

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ CH₄ ΥΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΕΡΙΣΣΕΙΑΣ O₂ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ Ir/La_xSr_{1-x}MnO₃**Κ. Δρόσου^{1,*}, Θ. Γεωργακοπούλου¹, Σ. Φανουργιάκης¹, Ε. Νικολαράκη¹, Γ. Αρτεμακίης¹, Α. Στρατάκης², Χ. Ματσούκα^{3,4}, Λ. Ναλμπαντιάν⁴, Β. Ζάσπαλης^{3,4}, Ν. Χαρισίου⁵, Μ. Γούλα⁵, Ι. Γεντεκάκης^{1,6,*}**¹ Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα² Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα³ Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124, Θεσσαλονίκη⁴ Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ⁵ Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα⁶ Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας/Ινστιτούτο Γεωενέργειας (ΙΤΕ/ΙΓ), Χανιά, Κρήτη, Ελλάδα**Corresponding Authors: edrosou@isc.tuc.gr (Κ.Δ.), yyentek@chenveg.tuc.gr (Ι.Γ).***ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται συνεχώς αυξανόμενη χρήση του φυσικού αερίου (CH₄), ως μία αποδοτική, αξιόπιστη, προσιτή και καθαρότερη σε σχέση με άλλα ορυκτά καύσιμα, πηγή ενέργειας. Το CH₄ είναι επίσης ο προτιμητέος υδρογονάνθρακας για παραγωγή H₂, αλλά και μέσον για την ανακύκλωση εκπομπών CO₂. Το βασικότερο μειονέκτημα των αναφερόμενων εφαρμογών είναι η διαφεύγουσα ποσότητα αμετάτρεπτου CH₄ κατά τη χρήση του. CH₄ εκπέμπεται επίσης ως παραπροϊόν διεργασιών καύσης βαρύτερων υδρογονανθράκων. Οι εκπομπές CH₄ συμβάλλουν στην ενίσχυση του «φαινομένου του θερμοκηπίου». Ο ισχυρός δεσμός C-H στο μόριό του καθιστά σχετικά δύσκολη την καταλυτική του ενεργοποίηση και άρα την οξειδωσή του σε σύγκριση με άλλους ΗCs. Ως εκ τούτου η ανάπτυξη καταλυτών υψηλής δραστηριότητας στην πλήρη οξειδωση του CH₄, και έτσι στον έλεγχο των εκπομπών του, είναι υψηλής περιβαλλοντικής σημασίας. Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η πλήρης οξειδωση του CH₄ σε καταλύτες Ir/La_{1-x}Sr_xMnO₃ στο θερμοκρασιακό εύρος 400-900°C και σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου (1% CH₄/5% O₂/He, σε πίεση 1 bar και WGHSV=90000 mL·g⁻¹·h⁻¹). Η εργασία προσβλέπει στην αποσαφήνιση της επίδρασης μιας σταδιακής αντικατάστασης της Α-θέσης του περοβσκίτη (A=La) από Sr στις ιδιότητές του και κατά συνέπεια στην καταλυτική του συμπεριφορά στην υπό εξέταση αντίδραση. Προς τούτο συντέθηκαν και μελετήθηκαν οι περοβσκίτες LSM: La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x=0, 0,3, 0,5 και 0,7) και οι ομόλογοι καταλύτες Ir/LSM. Οι φυσικοχημικές και δομικές ιδιότητες των υλικών αξιολογήθηκαν με διάφορες τεχνικές (πχ. XRD, BET-BJH, H₂-TPR, H₂-Chem), για την κατανόηση της συσχέτισης «δομή-ενεργότητα». Τα καταλυτικά πειράματα (δραστηριότητας, σταθερότητας) έγιναν με βάση διάφορα πρωτόκολλα για να αποκτηθεί πλήρης εικόνα της καταλυτικής συμπεριφοράς.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Μεθάνιο, LSM περοβσκίτες, Καταλύτες Ιριδίου, Φυσικό Αέριο, Πλήρης οξειδωση**1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Η αντικατάσταση των παραδοσιακών ορυκτών καυσίμων με βιώσιμες και καθαρότερες πηγές ενέργειας τα τελευταία χρόνια είναι επιτακτική εξαιτίας της παγκόσμιας ενεργειακής και περιβαλλοντικής κρίσης των τελευταίων ετών. Κατά την παγκόσμια μεταστροφή σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, παρατηρείται μια συνεχώς αυξανόμενη εξάρτηση της ανθρωπότητας από το φυσικό αέριο, στο οποίο το μεθάνιο εμπεριέχεται σε ποσοστά τυπικά >90% [1,2]. Η υψηλή απόδοσή του ως καύσιμο και οι χαμηλές εκπομπές σε αέριους ρύπους, όπως σε NO_x και CO, καθιστούν το CH₄ μια ποιο «πράσινη» εναλλακτική άλλων ορυκτών καυσίμων, καθώς παράγει αξιόπιστη και προσιτή ενέργεια και προάγει την ανάπτυξη άλλων «πράσινων» πηγών ενέργειας [1]. Αναφορικά, η παραγωγή H₂ και η ανακύκλωση των εκπομπών του CO₂ [3] καθώς και η ηλεκτροχημική μετατροπή του CH₄ σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω κελιών καυσίμου (solid oxide fuel cells, SOFC) [4-6] είναι μερικές από τις σημαντικότερες εφαρμογές του CH₄ σε καθαρότερες τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας. Το βασικότερο μειονέκτημα της χρήσης του CH₄ στις

