and negative potentials, but CO<sub>2</sub> rate enhancement ratios are rather low (up to about 2), whereas CO<sub>2</sub> conversion attained a maximum value of 4.5%.

The catalyst shows an “inverted volcano” electrochemical behaviour (Fig. 10a), i.e., CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio exhibits a minimum at certain potential. This behaviour can be attributed to the increase of hydrogen (electron donor) and CO<sub>2</sub> (electron acceptor)

adsorption strength and surface coverage upon positive and negative polarization, respectively, as expected from the rules of electrochemical promotion [5,12]. The difference in the rate enhancement observed for negative and positive potential application can be attributed to the difference in the chemisorption propensity of CO<sub>2</sub> and hydrogen on Pt. CO<sub>2</sub> is less easily adsorbed on Pt compared to H<sub>2</sub>, thus enhancement of its chemisorption via negative polarization is expected to have a more significant impact on the rate [10].

However, selectivity to hydrocarbons (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) diminished with potential decrease within the negative range (Fig. 10b), i.e., an electrophobic electrochemical behaviour is observed, while selectivity to CO increases with decreasing catalyst potential (Fig. 10b), showing an electrophilic electrochemical behaviour [8,33].

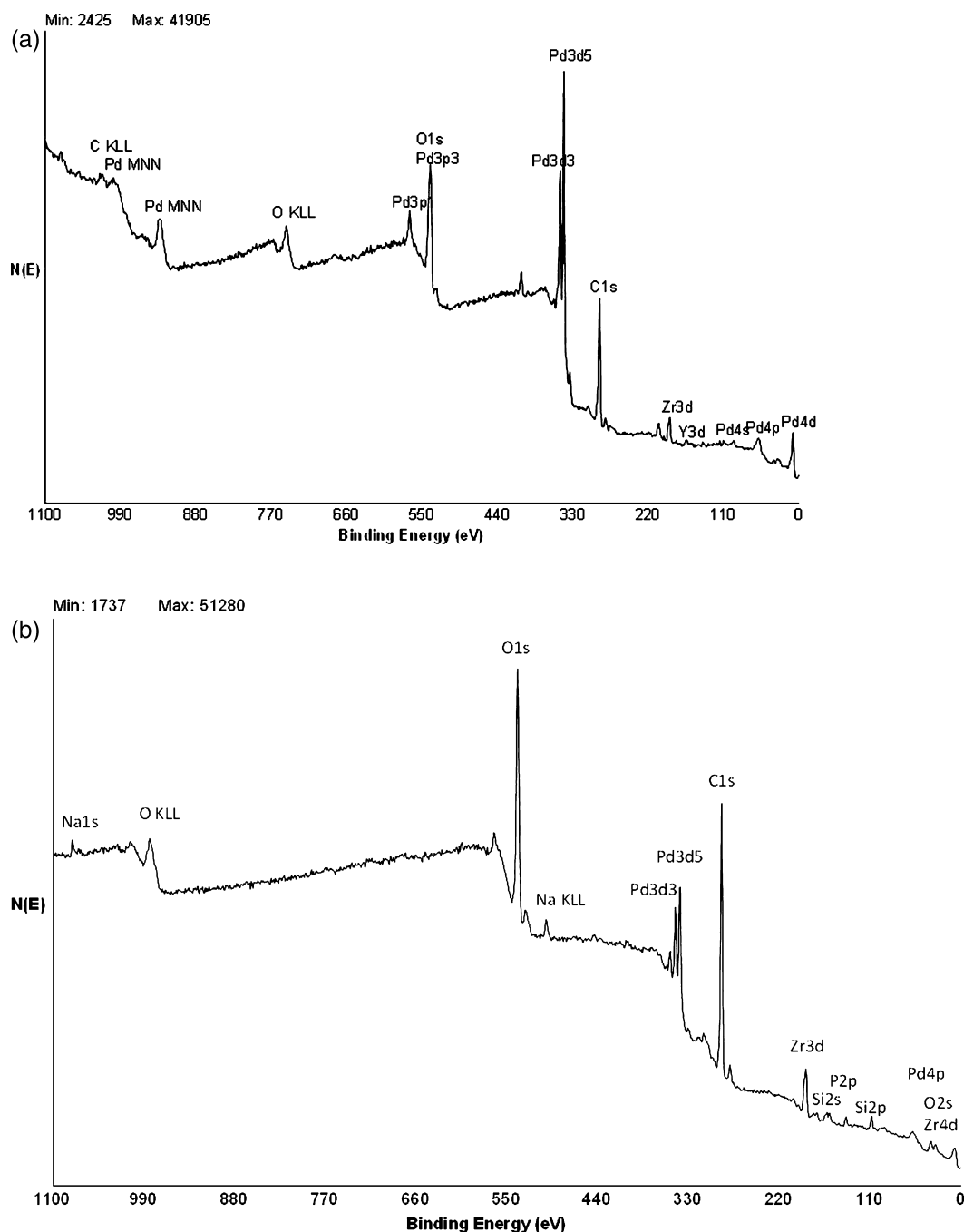


Fig. 9. XPS spectra of the Pd catalyst-working electrode film: (a) as prepared, (b) after reduction and testing.

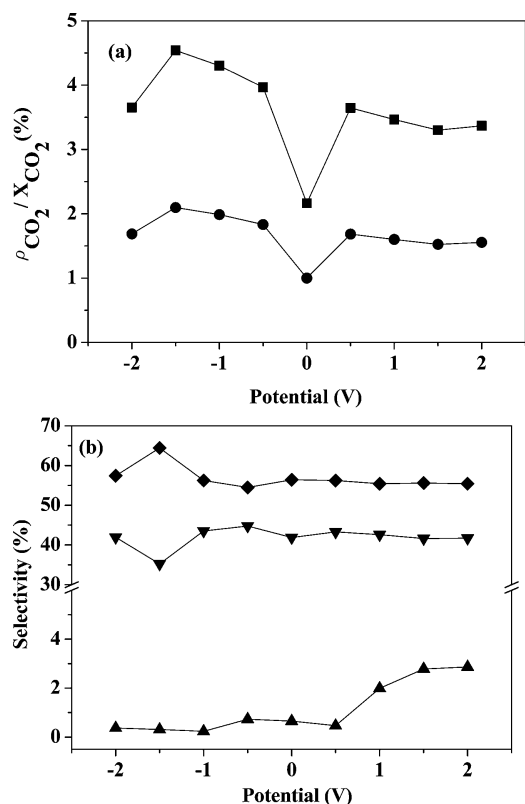
As can be deduced from Fig. 10b, CO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> are formed dominantly for all range of potentials, showing opposite trends against applied potential, whereas C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> production is strongly promoted at positive potentials, being a competition for the formation of the different hydrogenation products over the catalyst surface.

In fact, as shown in Fig. 10b, with increasing catalyst potential by approximately 1.5 V (from 0.5 to 2 V), the selectivity to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> increases by up to 6 times. As can be also observed in Fig. 10b, with decreasing catalyst potential by about 1 V (from -0.5 to -1.5), CO selectivity increases and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> selectivity decreases by up to about 1.2 times.

RWGS reaction (2) is thermodynamically favoured under the utilized stoichiometric H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 1 [2,34] in front of hydrocarbon formation reactions.

Chemisorption of reactive molecules on a catalyst surface is the previous step to any catalytic process. Chemisorption of an adsorbate on a metal gives rise to a real chemical bond, thus implying electron donation from adsorbate to metal or from metal to adsorbate. In the first case, the adsorbate is called electron donor (electropositive), whereas in the second, is called electron acceptor (electronegative). There is a certain scale of electronegativity or electron acceptor capacity, in which oxygen is one of the strongest electron acceptors. The concept of electropositive or electronegative is also valid for the promoter ions in charge of the phenomenon, being these cations (electropositive promoters) and anions (electronegative promoters), respectively [8].

The origin of the electrochemical activation relies on the modification of adsorption phenomena. In the electrochemical promotion, promoter species are ions which electrochemically



**Fig. 10.** Influence of the applied potential on (a) CO<sub>2</sub> conversion (■) and CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio (●) and on (b) selectivities to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (▲), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (▼) and CO (◆) over Pt/YSZ/Au. (400 °C, 90 l h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 1).

migrate in a controlled manner from the support (solid electrolyte) to the metal. The migration of these ions are accompanied by that of the corresponding charge compensation ion, forming neutral surface dipoles which are distributed along the metallic surface giving rise to the “effective double layer”. Formation of the effective double layer gives rise to a change in the work function of the metal catalyst ( $\Phi$ ), modifying its bond capacity which each reactives, and therefore its catalytic behaviour [8,33].

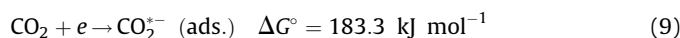
On the one hand, the increment in catalyst work function of the metal catalyst by addition of an electronegative promoter (O<sup>2-</sup> for YSZ), via application of positive potentials, favoured the adsorption of electron donor species (H<sub>2</sub>), because the electrode becomes positively charged (due to a defect of electrons), favouring the transfer of electrons from electron donor molecules, like H<sub>2</sub>, to the Pt catalyst and thus the adsorption of the latter on the Pt catalyst surface, whereas at the same time hindered the adsorption of electron acceptor species (CO<sub>2</sub> in this case), giving rise to an increase in H<sub>2</sub> (electron donor) coverage and to a decrease in the coverage of CO<sub>2</sub> (electron acceptor). The opposite occurs for application of negative potentials which results in the removal of O<sup>2-</sup> promoter species from the Pt catalyst electrode to the solid electrolyte, giving rise to a decrease of the catalyst work function, i.e., the electrode becomes negatively charged (due to an excess of electrons), which favours the transfer of electrons from the Pt catalyst to electron acceptor molecules, like CO<sub>2</sub>, and, thus, the adsorption of the latter on Pt catalyst surface, whereas at the same time hindered the adsorption of electron donor species (H<sub>2</sub> in this case), giving rise to an increase in CO<sub>2</sub> (electron acceptor) coverage and to a decrease in the coverage of H<sub>2</sub> (electron donor) [8–10,12,33].

In this way, depending on the relative electronegativity of the different adsorbates involved in the reaction and on which of them

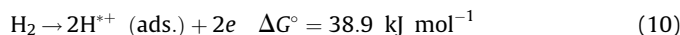
is in excess over the catalyst surface, the application of polarization will have a positive or negative effect on the overall kinetics of the process [8,33]. Namely, the electrochemical promotion allows modifying the adsorption of the different reactive molecules over the catalyst-electrode surface. Thus, there is a given value of potential or promoter coverage which optimizes catalyst activity and selectivity to the desired product, which depends on temperature and gas composition.

Therefore, the observed electropromoted catalytic behaviour can be rationalized considering the effect of varying applied potential on the chemisorptive bond strength of reactants and intermediate surface species [8,33] and in accordance with the mechanisms proposed for the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction [5,7,9–13,35–41]. CO<sub>2</sub> does not chemisorb on clean Pt surfaces, only physisorbs weakly and molecularly at low temperature and desorbs without undergoing detectable dissociation at high temperature [42–44].

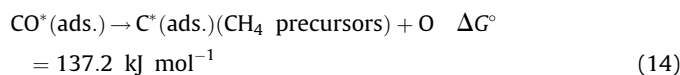
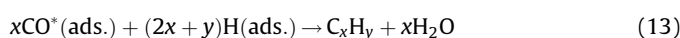
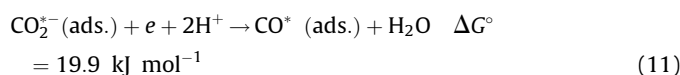
The pumping of O<sup>2-</sup> species away from the catalyst surface to the solid electrolyte YSZ, enhances CO<sub>2</sub> adsorption and activation (9), resulting in the formation of a highly distorted CO<sub>2</sub> molecule (CO<sub>2</sub><sup>δ-</sup>) interacting strongly with the surface [45], which indicate that CO<sub>2</sub> is always adsorbed as an electron acceptor [8].



The application of positive potentials give rise to a migration of oxygen ions to the catalyst surface, favouring H<sub>2</sub> (electron donor) dissociative adsorption (10) on Pt surface and resulting in an increase of the surface coverage of hydrogen and in a decrease in CO<sub>2</sub> coverage, being CO<sub>2</sub> (electron acceptor) adsorption the reaction limiting step.



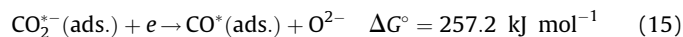
At high O<sub>2</sub><sup>-</sup> coverage or positive potentials, CO<sub>2</sub> dissociative adsorption on Pt is considered to be enhanced by the presence of coadsorbed hydrogen (11) [10,11,35,39,46]. CO adsorbed species resulting from CO<sub>2</sub> dissociation may desorb in the gas phase (12) or can be gradually hydrogenated resulting finally in hydrocarbon (mainly C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) formation, expressed as (13) [23,36,37,39,47]. CO dissociation (14) is restricted on the big Pt particles of this low dispersed electrocatalyst [10,19], as seems to be confirmed by the fact that CH<sub>4</sub>, which can be potentially formed by hydrogenation of surface carbon species resulting from CO dissociation [5,9,11,13,41], was not detected in the reactor effluent.



Even though that the electropromoted experiments were carried out at a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 1, which is lower than the stoichiometrically required for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> formation (about 3), at high positive potentials (hydrogen adsorption region), hydrogen coverage is supposed to be higher than that of CO adsorbed species resulting from CO<sub>2</sub> dissociation [12], and, thus, they can be gradually hydrogenated to hydrocarbons. CO adsorption may be also retarded at high positive potentials (CO is a weaker electron donor than hydrogen) and it tends to desorb (12) and, thus, RWGS may become the predominant reaction under these conditions.

Upon application of negative polarization, a migration of oxygen ions from the catalyst surface to the solid electrolyte is produced, decreasing oxygen surface coverage [8]. As a result, the adsorption of electron acceptor species, as CO<sub>2</sub> (9), is favoured [33] due to its higher electronegativity [48], increasing their surface coverage at the expense of electron donors (hydrogen) and giving rise to a progressive increase in surface CO formation by dissociative adsorption of CO<sub>2</sub>, whereas H<sub>2</sub> (electron donor) dissociative adsorption on Pt is hindered and therefore hydrogen evolution is favoured [5,12]. As a result, CO selectivity increases and selectivity to C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> decreases on decreasing catalyst potential [12].

In fact, under application of negative potentials, a strengthening of the Pt-(CO<sub>2</sub>)<sup>\*</sup> bond strength is achieved [12], since O<sup>2-</sup> species are pumped away from the catalyst surface to the solid electrolyte (YSZ), enhancing CO<sub>2</sub> adsorption and activation (9), whereas H<sub>2</sub> dissociative adsorption (10) on Pt surface is hindered. Negative polarization also strengthens Pt-C bond and weakens C-O bond enhancing CO<sub>2</sub> dissociation to CO (15), resulting in an enhancement of CO formation [9,10,12]. Moreover, CO dissociative adsorption is less favoured at negative potentials (CO has a lower electron acceptor capacity than CO<sub>2</sub>) [8,10,33,49] and it tends to desorb (12). Both phenomena result in an increase in the selectivity to CO.



On the contrary, selectivity to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> decreases for negative potentials, because H<sub>2</sub> adsorption is retarded and therefore tends to be evolved from the catalyst surface [5,12]. In addition, as commented above, the utilized H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio is lower than that stoichiometrically required for hydrocarbon formation (about 3) and therefore, at negative potentials (hydrogen evolution region), H<sub>2</sub> coverage is lower than the coverage of species resulting from CO<sub>2</sub> dissociation and they cannot be completely hydrogenated to hydrocarbons [2,11,12].

Fig. 11 shows the steady state effect of the applied potential on CO<sub>2</sub> conversion and CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio (Fig. 11a) and on the selectivity to CO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub> and CH<sub>3</sub>OH (Fig. 11b), respectively, at 400 °C and 90 l h<sup>-1</sup> and using a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 2.

As can be observed in Fig. 11b, for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios of 2, the hydrogenation of CO<sub>2</sub> over Pt/YSZ/Au, at 400 °C and 90 l h<sup>-1</sup>, gives rise to the formation of CH<sub>4</sub> (6) and CH<sub>3</sub>OH (16) in addition to CO (12), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (13), being a competition for the formation of the different hydrogenation products over the catalyst surface, and it is, as well, perceptibly influenced by the applied potential, with selectivities to CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, CO and CH<sub>3</sub>OH up to 3%, 1.3%, 42.7%, 59.1% and 8.1%, respectively.



Also in this case, CO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> are produced dominantly for all range of potentials, but showing similar trends against potential variation for potentials above -0.5 V and opposite tendency for lower potential values, where the formation of the rest of the products is almost negligible.

CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio values are rather low (around the unity), but CO<sub>2</sub> conversion is fairly high (up to 24.5%). The catalyst showed also an “inverted volcano type” electrochemical behaviour, i.e., CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio exhibits a minimum at a certain potential (under open circuit conditions approx.) (Fig. 11a) [8,33]. By comparison of Figs. 10 and 11, it can be deduced that, at a given applied potential, CO<sub>2</sub> conversion and CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio obtained for a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 2 are shifted to higher and lower values, respectively, relative to those obtained using a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 1. Therefore, there is an increase in CO<sub>2</sub> conversions and a decrease in promotion levels on increasing H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio from 1 to

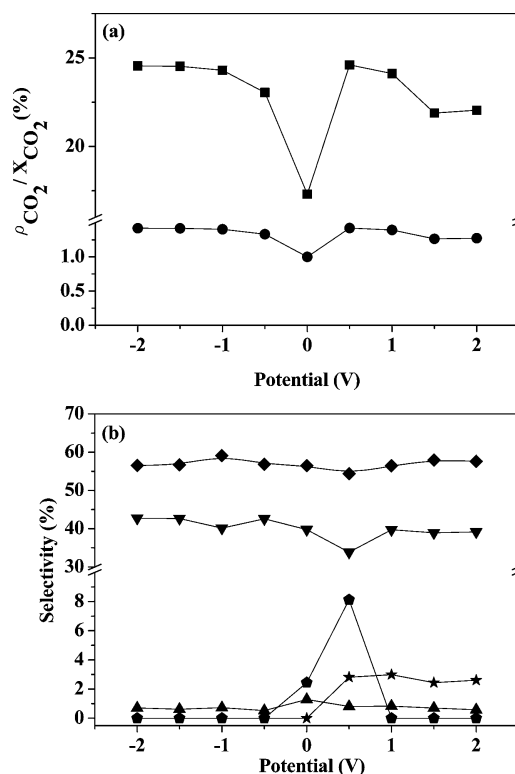
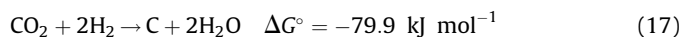
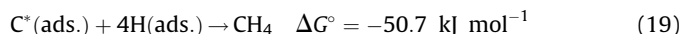
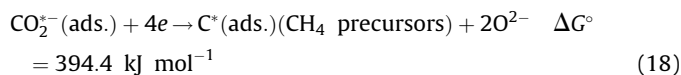


Fig. 11. Influence of the applied potential on (a) CO<sub>2</sub> conversion (■) and CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio (●) and on (b) selectivities to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (▲), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (▼), CO (◆), CH<sub>3</sub>OH (●) and CH<sub>4</sub> (★) over Pt/YSZ/Au. (400 °C, 90 l h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 2).

2. The increase in CO<sub>2</sub> conversions is thought to be due to the fact that a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 2 corresponds to that stoichiometrically required for total carbon dioxide reduction (17), being it thermodynamically favoured and contributing in a greater extent to CO<sub>2</sub> conversion under this H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio [2,34].



As commented above, CH<sub>4</sub> (6) was also detected to be produced at positive potentials under these conditions, supposedly resulting from the formation via CO<sub>2</sub> reduction (18) [2,13,41], which is thermodynamically favoured under these conditions [34], and subsequent hydrogenation (19) of reactive surface carbon species.



Selectivity to CH<sub>4</sub> sharply decreases upon application of negative polarization (Fig. 11b), showing an electrophobic electrochemical behaviour. In fact, as Fig. 11b shows, the selectivity to methane increases by up to 30 times on increasing applied potential by approximately 1 V (from 0 to 1 V). CH<sub>4</sub> selectivity drops to almost zero for negative potentials because H<sub>2</sub> adsorption is retarded and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio is lower than that required by stoichiometry for CH<sub>4</sub> formation (about 4) [2], and, therefore, coverage of carbon species resulting from CO<sub>2</sub> reduction [13,41] are expected to be higher than H<sub>2</sub> coverage [12]. As a result, H<sub>2</sub> tends to be evolved from the catalyst surface while carbon species may accumulate on the catalyst surface [2].

As commented above, the variation of CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio vs. potential resembles an “inverted volcano type” behaviour.

However, the differences are not significant between results obtained at different potentials and CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio is always around 1. As commented before, the electrochemical promotion of catalysis is due to electrochemically controlled migration of promoting ions between the solid electrolyte support and the metal catalyst surface, through the catalyst-gas-electrolyte three-phase boundary (tpb). Therefore, the low promotion levels observed under these experimental conditions could be indicative of partial blocking of the tpb [12] by carbonaceous species formed via the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> (17) taking place at the tpb which is thermodynamically favoured under this H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio [34], hindering the migration of oxygen promoter ions through the “tpb” [12].

CH<sub>3</sub>OH was also detected to be formed under these conditions. The equilibrium conversion of CO<sub>2</sub> to methanol increases with the increase of pressure and decreases strongly as the temperature increases [47,50]. In addition, methanol is reported to be transformed into hydrocarbons at temperatures about 400 °C [50], where RWGS and methanation reactions are also favoured [5]. However, CH<sub>3</sub>OH formation seems to be thermodynamically favoured for the utilized H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 2, because this value corresponds to the stoichiometric ratio required for CH<sub>3</sub>OH formation by hydrogenation of the CO (20) resulting from CO<sub>2</sub> dissociative adsorption (Eqs. (11) or (15)).



As can be observed in Fig. 11b, the optimum applied potential for CH<sub>3</sub>OH formation is about 0.5 V, which corresponds with an enhancement in their selectivity of up to about 800 times, increasing or decreasing applied potential from this value resulted in a decrease in CH<sub>3</sub>OH selectivity. CO selectivity and selectivity to C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> exhibit a concomitant minimum at this potential, which correspond with a decrease in CO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> formation of up to approximately 4.4% and 20.5%.

As commented above, around open circuit conditions (0 V), at low negative or positive potentials, selectivity to CH<sub>3</sub>OH exhibited a maximum, showing a “volcano type” electrochemical behaviour. In fact, formation of CH<sub>3</sub>OH is reported to be enhanced over almost free Pt surfaces (low surface coverage of both CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>). CO<sub>2</sub> does not adsorb on clean Pt surfaces [42–44] and, at the same time, Pt is very catalytic for hydrogen evolution, therefore, a strong competition between CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> adsorption could be expected within this potential range, being surface coverage of both reactants very similar, and, thus, according to this mechanism, it is expected that the formation of CH<sub>3</sub>OH will be limited by the dissociative adsorption of both H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> [36,37]. As a consequence, for a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 2, hydrocarbon and CO formation competitive reactions are hindered and, as a result, selectivity to C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and CO exhibited a minimum at the same potential value, resembling an “inverted volcano type” electrochemical behaviour. Negative potential application gives rise to an enhancement of CO<sub>2</sub> dissociative adsorption on Pt surface, via formation of adsorbed CO species, and to a decrease in H<sub>2</sub> dissociative adsorption. As a result, selectivity to C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and CO increases on decreasing applied potential within negative values due to the enhanced adsorbed CO species formation and CO evolution, as a result of the improved CO<sub>2</sub> dissociation via O<sup>2-</sup> abstraction, because, in spite of hydrogen evolution (which may limit the CO<sub>2</sub> hydrogenation) is also favoured on decreasing applied potential, under a stoichiometric H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 2, hydrogen coverage is still enough [12] for CO adsorbed species to be hydrogenated to C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, given that CH<sub>3</sub>OH formation is inhibited (sharply decrease to almost zero) for negative potentials [36]. As a consequence, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> formation and RWGS competitive reactions are increasingly promoted, resulting in an increase in CO

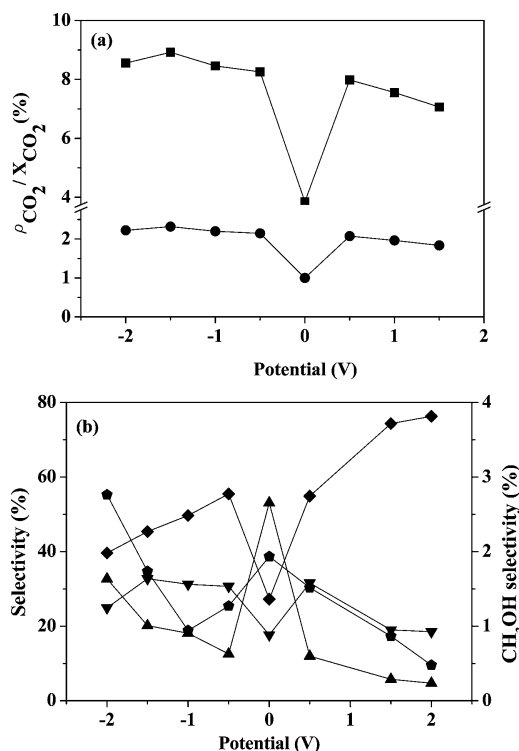


Fig. 12. Influence of the applied potential on (a) CO<sub>2</sub> conversion (■) and CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio (●) and on (b) selectivities to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (▲), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (▼), CO (◆) and CH<sub>3</sub>OH (●) over Pt/YSZ/Au. (400 °C, 90 l h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3).

and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> selectivity, showing opposite trends, with the decrease in potential.

Selectivity to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> is almost negligible reaching a maximum of 1.3% under open circuit conditions (0 V), resembling also a “volcano type” electrochemical behaviour.

The steady state response of CO<sub>2</sub> conversion and CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio to different applied catalyst potentials (between -2 and 2 V) is displayed in Fig. 12a. Fig. 12b shows the effect of applied potential on the selectivity to CO, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, respectively, at 400 °C and 90 l h<sup>-1</sup> and using a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 3.

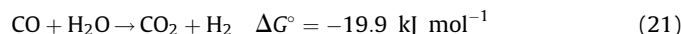
As can be observed in Fig. 12b, for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios of 3, the hydrogenation of CO<sub>2</sub> over Pt/YSZ/Au, at 400 °C and 90 l h<sup>-1</sup>, gives rise to the formation of CO (2), CH<sub>3</sub>OH (16), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (7) and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (8), and it is, as well, considerably influenced by the applied potential, with selectivities to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, CO and CH<sub>3</sub>OH up to 53%, 32.7%, 55% and 2.8%, respectively.

In this case, the electrochemical behaviour is very similar to that observed for a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 2.

The main products resulting from CO<sub>2</sub> hydrogenation are CO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. The selectivity to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> follows opposite and similar trends, respectively, vs. applied potential with respect to that of CO selectivity. CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio values are also low (up to about 2.3) with CO<sub>2</sub> conversions up to 9%. The catalyst showed also an “inverted volcano type” electrochemical behaviour, showing also a minimum in CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio at around 0 V (open circuit conditions) (Fig. 12a) [8,33]. As can be observed in Fig. 12b, up to -0.5 V, selectivity to CH<sub>3</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> showed also a maximum at 0 V, whereas CO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> selectivities exhibit a concomitant minimum at the same potential value. However, for potential values below -0.5 V, selectivities to CH<sub>3</sub>OH, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> increase on decreasing applied potential, while CO selectivity diminishes on lowering applied potential.

A H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 3 is about the stoichiometric ratio required for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and CH<sub>3</sub>OH formation by CO<sub>2</sub> hydrogenation via reactions (7), (8) and (16), respectively, and thus they are thermodynamically favoured under these conditions. As can be observed in Fig. 12b, in this case, for potential values above –0.5 V, the optimum applied potential for CH<sub>3</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> formation is about 0 V, which corresponds with an enhancement in their selectivity of up to about 4 and 11 times, respectively. CO selectivity and selectivity to C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> exhibit a concomitant minimum at this potential, which correspond with a decrease in CO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> formation of up to approximately 64% and 46%, correspondingly. As commented above, formation of CH<sub>3</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> are enhanced around open circuit conditions (0 V), as a consequence, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and CO formation competitive reactions are retarded.

A subsequent decrease in potential below –0.5 V, gives rise to an increase in CH<sub>3</sub>OH, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> selectivity and a concomitant decrease in selectivity to CO, as a result of the improved CO<sub>2</sub> dissociative adsorption, via O<sup>2–</sup> abstraction, because, in spite of hydrogen evolution (which may limit the CO<sub>2</sub> hydrogenation) is also favoured on decreasing applied potential, under a stoichiometric H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 3, hydrogen coverage is higher enough for CO adsorbed species to be further hydrogenated to hydrocarbons and CH<sub>3</sub>OH, given that CH<sub>3</sub>OH is reported to block active sites for RWGS reaction, forming surface intermediates which favours the hydrocarbon synthesis reaction [5]. Moreover, as more water is formed from CO<sub>2</sub> hydrogenation reactions, the amount of CO could decrease also through the WGS (water gas shift) (21) reaction [51], resulting in a concomitant decrease in CO yield.



The steady state response of CO<sub>2</sub> conversion and CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio to different applied catalyst potentials (between –2 and 2 V), at 400 °C and 90 l h<sup>–1</sup> and using a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 4, is displayed in Fig. 13a. Fig. 13b shows the effect of applied potential on the selectivity to CO, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, respectively, under the same conditions.

As can be observed in Fig. 13b, for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios of 4, the hydrogenation of CO<sub>2</sub> over Pt/YSZ/Au, at 400 °C and 90 l h<sup>–1</sup>, gives rise also to the formation of CO (2), CH<sub>3</sub>OH (16), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (7) and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (8), and it is, as well, affected by the applied potential, with selectivities to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, CO and CH<sub>3</sub>OH up to 4.8%, 73.3%, 72.5% and 0.9%, respectively.

The obtained results are very similar to those found for a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 3.

The main products resulting from CO<sub>2</sub> hydrogenation are again CO, and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. The selectivity to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> follows the same trend vs. applied potential, and opposite tendency in relation to that of CO selectivity. CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio values are again rather low (up to about 3.2) with CO<sub>2</sub> conversions up to 10%. The catalyst resembled, as well, an “inverted volcano type” electrochemical behaviour, showing also a minimum in CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio at about 0.5 V (Fig. 13a) [8,33]. However, contrary to that observed for a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 3, for potential values above –0.5 V (Fig. 13b), selectivity to C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> shows a “volcano type” electrochemical behaviour reaching a maximum at 0 V, whereas selectivity to CH<sub>3</sub>OH is almost negligible. However, for potential values below –0.5 V, the variation of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and CO selectivities vs. applied potential is the same than that observed for a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 3. The above commented change in the electrochemical behaviour of the catalyst in terms of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> selectivity on increasing H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio from 3 (“inverted volcano type” behaviour) to 4 (“volcano type” behaviour) could be because for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios of 4 (higher than the required stoichiometric ratio), hydrogen coverage is always higher than that of adsorbed CO resulting from CO<sub>2</sub> dissociation [12] and, thus, it can be

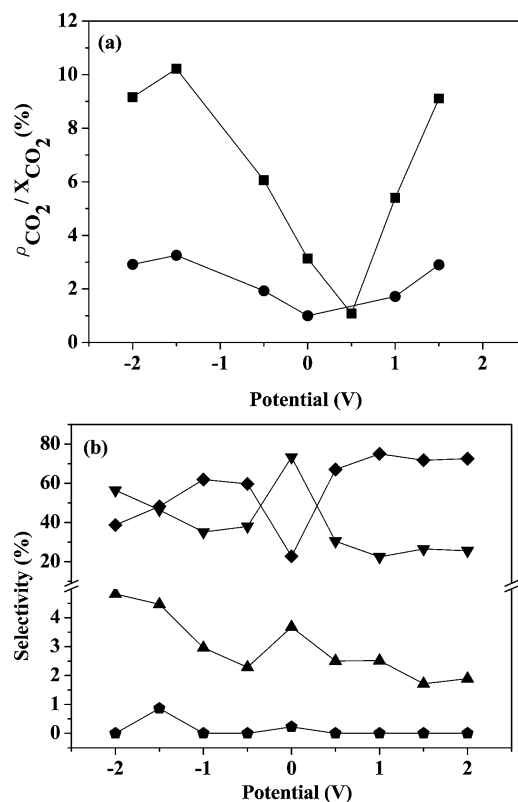
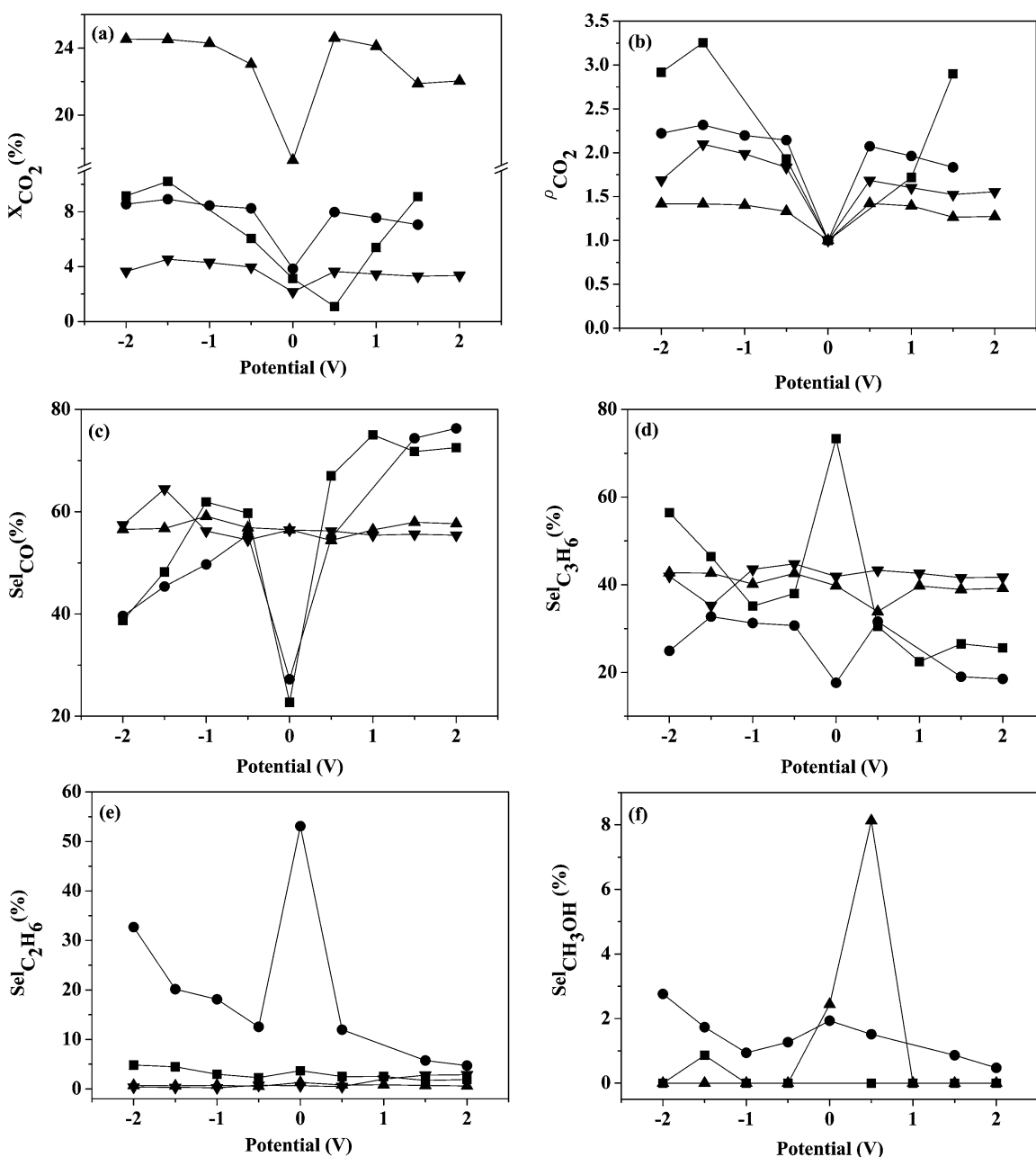


Fig. 13. Influence of the applied potential on (a) CO<sub>2</sub> conversion (■) and CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio (●) and on (b) selectivities to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (▲), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (▼), CO (◆) and CH<sub>3</sub>OH (●) over Pt/YSZ/Au. (400 °C, 90 l h<sup>–1</sup>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4).

gradually hydrogenated to the different products. Therefore, the competition between the different hydrogenation reactions is less pronounced as a result of the increased H<sub>2</sub> availability.

In this case the maximum in C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> formation corresponds with an enhancement in their selectivity of up to about 3 and 2 times, respectively, whereas the concomitant minimum in CO formation corresponds with a decrease in its selectivity of up to approximately 69%.

For better understanding of the influence of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio on catalyst behaviour and selectivity to the different products, the potentiostatic variation of CO<sub>2</sub> conversion, CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio and selectivity to CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and CH<sub>3</sub>OH is plotted for different H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios in Fig. 14a to 14f, respectively. Results indicate that, in general, for highly positive and negative potentials, CO<sub>2</sub> conversion increases with the increment in H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio from about 4% for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 1 to 10% and 9% for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios of 4 and 3, respectively, supposedly as a result of the increased hydrogen availability with respect to the stoichiometrically required for the synthesis of the different hydrogenated products. Except in the case of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of two where the CO<sub>2</sub> conversion vs. potential curve is shifted to the highest values of conversion (around 24.5%), being ascribed, as commented above, to the additional contribution of total CO<sub>2</sub> reduction reaction (18) to CO<sub>2</sub> consumption. On the contrary, as can be deduced from Fig. 14b, CO<sub>2</sub> rate enhancement ratios, i.e., promotion levels, decrease on increasing H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio, from about 1.9 for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 1 to around 1.7 for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4, being minimum for a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 2 (around 1.3), which is thought to be due to, as indicated before, hindering of O<sup>2–</sup> ions migration by partial blocking of the tpb [12] via deposition of carbonaceous species resulting from the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> (18).



**Fig. 14.** Effect of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio on the potentiostatic variation of CO<sub>2</sub> conversion (a), CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio (b) and selectivities to CO (c), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (d), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (e) and CH<sub>3</sub>OH (f) on Pt/YSZ/Au. (400 °C, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4 (■), H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3 (●), H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 2 (▲) and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 1 (▼), 90 l h<sup>-1</sup>).

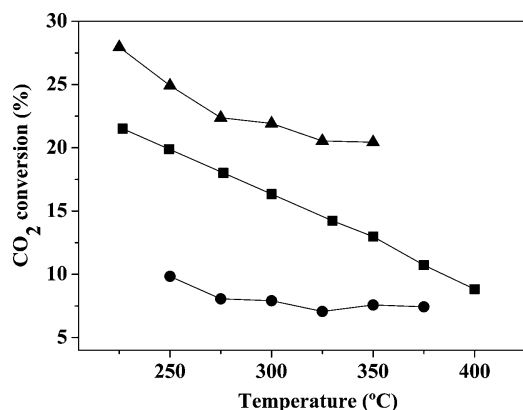
As can be also deduced from Fig. 14c, at highly positive and very negative potentials, selectivity to CO decreases and increases, from about 57% to 39.5% and from 55% to 76%, respectively, on increasing H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio, clearly showing a minimum at about open circuit conditions at H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios of 3 (of about 27%) and 4 (of around 23%), while selectivity to C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (Fig. 14d) and/or C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (Fig. 14e) showed, in general, an opposite trend vs. H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio in relation to that of CO selectivity and a maximum of 73.3% and 53% at H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios of 4 and 3, respectively, around open circuit conditions, depending on the balance between the different competitive CO<sub>2</sub> hydrogenation reactions involved and on the excess of surface hydrogen with respect to that theoretically required by stoichiometry for the hydrocarbon synthesis.

CH<sub>3</sub>OH selectivity (Fig. 14f) exhibits a maximum (of about 8%) around open circuit conditions, because the surface reaction could

be restricted by the coverage of both CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> adsorbed on the Pt surface [36,37], and for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios equal to two (of about 2%), which is that required for stoichiometric synthesis of methanol by hydrogenation of the CO (20) resulting from CO<sub>2</sub> dissociative adsorption, and, therefore, thermodynamically favours the formation of CH<sub>3</sub>OH as the expenses of other CO<sub>2</sub> hydrogenation products.

### 3.2.2. Electrochemically assisted CO<sub>2</sub> hydrogenation tests on Ni

Fig. 15 shows the steady-state effect of temperature on the conversion of CO<sub>2</sub> under open-circuit state (0 V, unpromoted conditions) and upon cathodic (-2 V) and anodic (+2 V) polarization conditions, at temperatures from 225 to 400 °C and using 90 l h<sup>-1</sup> of total gas flow rate and a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 4. The main products obtained (not shown) were hydrocarbons (mainly C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), although an almost negligible amount of CH<sub>4</sub> and CO



**Fig. 15.** Influence of temperature on CO<sub>2</sub> conversion under open circuit conditions (0 V, unpromoted conditions) (■), upon negative polarization (−2 V) (●) and upon positive polarization (2 V) (▲) over Ni/YSZ/Au. (225–400 °C, 90 l h<sup>−1</sup>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4).

was observed to be formed under certain polarization conditions at high temperatures.

As can be observed in Fig. 15, CO<sub>2</sub> conversion monotonically decreases as temperature increases for whatever value of applied potential. This fact is in disagreement with the results obtained by other authors over carbon nanofiber supported Ni catalyst electrodes deposited on YSZ [13], but in this case the main products of CO<sub>2</sub> hydrogenation were CH<sub>4</sub> and CO.

The mechanism of CO<sub>2</sub> hydrogenation over Ni/YSZ [13] has been proposed to be the same as commented above for Pt/YSZ. Positive potential application, i.e., O<sup>2−</sup> supplying from solid electrolyte to the catalyst surface favours H<sub>2</sub> (electron donor) dissociative adsorption (10) on Ni. CO<sub>2</sub> dissociative adsorption on Ni has been also considered to be enhanced by the presence of coadsorbed hydrogen (11) [52]. On the contrary, under negative polarization, O<sup>2−</sup> species are pumped away from the catalyst surface to the solid electrolyte YSZ, enhancing CO<sub>2</sub> dissociative adsorption to CO (15). No CO was detected in the reactor effluent. It seems that the formed CO would be then irreversibly (owing rapid removal of surface O by hydrogenation) dissociated into surface carbon species [6,40,53]. The adsorbed carbon species could accumulate on the surface or could be hydrogenated, resulting in the formation of adsorbed CH species [6,40,53]. Addition of hydrogen to these species would then lead to methane, whereas combination reaction of two or more adsorbed CH units would result in hydrocarbon formation (mainly C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) [53]. In agreement with literature, Ni is less active and selective towards CH<sub>4</sub> (chain lengthening occurs) synthesis from CO than in the Sabatier reaction (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>) [52]. In addition, it has been reported [54] that supported Ni enhanced the formation of higher molecular weight hydrocarbons compared to unsupported Ni. This modification in catalytic behaviour was attributed to changes in the adsorbed state of CO on Ni surfaces resulting from metal-support interactions or variations in nickel crystallite size [52]. As commented above, nickel is reported to favour the C–C bond rupture and, therefore, CO<sub>2</sub> (18) and CO (14) dissociation to surface carbon [55–58]. In addition, carbon deposition on Ni/YSZ has been reported [59] to originate from the dissociation of hydrocarbons and CO. The adsorbed carbon could accumulate, blocking pores and reactive sites, resulting in an excess of carbon on the catalyst surface and in a decrease in catalytic activity and, then, in catalyst deactivation [2,59,60]. Therefore, the obtained CO<sub>2</sub> conversion will be determined by the balance of carbon species formation and accumulation on the catalyst surface and their removal by gasification agents [56,59]. Moreover, it has been reported that deactivation by carbon deposition on the catalyst surface may be

favoured on the relatively large Ni particles (low dispersion and worse catalytic behaviour) obtained by the utilized “electroless” technique, because large Ni particles are reported to promote encapsulation of Ni particles with carbon plates, resulting in Ni poisoning due to the growing carbon layer on the catalyst surface [2,57,58,60], reducing also access to gasification agents and therefore the reversibility of the carbon deposit [59]. In addition, larger Ni particles are reported to induce lower interaction with the oxygen ion conducting support (YSZ in this case), resulting in low oxygen mobility and therefore hindering gasification of carbonaceous deposits with spillover of oxygen species to the catalyst surface [61,62].