προαναφερθείσες εφαρμογές, αφορά τις όλο και αυξανόμενες εκπομπές άκαυστου μεθανίου (οι περισσότερες εκ των οποίων χαμηλής περιεκτικότητας σε μεθάνιο, της τάξης του 0.1- 1.0% [7-9]. Είναι γνωστό ότι τόσο το CO₂ όσο και το CH₄ είναι τα κυριότερα αέρια που σχετίζονται με το φαινόμενο του θερμοκηπίου, ωστόσο το CH₄ έχει 25 φορές μεγαλύτερο δυναμικό συμβολής στο φαινόμενο σε σύγκριση με το CO₂. Καθώς το CH₄ περιέχει έναν ισχυρό δεσμό C-H (450 kJ/mol), η θερμική καύση του, απαιτεί πολύ υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 1500°C) συγκριτικά με άλλους HC's, ενώ ταυτόχρονα παράγονται NO_x ως παραπροϊόντα [1,2]. Για τους παραπάνω λόγους, η καταλυτική οξείδωσή του, θεωρείται αποτελεσματική μέθοδος για τον έλεγχο των εκπομπών του, εξαιτίας της σχετικά χαμηλής θερμοκρασίας που απαιτείται για την επιτέλεσή της. Τα τελευταία χρόνια, διάφορα καταλυτικά συστήματα έχουν προταθεί για την βαθιά (πλήρη) οξείδωση του μεθανίου με ιδιαίτερη βαρύτητα όχι μόνο στη δραστηριότητα των καταλυτικών υλικών αλλά και στη θερμική σταθερότητά τους [7].

Οι καταλύτες ευγενών μετάλλων είναι πιο δραστικοί, αλλά επιρρεπείς στην σταδιακή απενεργοποίηση λόγω συσσωμάτωσης καθώς και υψηλού κόστους [7]. Μεταξύ αυτών, οι καταλύτες Ir έχουν επιδείξει αρκετά ενθαρρυντικά αποτελέσματα σε διάφορες αντιδράσεις όπως οξείδωση CO και HC, καθώς και σε αντιδράσεις αναγωγής NO_x, αλλά η εφαρμογή τους είναι περιορισμένη, γεγονός που δικαιολογείται από την υψηλή τάση συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων Ir υπό οξειδωτικές συνθήκες και υψηλές θερμοκρασίες [10,11]. Ωστόσο, σε πρόσφατες μελέτες μας, έχει προταθεί ένας αποτελεσματικός τρόπος σταθεροποίησης των νανοσωματιδίων Ir. Ο τρόπος αυτός σταθεροποίησης του Ir βασίζεται στη χρήση φορέων (supports) υψηλής διαθεσιμότητας ευμετάβλητου και ευκίνητου πλεγματού οξυγόνου ή αλλιώς «ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου» (oxygen storage capacity, OSC) [10-13].

Από την άλλη, μικτά οξείδια μετάλλων φαίνεται να είναι πιο κατάλληλα σε μια τέτοια αντίδραση, καθώς συνδυάζουν χαμηλή μεταβλητότητα και σχετικά υψηλή δραστηριότητα σε αντιδράσεις οξείδωσης ενώ το κόστος τους είναι σχετικά χαμηλό. Οι περοβσκίτες ανήκουν στην κατηγορία των μικτών οξειδίων μετάλλων, με γενικό τύπο ABO₃ και χαρακτηρίζονται για την ιδανική τους κρυσταλλική δομή και την υψηλή θερμική τους σταθερότητα [14,15]. Οι περοβσκίτες με βάση τον συνδυασμό La και Mn στις A και B θέσεις, αντίστοιχα, είναι από τα πιο δημοφιλή υλικά της οικογένειας. Η μερική υποκατάσταση του La³⁺ από το Sr²⁺ στη δομή του περοβσκίτη, δηλαδή La_{1-x}Sr_xMnO₃, μπορεί να ενισχύσει τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες του υλικού αυξάνοντας τις κενές θέσεις οξυγόνου και την κατάσταση οξείδωσης του κατιόντος B (Mn), εισάγοντας σημαντικές αλλαγές στην καταλυτική τους απόδοση και τη θερμική τους σταθερότητα [14-17].

Με βάση τα παραπάνω, οι περοβσκίτες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως «ενεργοί» φορείς για την εναπόθεση ευγενών μετάλλων, με σκοπό τον σχηματισμό καταλυτικών υλικών με ενισχυμένη δραστηριότητα και θερμική σταθερότητα, πέραν ενδεχομένως της εγγενούς δικής τους.

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η βαθιά οξείδωση του CH₄ σε καταλύτες Ir/La_{1-x}Sr_xMnO₃ στο θερμοκρασιακό εύρος 400-900°C και σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου (1% CH₄/5% O₂/He, σε πίεση 1 bar και WGHSV=90000 mL·g⁻¹·h⁻¹). Στόχος μας είναι η αποσαφήνιση του ρόλου της σταδιακής υποκατάστασης της A-θέσης του περοβσκίτη (A=La) από Sr στις ιδιότητές του, και κατά συνέπεια στην καταλυτική του συμπεριφορά στην υπό εξέταση αντίδραση. Συγκεκριμένα συντέθηκαν και μελετήθηκαν οι περοβσκίτες LSM: La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x=0, 0,3, 0,5 και 0,7) και οι ομόλογοι καταλύτες Ir/LSM. Οι φυσικοχημικές και δομικές ιδιότητες των υλικών αξιολογήθηκαν με διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού (πχ. XRD, BET-BJH, H₂-TPR, H₂-Chem), με σκοπό τη συσχέτιση δομής-δραστηριότητας. Τα καταλυτικά πειράματα έγιναν με βάση διάφορα πρωτόκολλα επεξεργασίας των καταλυτών (δηλ. αναγωγής, οξείδωσης και γήρανσης) για να αποκτηθεί πλήρης εικόνα της καταλυτικής συμπεριφοράς.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Σύνθεση καταλυτών Ir/LSMx

Η χημική σύνθεση των περοβσκιτικών υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (αποδιδόμενη με την κωδικοποίηση LSMx, όπου $x = 0 - 70$ να εκφράζει την % υποκατάσταση του La από Sr, Πίνακας 1) παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης χρησιμοποιώντας ως πρόδρομες ενώσεις τα νιτρικά άλατα $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ και $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Η διαδικασία σύνθεσης των υλικών αυτών ολοκληρώθηκε με πύρωσή τους στους 1000 °C, με σκοπό τον σχηματισμό της επιθυμητής περοβσκιτικής δομής [14,18]. Η εναπόθεση του Ir στους φορείς LSMx έγινε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού των LSMx σε υδατικό διάλυμα IrCl_3 , ώστε να επιτευχθεί φόρτιση 2 wt% Ir. Τα εμποτισμένα δείγματα ξηράνθηκαν στους 110°C για 12 ώρες και στη συνέχεια υποβλήθηκαν σε διαδικασία αναγωγής (25% H_2/He , 400°C, 3h) με σκοπό την απομάκρυνση του υπολειμματικού χλωρίου (της πρόδρομης ένωσης IrCl_3) και την αποφυγή σχηματισμού μεγάλων κρυσταλλιτών Ir [11]. Παρασκευάστηκαν τέσσερις καταλύτες Ir/LSMx (Πίνακας 1).

2.2. Τεχνικές χαρακτηρισμού καταλυτών

Τα δομικά χαρακτηριστικά των LSMx και των αντίστοιχων καταλυτών 2% Ir/LSMx καθορίστηκαν από τις ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης N_2 που πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή Nova 2200e Quantochrome. Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής των υλικών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο σκέδασης ακτίνων Χ (XRD), σε ένα περιθλασίμετρο BrukerAXS D8 Advance. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των φάσεων στα δείγματα έγινε με τη μέθοδο Rietveld χρησιμοποιώντας το λογισμικό BrukerAXS Topas (COD, Crystallography Open Database). Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με υδρογόνο (H_2 -TPR) καθώς και πειράματα ισοθερμοκρασιακής χημειορόφησης υδρογόνου (H_2 -Chem) πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή Quantachrome/ChemBet Pulsar TPR/TPD, εξοπλισμένη με φασματογράφο μάζας Omnistar/Pfeiffer Vacuum. Η λεπτομερής περιγραφή της προετοιμασίας των δειγμάτων πριν την πραγματοποίηση των πειραμάτων H_2 -TPR και H_2 -Chem., καθώς και η διαδικασία υπολογισμού των διαφόρων χαρακτηριστικών και παραμέτρων αναφέρονται σε προγενέστερη δημοσίευση [13].

Πίνακας 1. Δομικά, μορφολογικά χαρακτηριστικά και φυσικοχημικές ιδιότητες των φορέων LSMx και των αντίστοιχων καταλυτών 2 wt% Ir/LSMx.

Κωδικός καταλύτη	Χημικός τύπος	S_{BET} (m^2/g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)	Ολική OSC ($\mu\text{mol O}_2/\text{g}$)	Μέσο μέγεθος σωματιδίων Ir (nm)*	Διασπορά Ir (%)*
LSM0	LaMnO_3	12.0	10.9	671	-	-
LSM30	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	10.4	9.84	766	-	-
LSM50	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	6.8	8.91	886	-	-
LSM70	$\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_3$	11.3	8.79	1219	-	-
Ir/LSM0	2wt%Ir/ LaMnO_3	9.7	11.9	502	1.1	63
Ir/LSM30	2wt%Ir/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	10.5	9.96	981	1.1	62
Ir/LSM50	2wt%Ir/ $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	6.2	8.11	1203	1.0	73
Ir/LSM70	2wt%Ir/ $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_3$	11.0	13.7	1348	1.2	61

*Υπολογίστηκε από τα πειράματα ισοθερμοκρασιακής χημειορόφησης υδρογόνου (H_2 -Chem)