XPS results seem to confirm these assumptions. As commented above, the tested samples were characterized by XPS to obtain information about the nature and amount of the carbonaceous compounds formed. The carbon content in used samples increases regarding that initially present, which is usually found in fresh samples, due to contamination or from the catalyst preparation procedure. As determined by XPS, the C/Ni ratio in used samples (around 38) about doubled that of fresh samples (about 20). Three different types of carbon species were identified in the C 1s spectra of both fresh (Fig. 16a) and used (Fig. 16b) Ni samples. The main peak at binding energies around 284.6 eV could be attributed to graphitic-like carbon (C–C or C–H) [63,64]. It was found that, in the used sample, the main peak increases and the difference spectrum (284.7 eV for fresh sample and 284.8 for used sample) may indicate the formation of graphite intercalation compounds [65]. Two additional shoulder peaks appear, together with the main peak, in the C 1s spectrum of the fresh/used sample, at binding energies at about 286.5/286.9 and 288.3 eV which may be assigned as ether groups (C–O) and carboxylic groups (C=O), respectively. The contribution of graphitic carbon (C–C or C–H) increases (from 87.3% to 93.5%), whereas those of ether (C–O) and carboxylic (C=O) groups decreases (from 7.4% to 4.8% and from 5.3% to 1.7%, respectively) in the used sample, suggesting that carbon deposition might preferentially create graphitic-like carbon structures.

Therefore, the decrease on CO<sub>2</sub> conversion on increasing temperature observed in Fig. 15 is thought to be due to Ni poisoning by carbon deposition, given that the amount of surface carbon adsorbed on the catalyst surface is expected to increase with time and temperature [2]. Moreover, the surface carbon formed is more strongly bound at increasing temperatures, as well, the maximum rate of surface carbon removal also increase with temperature [66]. The increase of carbon deposits around or near the metal particle is reported [67] to inhibit CO<sub>2</sub> dissociation and, therefore, the hydrocarbon formation via hydrogenation of surface species resulted from CO<sub>2</sub> dissociative adsorption, contributing also to the observed decrease in CO<sub>2</sub> conversion. Site blocking by excess of surface CO<sub>2</sub> coverage could also retard CO<sub>2</sub> conversion [2].

As can be observed also in Fig. 15, CO<sub>2</sub> conversion vs. temperature curves obtained for positive (+2 V) and negative polarizations (−2 V) are shifted to higher and lower conversion values, correspondingly, with respect to that obtained for open circuit conditions (0 V).

The increase in conversion values obtained for positive polarization could be because upon application of positive potentials oxygen ions are transferred from the solid electrolyte to the Ni surface and could eliminate the deposited carbon on the Ni surface [66,68,69]. Moreover, positive polarization gives rise also to an increase of surface hydrogen coverage which could also contribute to gasification of surface carbon. However, CO<sub>2</sub> conversion decreases also with temperature as a result of the concomitant increase in the extent of carbon deposition and in the stability of the surface carbon species formed [66].

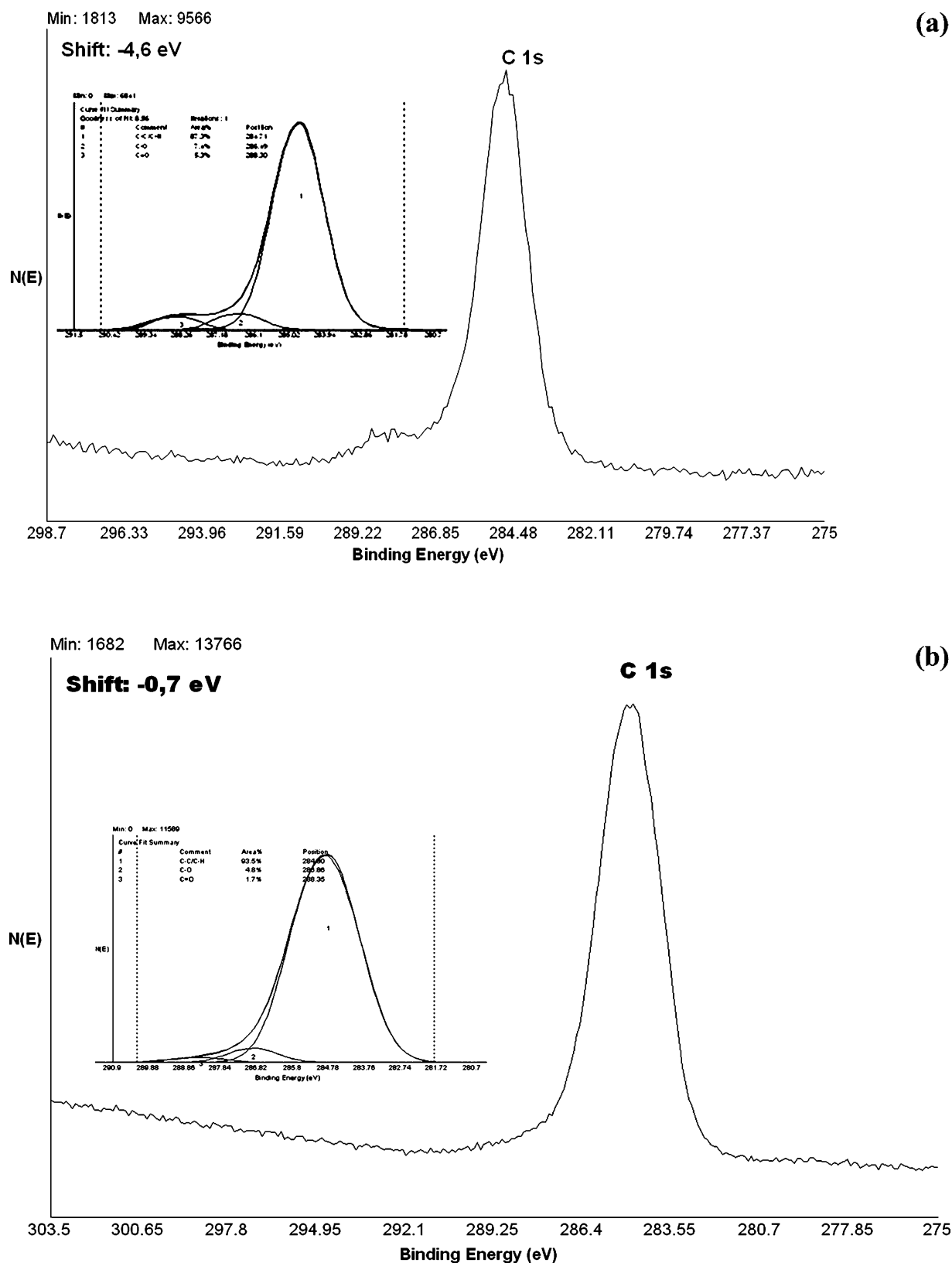


Fig. 16. C 1s XPS spectra of the Ni catalyst-working electrode film: (a) as prepared, (b) after reduction and testing.

On the contrary, the decrease in CO<sub>2</sub> conversion levels observed under negative polarization could be due to the increased surface carbon formation as a result of the improved CO<sub>2</sub> dissociation, via O<sup>2-</sup> abstraction, and enhanced hydrogen evolution.

The maximum CO<sub>2</sub> conversion was 28% for a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 4 and under anodic polarization (2 V) and at temperature of 225 °C. The maximum CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio was about 1.6 for a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 4 and under anodic polarization (2 V) and at

temperature of 350 °C, which is in agreement with the fact that electrochemical promotion effect increases as temperature increases, as a result of the increased ionic conductivity at higher temperatures.

Similar trends (not shown) in CO<sub>2</sub> conversion vs. temperature dependence were obtained both under open circuit and polarization conditions using instead a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 1.

Fig. 17 compares CO<sub>2</sub> conversion vs. temperature curves obtained for different H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios (4 and 1) under positive (Fig. 17a) and negative (Fig. 17b) polarizations, respectively.

As can be deduced from Fig. 17a, under positive polarization ( $V = 2\text{ V}$ ) where dissociative adsorption of H<sub>2</sub> is favoured, CO<sub>2</sub> conversion vs. temperature curve is shifted to lower conversion levels for the lower H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 1. Therefore, decreasing hydrogen concentration in the reactive flow led to a decrease in CO<sub>2</sub> conversion as a result of the decrease in hydrogen surface coverage below that required by stoichiometry for CO<sub>2</sub> hydrogenation to the different hydrocarbons. On the contrary, as can be obtained from Fig. 17b, upon negative polarization ( $V = -2\text{ V}$ ), where total CO<sub>2</sub> reduction via O<sup>2-</sup> abstraction from the catalyst surface is favoured, CO<sub>2</sub> conversion vs. temperature curve is shifted to higher conversion levels for the lower H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 1. This increase in conversion is thought to be due to the enhanced surface carbon formation. In fact, the lower hydrogen content in the gas feed mixture could also favour Ni poisoning by accumulation of adsorbed surface carbon as a result of the lesser hydrogen availability for surface carbon removal on using lower H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios [2,56–58], as seem to be resembled by the more pronounced slope (sharper CO<sub>2</sub> conversion decrease) of CO<sub>2</sub> conversion vs. temperature curve observed for the lower H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 1 [2]. For a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 1, the maximum CO<sub>2</sub> conversion was about 20% at 225 °C and 2 V, whereas the maximum CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio slightly exceeded the unity.

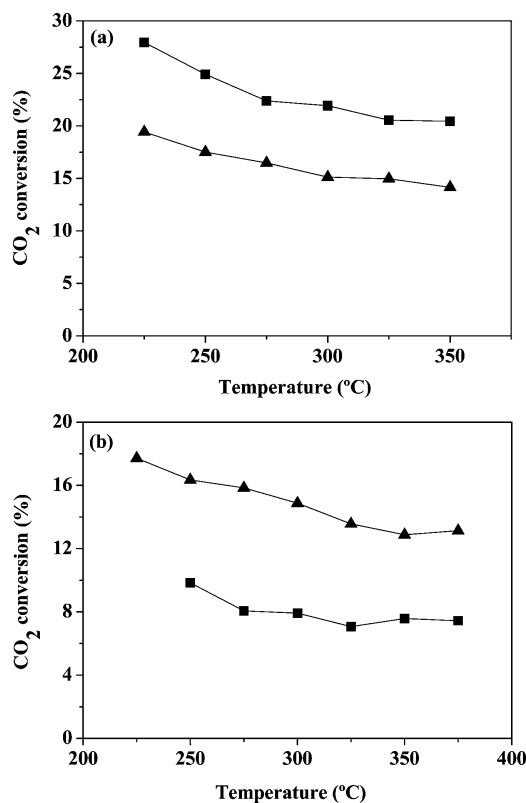


Fig. 17. Influence of temperature on CO<sub>2</sub> conversion upon (a) positive (2 V) and (b) negative (-2 V) polarization for different H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios over Ni/YSZ/Au. (225–375 °C, 90 l h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4 (■) and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 1 (▲)).

As long as it was observed that the predominant products of the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction on Ni/YSZ were hydrocarbons (mainly C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), potentiostatic experiments were also carried out using the corresponding stoichiometric H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio (around 3), at 400 °C and 90 l h<sup>-1</sup>, for comparison with results obtained on Pt/YSZ under the same conditions.

The steady state response of CO<sub>2</sub> conversion and CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio to different applied catalyst potentials (between -2 and 2 V), at 400 °C and 90 l h<sup>-1</sup> and using a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 3, is displayed in Fig. 18.

C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> are produced dominantly in the gas phase for all range of potentials.

CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio values are also rather low (up to 2.4), but CO<sub>2</sub> conversion is fairly high (up to 22.8%). The catalyst showed also a minimum at a certain potential (under open circuit conditions approx.), resembling an “inverted volcano type” electrochemical behaviour [8,33], similar to that found for Pt/YSZ.

As commented above, also in the case of Ni/YSZ, application of negative potentials favours the dissociative adsorption of CO<sub>2</sub> on the Ni catalyst surface forming adsorbed CO which could be subsequently hydrogenated to hydrocarbons. On the contrary, application of positive potentials favours the dissociative adsorption of H<sub>2</sub> on the Ni catalyst surface, increasing the coverage of adsorbed hydrogen (electron donor) which induces hydrogen assisted CO<sub>2</sub> dissociative adsorption. Formed CO can be gradually hydrogenated to the different hydrocarbons. As commented above, carbon formation incoming from CO<sub>2</sub> reduction (18) and/or CO dissociation (14), via O<sup>2-</sup> abstraction, could also contribute to CO<sub>2</sub> conversion, in special at highly negative potentials.

### 3.2.3. Electrochemically assisted CO<sub>2</sub> hydrogenation tests on Pd

The steady state effect of temperature on the behaviour of Pd/YSZ/Au was investigated through temperature programmed experiments (from 225 to 375 °C) performed at different potentials and using a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 3 and 90 l h<sup>-1</sup> of total gas flow rate.

Fig. 19a shows the effect of temperature on the conversion of CO<sub>2</sub> under open-circuit state (0 V, unpromoted conditions) and anodic (+2 V) polarization conditions, at temperatures from 225 to 350 °C, using a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 3 and 90 l h<sup>-1</sup> of total gas flow rate. As can be observed in Fig. 19b, the main products obtained were hydrocarbons (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) and dimethyl ether (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O), no CH<sub>4</sub> [10] and CO [70] formation was observed for the studied temperature range.

The mechanism of CO<sub>2</sub> hydrogenation over Pd/YSZ [10] has been proposed to be the same as commented above for Pt/YSZ. Under application of positive potentials, oxygen ions are pumped from the solid electrolyte to the catalyst surface, giving rise to an increase of the Pd catalyst work function [2–4,10] which favours H<sub>2</sub> (electron donor) dissociative adsorption (10) on Pd increasing the

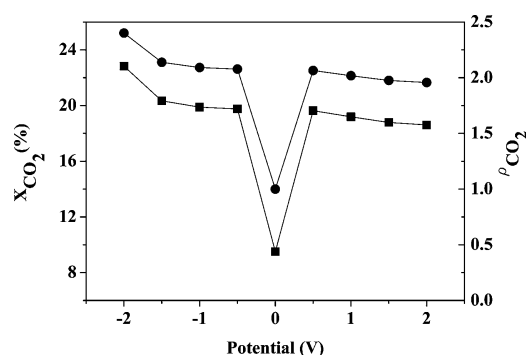
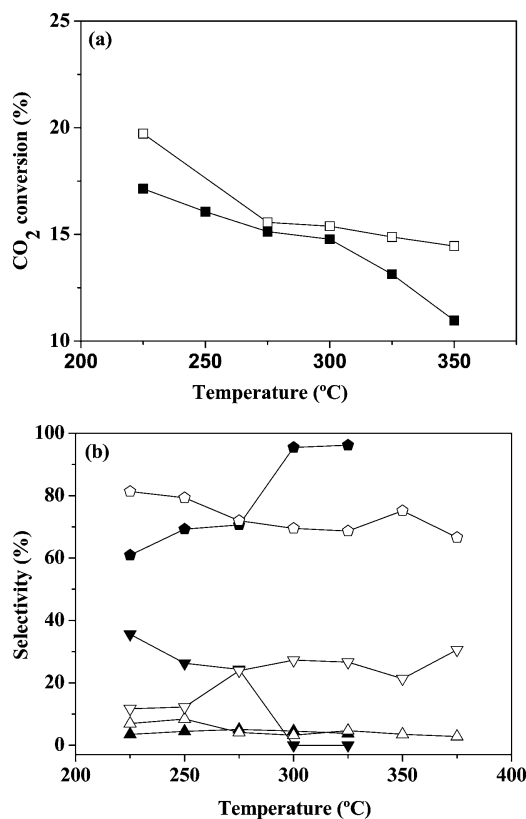
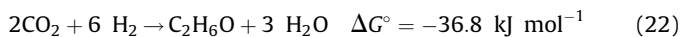


Fig. 18. Influence of the applied potential on CO<sub>2</sub> conversion (■) and CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio (●) over Ni/YSZ/Au. (400 °C, 90 l h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3).



**Fig. 19.** Influence of temperature on (a) CO<sub>2</sub> conversion (■, □) and on (b) selectivities to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (▲, △), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (▼, ▽) and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O (●, ○) over Pd/YSZ/Au under open circuit conditions (0 V, unpromoted conditions) (filled symbols) and upon positive polarization (2 V) (open symbols). (225–350 °C, 90 l h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3).

surface coverage of adsorbed hydrogen (electron donor). CO<sub>2</sub> dissociative adsorption on Pd has been also reported to be enhanced by the presence of coadsorbed hydrogen (11) [10]. CO adsorbed species resulting from CO<sub>2</sub> dissociation can be gradually hydrogenated to hydrocarbons (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> in this case) (13) and oxygenates, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O (22) in this case.



In fact, it has been reported that, on large Pd particles, adsorbed CO is hydrogenated to dimethyl ether and higher hydrocarbons, instead to CH<sub>4</sub>, because CO dissociative adsorption is also reported to be limited on big Pd particles [71–73], although large Pd particles are able to adsorb CO non-dissociatively [71]. Moreover, adsorbed CO is reported to inhibit hydrogen-assisted CO dissociation [71]. As commented above, CO was not detected in the reactor effluent. It seems that on large Pd particles CO<sub>2</sub> is reduced to form tightly adsorbed CO that is rapidly transformed to methanol and subsequently converted to dimethyl ether and higher hydrocarbons [70–76].

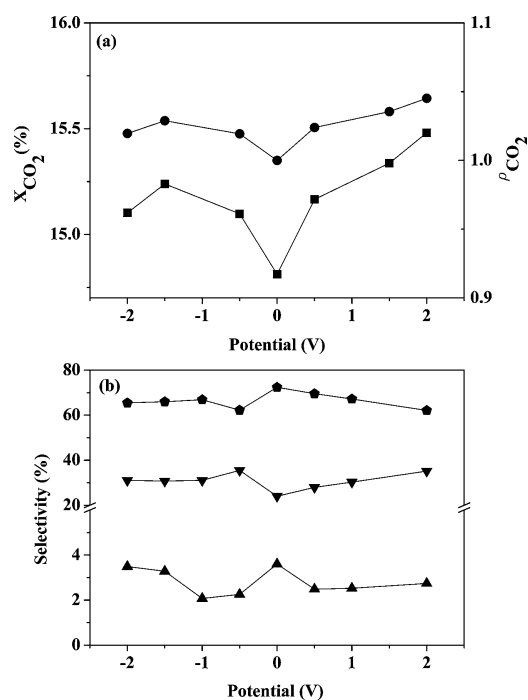
As can be observed in Fig. 19a, CO<sub>2</sub> conversion decreases on increasing temperature, in special under open circuit conditions, which according to the above findings for Ni/YSZ, it may suggest that carbon deposition is also produced in some extent over Pd/YSZ, especially at high temperature [72,74,77]. Carbon deposits are reported to suppress formation of surface hydrogen adatoms by blocking of hydrogen adsorption sites [77], inhibiting the hydrogen-assisted CO<sub>2</sub> dissociation and, therefore, the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction [74,77]. As commented above, under negative polarization (–2 V), carbon deposition is expected to be increased by CO<sub>2</sub> reduction via O<sup>2-</sup> removal from the catalyst surface. For this reason

it was decided to do not perform any additional CO<sub>2</sub> hydrogenation tests under negative polarization.

As can be observed in Fig. 19b, for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios of 3, under open circuit conditions and 90 l h<sup>-1</sup>, the formation of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (7), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (8) and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O (22) on Pd is affected significantly by the temperature, with selectivities to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O up to about 5%, 36% and 96%, respectively. Selectivity to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> shows a slight dependence on temperature, whereas selectivity to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> increases and decreases, respectively, on increasing temperature. Upon positive (2 V) polarization, the maximum value of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O selectivity is about 8.5%, 31% and 81%, respectively. Selectivity to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> is hardly affected by temperature, whereas selectivity to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> decreases and increases, respectively, on increasing temperature.

CO<sub>2</sub> conversion levels were considerably high, up to about 17%, under open circuit conditions (0 V), and around 20%, upon positive polarization (2 V). A maximum value of CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio of 1.3 was attained at 350 °C, which also agrees with the fact that electrochemical promotion effect increases with temperature as a result of the increased ionic conductivity of the solid electrolyte.

In both cases, selectivity to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> showed opposite trend towards temperature, which seems to indicate that they are formed through competitive reactions. The formation of both compounds is thermodynamically favoured under the utilized H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of three, which matched with that required by stoichiometry of the corresponding CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction. As can be inferred also from Fig. 19b, application of positive potential (2 V) favours C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> formation at the expenses of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O. This fact could be because, as reported previously in the literature [71], on relatively large Pd particles CH<sub>3</sub>OH is primarily formed by hydrogenation of the adsorbed CO resulting from CO<sub>2</sub> dissociation and it is subsequently converted to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, and, as commented above, CH<sub>3</sub>OH formation, and thus C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O formation, is favoured around open circuit conditions where coverage of both reactants (CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>) is supposed to be very similar, whereas it is hindered for higher potential values.



**Fig. 20.** Influence of the applied potential on (a) CO<sub>2</sub> conversion (■) and CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio (●) and on (b) selectivities to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (▲), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (▼) and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O (●) over Pd/YSZ/Au. (300 °C, 90 l h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3).

The effect of polarization on catalyst performance over Pd/YSZ was also investigated through potentiostatic experiments performed under a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 3, at 300 °C and 90 l h<sup>-1</sup>.

The steady state response of CO<sub>2</sub> conversion and CO<sub>2</sub> rate enhancement ratio to different applied catalyst potentials (between -2 and 2 V) is displayed in Fig. 20a. Fig. 20b shows the effect of applied potential on the selectivity to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O.

As can be noticed in Fig. 20a, CO<sub>2</sub> rate enhancement ratios are around the unity, rendering very low promotion levels at this temperature, although CO<sub>2</sub> conversion and selectivity to the renewable fuel of most industrial interest (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) are rather high. The catalyst showed also an “inverted volcano type” electrochemical behaviour (Fig. 20a). The maximum value in CO<sub>2</sub> conversion was about 15.5% at 2 V. However, selectivity to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O showed a “volcano type” electrochemical behaviour, i.e., they reach a maximum, of about 3.6% and 72.4%, respectively, at a certain potential (around 0 V), whereas C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> selectivity exhibits a concomitant minimum at the same potential, resembling an “inverted volcano type” electrochemical behaviour. The maximum value in C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> selectivity was about 35%. As can be deduced from Fig. 20b, selectivity to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> follows opposite trends against applied potential being a competition for the formation of the different hydrogenation products over the catalyst surface.

#### 4. Conclusions

In this study, different tubular (Pt, Ni or Pd)/YSZ electrochemical catalysts has been successfully prepared by application and subsequent decomposition of a metallic precursor paste (Pt/YSZ) or by electrodeless (Ni/YSZ and Pd/YSZ) and characterized by SEM, XRD and XPS techniques.

The hydrogenation of CO<sub>2</sub> over the different catalysts can be electrochemically assisted under atmospheric pressure, at relatively low temperatures and high gas flow rates and under realistic postcombustion CO<sub>2</sub> capture exiting gas compositions and discontinuous renewable H<sub>2</sub> flows. Selectivity to the different fuels of industrial interest can be modulated by modifying applied potential under given operating conditions.

CO<sub>2</sub> hydrogenation can be electrochemically enhanced for both positive and negative potentials, rendering an “inverted volcano type” electrochemical behaviour, by up to 3.2, 2.4 and 1.3 times for Pt, Ni and Pd, respectively, depending on the utilized operating conditions.

Both utilized preparation procedures resulted in relatively big metal particles which probably determined the comparatively high selectivity to methanol (up to 8% at 400 °C and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 2), hydrocarbons (almost 100% to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) and dimethyl ether (up to 96% at 300 °C and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3) obtained for Pt, Ni and Pd, respectively, and the unusual small selectivity to CH<sub>4</sub> and CO observed for Ni and Pd.

The CO<sub>2</sub> hydrogenation on the Pt/YSZ catalyst at 400 °C leads to the formation of CO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and methanol, but CH<sub>4</sub> was also formed for a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 2, although the maximum CH<sub>4</sub> selectivity attained was rather low (of about 3%). The conversion of CO<sub>2</sub> reaches a maximum of 24.5% also for a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 2, but with very low promotion levels. Selectivities to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>OH and CH<sub>4</sub> were electrochemically enhanced by up to 6, 3, 800 and 30 times, respectively, depending on the utilized H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio.

The same reaction on Ni/YSZ at temperatures between 225 and 400 °C leads mainly to the formation of hydrocarbons (mostly C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>). CO<sub>2</sub> conversion reaches a maximum of 28% for a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 4 under anodic polarization (2 V) and at 225 °C, but with low promotion levels.

Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on Pd/YSZ at temperatures in the range of 225–375 °C results in the formation of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and dimethyl

ether (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) both under normal catalytic and polarization conditions. CO<sub>2</sub> conversion levels were considerably high, up to 20% at 225 °C and increases upon positive polarization. Selectivity to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O reached values up to 8.5%, 36% and 96%, respectively, but positive polarization favours C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> formation at the expenses of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O.

Therefore, this study addresses some scale-up aspects, such as operation at high flow rates and atmospheric pressure, under realistic gas compositions and using catalyst-electrode configurations easily adaptable to the existing catalytic devices (conventional flow reactors), and, in the case of Ni, based on a cheap, widespread and non-precious catalyst, and prepared by a commercial ready procedure, which may have an impact on the potential practical application of the process for CO<sub>2</sub> recycling, contributing not only to controlling the global “Green-house Effect”, but also to the availability of fuel sources for the future.

#### Acknowledgements

The authors acknowledge support from Ministerio de Ciencia e Innovación of Spain (Project ENE2010-15569). Pedro J. Martínez is grateful to Ministerio de Ciencia e Innovación of Spain for the research grant BES-2011-046902.

#### References

- [1] G.A. Olah, A. Goepfert, G.K.S. Prakash, *J. Org. Chem.* 74 (2009) 487–498.
- [2] F. Ocampo, B. Louis, A. Kiennemann, A.C. Roger, *Mater. Sci. Eng.* 19 (2011) 1–11.
- [3] S.K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, R. Purcell, *Int. J. Greenhouse Gas Control* 4 (2010) 44–50.
- [4] D.T. Whipple, P.J. Kenis, *J. Phys. Chem. Lett.* (2010) 3451–3458.
- [5] E.I. Papaioannou, S. Souentie, A. Hammad, C.G. Vayenas, *Catal. Today* 146 (2009) 336–344.
- [6] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3703–3727.
- [7] G. Karagiannakis, S. Zisekas, M. Stoukides, *Solid State Ionics* 162–163 (2003) 313–318.
- [8] 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.
- [9] G. Pekridis, K. Kalimeri, N. Kakkidis, E. Vakouftsi, E.F. Iliopoulou, C. Athanasiou, G.E. Marnellos, *Catal. Today* 127 (2007) 337–346.
- [10] S. Bebelis, H. Karisali, C.G. Vayenas, *Solid State Ionic* 179 (2008) 1391–1395.
- [11] S. Bebelis, H. Karasali, C.G. Vayenas, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 1127–1133.
- [12] D. Theleritis, S. Souentie, A. Siokou, A. Katsaounis, C.G. Vayenas, *ACS Catal.* 2 (2012) 770–780.
- [13] V. Jiménez, C. Jiménez-Borja, P. Sánchez, A. Romero, E.I. Papaioannou, D. Theleritis, S. Souentie, S. Brosda, J.L. Valverde, *Appl. Catal. B* 107 (2011) 210–220.
- [14] D. Tsiplakides, S. Balomenou, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 14 (2008) 97–105.
- [15] D. Tsiplakides, S. Balomenou, *Catal. Today* 146 (2009) 312–318.
- [16] A. Anastasijevic, *Catal. Today* 146 (2009) 308–311.
- [17] E. Ruiz, D. Cillero, P.J. Martínez, A. Morales, G. San Vicente, G. de Diego, J.M. Sánchez, *Catal. Today* 210 (2012) 55–66.
- [18] A. Morales, *EU EP* 1 321 539 A2.
- [19] W. Wang, J. Gong, *Front. Chem. Sci. Eng.* 5 (2011) 2–10.
- [20] C. Guizard, A. Princivalle, *Catal. Today* 146 (2009) 367–377.
- [21] E. Mutoro, C. Koutsodontis, B. Luerssen, S. Brosda, C.G. Vayenas, J. Janek, *Appl. Catal. B* 100 (2010) 328–337.
- [22] Y.-X. Pan, C.-J. Liu, T.S. Wiltowski, Q. Ge, *Catal. Today* 147 (2009) 68–76.
- [23] J.-S. Kim, S.-B. Lee, M.-J. Choi, K.-W. Lee, *Chem. Catal. Today* 115 (2006) 228–234.
- [24] M. Kisida, K. Umakoshi, J.-I. Ishiyama, H. Nagata, K. Wakabayashi, *Catal. Today* 29 (1996) 355–359.
- [25] A. de Lucas Consuegra, A. Caravaca, J. Gonzalez-Cobos, J.L. Valverde, F. Dorado, *Catal. Commun.* 15 (2011) 6–9.
- [26] A. de Lucas-Consuegra, A. Caravaca, P.J. Martínez, J.L. Endrino, F. Dorado, J.L. Valverde, *J. Catal.* 274 (2010) 252–258.
- [27] K.V.R. Chary, D. Naresh, V. Vichwanathan, M. Sadakane, W. Ueda, *Catal. Commun.* 8 (2007) 471–477.
- [28] A. Mosquera, D. Horwat, L. Vazquez, A. Gutierrez, A. Erko, A. Anders, J. Andersson, J.L. Endrino, *J. Mater. Res.* 27 (2012) 829–836.
- [29] K.S. Kim, N. Winograd, *Surf. Sci.* 43 (1974) 625–643.
- [30] A.P. Grosvenor, M.C. Biesinger, R.S.C. Smart, N.S. McIntyre, *Surf. Sci.* 600 (2006) 1771–1779.
- [31] S.W. Hong, C.H. Shin, J.W. Park, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) G85–G88.
- [32] C.H. Choi, S.H. Park, S.I. Woo, *Phys. Chem. Phys.* 14 (2012) 6842–6848.
- [33] S. Brosda, C.G. Vayenas, J. Wei, *Appl. Catal. B* 68 (2006) 109–124.
- [34] P.J. Lunde, F.L. Kester, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 13 (1) (1974) 27–33.
- [35] N. Hoshi, T. Mizumura, Y. Hori, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 883–887.
- [36] P. Dube, G.M. Brisard, *J. Electroanal. Chem.* 582 (2005) 230–240.

- [37] G.M. Brisard, A.P.M. Camargo, F.C. Nart, T. Iwasita, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 603–607.
- [38] K.-P. Yu, W.-Y. Yu, M.-C. Kuo, Y.-C. Liou, S.-H. Chien, Y. Hori, *Appl. Catal. B* 84 (2008) 112–118.
- [39] K. Shao, M. Chen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 170 (2001) 245–249.
- [40] S.J. Choe, D.H. Park, D.S. Huh, *Bull. Korean Chem. Soc.* 21 (2000) 779–784.
- [41] T.M. Gür, H. Wise, R.A. Huggins, *J. Catal.* 129 (1991) 216–224.
- [42] P. Vernoux, F. Gaillard, C. Lopez, E. Siebert, *Solid State Ionics* 175 (2004) 609–613.
- [43] I. Nova, L. Castoldi, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, *Catal. Today* 75 (2002) 431–437.
- [44] E.C. Corbos, X. Courtois, N. Bion, P. Marecot, D. Duprez, *Appl. Catal. B* 76 (2007) 357–367.
- [45] A. de Lucas-Consuegra, F. Dorado, J.L. Valverde, R. Karoum, P. Vernoux, *J. Catal.* 251 (2007) 474–484.
- [46] M. García-Diéguez, I.S. Prieta, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, I. Malpartida, L.J. Alemany, *Catal. Today* 149 (2010) 380–387.
- [47] R. Sahki, O. Benlounes, O. Chérifi, R. Thouvenot, M.M. Bettahar, S. Hocine, *React. Kinet. Mech. Catal.* 103 (2011) 391–403.
- [48] F.J. Willians, M.S. Tikhov, A. Palermo, N. Macleod, R.M. Lambert, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 2800–2808.
- [49] M. Kuriyama, H. Tanaka, S. Ito, T. Kubota, T. Miyao, S. Naito, K. Tomishige, K. Kunimori, *J. Catal.* 252 (2007) 39–48.
- [50] Y. Souma, H. Ando, M. Fujiwara, R. Kieffer, *Energy Convers. Manage.* 36 (1995) 593–596.
- [51] C.K. Kuo, N.D. Patel, A. Tan, P. Sarkar, P.S. Nicholson, *Solid State Ionics* 53–56 (1992) 564–570.
- [52] E. Vesselli, M. Rizzi, L. De Rogatis, X. Ding, A. Baraldi, G. Comelli, L. Savio, L. Vattuone, M. Rocca, P. Fornasiero, A. Baldereschi, M. Peressi, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 402–406.
- [53] C. Schild, A. Wokaun, R.A. Koeppel, A. Baiker, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 6341–6346.
- [54] M.A. Vannice, *J. Catal.* 44 (1976) 152–162.
- [55] F. Mariño, M. Boveri, G. Baronetti, M. Laborde, *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 665–668.
- [56] S.J. Choe, H.J. Kang, S.J. Kim, S.B. Park, D.H. Park, D.S. Huh, *Bull. Korean Chem. Soc.* 26 (2005) 1682–1688.
- [57] J.G. McCarty, H. Wise, *J. Catal.* 57 (1979) 404–416.
- [58] P.K. Bajpai, N.N. Bakhshi, *Can. J. Chem. Eng.* 60 (1982) 4–10.
- [59] J. Kuhn, O. Kesler, *J. Powder Sour.* 246 (2014) 430–437.
- [60] M. Marinsek, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 50 (2011) 135–142, <http://dx.doi.org/10.3989/cyv.182011>.
- [61] J.M. García-Vargas, J.L. Valverde, A. de Lucas-Consuegra, B. Gómez-Monedero, P. Sánchez, F. Dorado, *Appl. Catal. A* 431–432 (2012) 49–56.
- [62] P. Djnovic, I.G.O. Crnivec, B. Erjavec, A. Pintar, *Appl. Catal. B* 125 (2012) 259–270.
- [63] Y. Shu, M. Ichikawa, *Catal. Today* 71 (2001) 55–67.
- [64] B.M. Weckhuysen, M.P. Rosynek, J.H. Lunsford, *Catal. Lett.* 52 (1998) 31–36.
- [65] H. Estrade-Szwarczkopf, B. Rousseau, *J. Phys. Chem. Solids* 53 (1992) 419–436.
- [66] C.M. Finnerty, N.J. Coe, R.H. Cunningham, R.M. Ormerod, *Catal. Today* 46 (1998) 137–145.
- [67] L.V. Mattos, E. Rodino, D.E. Resasco, F.B. Passos, F.B. Noronha, *Fuel Process. Technol.* 83 (2003) 147–161.
- [68] T. Forita, K. Yamaji, T. Kato, H. Kisimoto, Y. Xiong, N. Sakai, M.E. Brito, H. Yokokawa, *J. Powder Sour.* 145 (2005) 133–138.
- [69] J. Millichamp, T.J. Mason, N.P. Brandon, R.J.C. Brown, R.C. Maher, G. Manos, T.P. Neville, D.J.L. Brett, *J. Powder Sour.* 235 (2013) 14–19.
- [70] N. Furuya, T. Yamazaki, M. Shibata, *J. Electroanal. Chem.* 431 (1997) 39–41.
- [71] F.A.P. Cavalcanti, C. Dossi, L.L. Sheu, W.M.H. Sachtler, *Catal. Lett.* 6 (1990) 289–300.
- [72] A. Erdöhelyi, M. Pásztor, F. Solymosi, *J. Catal.* 98 (1986) 166–177.
- [73] R. Thomson, C. Montes, M.E. Davis, E.E. Wolf, *J. Catal.* 124 (1990) 401–415.
- [74] H. Yoshitake, T. Kikkawa, G. Muto, K. Ota, *J. Electroanal. Chem.* 396 (1995) 491–498.
- [75] C. Schild, A. Wokaun, *J. Mol. Catal.* 63 (1990) 223–242.
- [76] L. Fan, K. Fujimoto, *Appl. Catal. A* 106 (1993) L1–L7.
- [77] S.K. Shaikhutdinov, M. Frank, M. Bäumer, S.D. Jackson, R.J. Oldman, J.C. Hemminger, H.J. Freund, *Catal. Lett.* 80 (2002) 115–121.

## **PUBLICACIÓN 5:**

---

**Esperanza Ruiz, Domingo Cillero, Pedro J. Martínez, Ángel Morales, Gema San Vicente, Gonzalo de Diego, José María Sánchez,** “*Electrochemical synthesis of fuels by CO<sub>2</sub> hydrogenation on Cu in a potassium ion conducting membrane reactor at bench scale*”. *Catalysis Today* 236 (2014) 108–120.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.01.016>





# Electrochemical synthesis of fuels by CO<sub>2</sub> hydrogenation on Cu in a potassium ion conducting membrane reactor at bench scale



Esperanza Ruiz\*, Domingo Cillero, Pedro J. Martínez, Ángel Morales, Gema San Vicente, Gonzalo de Diego, José María Sánchez

Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Av. Complutense, 40, 28040 Madrid, Spain

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 5 August 2013

Received in revised form 9 January 2014

Accepted 12 January 2014

Available online 9 February 2014

### Keywords:

Electrochemical synthesis

Bench scale

CO<sub>2</sub> hydrogenation

Cu/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

CO<sub>2</sub> recycling

## ABSTRACT

The electrochemical synthesis of fuels by CO<sub>2</sub> hydrogenation was studied over a cheap, widespread and non-precious Cu catalyst in a potassium ion conducting membrane (K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) reactor at bench scale, under atmospheric pressure, at relatively low temperatures and high gas flow rates, with varying H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios and using gas compositions representative of post-combustion CO<sub>2</sub> capture exit streams and easily scalable catalyst–electrode configurations, as an approach towards its potential practical application.

The Cu catalyst film was deposited by electroless and characterised both as prepared and after testing. The presence of Cu<sup>+</sup> and relatively big Cu particles probably determined the high selectivity to CH<sub>3</sub>OH and the unusual small selectivity to CO and CH<sub>4</sub>.

Selectivities to CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O were electrochemically enhanced up to a maximum of 34, 22 and 3.4 times, respectively. The optimum temperature for the electrochemically assisted CO<sub>2</sub> hydrogenation was selected to be 325 °C. Higher gas flow rates favoured the synthesis of dimethyl ether at the expense of methanol and ethanol formation. CO<sub>2</sub> conversion increased with H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio, whereas selectivity to fuels showed a maximum for a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 2. Selectivity to dimethyl ether follows an opposite trend vs. H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio with respect to methanol and ethanol ones.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Due to the depletion of fossil fuels and the increasing CO<sub>2</sub> atmospheric levels incoming from combustion, valorisation of CO<sub>2</sub> to fuels is viewed as a complementary strategy for reducing CO<sub>2</sub> emissions, allowing their recycling and, therefore, a more sustainable use of the energy resources. Chemical recycling of carbon dioxide, as an energy carrier, from combustion sources can be achieved via its capture and subsequent hydrogenation to fuels (methanol, dimethyl ether, ethanol, etc.), given that any available renewable energy source (wind, solar or hydraulic) is used for both production of needed hydrogen (by water electrolysis) and chemical conversion of CO<sub>2</sub>. In this way, carbon dioxide can be transformed from a detrimental greenhouse gas causing global warming into a valuable, renewable, environmentally neutral and inexhaustible fuel source for the future [1–4].

It can be predicted that increasing amounts of cheap CO<sub>2</sub> will be available from carbon sequestration in the near future. Moreover, the potential use of methanol and derivatives (dimethyl ether) as fuels leads to forecast a growth in the demand of both

compounds. Currently, methanol is produced at industrial level from syngas streams over Cu based conventional catalysts operating at high pressure to promote the hydrogenation reaction. However, these catalysts are not so effective for CO<sub>2</sub>-rich sources (CO<sub>2</sub> capture streams) under operating conditions of interest. Dimethyl ether and other hydrocarbons can be also formed over Cu based catalysts with improved CO<sub>2</sub> conversion [5].

The application of small currents or potentials between a metal catalyst which is in contact with a solid electrolyte and a counter electrode results in the moving of promoting species to the catalyst surface, allowing altering the catalytic performance for the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction and the selectivity to the desired products, as well as to simultaneously monitor and control the reaction during the process [6]. CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu is susceptible of being electrochemically assisted, allowing operation of the catalyst under milder conditions [7]. The electrochemically promoted CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction has been studied over Pt on YSZ (an O<sup>2-</sup> conductor) [8,9] or K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a K<sup>+</sup> conductor) [10], Pd on YSZ or Na-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a Na<sup>+</sup> conductor) [11], Rh on YSZ [8,12], Ru on YSZ or Na-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13,14] and Ni or Ru impregnated carbon nanofibers on YSZ [15]. However, there are few previous studies of CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu in solid electrolyte ion conducting membrane reactors. It has been studied over Cu on SrZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-α</sub> (a proton conductor) [7] and over Cu on TiO<sub>2</sub>-YSZ

\* Corresponding author. Tel.: +34 91 346 0887; fax: +34 91 346 6269.

E-mail address: [esperanza.ruiz@ciemat.es](mailto:esperanza.ruiz@ciemat.es) (E. Ruiz).

[8]. In addition, these studies have been carried out using reaction conditions and gas compositions that are not representative of real post-combustion CO<sub>2</sub> capture exit streams. Therefore, aspects regarding the practical application of the technology have not been addressed in detail [16–18]. On the other hand, some previous works [19–23] demonstrated that CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> chemisorption over Cu surfaces can be modified by the presence of potassium, and consequently the catalytic performance of Cu catalyst towards the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction can be electrochemically altered by controlling the potassium surface concentration on the catalyst surface.

This work presents a bench-scale study of electrochemical synthesis of renewable fuels by CO<sub>2</sub> hydrogenation over a cheap, widespread and non-precious Cu catalyst on K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, at high flow rates, under atmospheric pressure and at relatively low temperatures, using gas compositions representative of post-combustion CO<sub>2</sub> capture streams and catalyst–electrode tubular configurations easily adaptable to existing catalytic devices (conventional flow reactors) and prepared by a readily scalable procedure. Moreover, in this study, we evaluate the influence of temperature and gas flow rate on the extent of the electrochemically assisted CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction and on the selectivity for the different target oxygenated fuels. Changing H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios (from 2 to 4) have been explored in order to consider the effect of a discontinuous H<sub>2</sub> flow, as the H<sub>2</sub> needed for CO<sub>2</sub> hydrogenation may be discontinuously produced by water electrolysis only when electricity demand is low and from intermittent renewable energy sources [2,3].

## 2. Experimental

### 2.1. Electrochemical catalyst

The electrochemical cell evaluated in this work consisted of a thin Cu film (catalyst-working electrode) deposited by electroless on the outer surface of a 28-mm-i.d., 100-mm-long, and 1–2-mm-thick K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tube, closed flat at one end (IONOTEC). A gold counter electrode was painted on the inner side of the solid electrolyte tube to perform polarizations. Gold was chosen as counter electrode material because it is reported [8] to be inert for the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction.

The Au counter electrode was prepared by painting the inner side of the K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tube with a gold paste (HERAEUS-C5729). The deposited paste was dried at 150 °C during 10 min, heated to 850 °C at a controlled rate and, finally, annealed at 850 °C [11] during 10 min, following instructions of the gold paste supplier and taking into account recommendations given by the solid electrolyte supplier (IONOTEC).

After that, the copper layer was deposited on the outer surface of the K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tube by electroless deposition technique. Electroless deposition [24–28] is the process of depositing a metallic coating from a solution without the application of external electrical power, so it is therefore applicable to non-conducting substrates, as is the case. Substrates need to be activated with a catalyst, usually palladium, to start deposition. Most metals, including Cu, are electrocatalytic so, once deposition starts, it keeps on going increasing layer thickness.

In this case, the outer surface of the candle was firstly cleaned with a mix of acetone and methanol (50/50) and then activated by introducing it in a solution containing 0.001 M of palladium chloride followed by rinsing. After palladium activation, the K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tube was immersed, during one hour, in the electroless deposition bath that contains: copper sulphate as metal source, sodium and potassium tartrate as complexing agent, sodium hydroxide to adjust pH and formaldehyde as reducing agent. Solution temperature was kept at 25 °C under bubbling of a small amount of air in

the solution. Finally, the substrate tube was rinsed with distilled water and dried in air in an oven at 70 °C.