2.3. Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας

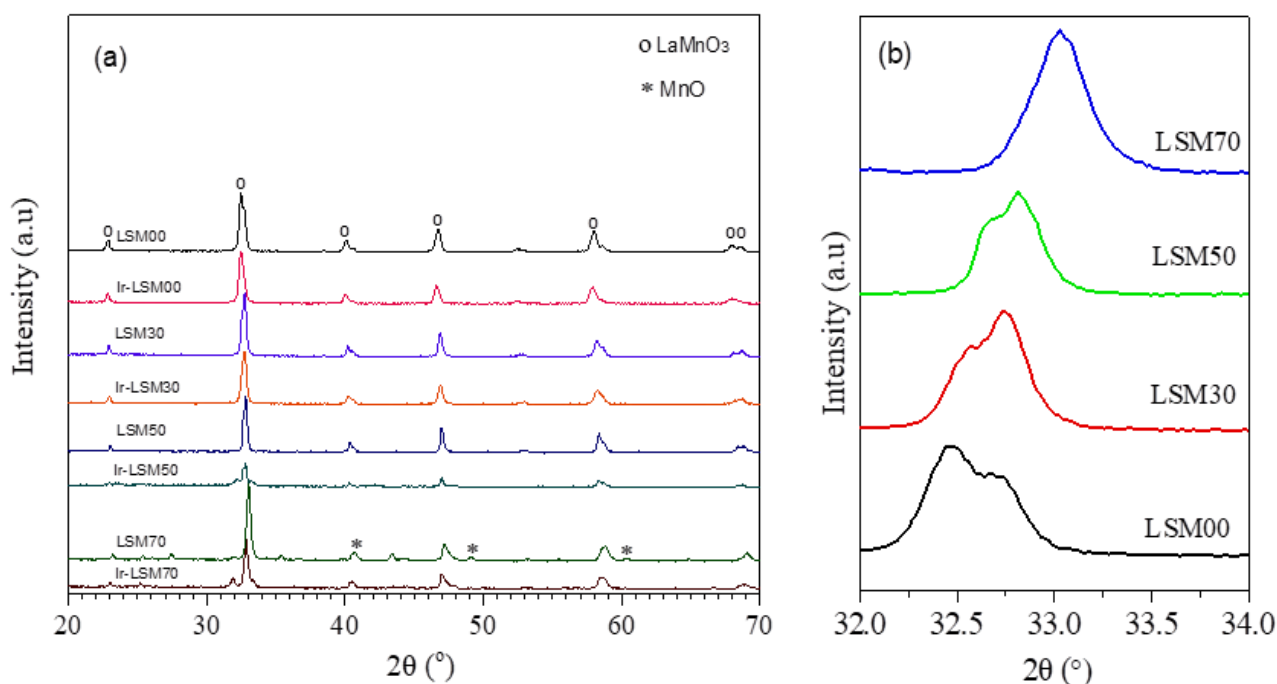
Τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα σταθερούς κλίνης και συνεχούς ροής, από χαλαζία, εσωτερικής διαμέτρου 3.0 mm. Τα πειράματα πλήρους οξειδωσης του CH_4 πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες περίσσειας O_2 (1% CH_4 , 5% O_2 , σε ισορροπία με He), πίεση 1 bar, $m_{\text{cat}}=50$ mg και συνολική ροή $F_T=75$ mL/min που αντιστοιχεί σε μια ταχύτητα χώρου $w\text{GHSV}=90000$ mL/g·h. Όλοι οι καταλύτες υποβλήθηκαν σε δύο διαφορετικές συνθήκες προ-επεξεργασίας: (α) προ-αναγωγή υπό ροή 25% H_2/He στους 600°C για 2 h, και (β) προ-οξείδωση υπό ροή 20% O_2/He στους 400°C για 1h. Κινητικά πειράματα,

εκφρασμένα σε μορφή διαγραμμάτων *light-off*, δηλαδή μετατροπής CH₄ (χ_{CH_4}) συναρτήσει της θερμοκρασίας, πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος 400°C - 900°C. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν πειράματα θερμικής σταθερότητας, σε συνεχή 12 h λειτουργία, σε σταθερή θερμοκρασία που αντιστοιχούσε περίπου στο εκάστοτε T₅₀ των διαγραμμάτων *light-off* (δηλ. στη θερμοκρασία που επιτυγχάνεται 50% μετατροπή CH₄) και σε συνθήκες τροφοδοσίας αντιδρώντων πάντα όμοιες ως ανωτέρω. Τέλος, η ανθεκτικότητα των περοβσκιτών LSMx και των ομόλογων καταλυτών Ir/LSMx στη θερμική συσσωμάτωση (*sintering*), μελετήθηκε εφαρμόζοντας *in situ* οξείδωση για 5 h στους 750°C σε ροή 20% O₂/He. Η ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων, πραγματοποιήθηκε με on-line αέρια χρωματογραφία (Shimadzu 14 B, TC detector, He φέρον αέριο).