### 2.2. Catalyst characterisation

The Cu film was characterized, both as prepared and after reduction and testing, by Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques.

The morphology of the catalyst film was investigated via SEM using a HITACHI S-2500 instrument of 25 kV of accelerating voltage and 35 Å of resolution.

XRD patterns of the catalyst-working electrode film were recorded on a PHILIPS “Xpert-MPD” instrument using a Cu Kα X-ray source (45 kV and 40 mA), a 2θ range of 15–75°, a step size of 2θ = 0.03° and a step time of 2 s.

The surface chemical composition of the Cu film was examined by XPS using a PerkinElmer PHI 5400 System equipped with a Mg Kα (*hν* = 1253.6 eV) excitation source running at 15 kV and 20 mA and having a beam diameter of 1 mm. Base pressure in the analysis chamber was maintained at about 10<sup>−9</sup> Torr. The pass energy was set at 89.5 eV for general spectra (0–1100 eV) and at 35.75 eV for high resolution spectra. The energy scale was referenced to the carbon 1s signal at 285.0 eV.

### 2.3. Experimental set-up

Electrochemically assisted CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu was studied in a bench-scale plant described in detail elsewhere [10].

Post-combustion CO<sub>2</sub> capture gas components and hydrogen can be fed by mass flow controllers. Steam can be added by vaporising water fed into a boiler by a metering pump. The mixed wet gas can be then preheated and sent to a fixed-bed down-flow quartz reactor, with 35 mm of diameter and 900 mm of length, heated by a three-zone electrical furnace. Polarization across the cell was imposed and measured using a potentiostat–galvanostat.

Gaseous products from the reactor were passed through a heated transfer line to the gas analysis system to prevent condensation of any volatile products. Gas composition was simultaneously determined using a gas microchromatograph (VARIAN CP-4900) and an NDIR CO<sub>2</sub>/CO (FUJI ELECTRIC ZKJ) on line analyser [10], enabling the analysis of: H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, methanol, dimethyl ether, ethanol, formic acid and acetic acid.

The gas micro-chromatograph (VARIAN CP-4900) is equipped with three column modules: a PLOT Molecular Sieve 5 Å (10 m × 0.32 mm), a PORAPLOT Q (10 m × 0.15 mm) and a CP-SIL 5 CB (6 m × 0.15 mm) [10]. Each column is connected to the corresponding micro thermal conductivity detector (micro-TCD). The gas chromatography analysis was performed at constant temperature and pressure, but the conditions differ for each column module and are as follows: 40 °C and 20 psi, 41 °C and 25 psi and 41 °C and 7.3 psi for the PLOT Molecular Sieve, PORAPLOT Q and CP-SIL 5 CB, respectively.

Helium is used both as carrier and reference gas for the thermal conductivity detectors.

### 2.4. Operating conditions and procedure

The electrochemical catalyst was appropriately placed in the reactor, with the closed flat end of the tube facing the inlet gas stream, in order to avoid by-pass phenomena and to ensure a good catalyst-reactive gas contact.

The electrical connections in the reactor were made from gold wires [8]. Both catalyst (Cu) and counter (Au) electrodes were connected via gold wires (one point-spot connection) to the

galvanostat–potentiostat without using a current collector grid. The current uniformity over the entire catalyst surface was ensured because the in-plane or surface resistance of the Cu film (both as prepared and after testing) was determined to be below 1  $\Omega$ , which is small enough (below 30  $\Omega$ ) [15] as to guarantee equal current distribution over the entire catalyst surface. For this purpose, after preparation of the Cu catalyst electrode and before performing any CO<sub>2</sub> hydrogenation tests, the in-plane or surface resistance of the Cu catalyst film was obtained by measurement of the electric resistance between two point contacts taken at different distance from each other (from 10 to 90 mm). In the case of Au counter electrode film, the corresponding surface resistance resulted to be also very low (of about 0.4  $\Omega$ ).

Before the CO<sub>2</sub> hydrogenation tests, the Cu film was firstly reduced in a stream of H<sub>2</sub> at 400 °C during 1 h [10].

A positive potential of 4 V was applied between the Cu and the Au electrodes during 30 min prior to each test in order to clean the Cu catalyst surface from potassium ions, which could thermally migrate to the catalyst surface, and to ensure the decomposition of any potential carbon dioxide adsorbed species, as a way to define a reproducible reference state (unpromoted state) of the Cu catalyst surface. At the end of this time, the current density dropped to almost zero. This potential value is about the decomposition voltage, i.e., the electrode potential above which the current starts to increase appreciably concurring with solid electrolyte decomposition, reported for Na- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [29]. However, in accordance with literature [30], no evidence of solid electrolyte decomposition could be found from the dependence of current on potential observed in previous cyclic voltammetry studies of the Cu catalyst (not shown). The stability of the K- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrolyte was confirmed by measurements of the cell resistance before and after hydrogenation tests, which revealed that it stayed the same after testing.

The electrochemical experiments were performed both under temperature programmed manner, by following the effect of temperature (between 200 and 400 °C) on the catalytic performance and selectivity at different applied potentials, and under potentiostatic mode, by following the influence of the applied potential (between 4 and –2 V) on CO<sub>2</sub> conversion and selectivity to the different products at a given temperature. The effect of polarization (under application of constant potentials from 4 to –2 V) on catalyst performance was investigated at the temperature selected from the temperature programmed tests, using different gas flow rates (90 and 522 l h<sup>–1</sup>) and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios (between 2 and 4) to determine the influence of operating conditions on CO<sub>2</sub> conversion and selectivity to the different products.

CO<sub>2</sub> hydrogenation tests were performed under H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> binary mixtures, although a small amount of N<sub>2</sub> (about 0.5%) was added to the reaction gas mix as an internal standard. Accordingly [10], CO<sub>2</sub> conversion ( $X_{\text{CO}_2}$ ) and “CO<sub>2</sub> free selectivity” is defined as (1) and (2), respectively:

$$X_{\text{CO}_2} = \left( 1 - \frac{[\text{CO}_2]_o \times [\text{N}_2]_i}{[\text{CO}_2]_i \times [\text{N}_2]_o} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$S_i = \frac{n_i \times M_i}{\sum_{i=1}^{i=n} n_i \times M_i} \times 100 \quad (2)$$

where  $[\text{CO}_2]_i$  and  $[\text{CO}_2]_o$  are the corresponding CO<sub>2</sub> molar quantities at the inlet and outlet of the reactor. As well,  $[\text{N}_2]_i$  and  $[\text{N}_2]_o$  are N<sub>2</sub> molar quantities at the inlet and outlet of the reactor, respectively. Additionally,  $S_i$  is the selectivity to product  $i$ ,  $n_i$  the number of carbon atoms of product  $i$  and  $M_i$  is the moles of product  $i$ , respectively.

The coverage of potassium ( $\theta_K$ ) established on the Cu surface for each applied potential at steady state conditions was estimated according to Faraday's law (3) [31]. Where  $F$  is the Faraday's

constant,  $N$  the surface mol or electrochemical active surface area (mol of active sites) of the Cu catalyst electrode,  $I$  is the current observed upon application of each potential (V) and  $t$  is the time of current application (1500 s at each potential).

$$\theta_K = \frac{(-I \times t)}{(F \times N)} \quad (3)$$

The effect of polarization on catalyst performance for the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction was gauged in terms of promotion index ( $PI_{K_i}$ ) (4) [6] for each fuel product formation (methanol, ethanol and dimethyl ether).

$$PI_{K_i} = \frac{\Delta r_i / r_{oi}}{\theta_K} \quad (4)$$

where  $\Delta r_i$  is the electropromoted variation in catalytic rate of formation of product  $i$  and  $r_{oi}$  is the unpromoted catalytic rate of formation of product  $i$ .

The value of current efficiency or Faradic efficiency ( $\eta_c$ ) and energy cost ( $C_E$ ) were calculated for each fuel product formation (methanol, ethanol and dimethyl ether) under different applied potentials and operating conditions, following the expressions (5) and (6), respectively:

$$\eta_c = \frac{\{(m_p / M_p) \times (v_e / v_p) \times F\}}{I \times t} \quad (5)$$

$$C_E = V \times F \times \frac{(v_e / v_p)}{(\eta_c \times M_p)} \quad (6)$$

where  $v_e$  is the number of electrons transferred and  $v_p$  is the stoichiometric coefficient in each product formation reaction. Additionally,  $m_p$  and  $M_p$  are the mass and molecular weight of product formed, respectively.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Catalyst characterisation studies

As reported in literature [6], the utilised preparation technique determines also porous structure, surface morphology and particle size of the metal thin film and therefore the electrochemically assisted catalytic behaviour of the system.

SEM micrographs of Cu catalyst-working electrode film, both as prepared and after testing, are shown in Fig. 1a and b, respectively. XRD patterns of the Cu catalyst-working electrode film, both as prepared and after testing, are also depicted in Fig. 2a and b, respectively. The peak at around  $2\theta=43.3$  was identified as the main diffraction peak of metallic Cu (JCPDS card no. 01-085-1326); whereas the peak at about  $2\theta=36.5$  was assigned to the main diffraction peak of Cu<sub>2</sub>O (JCPDS card no. 01-077-0199). The rest of the peaks may be ascribed to the K- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid electrolyte (JCPDS card no. 00-051-0769 and 01-084-0380).

Moreover, the average crystallite size of the samples was evaluated from X-ray broadening of the main metallic Cu diffraction peak at  $2\theta=43.3$  by using the well-known Debey-Scherrer equation [32,33]. The average particle size resulted to be of about 23 nm for the fresh catalyst and around 60 nm for the used sample.

As can be observed in Fig. 1a, the obtained Cu film seems to resemble a typical foam structure [34], suggesting that it is porous (allowing reactants and products diffusion), with a small particle size (associated with high reactivity), as determined by XRD, and continuous, as verified by electrical conductivity measurements. Therefore, the utilised electroless technique allows preparation of a thin Cu catalyst film with the suitable morphology, microstructure and electrical properties (surface resistance below 1  $\Omega$ ) required for the electrochemically assisted tests [35]. XPS analysis results (not shown) confirmed also that the Cu catalyst surface (as prepared)

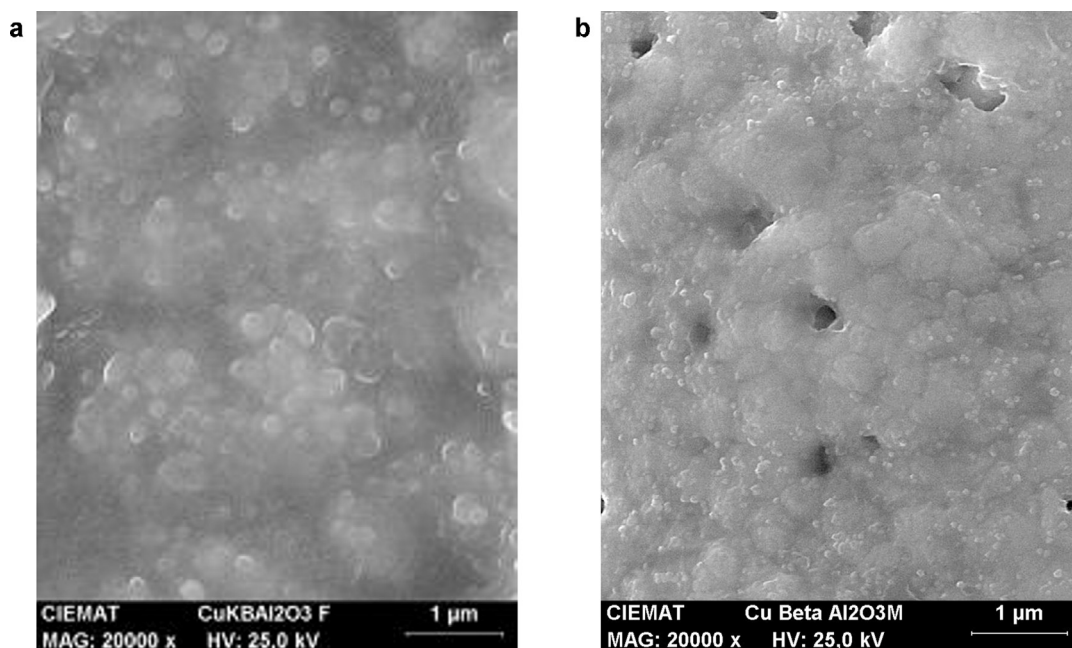


Fig. 1. SEM micrographs of the Cu catalyst-working electrode film: (a) as prepared, (b) after reduction and testing.

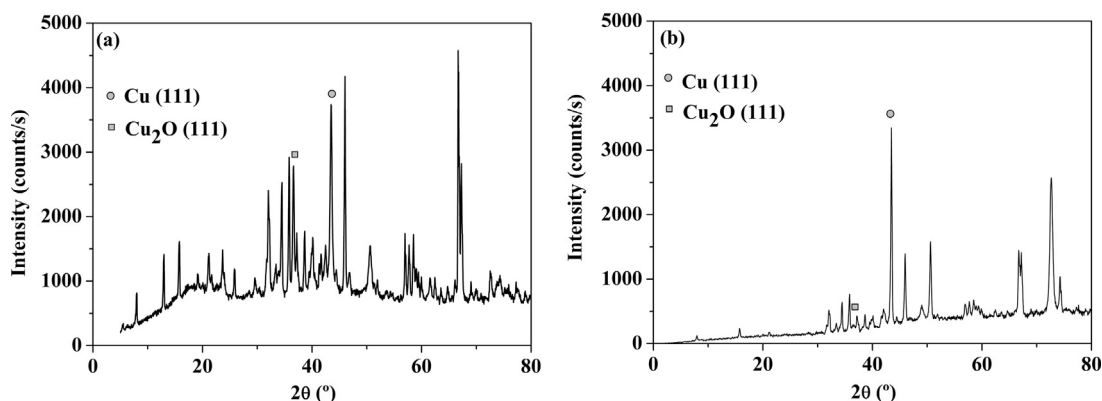


Fig. 2. XRD analysis of the Cu catalyst-working electrode film: (a) as prepared, (b) after reduction and testing.

was free of chlorine or any other poisoning adsorbent which could be potentially incorporated in the course of catalyst preparation by electroless.

It seems that exposure of the Cu catalyst film to hydrogen and reducing testing gas environment resulted in an almost complete reduction of Cu oxide to metallic Cu and in sintering of metallic Cu particles [36], giving rise to an increase in Cu particle size, as resembled by the fact that reference XRD peak of  $\text{Cu}_2\text{O}$  almost disappeared and metallic Cu XRD peak turned sharper in the used sample.

Cu metal dispersion has been also estimated from the obtained particle diameter [37]. Cu dispersion decreases from 4.7% in the fresh sample to 1.8% in the used sample. In addition, the surface Cu/Al ratios obtained from XPS technique, which reflect the copper dispersion on alumina support [38], were found to be 3.5 and 2.4 for fresh and used samples, respectively. Therefore, as reported by literature [36,39], after reduction and reaction, metallic Cu crystallites sinter increasing their size while decreasing Cu dispersion.

In fact, according to XRD analysis, there is a redox between metallic Cu ( $\text{Cu}^0$ ) and  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $\text{Cu}^+$ ) involved in the mechanism of Cu catalysis. Two models [40,41], redox and formate decomposition/hydrogenation pathways, have been proposed to explain

the mechanism of  $\text{CO}_2$  hydrogenation on Cu-based catalysts. In the redox model,  $\text{CO}_2$  dissociation takes place on  $\text{Cu}^0$  to form CO (which could be further hydrogenated to other products) and  $\text{Cu}_2\text{O}$  which is subsequently reduced by hydrogen.  $\text{CO}_2$  dissociation may be inhibited in the case of  $\text{Cu}_2\text{O}$  was not completely reduced by hydrogen, therefore a parallel pathway was suggested, the formate decomposition/hydrogenation mechanism; in this case, the intermediate is proposed to be the formate species produced from association of hydrogen and  $\text{CO}_2$  [40–43], which may result in methanol formation by hydrogenation and/or in  $\text{CO}/\text{CO}_2$  release by decomposition.  $\text{Cu}^0$  and  $\text{Cu}^+$  were proposed to coexist on the Cu catalyst surface, in special in the presence of potassium [42]. The role of  $\text{Cu}^0$  is possibly to dissociate  $\text{H}_2$  and supply atomic hydrogen required for hydrogenation reaction [40,44,45].  $\text{Cu}^0$  has been also reported to enhance the rate of formate species formation and hydrogenation, whereas the presence of  $\text{Cu}^+$  (especially in small amounts) is reported to improve, apart from  $\text{CO}_2$  adsorption, formate intermediate stability and its hydrogenation (hydrogen addition) resulting in an enhanced selectivity to methanol [40,42,43]. Therefore, although the Cu film was pre-reduced in  $\text{H}_2$  before performing any tests,  $\text{Cu}_2\text{O}$  may be formed in  $\text{CO}_2$  dissociation over metallic Cu upon exposure to  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  binary

mixtures during testing [40–42]. In addition, as reported by literature [43], CH<sub>3</sub>OH formation is associated with the presence of Cu<sup>+</sup> surface species which seems to be reduced simultaneously. Moreover, the presence of potassium is reported to both stabilize copper ions under reduction and to cause the formation of Cu<sup>+</sup> by electron withdrawing [42]. The balance between the different phenomena results in the observed catalytic performance and Cu<sub>2</sub>O/metallic Cu distribution.

The electrochemical active surface area (mol of active sites) of the Cu catalyst–electrode film (as prepared) was calculated [15] using the estimated Cu metal dispersion value and the known Cu loading (total amount of metal deposited in moles) and resulted to be  $1 \times 10^{-4}$  mol Cu.

### 3.2. CO<sub>2</sub> hydrogenation tests

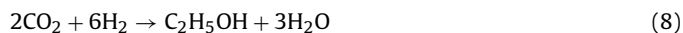
#### 3.2.1. Effect of temperature

Fig. 3 shows the steady state effect of temperature on the conversion of CO<sub>2</sub> and on the selectivity to CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O over a clean Cu surface (+4V) (Fig. 3a), without polarization (0V) (Fig. 3c) and under anodic (+2V) (Fig. 3b) and cathodic (−2V) (Fig. 3d) polarization conditions, at temperatures from 200 to 400 °C, at 90 l h<sup>−1</sup> of total gas flow rate and using a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 3.

In absence of polarization (0V), although no electrical current passes across the cell, potassium promoter ions could also thermally migrate from the solid electrolyte to the catalyst surface as temperature increases, due to the increased ionic conductivity of the solid electrolyte at higher temperatures.

The main products obtained were methanol, dimethyl ether and ethanol, but CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub> hydrocarbons, formic acid and acetic

acid were also detected to be formed. CO<sub>2</sub> conversion shows a maximum at certain temperature for whatever the applied potential. The selectivity to CH<sub>3</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O exhibited also a maximum at a given temperature and then decreased with the temperature increment, whereas selectivity to C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH monotonically decreases as temperature increases, which agree with the fact that the equilibrium conversion of CO<sub>2</sub> to methanol and ethanol decreases as temperature increases. In fact, the equilibrium conversion of CO<sub>2</sub> to methanol increases with the increase of pressure and decreases strongly as temperature increases [46,47], whereas the equilibrium conversion of CO<sub>2</sub> to ethanol decreases with increasing temperature and decreasing pressure and the ratio of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> in the reaction gas [48]. In all cases, the selectivity to C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH or C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O is higher when selectivity to CH<sub>3</sub>OH is lower. This seems to indicate that formation of CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O are in competition over the Cu catalyst surface. A H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 3 matched with the theoretical stoichiometry in the methanol, ethanol and dimethyl ether synthesis reactions by CO<sub>2</sub> hydrogenation according to Eqs. (7)–(9), and thus they are thermodynamically favoured under these conditions.



Moreover, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O can be also formed by hydrogenation (10)/hydration (11) and dehydration (12) of CH<sub>3</sub>OH, respectively.

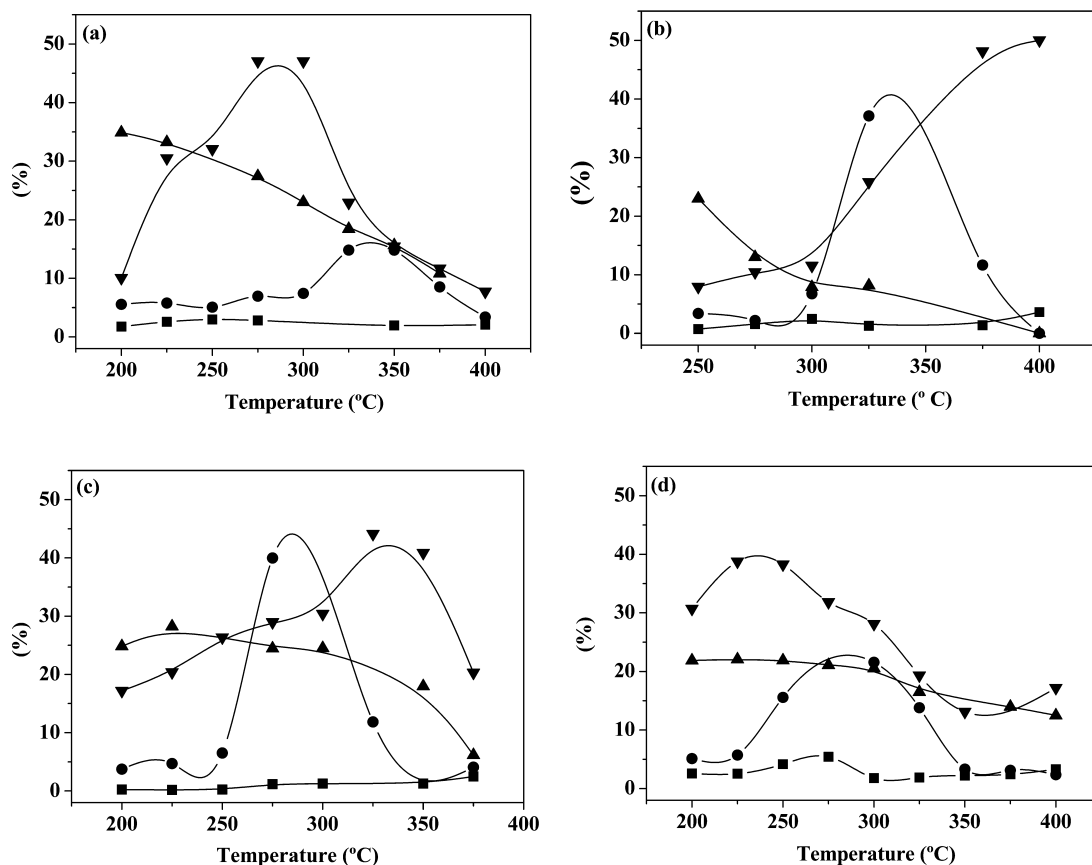
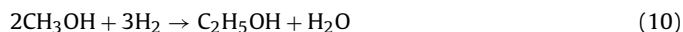


Fig. 3. Influence of temperature on (■) CO<sub>2</sub> conversion and on selectivity to (●) CH<sub>3</sub>OH, (▲) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and (▼) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O. (a) Over a clean Cu surface (4V), (b) under anodic polarization (2V), (c) without polarization (0V) and (d) under cathodic polarization (−2V) (90 l h<sup>−1</sup>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3).