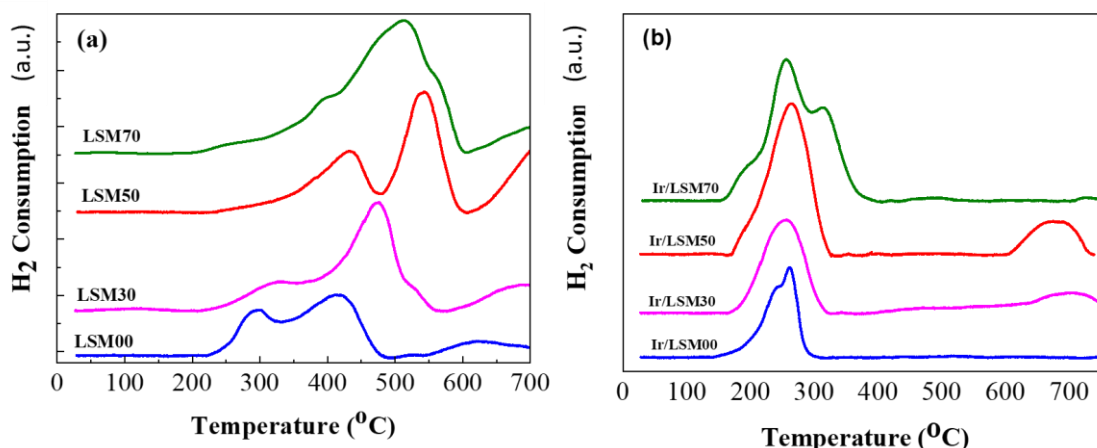
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού LSMx και Ir/LSMx

Τα δομικά χαρακτηριστικά των LSMx και Ir/LSMx παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 1. Η ολική επιφάνεια (S_{BET}) των φορέων κυμαίνεται από 6.8 έως 12.0 m²/g ενώ στους καταλύτες Ir/LSMx παρατηρείται μία ελαφρά μείωση της επιφάνειας ως αποτέλεσμα της προσθήκης του Ir. Από τα πειράματα XRD (Σχήμα 1a), επιβεβαιώνεται ο σχηματισμός περοβσκιτικής δομής, με την κύρια κορυφή να εντοπίζεται μεταξύ 2θ = 32.4 και 33.1, καθώς η αύξηση της περιεκτικότητας σε Sr μετατοπίζει τις κορυφές σε μεγαλύτερες γωνίες (Σχήμα 1b). Επίσης, παρατηρείται τάση διαίρεσης της κορυφής (Σχήμα 1b) που μειώνεται με την αύξηση της υποκατάστασης του La από Sr. Παρατηρείται και παρουσία άλλων κρυσταλλικών δομών, πχ. οξειδία του Mn και La, ενώ λόγω της υψηλής διασποράς του (Πίνακας 1) δεν ανιχνεύτηκε IrO₂. Τα αποτελέσματα συμφωνούν με τη σχετική βιβλιογραφία [19]. Πειράματα H₂-TPR δείχνουν υψηλές τιμές OSC σε όλα τα υλικά, από 500 έως και 1350 μmol O₂/g, προοδευτικά αυξανόμενες με την αύξηση υποκατάστασης του La από το Sr (Πίνακας 1). Οι τιμές αυτές αντιπροσωπεύουν το σύνολο του ευμετάβλητου πλεγματού οξυγόνου έως τους 750°C, και αφορά τα οξειδο-αναγωγικά ζεύγη Mn⁴⁺/Mn³⁺ (σε T < 500 °C), Mn³⁺/Mn²⁺ (σε T > 500 °C) και Ir⁴⁺/Ir⁰ (εφόσον υπάρχει, σε T < ~ 300 °C) (Σχήμα 2). Όσον αφορά το μέγεθος και τη διασπορά των νανοσωματιδίων Ir, όλοι οι καταλύτες Ir/LSMx παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές, (~1.0-1.2 nm και αντίστοιχες διασπορές 73-61%, Πίνακας 1).



Σχήμα 1: XRD patterns των LSMx και των αντίστοιχων καταλυτών Ir/LSMx, για 20° < 2θ < 70° (a), και μεγέθυνσή τους στην περιοχή 32° < 2θ < 34° (b).



Σχήμα 2: Φάσματα H_2 -TPR των φορέων LSM_x και των αντίστοιχων Ir/LSM_x καταλυτών.

3.2 Αξιολόγηση της καταλυτικής απόδοσης και σταθερότητας των υλικών LSM_x και Ir/LSM_x

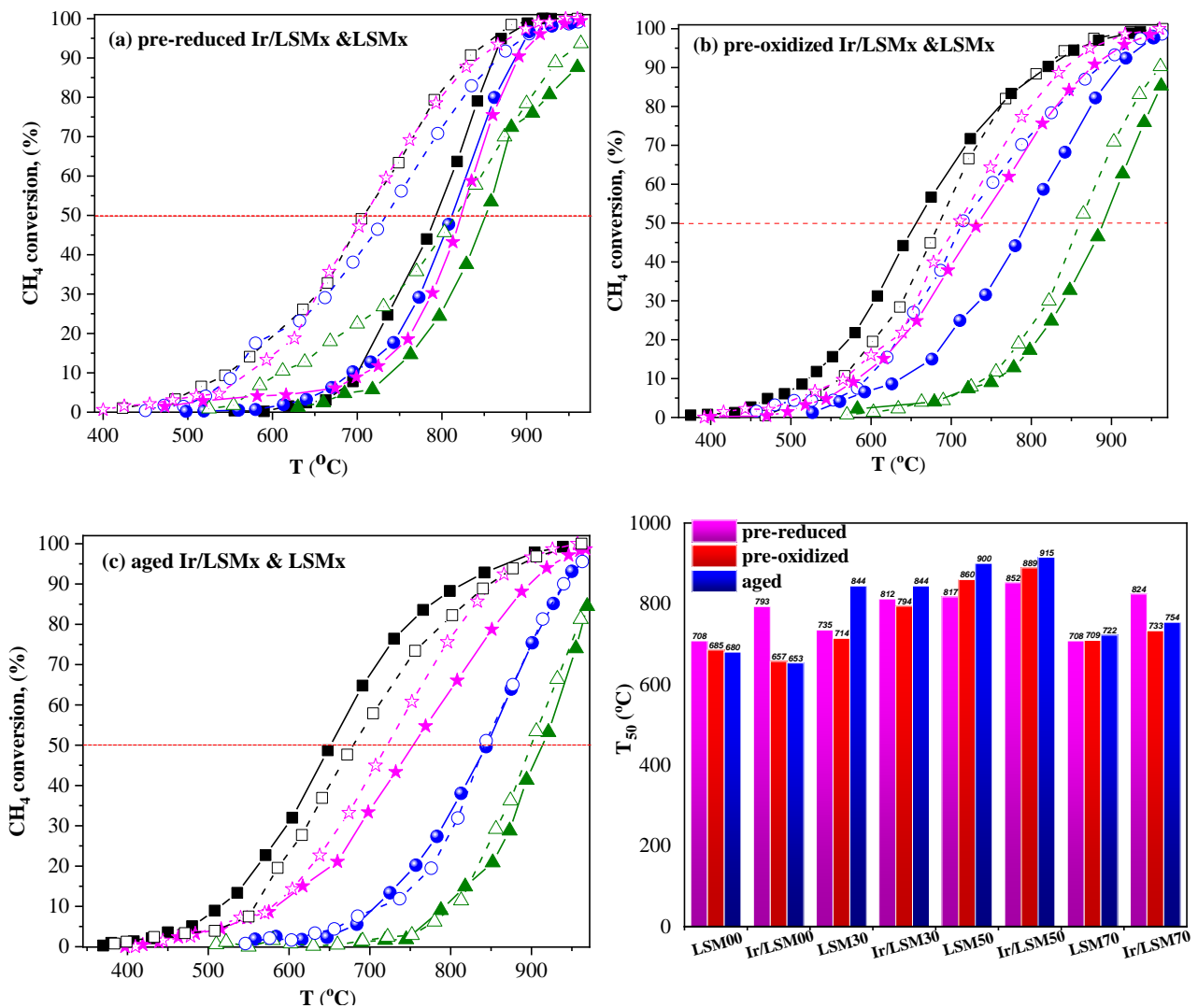
Αρχικά, μελετήθηκε η καταλυτική απόδοση τόσο των LSM_x όσο και των ομόλογων καταλυτών ιριδίου σε τρία στάδια προ-επεξεργασίας -τα αποτελέσματα απεικονίζονται στα διαγράμματα έναυσης του Σχήματος 3, ενώ στον Πίνακα παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες 50% μετατροπής του CH_4 (T_{50}). Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 3α απεικονίζονται τα αποτελέσματα επί των προ-ανηγμένων δειγμάτων, στο Σχήμα 3b αυτά των προ-οξειδωμένων και στο Σχήμα 3c των γηρασμένων.

Αρχικά, παρατηρείται ότι τόσο οι LSM_x όσο και οι ομόλογοι καταλύτες Ir/LSM_x παρουσιάζουν αξιόλογη δραστικότητα στην συγκεκριμένα αντίδραση, ανεξάρτητα από τη διαδικασία επεξεργασίας που έχουν υποστεί. Και ενώ το αναμενόμενο αποτέλεσμα θα ήταν να παρατηρήσουμε μία ξεκάθαρη υπεροχή των καταλυτών Ir/LSM_x , η εικόνα των αποτελεσμάτων είναι διαφορετική. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση των προ-ανηγμένων καταλυτών (Σχ. 3α) οι καμπύλες έναυσης των LSM_x είναι μετατοπισμένες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, κατά 35° έως και $116^\circ C$ υποδεικνύοντας μεγαλύτερη δραστικότητα των φορέων LSM_x από ότι των αντίστοιχων Ir/LSM_x καταλυτών. Η σειρά δραστικότητας των προ-ανηγμένων LSM_x είναι $LSM00 \sim LSM70 > LSM30 > LSM50$ ενώ των αντίστοιχων καταλυτών είναι σχεδόν παρόμοια, δηλ. $Ir/LSM00 > Ir/LSM30 \sim Ir/LSM70 > Ir/LSM50$. Στο Σχήμα 3b (και Πίνακα 2) διαπιστώνεται ότι οι προ-οξειδωμένοι LSM_x και Ir/LSM_x παρουσιάζουν καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά συγκριτικά με τους προ-ανηγμένους, με τις καμπύλες έναυσης να είναι μετατοπισμένες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες -με εξαίρεση τους $LSM50$ και $Ir/LSM50$ - έως και $136^\circ C$. Επιπλέον, από τη σύγκριση των οξειδωμένων δειγμάτων, οι LSM_x -με εξαίρεση τον $LSM0$ - υπερτερούν των ομόλογων καταλυτών Ir/LSM_x . Η σειρά δραστικότητας των προ-οξειδωμένων φορέων και καταλυτών είναι $LSM0 > LSM30 \sim LSM70 \sim LSM50$ και $Ir/LSM0 > Ir/LSM70 \sim Ir/LSM30 > Ir/LSM50$.