In fact, as reported by literature [46], methanol converted to dimethyl ether at 250–300 °C and both methanol and dimethyl ether are reported to be transformed into hydrocarbons at temperatures about 400 °C [49], where RWGS (13) and methanation (14) reactions are also favoured [8].

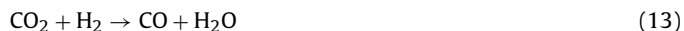


Fig. 4 compares CO<sub>2</sub> conversion (a) and selectivity to methanol (b), ethanol (c) and dimethyl ether (d) curves vs. temperature obtained for different applied potentials.

Over an electrochemically cleaned Cu surface (4V), CO<sub>2</sub> conversion shows a maximum (around 3%) at about 250 °C. Cathodic (−2 V) polarization leads to a significant increase in CO<sub>2</sub> conversion which reaches about 6% at 275 °C. Without polarization (0V) and under anodic (+2V) polarization, the maximum CO<sub>2</sub> conversion, at low temperature (around 300 °C) where methanol formation is favoured [46,47], was about 1.5% and 2.5%, respectively.

In the absence of surface potassium (4V), the selectivity to CH<sub>3</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O attained a maximum of about 15% and 45%, respectively, around 325 and 275 °C, correspondingly and then decreased with the temperature increment, whereas selectivity to C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH monotonically decreased from about 35% at 200 °C to around 10% at 400 °C. Decreasing the applied potential leads to a significant increase in the maximum of CH<sub>3</sub>OH selectivity, which reaches about 45%, 40% and 20% without polarization (0V) and under anodic (+2V) and cathodic (−2V) polarizations, respectively, and it is obtained at lower temperature (around

300–325 °C). Selectivity to C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH is only noticeably enhanced in the absence of polarization (0V), reaching a maximum of about 25% at around 325 °C. At temperatures above 325 °C, the application of both 0V and anodic (+2V) polarization leads to a significant increase in C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O selectivity, reaching a maximum of about 45% and 50%, respectively, whereas the application of cathodic (−2V) polarization gives rise to an improvement in selectivity to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O (up to about 40%) at temperatures below about 250 °C.

Results obtained at different temperatures revealed that CO<sub>2</sub> conversion and selectivity to the different target products were maximum at temperatures around 300–325 °C, for any applied potential. Therefore, a temperature value of 325 °C was selected for subsequent experiments, given that the potential promoting effect of potassium increases with temperature as a result the improved ionic conductivity of the solid electrolyte at higher temperatures.

### 3.3. Effect of potential

The steady state influence of polarization on the behaviour of the Cu electrocatalyst was investigated through potentiostatic experiments performed at two different gas flow rates (90 and 522 l h<sup>−1</sup>) in order to analyse the influence of gas flow rate on CO<sub>2</sub> hydrogenation under the stoichiometric H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 3 at the selected temperature of 325 °C. In order to consider the less favourable, although more realistic, conditions associated with a discontinuous flow of renewable H<sub>2</sub> [2], the behaviour of the catalyst was also studied using H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios of 2 and 4, which correspond to a lack and an excess of H<sub>2</sub>, respectively, in relation to the stoichiometry of the oxygenates (CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) formation reactions (7)–(9).

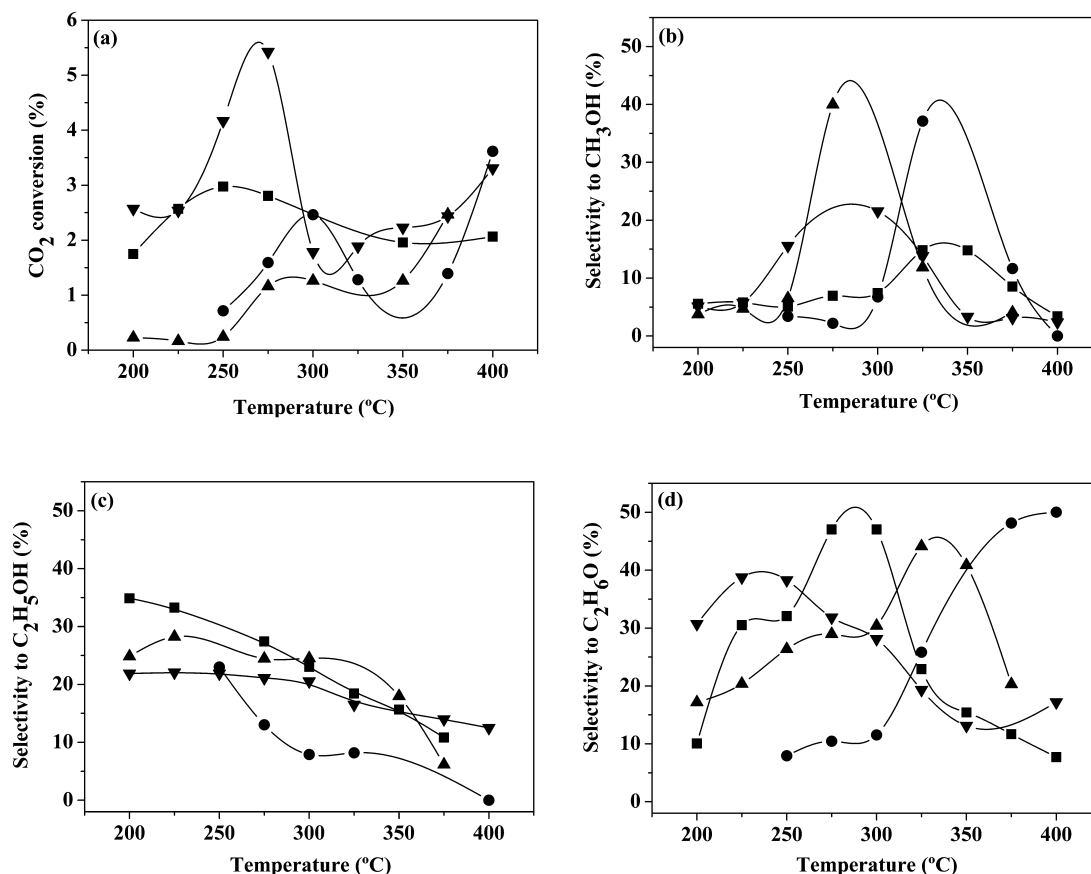


Fig. 4. Influence of temperature on (a) CO<sub>2</sub> conversion and on selectivity to (b) CH<sub>3</sub>OH, (c) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and (d) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O. (■) Over a clean Cu surface (4V), (●) under anodic polarization (2V), (▲) without polarization (0V) and (▼) under cathodic polarization (−2V) (90 l h<sup>−1</sup>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3).

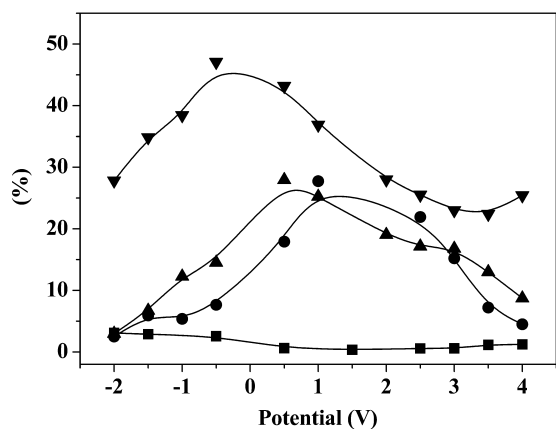
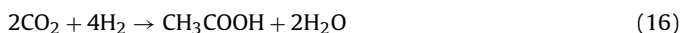


Fig. 5. Influence of the applied potential on (■) CO<sub>2</sub> conversion and on selectivity to (●) CH<sub>3</sub>OH, (▲) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and (▼) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O (90 l h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3, 325 °C).

Fig. 5 depicts the response of CO<sub>2</sub> conversion and selectivity to CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O to different applied potentials (between 4 and -2 V). The experiments were carried out at 325 °C and 90 l h<sup>-1</sup> and using a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 3.

As commented above, for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios of 3, the hydrogenation of CO<sub>2</sub> over the electrocatalyst, at 325 °C and 90 l h<sup>-1</sup>, gives rise mainly to the formation of the different target oxygenates, in addition to (not shown) formic acid (15), acetic acid (16) and C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbons, mostly as C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (17) and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (18). CH<sub>4</sub> and CO were almost undetected to be formed under these conditions.



In this case, CO<sub>2</sub> hydrogenation is affected significantly by the applied potential, with selectivities to CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O up to 27.7%, 27.9% and 47.1%, respectively, but CO<sub>2</sub> conversion is rather low. The catalyst showed an electrophilic electrochemical behaviour, i.e., CO<sub>2</sub> conversion increases with the presence of the electrochemical promoter, due to the enhanced CO<sub>2</sub> adsorption, while selectivities to CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O exhibited a “volcano type” electrochemical behaviour, i.e., they reach a maximum at a certain potential or potassium surface coverage.

As can be deduced from Fig. 5, it seems that oxygenates formation is promoted around 0 V, being a competition for the formation of the different hydrogenation products over the catalyst surface.

As can be observed in Fig. 5, the optimum applied potential for CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O formation is about 1 V ( $\theta_K = 2.02$ ), 0.5 V ( $\theta_K = 2.32$ ) and -0.5 V ( $\theta_K = 8.56$ ), respectively, which corresponds with an enhancement in its selectivity of up to 6, 3 and 2 times and with a promotion index of 1.3, 0.2 and 0.13, respectively, i.e., increasing or decreasing applied potential from this value resulted in a decrease in the selectivity. Chemisorption of reactive molecules on a catalyst is the previous step to any catalytic process. Chemisorption of an adsorbate on a metal implies electron donation from metal to adsorbate or from adsorbate to metal. In the first case, the adsorbate is called electron acceptor (electronegative), whereas in the second, is called electron donor (electropositive). There is a certain scale of electronegativity or electron acceptor capacity [6]. In the K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, potassium ions can electrochemically migrate, via application of decreasing potentials, from the solid electrolyte to the Cu catalyst electrode favouring the adsorption of electron acceptor molecules, like CO<sub>2</sub>, whereas, at the same time, hindered the adsorption of electron

donor species (H<sub>2</sub> in this case), giving rise to an increase in CO<sub>2</sub> (electron acceptor) coverage and to a decrease in the coverage of H<sub>2</sub> (electron donor) and therefore, modifying metal bond capacity which each reactive molecules and thus, its catalytic behaviour [6,9,13,50].

In this way, depending on the relative electronegativity of the different adsorbates which participate in the reaction and on which of them is in excess over the catalyst surface, the application of polarization will have a positive or negative effect on the overall kinetics of the process [6,50]. Thus, there is a given value of potential or promoter coverage which optimizes catalyst performance and selectivity to the desired product, which depends on temperature and gas composition.

Therefore, the observed electrochemically assisted catalytic behaviour can be rationalized considering the effect of varying applied potential on the chemisorptive bond strength of reactants and intermediate surface species [6,50] and in accordance with the mechanisms proposed for the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction over Cu [42,51–57]. CO<sub>2</sub> does not chemisorb on clean Cu surfaces [19–21,58–60]. However, the presence of K on Cu surface is reported [19–21] to promote CO<sub>2</sub> activation (19), resulting in the formation of a highly distorted CO<sub>2</sub> molecule (CO<sub>2</sub><sup>\*</sup>) interacting strongly with the surface [20,21], which indicates that CO<sub>2</sub> is always adsorbed as an electron acceptor [6].

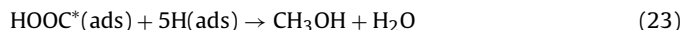


The application of high positive potentials (electrochemically cleaned Cu surface), gives rise to a migration of potassium ions from the catalyst surface to the solid electrolyte, resulting in an increase of the catalyst work function, which favours the transfer of electrons from electron donor molecules, like H<sub>2</sub>, to the Cu catalyst [61], and, thus, enhances the dissociative adsorption of the latter (20) on the Cu catalyst surface, giving rise to an increase in H<sub>2</sub> coverage and to a decrease in the coverage of CO<sub>2</sub>, being CO<sub>2</sub> (electron acceptor) adsorption (19) the reaction limiting step [6–8,61].

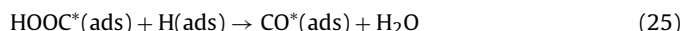
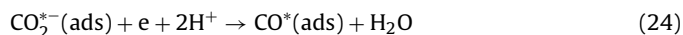


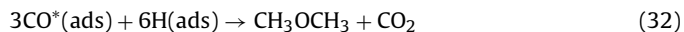
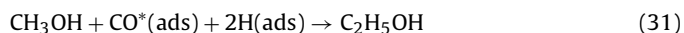
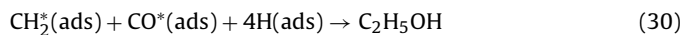
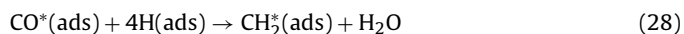
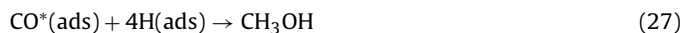
Therefore, CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu based catalysts is initially limited by these two first steps: (19) CO<sub>2</sub> adsorption and (20) H<sub>2</sub> dissociation to create adsorbed atomic hydrogen. The third step can follow a dual pathway, which leads to hydrogenated products creation via adsorbed CO or formate intermediate species [22,42,51–57,62].

Surface formate species produced from association of adsorbed CO<sub>2</sub> and H atoms (21) [22,42,52–57], can be further hydrogenated to formic acid (22) [56,57], methanol (23) [52,54,55], etc.



Moreover, CO<sub>2</sub> dissociative adsorption on Cu is considered to be enhanced by the presence of coadsorbed hydrogen (24) [56,57]. CO adsorbed species resulting from CO<sub>2</sub> dissociation or formate decomposition (25) [22,42,52–57] may desorb in the gas phase (26) or can gradually lead to highly hydrogenated molecules formation. In fact, according to literature [56,57], from CO, methanol (27) and CH<sub>2</sub> radicals (28) can be directly produced. CH<sub>2</sub> radicals can react with hydrogen to form CH<sub>4</sub> (29) or C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbons. Ethanol (30 and 31), dimethyl ether (32) and other multi-C alcohols can be also formed from adsorbed CO.

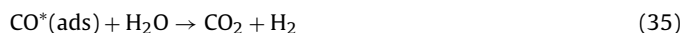
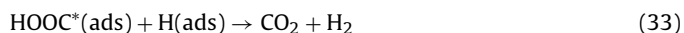




A  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  ratio of 3 is about the stoichiometric ratio required for  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  and  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  production and thus these reactions are thermodynamically favoured and are in competition over the catalyst surface under these conditions. Moreover, it can be observed that under application of decreasing positive potentials (low potassium coverage) formation of  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  and  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  is increasingly promoted reaching a maximum at about 1, 0.5 and  $-0.5$  V, respectively. Decreasing catalyst potential gives rise to the migration of potassium promoter species from the solid electrolyte to the Cu catalyst electrode, resulting in a decrease of the catalyst work function, which favours the transfer of electrons from the Cu catalyst to electron acceptor molecules, like  $\text{CO}_2$ , and, thus, favours the adsorption of the latter on the Cu catalyst surface, whereas  $\text{H}_2$  dissociative adsorption is hindered. The coverage of formate species are reported to increase also in the presence of potassium. In fact, it has been reported [36,42] that new active sites are created at the interface between copper and potassium which are able to generate formate species and are active in higher alcohol synthesis. In addition, it has been reported that the presence of potassium may also favours hydrogenation of adsorbed CO species via polarization of the CO molecule [60].

$\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  and  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  should be preferentially formed under conditions where surface coverage of both reactants ( $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2$ ) is expected to be very similar (under medium potassium coverage around 0 V).  $\text{CO}_2$  does not adsorb on clean Cu surfaces (in absence of potassium at highly positive potentials) [19–21,58–60] and, at the same time, Cu, which has a relatively high hydrogen reaction overpotential [56], is somewhat catalytic for hydrogen evolution (at very negative potentials), therefore, a competition between  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2$  adsorption could be expected, and, thus, according to this mechanism, it is expected that the formation of  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  and  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  will be limited by the adsorption of both  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}_2$  [56,57].

A subsequent decrease in potential, i.e., a further increase in potassium coverage, gives rise to an additional enhancement of  $\text{CO}_2$  adsorption on Cu surface, and to a further decrease in  $\text{H}_2$  dissociative adsorption. Moreover, surface formate species are reported to decompose (33), preferentially to  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}_2$  instead to CO and  $\text{H}_2\text{O}$ , at high potassium surface coverages [42]. Therefore, a subsequent decrease in potential results in a decrease in selectivity to  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  and  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , because both formate decomposition (33) and hydrogen evolution (34) reactions are favoured on increasing potassium surface coverage, and the amount of both adsorbed on the surface is reduced and could limit  $\text{CO}_2$  hydrogenation reactions. In addition, as more water and  $\text{CH}_3\text{OH}$  are formed, the amount of surface CO potentially generated by hydrogen enhanced  $\text{CO}_2$  dissociation or formate decomposition could decrease also through the WGS (water gas shift) (35) reaction [54], which is also promoted in the presence of potassium [61], and via blocking of RWGS (reverse water gas shift) reaction (13) active sites by  $\text{CH}_3\text{OH}$  [8], contributing also to the observed decrease in oxygenates selectivity.



The catalyst shows an electrophilic electrochemical behaviour, i.e.,  $\text{CO}_2$  conversion increases on decreasing the applied potential as a result of the improved  $\text{CO}_2$  adsorption.

As commented above, under the utilised operating conditions, CO and  $\text{CH}_4$  were almost undetected to be formed. The electrocatalytic activity of Cu for RWGS reaction is reported to be quite low [7]. Moreover, as reported by literature [42,62,63], the presence of  $\text{Cu}^+$  species in the catalyst, as confirmed by XRD and XPS analysis of both fresh and used samples [42], probably determined the high selectivity to  $\text{CH}_3\text{OH}$  and the unusual small selectivity to CO and derived  $\text{CH}_4$  [63], because RWGS is more favoured on metallic copper than on partially oxidized copper [44]. In addition,  $\text{CO}_2$  and CO dissociation to form surface CO and  $\text{CH}_4$  precursor species, respectively, is restricted over the relatively big Cu particles of the catalyst. In fact, as reported by literature [39], the size of copper particles significantly affects the selectivity to methanol, in special at low  $\text{CO}_2$  conversion levels, i.e., larger particles ( $>12$  nm) are considerably more selective to methanol than smaller ones ( $<3$  nm). Moreover, CO dissociation, to form  $\text{CH}_4$  precursor surface species, is also restricted over bigger particles [11,64]. In addition, the potentially formed CO is able to be strongly adsorbed on Cu surfaces [44], according to the proposed mechanism [42] and, as commented above, decomposition of surface formate species induced by potassium tends to produce  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}_2$  instead to form CO and  $\text{H}_2\text{O}$  [42]. The presence of potassium is believed to decrease also the availability of hydrogen atoms required for  $\text{CH}_4$  formation [61]. In addition, the potentially formed methanol is reported to block active sites for RWGS reaction [8], limiting also CO production.

### 3.4. Effect of gas flow rate

In order to analyse the impact of gas flow rate variation on the catalyst performance, an additional series of potentiostatic tests was carried out at  $325^\circ\text{C}$  and  $522\text{ l h}^{-1}$  and using a  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  ratio of 3. Fig. 6 shows the steady state effect of applied potential variation (between 4 and  $-2$  V) on  $\text{CO}_2$  conversion and on the selectivity to CO,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  and  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  under these conditions. The carbon mass balance (relative difference between carbon mass at the reactor inlet and outlet) was also calculated for each test. As an example, the values of carbon balance obtained for each applied potential are also shown in Fig. 6.

As can be observed in Fig. 6, at higher gas flowrate, the hydrogenation of  $\text{CO}_2$  over the Cu catalyst film gives rise to CO formation in addition to oxygenated compounds, and it is, as well, perceptibly influenced by the applied potential, with selectivities to  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  and CO up to 10.3%, 7.3%, 78% and 14.9%, respectively, but  $\text{CO}_2$  conversion is still quite low (up to 8%) and  $\text{CH}_4$

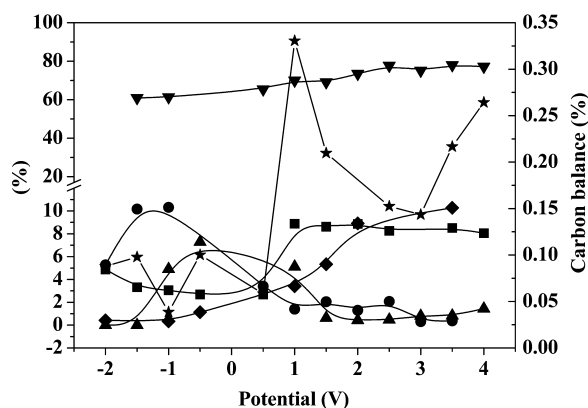


Fig. 6. Influence of the applied potential on (■)  $\text{CO}_2$  conversion, on selectivity to (●)  $\text{CH}_3\text{OH}$ , (▲)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , (▼)  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  and (\*) CO and on carbon balance (\*) ( $522\text{ l h}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ ,  $325^\circ\text{C}$ ).

formation is also negligible [54]. The carbon balance was closed to below 0.4% for all applied potentials.