Πίνακας 2 T_{50} σε προ-ανηγμένους, προ-οξειδωμένους και γηρασμένους LSM_x και αντίστοιχους Ir/LSM_x (τα αριθμητικά δεδομένα βασίζονται στο Σχήμα 2)

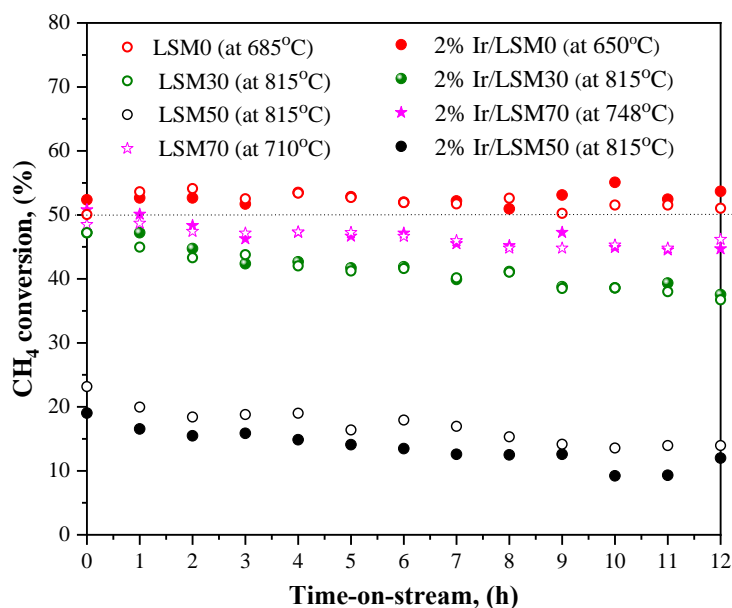
Κωδικός Καταλύτη	Προ-ανηγμένοι		Προ-οξειδωμένοι		$\Delta T_{(pre-oxid - pre-red)}$	Γηρασμένοι T_{50} ($^\circ C$)
	T_{50} ($^\circ C$)	$\Delta T_{Ir/LSM_x-LSM_x}$	T_{50} ($^\circ C$)	$\Delta T_{Ir/LSM_x-LSM_x}$		
LSM0	708		685		-23	680
Ir/LSM0	793	85	657	-28	-136	653
LSM30	735		714		-21	844
Ir/LSM30	812	77	794	80	-18	844
LSM50	817		860		43	900
Ir/LSM50	852	35	889	29	37	915
LSM70	708		709		-1	722
Ir/LSM70	824	116	733	24	-91	754

Στα Σχήματα 3c,d παρατηρείται ότι σε γενικές γραμμές τόσο οι γηρασμένοι LSMx όσο και οι ομόλογοι καταλύτες διατηρούν την καλή καταλυτική τους δραστηριότητα -με εξαίρεση τους LSM50 και Ir/LSM50- επιβεβαιώνοντας έτσι τη υψηλή σταθερότητα σε θερμική γήρανση των υλικών. Η σειρά δραστηριότητας των γηρασμένων φορέων και των ομόλογων καταλυτών τους είναι $LSM0 > LSM70 > LSM30 > LSM50$ και $Ir/LSM0 > Ir/LSM70 > Ir/LSM30 > Ir/LSM50$. Είναι άξια λόγου η παρατήρηση ότι σε όλες τις περιπτώσεις επεξεργασίας τόσο ο LSM0 όσο και ο αντίστοιχος Ir/LSM0 παρουσιάζουν την καλύτερη καταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά, υποδεικνύοντας ότι η υποκατάσταση του La από Sr δεν είναι ευνοϊκή για την υπό μελέτη αντίδραση. Επιπλέον, εξίσου σημαντική και μη-αναμενόμενη εξέλιξη είναι η υποδεέστερη καταλυτική δραστηριότητα των καταλυτών Ir/LSMx από αυτής των αντιστοιχών καθαρών περοβσκιτικών φορέων, παρατήρηση που εγείρει περαιτέρω διερεύνηση για να εξηγηθεί.



Σχήμα 3: Μετατροπή του CH₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε προ-ανηγμένους (a) προ-οξειδωμένους (b) και γηρασμένους (c) καταλύτες, και συγκριτικό διάγραμμα των αντίστοιχων θερμοκρασιών T₅₀ (d). Συνθήκες: 1% CH₄ + 5% O₂ σε He, WGHVS=90000 mL/g·h. (τετράγωνα → LSM0, κύκλοι → LSM30, τρίγωνα → φορέας LSM50, αστέρια → LSM70 ως φορείς. Ανοιχτά σύμβολα και διακεκομμένες γραμμές → LSMx, γεμάτα σύμβολα και συνεχείς γραμμές → Ir/LSMx).