The catalyst showed an electrophobic electrochemical behaviour, i.e., CO<sub>2</sub> conversion decreases with decreasing applied potential and thus with increasing potassium surface coverage, presumably due to the favoured formate decomposition. Selectivity to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O and CO decreased with lowering catalyst potential showing also an electrophobic electrochemical behaviour, whereas selectivities to CH<sub>3</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH exhibited a “volcano type” electrochemical behaviour, i.e., they reach a maximum at certain potential or potassium coverage.

As can be extracted from Fig. 6, the optimum potential for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O formation seems to be 1.5 V, which corresponds with a minimum in potassium coverage (of about 0.09) and with a maximum in current efficiency (of about 2419.5) and promotion index (of about 36) for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O formation, and given the simultaneous high CO<sub>2</sub> conversion and low selectivity to the rest of the products, which would result in higher yield of a finest C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O product.

As can be seen in Fig. 6, for higher gas flow rates (or reciprocally lower contact times) CO production is enhanced at positive potentials, while CH<sub>3</sub>OH formation appears to be favoured at negative potentials, which seems to indicate that it is mainly produced directly from adsorbed CO<sub>2</sub> via the formate route according to reactions (21) and (23).

It seems that in this case, under application of high positive potentials, CO formed through hydrogen enhanced CO<sub>2</sub> dissociation (24) or formate decomposition (25) [42] tends to desorb (26) instead to further react over the catalyst surface, because CO is also a weaker electron donor than hydrogen and its adsorption is also hindered at high positive overpotentials, being RWGS (13) favoured under these conditions.

As can be deduced from Fig. 6, on decreasing applied potential, formation of CH<sub>3</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH is increasingly promoted reaching a maximum, at about -1.5 V ( $\theta_K=6.03$ ) and -0.5 V ( $\theta_K=8.56$ ), which corresponds with an enhancement in its selectivity of up to 34 and 9 times and with a promotion index of 2.4 and 0.5, respectively. Decreasing catalyst potential results in the migration of potassium promoter species to the catalyst electrode, favouring CO<sub>2</sub> (electron acceptor) adsorption on Cu surface. Adsorbed CO<sub>2</sub> can be gradually hydrogenated, via formation of surface formate, to formic acid (22) and highly hydrogenated molecules [42], such as methanol (23), up to a maximum. In addition, as commented above, as more water and CH<sub>3</sub>OH is formed, the increase in selectivity to alcohols could be also due to a concomitant decrease in CO yield. In addition, water formed as a co-product in CO<sub>2</sub> hydrogenation has been reported to be instrumental in the formation of methanol from formate like species on supported Cu based catalysts [44].

A subsequent decrease in potential and, then, an additional increase in surface potassium coverage results in a decrease in selectivity to CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, because, as commented above, the hydrogen evolution and formate decomposition reactions are favoured, and the amount of both adsorbed on the surface is reduced and could limit CO<sub>2</sub> hydrogenation reactions. In addition, close inspection of Fig. 6 shows that CH<sub>3</sub>OH formation still remains at the lowest applied potential tested and that higher amount of CH<sub>3</sub>OH is formed when the decomposition of surface formate species is supposed to begin. The decomposition of these formate species releases hydrogen to the surface which is then able to hydrogenate some undecomposed formate to form CH<sub>3</sub>OH. Therefore, under these conditions, surface formate hydrogenation could be the rate determining step in CH<sub>3</sub>OH synthesis [65].

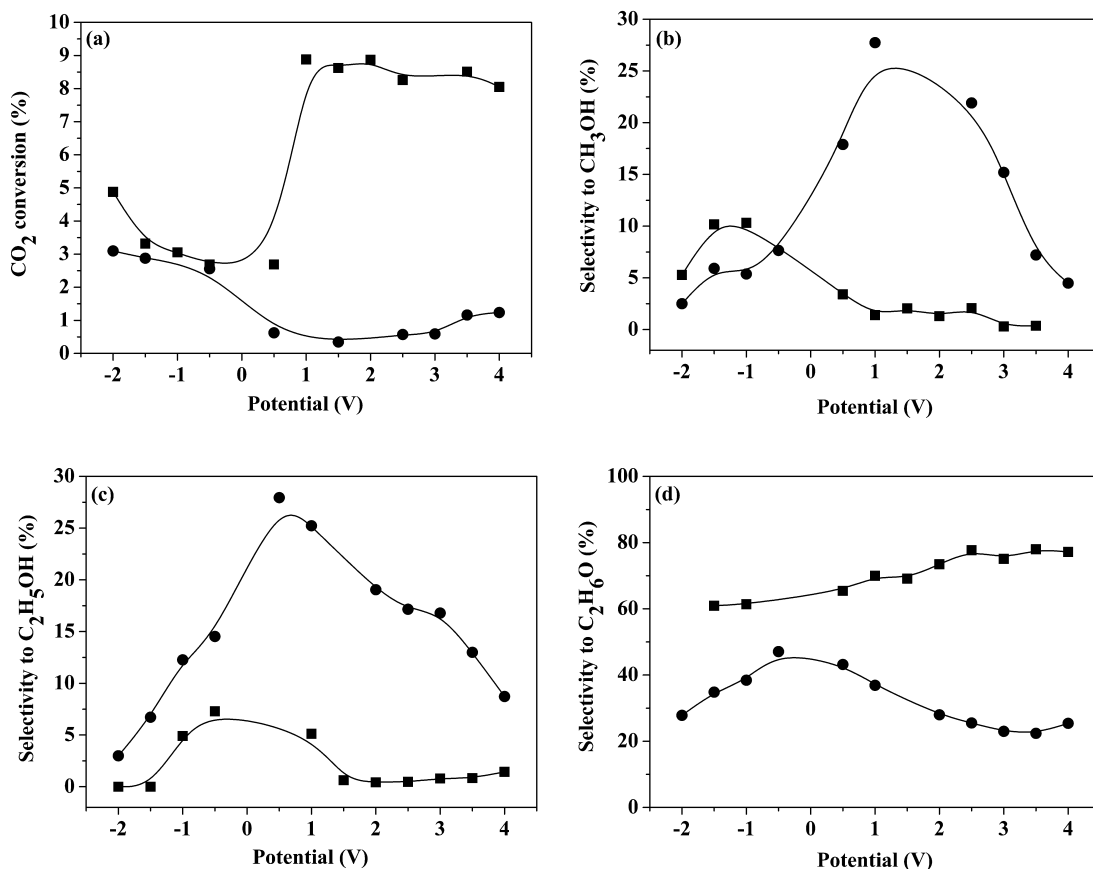


Fig. 7. Effect of gas flow rate on the potentiostatic variation of (a) CO<sub>2</sub> conversion and selectivity to (b) CH<sub>3</sub>OH, (c) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and (d) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O. (■) 5221 h<sup>-1</sup> and (●) 9011 h<sup>-1</sup> (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3, 325 °C).

In an attempt of clarifying the CH<sub>3</sub>OH formation path from CO<sub>2</sub>, the influence of gas flow rate (the reciprocal of contact time) on CO<sub>2</sub> hydrogenation behaviour is depicted in Fig. 7. Results indicate that increasing gas flowrate, and correspondingly, decreasing contact time, resulted in an increase in CO<sub>2</sub> conversion (Fig. 7a) and dimethyl ether selectivity (Fig. 7d) and in a decrease in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH selectivity (Fig. 7c) and in the maximum of CH<sub>3</sub>OH selectivity (Fig. 7b) which is, in addition, shifted to lower potentials (from 1 to -1.5 V).

According to literature [54], the mechanism of CH<sub>3</sub>OH formation changes depending on the utilised contact time range. At low contact times, which correspond with high gas flow rates, CH<sub>3</sub>OH is mainly produced directly from CO<sub>2</sub>, via adsorbed formate species, according to reaction (23) and CO is formed via the parallel RWGS reaction, whereas for high contact times (or low gas flow rates), another contribution to CH<sub>3</sub>OH should be considered, that is CH<sub>3</sub>OH is formed from adsorbed CO deposited by the hydrogen enhanced CO<sub>2</sub> dissociation according to Eq. (27).

It can be also extracted from Fig. 7b that at high gas flow rates, i.e., at low contact times, where the formate route seems to be dominant, methanol formation is promoted at negative potentials or high potassium surface coverage, whereas for low gas flow rates (high contact times), methanol formation is promoted at positive potential or low potassium surface coverages, where methanol appears to be predominantly produced via the RWGS route.

Selectivity to methanol (at positive potentials) and ethanol decreased on increasing gas flow rate [66,67]. On the contrary, selectivity to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O increases on increasing gas flow rate. This could be indicative of the fact that C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O and CH<sub>3</sub>OH are produced in parallel paths through the corresponding direct hydrogenation reactions, because a diminution in selectivity to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O with the increase in gas flow rate could be expected if C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O was produced via consecutive dehydration of the formed CH<sub>3</sub>OH [36,49]. However, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH selectivity decreases with the increment in gas flow rate as CH<sub>3</sub>OH does, which seems to indicate that C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH is formed in any consecutive reaction from CH<sub>3</sub>OH or from the same reaction intermediate.

According to literature [67], the observed decrease in C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O selectivity at higher residence times (especially at positive potentials) could resemble a possible inhibition of primary dimethyl ether synthesis, via hydrogenation of the adsorbed CO deposited by the hydrogen enhanced CO<sub>2</sub> dissociation (RWGS route), by H<sub>2</sub>O formed as side product of higher alcohols and by hydrocarbons secondary reactions of adsorbed CO with CH<sub>2</sub><sup>\*</sup> radicals, which are favoured by long residence times.

In view of these results, it seems that the increase in gas flow rate favours the synthesis of dimethyl ether at the expense of methanol and ethanol ones.

However, given that, as commented above, CO<sub>2</sub> conversion increases with flow rate increase (especially at positive potentials), the presence of mass transfer limitation phenomena could not be ruled out [8].

In addition, on increasing gas flow rate, the electrochemical behaviour of the catalyst for the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction shifts from electrophilic to electrophobic, in accordance with the change in the main reaction pathway and with the variation in the adsorbed amount of the corresponding reaction intermediate with potassium surface coverage.

### 3.5. Effect of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio

The effect of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio on catalyst performance was investigated through potentiostatic experiments performed at two additional H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios (2 and 4) at 325 °C and 5221 h<sup>-1</sup>.

The steady state response of CO<sub>2</sub> conversion and selectivity to CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O to different applied potentials

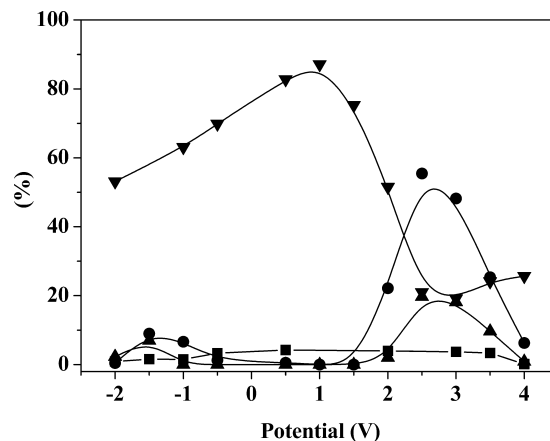


Fig. 8. Influence of the applied potential on (■) CO<sub>2</sub> conversion and on selectivity to (●) CH<sub>3</sub>OH, (▲) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and (▼) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O (5221 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 2, 325 °C).

(between 4 and -2 V), using a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 2, is displayed in Fig. 8. As can be observed in this figure, under these conditions the hydrogenation of CO<sub>2</sub> over the Cu electrocatalyst is significantly influenced by the applied potential. CO<sub>2</sub> conversion and selectivity to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O exhibit a “volcano type” electrochemical behaviour, that is, they reach a maximum of 4.2% and 87.1%, respectively at a given potential of 0.5 and 1 V, correspondingly.

As can be extracted from Fig. 8, formation of CH<sub>3</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH is promoted at both highly positive and very negative potentials. Therefore, according to the previous findings, it seems to suggest that under this H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio, at highly positive potentials, CH<sub>3</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH formation takes place via hydrogenation of adsorbed CO resulting from hydrogen enhanced CO<sub>2</sub> dissociation (RWGS route), whereas, at very negative potentials, their formation occurs through the surface formate route [42,65]. In both cases, selectivities to methanol and ethanol exhibit also a “volcano type” electrochemical behaviour, i.e., they reach a maximum of 55.4% and 19.7% at 2.5 V and of 9% and 7% at -1.5 V ( $\theta_K = 6.03$ ,  $PI_{K\text{methanol}} = 5.5$  and  $PI_{K\text{ethanol}} = 17$ ). The variation of dimethyl ether selectivity vs. applied potential shows opposite tendency to that of methanol and ethanol selectivity, being a competition for the formation of the different hydrogenation products over the catalyst surface.

As can be obtained from Fig. 8, the optimum applied potential for CH<sub>3</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH formation is about 2.5 V, which corresponds with an enhancement in its selectivity of up to 9 and 22 times, respectively, whereas a maximum improvement of 3.4 times in C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O selectivity is attained at 1 V ( $\theta_K = 2.02$  and  $PI_{K\text{dimethylether}} = 2$ ).

At positive potentials, CH<sub>3</sub>OH selectivity is enhanced for a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> of 2, probably because this value corresponds to the stoichiometric ratio required for CH<sub>3</sub>OH formation via hydrogenation of CO resulting from hydrogen enhanced CO<sub>2</sub> dissociative adsorption. For the same reason, the formation of CH<sub>2</sub><sup>\*</sup> radical and derived species, such as ethanol, could be also improved under this H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio.

As well, Fig. 9 depicts the steady state influence of applied potential variation (between 4 and -2 V) on CO<sub>2</sub> conversion and on the selectivity to CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O at a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 4.

As can be obtained from Fig. 9, under this H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio, CO<sub>2</sub> conversion and selectivity to methanol, dimethyl ether and ethanol are enhanced on decreasing applied potential within the positive range. As indicated above, under application of high positive potentials, H<sub>2</sub> (electron donor) dissociative adsorption on Cu surface is favoured, being CO<sub>2</sub> (electron acceptor) adsorption the reaction limiting step. CO<sub>2</sub> dissociation is considered to be enhanced by the presence of adsorbed hydrogen. Hydrogenation of CO adsorbed

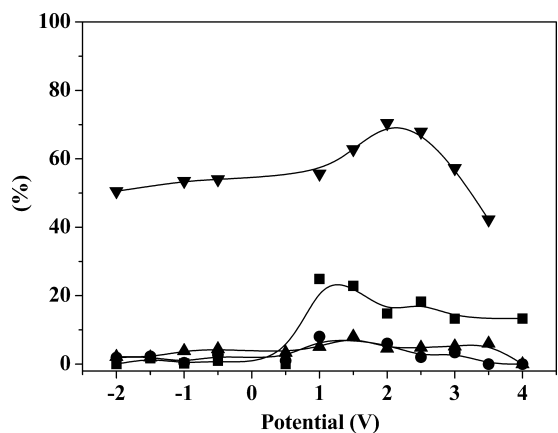


Fig. 9. Influence of the applied potential on (■) CO<sub>2</sub> conversion and on selectivity to (●) CH<sub>3</sub>OH, (▲) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and (▼) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O (5221 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4, 325 °C).

species resulting from CO<sub>2</sub> dissociation leads to the formation of these oxygenated products. Decreasing catalyst potential results in the migration of potassium promoter species to the catalyst electrode favouring CO<sub>2</sub> (electron acceptor) adsorption on Cu surface, whereas H<sub>2</sub> dissociative adsorption is hindered. As a result, selectivity to CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O increases up to a maximum value of 8%, 8,1% and 70% at about 1 V ( $\theta_K = 2.02$ ), 1.5 V ( $\theta_K = 0.09$ ) and 2 V, which corresponds with a maximum enhancement in its selectivity of up to 27, 4 and 1.7 times, respectively. In this case, selectivities to CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O showed similar trends against potential, because in spite of hydrogen dissociative adsorption is hindered on decreasing applied potentials, for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios of 4 (higher than the stoichiometric ratio) hydrogen coverage is always higher than that of species resulting from CO<sub>2</sub> dissociation [13] and thus CO adsorbed species can be gradually hydrogenated to the three species. Therefore, the competition between the different hydrogenation reactions is less pronounced.

However, the optimum potential for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O formation is thought to be 1.5 V, which corresponds with a minimum in potassium coverage (of about 0.09) and with a maximum in current efficiency (around 7355.2) and promotion index (of about 36) for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O formation, and given the simultaneous considerably high CO<sub>2</sub> conversion, which would result in high C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O yield.

A subsequent decrease in potential results in a decrease in selectivity to CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, because the hydrogen evolution reaction is favoured, and the amount of hydrogen adsorbed on the surface is reduced and could limit CO<sub>2</sub> hydrogenation reactions. In addition, as more water is formed, the amount of surface CO generated by hydrogen enhanced CO<sub>2</sub> dissociation could decrease also through the WGS reaction.

CO<sub>2</sub> conversion is relatively pronounced, up to about 25% at 1 V ( $\theta_K = 2.02$ ), but selectivities to CH<sub>3</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH are rather low.

For better understanding of the influence of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio on catalyst performance and selectivity to the different target products, the potentiostatic variation of CO<sub>2</sub> conversion and selectivity to CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O is plotted for different H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios in Fig. 10(a)–(d), respectively. Results indicate that for applied potentials higher than 0.5 V, CO<sub>2</sub> conversion increases on increasing H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio from 2 to 4, as a result of the increased hydrogen availability with respect to the stoichiometrically required for the synthesis of the different oxygenated products. Therefore, on increasing H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio, the competition between the different hydrogenation reactions is less pronounced. On the one hand, for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios different from three, which matched with the theoretical stoichiometry in methanol synthesis by CO<sub>2</sub> hydrogenation, selectivity to methanol and ethanol decreased at negative potentials, whereas selectivity to dimethyl ether did at highly positive

ones. This fact could be because the amount of surface hydrogen is in excess, for a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 4, and in defect, for a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 2, with respect to that required by stoichiometry for methanol synthesis via the formate route (at negative potentials) and for dimethyl ether synthesis through the RWGS pathway (at positive potentials), and, thus, the surface reactions could be restricted by the amount of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> adsorbed on the Cu surface, respectively [67].

On the other hand, for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios distinct from two, which is that required for stoichiometric synthesis of methanol from CO hydrogenation via the RWGS route, at highly positive potentials (above 1.5 V), selectivity to methanol was almost unaffected by H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio [68] and ethanol selectivity decreased on decreasing H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio [48], whereas selectivity to dimethyl ether decreased, at potentials below 1.5 V, on increasing H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio.

For a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> of two, selectivity to methanol (Fig. 10b) [62] and ethanol (Fig. 10c) showed a maximum and selectivity to dimethyl ether (Fig. 10d) exhibited a minimum at 2.5 V.

Therefore, selectivity to dimethyl ether follows an opposite trend vs. H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio with respect to methanol and ethanol selectivity.

One of the main challenges for advancing CO<sub>2</sub> hydrogenation to fuels is increasing the energy efficiency of the process, i.e., decreasing the energy requirements for producing the products [4]. The trend is to maximize products yield with minimal energy input.

From the above commented results, it seems that the control of the yield of CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O can be carried out by modification of the applied potential, i.e., there is an optimum value of potential (or potassium surface coverage), at a given flow rate, temperature and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> and ratio, which maximized CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH or C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O selectivity. Average values of potassium surface coverage, at steady state conditions, estimated for each applied potential are shown in Table 1. According to (3), only positive values of potassium coverage (negative values of current) has been included in Table 1, because negative values of potassium coverage (positive values of current) do not make sense unless represent the transfer of potassium ions from catalyst surface to the solid electrolyte.

The energy requirements for producing the different products can be evaluated from the values of current efficiency and energy cost calculated for each product formation (methanol, ethanol and dimethyl ether). The maximum values of current efficiency were obtained for 1.5 V ( $\theta_K$  of about 0.09) and resulted to be 87, 338 and 7355 for methanol, ethanol and dimethyl ether formation, respectively. Such a high current efficiency is a distinguishing feature of electrochemical promotion vs. electrocatalysis [6]. On the contrary, the corresponding minimum values of energy cost (kWh/kg) associated with each product formation was 0.1, 0.03 and 0.0014, respectively. In most cases, the maximum in CH<sub>3</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH selectivity coincides with a rather low CO<sub>2</sub> conversion value. On the contrary, as can be extracted from the obtained results, under some

Table 1

Applied potential, observed current and potassium coverage at steady state conditions.

Potential (V)	Current (A)	$\theta_K$
4	0.039	N/A
3.5	0.042	N/A
3	0.027	N/A
2.5	0.016	N/A
2	0.0072	N/A
1.5	-0.00058	0.09
1	-0.013	2.02
0.5	-0.015	2.32
-0.5	-0.055	8.56
-1	-0.057	8.94
-1.5	-0.039	6.03
-2	-0.034	5.23

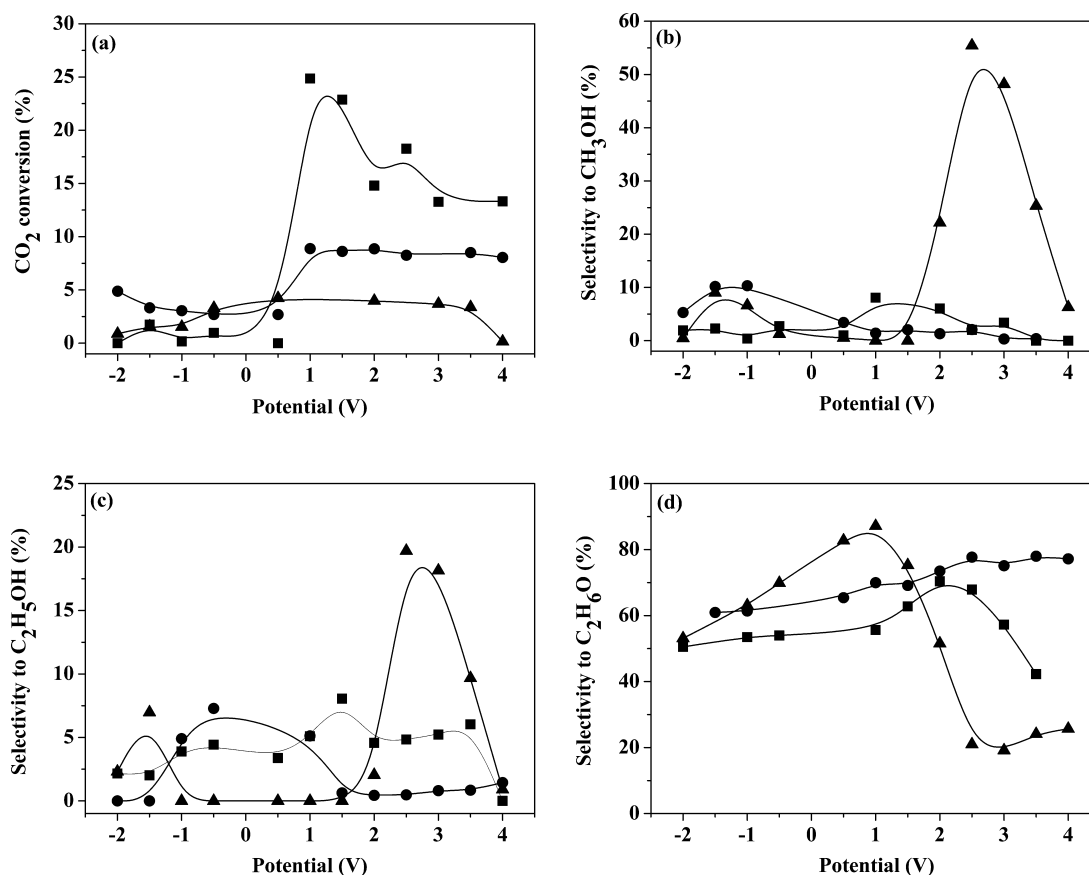


Fig. 10. Effect of  $H_2/CO_2$  ratio on the potentiostatic variation of (a)  $CO_2$  conversion and selectivity to (b)  $CH_3OH$ , (c)  $C_2H_5OH$  and (d)  $C_2H_6O$ . (■)  $H_2/CO_2 = 4$ , (●)  $H_2/CO_2 = 3$  and (▲)  $H_2/CO_2 = 2$  ( $522\text{ l h}^{-1}$ ,  $325^\circ\text{C}$ ).

optimised conditions (mainly at  $325^\circ\text{C}$ ,  $522\text{ l h}^{-1}$ ,  $1.5\text{ V}$  and  $H_2/CO_2$  ratios of 3 and 4), high values of  $C_2H_6O$  selectivity and  $CO_2$  conversion can be obtained with a maximum in current efficiency and a minimum in energy cost and with low selectivities to the rest of the products (mainly  $CH_3OH$  and  $C_2H_5OH$ ), which turn into higher yield of finest dimethyl ether. The latter implies also lower cost associated with product purification. In addition, dimethyl ether is a liquid fuel susceptible of being directly used in diesel engines, therefore it may be considered as the best target product.

Practical application of  $CO_2$  hydrogenation requires also the development of stable and durable systems under conditions representative of potential application, as well as their study under realistic conditions at an appropriate scale, which will be the subject of our forthcoming work. In fact, our future work will be focus on the study of the durability and stability of the system under selected operating conditions by monitoring of  $CO_2$  conversion and selectivity to the different target products vs. time on stream and by correlation of these results with possible changes in catalytic behaviour and physicochemical properties of the catalyst as a result of the long-term exposure to the testing gas, as a way also to identify and study any potential deactivation.

Although the aim of the work described in the present study was mainly to identify appropriate electrochemical catalyst systems and operating conditions for  $CO_2$  hydrogenation to fuels, some information about system stability and durability can be extracted from the obtained results. No evidence signs of catalyst deactivation or corruption, apart from the slight sintering of Cu particles upon reduction and testing [36], could be found from XPS, XRD or SEM characterisation of the Cu film after testing. In addition, the

resistance of both the Cu catalyst electrode and electrochemical cell remained the same after testing. Both facts seem to resemble certain stability of the system for moderate durations. Regarding the stability and durability of the system along surface cleaning/K surface doping cycles by varying potential,  $CO_2$  conversion and selectivity to different target products obtained under unpromoted conditions ( $4\text{ V}$ ) at the end and at the beginning of the cycles have been compared and the relative difference in  $CO_2$  conversion and selectivities was mostly below about 6%, which, could be ascribed to the experimental error in chromatographic analysis and not to deactivation. In addition, the value of the current observed upon application of  $4\text{ V}$  at the beginning and at the end of the cycles maintained in the same low value. Both facts seem to indicate also some durability of the system upon cleaning/doping cycles.

#### 4. Conclusions

In this study, a Cu/K- $\beta\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}$  tubular electrochemical catalyst has been successfully prepared by electroless and characterised, both as prepared and after reduction and testing, by scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction techniques.

The  $CO_2$  hydrogenation over Cu in a potassium ion conducting membrane reactor can be electrochemically assisted under atmospheric pressure, at relatively low temperatures and high gas flow rates and under realistic post-combustion  $CO_2$  capture exiting gas compositions. Selectivity to the different target fuels can be modulated by modifying applied potential under given operating conditions.

The hydrogenation of CO<sub>2</sub> over the Cu catalyst leads mainly to the formation of methanol, dimethyl ether and ethanol, but CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbons, formic acid and acetic acid were also detected to be formed.

Selectivities to CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O were electrochemically enhanced up to a maximum of 34, 22 and 3.4 times, respectively.

A temperature value of 325 °C was selected to be the optimum for the electrochemically assisted CO<sub>2</sub> hydrogenation process.

Increasing gas flow rate, for a given H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 3 and at 325 °C, resulted in an increase in CO<sub>2</sub> conversion and dimethyl ether selectivity and in a decrease in both ethanol selectivity and the maximum of methanol selectivity, which shifts to more negative potentials. The increase in gas flow rate was found also to favour dimethyl ether synthesis reaction at the expense of methanol and ethanol formation.

Results obtained at different H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios, at 5221 h<sup>-1</sup> and 325 °C, showed that the maximum in CO<sub>2</sub> conversion increases with H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio, whereas the maximum in selectivity to the different oxygenates is obtained for a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 2, being 55.4%, 19.7% and 87.1% for CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, respectively. Selectivity to dimethyl ether follows an opposite trend vs. H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio with respect to methanol and ethanol ones.

Therefore, this study addresses some scale-up aspects, such as operation at high flow rates and atmospheric pressure, under realistic gas compositions and using catalyst–electrode configurations easily adaptable to the existing catalytic devices (conventional flow reactors), based on a cheap, widespread and non-precious Cu catalyst, and prepared by commercial ready procedures, which may have an impact on the potential practical application of the process for CO<sub>2</sub> recycling, contributing not only to controlling the global “Green-house Effect”, but also to the availability of fuel sources for the future.

## Acknowledgements

The authors acknowledge support from Ministerio de Ciencia e Innovación of Spain (Project ENE2010-15569). Pedro J. Martinez is grateful to Ministerio de Ciencia e Innovación of Spain for the research grant BES-2011-046902.

## References

- [1] G.A. Olah, A. Goepfert, G.K.S. Prakash, *J. Org. Chem.* 74 (2009) 487–498.
- [2] F. Ocampo, B. Louis, A. Kiennemann, A.C. Roger, *Mater. Sci. Eng.* 19 (2011) 1–11.
- [3] S.K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, R. Purcell, *Int. J. Greenhouse Gas Control* 4 (2010) 44–50.
- [4] D.T. Whipple, P.J. Kenis, *J. Phys. Chem. Lett.* (2010) 3451–3458.
- [5] N.A.M. Zabidi, M.Z. Ramli, F.K. Chong, *J. Chem. Chem. Eng.* 3 (2009) 1–6.
- [6] 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.
- [7] G. Karagiannakis, S. Zisekas, M. Stoukides, *Solid State Ionics* 162–163 (2003) 313–318.
- [8] E.I. Papaioannou, S. Souentie, A. Hammad, C.G. Vayenas, *Catal. Today* 146 (2009) 336–344.
- [9] G. Pekridis, K. Kalimeri, N. Kallidis, E. Vakouftsi, E.F. Iliopoulou, C. Athanasiou, G.E. Marnellos, *Catal. Today* 127 (2007) 337–346.
- [10] E. Ruiz, D. Cillerio, P.J. Martínez, A. Morales, G. San Vicente, G. de Diego, J.M. Sánchez, *Catal. Today* 210 (2012) 55–66.
- [11] S. Bebelis, H. Karisali, C.G. Vayenas, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1391–1395.
- [12] S. Bebelis, H. Karasali, C.G. Vayenas, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 1127–1133.
- [13] D. Theleritis, S. Souentie, A. Siokou, A. Katsaounis, C.G. Vayenas, *ACS Catal.* 2 (2012) 770–780.
- [14] D. Theleritis, M. Makri, S. Souentie, A. Caravaca, A. Katsaounis, C.G. Vayenas, *ChemElectroChem* (2014), <http://dx.doi.org/10.1002/celec.201300185> (published online).
- [15] V. Jiménez, C. Jiménez-Borja, P. Sánchez, A. Romero, E.I. Papaioannou, D. Theleritis, S. Souentie, S. Brosda, J.L. Valverde, *Appl. Catal. B* 107 (2011) 210–220.
- [16] D. Tsiplakides, S. Balomenou, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q* 14 (2008) 97–105.
- [17] D. Tsiplakides, S. Balomenou, *Catal. Today* 146 (2009) 312–318.
- [18] A. Anastasijevic, *Catal. Today* 146 (2009) 308–311.
- [19] S. Hadenfeldt, C. Benndorf, A. Stricker, M. Töwe, *Surf. Sci.* 352–354 (1996) 295–299.
- [20] H.J. Freund, M.W. Roberts, *Surf. Sci. Rep.* 25 (1996) 225–273.
- [21] J. Onsgaard, L. Thomsen, S.V. Hoffmann, P.J. Godowski, *Vacuum* 81 (2006) 25–31.
- [22] J. Onsgaard, S.V. Hoffmann, P. Moller, P.J. Godowski, J.B. Wagner, G. Paolucci, A. Baraldi, G. Comelli, A. Groso, *ChemPhysChem* 4 (2003) 466–473.
- [23] J. Onsgaard, P.J. Godowski, J. Nerlov, S.V. Hoffmann, *Surf. Sci.* 398 (1998) 318–331.
- [24] J.R. Davis, *ASM Specialty Handbook: Copper and Copper alloys*, ASM International, Ohio, 2001.
- [25] F. Inoue, T.H. Philipsen, A. Radisic, S. Armini, Y. Civalè, P. Leunissen, M. Kondo, E. Webb, S. Shingubara, *Electrochim. Acta* 100 (2013) 203–211.
- [26] S. Komatsu, M. Tanaka, A. Okumura, A. Kungi, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 745–753.
- [27] M.T. Schaal, A.Y. Metcalf, J.H. Montoya, J.P. Wilkinson, C.C. Stork, C.T. Williams, J.R. Monnier, *Catal. Today* 123 (2007) 142–150.
- [28] J.M. Cordoba, M. Oden, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 3459–3464.
- [29] Z.Y. Wen, Z.X. Lin, K.G. Chen, *Solid State Ionics* 95 (1997) 295–300.
- [30] C.K. Kuo, N.D. Patel, A. Tan, P. Sarkar, P.S. Nicholson, *Solid State Ionics* 53–56 (1992) 564–570.
- [31] P. Vernoux, F. Gaillard, C. Lopez, E. Siebert, *Solid State Ionics* 175 (2004) 609.
- [32] C.S. Chen, J.H. You, J.H. Lin, Y.Y. Chen, *Catal. Commun.* 9 (2008) 2381–2385.
- [33] X. Yao, Q. Yu, Z. Ji, Y. Lv, Y. Cao, C. Tang, F. Gao, L. Dong, Y. Chen, *Appl. Catal. B* (2013).
- [34] A. de Lucas Consuegra, A. Caravaca, J. Gonzalez-Cobos, J.L. Valverde, F. Dorado, *Catal. Commun.* 15 (2011) 6–9.
- [35] C. Guizard, A. Princivalle, *Catal. Today* 146 (2009) 367–377.
- [36] A. Basonde, B. Tidona, P.R. von Rohr, A. Urakawa, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 767–778.
- [37] A. Dankdekar, M.A. Vannice, *J. Catal.* 178 (1998) 621–639.
- [38] V.K. Kaushik, C. Sivaraj, P.K. Rao, *Appl. Surf. Sci.* 51 (1991) 27–33.
- [39] A. Karelovic, A. Bargibant, C. Fernandez, P. Ruiz, *Catal. Today* 197 (2012) 109–118.
- [40] C.S. Chen, W.H. Cheng, S.S. Lin, *Catal. Lett.* 68 (2000) 45–48.
- [41] C.S. Chen, W.H. Cheng, *Catal. Lett.* 80 (2002) 121–126.
- [42] C.S. Chen, W.H. Cheng, S.S. Lin, *Appl. Catal. A* 238 (2003) 55–67.
- [43] M. Le, M. Ren, Z. Zhang, P.T. Sprunger, R.L. Kurtz, J.C. Flake, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) E45–E49.
- [44] I.A. Fisher, A.T. Bell, *J. Catal.* 172 (1997) 222–237.
- [45] K.D. Jung, A.T. Bell, *J. Catal.* 193 (2000) 207–223.
- [46] Y. Souma, H. Ando, M. Fujiwara, R. Kieffer, *Energy Convers. Manage.* 36 (1995) 593–596.
- [47] R. Sahki, O. Benlounes, O. Chérifi, R. Thouvenot, M.M. Bettahar, S. Hocine, *React. Kinet. Mech. Catal.* 103 (2011) 391–403.
- [48] W. Hua, W. Li, S. Xuelian, *Coal Chem. Ind.* 33 (2005) 30–35.
- [49] M. Kasaie, M. Sohrabi, *J. Mex. Chem. Soc.* 53 (2009) 233–238.
- [50] S. Brosda, C.G. Vayenas, J. Wei, *Appl. Catal. B* 68 (2006) 109–124.
- [51] S. Yin, Q. Ge, *Catal. Today* 194 (2012) 30–37.
- [52] Q.J. Hong, Z.P. Liu, *Surf. Sci.* 604 (2010) 1869–1876.
- [53] D.B. Clarke, A.T. Bell, *J. Catal.* 154 (1995) 314–328.
- [54] H. Arakawa, J.L. Dubois, K. Sayama, *Energy Convers. Manage.* 33 (1992) 521–528.
- [55] H. Kusama, K. Okabe, K. Sayama, H. Arakawa, *Catal. Today* 28 (1996) 261–266.
- [56] P. Dube, G.M. Brisard, *J. Electroanal. Chem.* 582 (2005) 230–240.
- [57] G.M. Brisard, A.P.M. Camargo, F.C. Nart, T. Iwasita, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 603–607.
- [58] R.A. Hadden, H.D. Vanderell, K.C. Waugh, G. Webb, *Catal. Lett.* 1 (1988) 27–34.
- [59] J. Nakamura, J.A. Rodriguez, C.T. Campbell, *J. Phys. Condens. Matter* 1 (1989) SB149–SB160.
- [60] M. Maack, H. Friis-Jensen, S. Sckerl, J.H. Larsen, I. Chorkendorff, *Top. Catal.* 22 (2003) 151–160.
- [61] S. Li, A. Li, S. Krishnamoorthy, E. Iglesia, *Catal. Lett.* 77 (2001) 197–205.
- [62] P.B. Rasmussen, M. Kazuta, I. Chorkendorff, *Surf. Sci.* 318 (1994) 267–280.
- [63] P. Gao, F. Li, F. Xiao, N. Zhao, W. Wei, L. Zhong, Y. Sun, *Catal. Today* 194 (2012) 9–15.
- [64] W. Wang, J. Gong, *Front. Chem. Sci. Eng.* 5 (2011) 2–10.
- [65] K.C. Waugh, *Solid State Ionics* 168 (2004) 327–342.
- [66] Z. Huo, M. Hu, X. Zeng, J. Yun, F. Jin, *Catal. Today* 194 (2012) 25–29.
- [67] M. Xu, M.J.L. Gines, A.M. Hilmen, B.L. Stephens, E. Iglesia, *J. Catal.* 171 (1997) 130–147.
- [68] J. Wu, M. Saito, M. Takeuchi, T. Watanabe, *Appl. Catal. A* 218 (2001) 235–240.



## **ANEXO II**

---

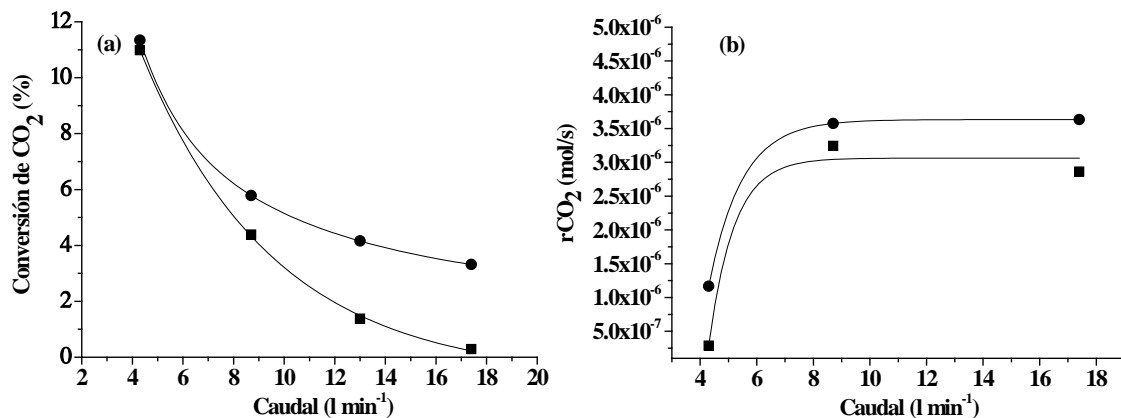


**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas de los electrocatalizadores tal cual preparados.

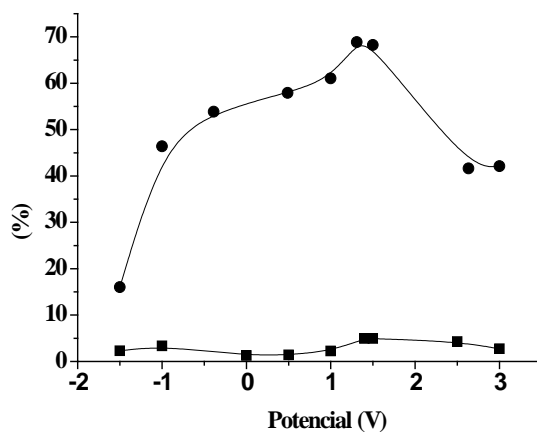
Catalizador	Método de preparación	Tamaño de partícula (nm)	Dispersión (%)	Estado de oxidación
Pt/K- $\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Au	Aplicación por pintado y posterior descomposición térmica de pasta de Pt	500	0.4	Pt <sup>0</sup>
Pt/K- $\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Au	2 capas de Pt mediante “dip-coating”(calcinación intermedia a 850 °C)	50	2.4	Pt <sup>0</sup>
Pt/K- $\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Au	1 capa de Pt mediante “dip-coating”	30	4	Pt <sup>0</sup>
Cu/K- $\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Au	“electroless”	23	4.7	Cu <sup>0</sup> /Cu <sub>2</sub> O
Pt/YSZ/Au	Aplicación por pintado y posterior descomposición térmica de pasta de Pt	500	0.4	Pt <sup>0</sup>
Pd/YSZ/Au	“electroless”	150	0.75	Pd <sup>0</sup> , PdO, PdO <sub>2</sub>
Ni/YSZ/Au	“electroless”	300	0.28	Ni <sup>0</sup> , NiO, hidróxido, oxohidróxido de Ni

**Tabla 2.** Comparativa resultados obtenidos para diferentes electrocatalizadores donde X(%): conversión de CO<sub>2</sub> en %, Sel: selectividad a cada producto en %,  $\rho$ CO<sub>2</sub>: ratio de mejora de la velocidad de conversión de CO<sub>2</sub> (en tanto por uno o número de veces),  $\Delta$ i: incremento en la selectividad de cada producto (en tanto por uno o número de veces).

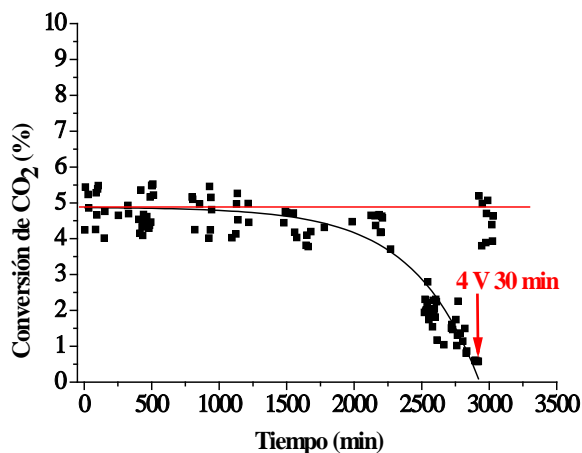
Catalizador	X (%) / $\rho$ CO <sub>2</sub>	Sel.(%)/ $\Delta$ CH <sub>3</sub> OH	Sel.(%)/ $\Delta$ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Sel.(%)/ $\Delta$ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Sel.(%)/ $\Delta$ CH <sub>4</sub>
Pt/K- $\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Au (1 capa “dip-coating”)	14 / 20				97 / 7,6
Pt/K- $\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Au (2 capas “dip-coating”)	7 / 6	1,5 / 27		8,5 / 16	0,05 / 2,7
Cu/K- $\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Au	25 / 4,3	55,4 / 34	87,1 / 3,4	27,9 / 22	
Pt/YSZ/Au	24 / 3,2	8 / 800			3 / 30
Pd/YSZ/Au	20 / 1,3		96 / 1,4		
Ni/YSZ/Au	28 / 2,4				



**Figura 1.** Influencia del caudal de gas en (a) la conversión de CO<sub>2</sub> y (b) la velocidad de reacción de CO<sub>2</sub> sobre Cu/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au (sin promoción (4V) (■), bajo polarización positiva (1,5V) (●), 325 °C, 258-1044 l/h, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3).



**Figura 2.** Influencia del potencial aplicado en la conversión de CO<sub>2</sub> (■) y selectividad a C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O (●) sobre Cu/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au (325 °C, 1044 l/h, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3).



**Figura 3.** Variación de la conversión CO<sub>2</sub> (■) con el tiempo de operación continuada sobre Cu/K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au (325 °C, 1044 l/h, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3, V= 1,4 V).