Τέλος, τα αποτελέσματα σταθερότητας σε 12-ωρη συνεχή λειτουργία των LSMx φορέων και Ir/LSMx καταλυτών απεικονίζονται στο Σχήμα 4. Οι LSM0 και Ir/LSM0 παρουσιάζουν εξαιρετική σταθερότητα. Τα υπόλοιπα δείγματα LSM30 και LSM70 (και οι αντίστοιχοι καταλύτες) τείνουν προς μείωση της απόδοσης, που δεν ξεπερνά όμως το 10%.



Σχήμα 4 Απόδοση των LSMx και των ομόλογων καταλυτών Ir/LSMx σε T_{50} , δηλ. σε θερμοκρασία ημίσειας μετατροπής του CH_4 . Πειραματικές συνθήκες όμοιες με το Σχήμα 3 (ανοιχτά σύμβολα αντιστοιχούν σε LSMx)

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τόσο οι περοβσκίτες LSMx όσο και οι αντίστοιχοι καταλύτες 2wt%Ir/LSMx που μελετήθηκαν παρουσιάζουν αξιόλογη δραστικότητα και σταθερότητα στη βαθιά οξείδωση του CH_4 . Οι προ-οξειδωμένοι LSMx και Ir/LSMx παρουσιάζουν καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά συγκριτικά με τους προ-ανηγμένους. Η υποκατάσταση του La από το Sr δεν φαίνεται να βελτιώνει την καταλυτική δραστικότητα των υλικών. Η διασπορά νανοσωματιδίων Ir στους περοβσκίτες LSMx όχι μόνο δεν αποδίδει καλύτερα καταλυτικά υλικά για την οξείδωση του CH_4 αλλά αντίθετα υποβαθμίζει την ενεργότητα, εύρημα μη αναμενόμενο που χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Jiang, D, Khivantsev, K., Wang, Y. (2020). *ACS Catal.* 10, 14304-14314
- [2] Stoian, M., Roge, V., Lazar, L./, Maurer, T., Vedrine, J.C., Marcu, I-C, Fechet, I. (2021). *Catalysts* 11, 427.
- [3] Yentekakis, I.V., Panagiotopoulou, P., Artemakis, G. (2021). *Appl. Catal. B.* 296, 3.
- [4] Bashan, V & Ust, Y., (2019). *Int J Energy Res.* 43: 7755-7789.
- [5] Yentekakis, I.V., Goula, G. (2017) *Front. Environ. Sci.* 5:7
- [6] Goula, G., Kioussis, V., Nalbandian, L., Yentekakis, I.V. (2006) *Solid State Ionics* 177:2119-2123.
- [7] Miniajlu, N., Trawczynski, J., Zawadzki, M., Tylus, W. (2018) *AMPC.* 8, 193-215
- [8] Gelin, P., Primet, M. (2002) *Appl. Catal. B* 39, 1-37
- [9] Chen, J., Zhong, J., Wu, Y., Hu, W., Qu, P., Xiao, X., Zhang, G., Liu, X., Jiao, Y, Zhong, L., Chen. Y. (2020) *ACS Catal.* 10, 10339-10349
- [10] Yentekakis, I.V., Goula, G., Panagiotopoulou, P., et al. (2015). *Top. Catal.* 58: 1228–1241.
- [11] Yentekakis, I.V., Goula, G., Panagiotopoulou, P., et al. (2016). *Appl. Catal. B- Environ.* 192: 357–364.
- [12] Yentekakis, I.V., Goula, G., Kampouri, Set al. (2018). *Catal. Lett.* 148: 341–347.
- [13] Goula, G., Botzolaki, G., Osatiashtiani, et al. (2019). *Catalysts* 9: 541.
- [14] Matsouka, C., Zaspalis, V., Nalbandian, L. (2018). *Mater. Today: Proc.* 5: 27543–27552.
- [15] Yentekakis, I.V., Georgiadis, A.G., Drosou, C., Charisiou, N.D., Goula, M.A (2022). *Nanomaterials*, 12, 1042, 1-34
- [16] Peña, M.A. & Fierro, J.L.G. (2001). *Chem. Rev.*, 101, 1981-2017.
- [17] Royer, S., Duprez, D., Can, F., et al. (2014). *Chem. Rev.* 114: 10292-10368.
- [18] Haron, W., Wisitsoraat, A., Wongnawa, S. (2014). *Int. J. Chem. Eng. Appl.* 5: 123-126.
- [19] Gálvez, M.E., Jacot, R., Scheffe, J., et al., (2015). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17: 6629-6634.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια Δράσης Εθνικής Εμβέλειας «Διμερής & Πολυμερής Ε&Τ Συνεργασία Ελλάδα-Κίνας» και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και από εθνικούς πόρους και ειδικότερα από το Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης (ΕΤΠΑ), στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ) 2014-2020 (Κωδικός Έργου: Τ7ΔΚΙ-00356).

