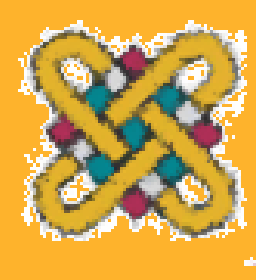


ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ CH₄ ΥΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΕΡΙΣΣΕΙΑΣ O₂ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ Ir/La_{1-x}Sr_xMnO₃

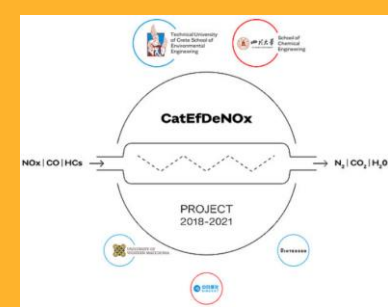
Κ. Δρόσου^{1,*}, Θ. Γεωργακοπούλου¹, Σ. Φανουργιάκης¹, Ε. Νικολαράκη¹, Γ. Αρτεμακίς¹, Α. Στρατάκης², Χ. Ματσούκα^{3,4}, Α. Ναλμπαντιάν⁴, Β. Ζάσπαλης^{3,4}, Ν. Χαρισίου⁵, Μ. Γούλας⁵, Ι. Γεντεκάκης^{1,6,*}

¹Σχολή Χημικών Μηχανικών & Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα
²Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα
³Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα
⁴Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών & Ενεργειακών Πόρων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, Θέρμη, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα
⁵Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα
⁶Όμιλος Τεχνολογίας και Έρευνας/Ινστιτούτο Γεωεργειών (ΙΤΕ/ΙΓ), Χανιά, Κρήτης, Ελλάδα

*Corresponding Authors: EDrosou@isc.tuc.gr (Κ.Δ.), ygentek@isc.tuc.gr (Ι.Γ.)



INTERGEO



ΣΚΟΠΟΣ

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η βαθιά οξείδωση του CH₄ σε καταλύτες Ir/La_{1-x}Sr_xMnO₃ στο θερμοκρασιακό εύρος 400-900°C & σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου.

Στόχος, η αποσαφήνιση του ρόλου της σταδιακής υποκατάστασης της Α-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 LSMx, La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x=0, 0,3, 0,5 και 0,7) και οι ομόλογοι καταλύτες Ir/LSMx.

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.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- ❖ Τόσο οι περοβσκίτες LSMx όσο και οι αντίστοιχοι καταλύτες 2wt%Ir/LSMx που μελετήθηκαν παρουσιάζουν αξιολογήσιμη δραστηριότητα και σταθερότητα στη βαθιά οξείδωση του CH₄.
- ❖ Οι προ-οξειδωμένοι LSMx και Ir/LSMx παρουσιάζουν καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά συγκριτικά με τους προ-αναηγμένους.
- ❖ Η υποκατάσταση του La από το Sr δεν φαίνεται να βελτιώνει την καταλυτική δραστηριότητα των υλικών.
- ❖ Η διασπορά νανοσωματιδίων Ir στους περοβσκίτες LSMx όχι μόνο δεν αποδίδει καλύτερα καταλυτικά υλικά για την οξείδωση του CH₄ αλλά αντίθετα υποβαθμίζει την ενεργότητα, εύρημα μη αναμενόμενο που χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[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., Fecete, 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., Kiousis, V., Nalbandian, L., Yentekakis, I.V. (2006) Solid State Ionics 177:2119-2123.
 [7] Miniajlu, N., Trawczynski, J., Zawadzki, M., Tytus, 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, S. et al. (2018). Catal. Lett. 148: 341-347.
 [13] Goula, G., Botzlokis, G., Osatishtiani, 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.

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ

Κατά την παγκόσμια μεταστροφή σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, παρατηρείται μια συνεχώς αυξανόμενη εξάρτηση της ανθρωπότητας από το φυσικό αέριο, στο οποίο το μεθάνιο, CH₄, εμπεριέχεται σε ποσοστά τυπικά >90%.

- ✓ «Πράσινο καύσιμο» λόγω χαμηλών εκπομπών σε αέριους ρύπους, π.χ. NO_x, CO,
- ✓ Παράγει αξιόπιστη και προσιτή ενέργεια & προάγει την ανάπτυξη άλλων «πράσινων» πηγών ενέργειας όπως:
 - (α) η παραγωγή H₂ και η ανακύκλωση των εκπομπών του CO₂ καθώς και (β) η ηλεκτροχημική μετατροπή του CH₄ σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω κελιών καυσίμου (solid oxide fuel cells, SOFC).

Μειονέκτηματα:

- Αύξηση εκπομπών άκαυστου CH₄ (~0.1- 1.0%).
- Είνσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου
- Η θερμική καύση του απαγορευτική (α) λόγω των πολύ υψηλών θερμοκρασιών (>1500°C) και (β) της παραγωγής NO_x ως παραπροϊόντα.

Η καταλυτική οξείδωσή του, αποτελεσματική μέθοδος για τον έλεγχο των εκπομπών του CH₄, εξαιτίας της σχετικά χαμηλής θερμοκρασίας που απαιτείται για την επίτευξή της.

- ❖ Οι καταλύτες Ir έχουν επιδείξει αρκετά ενθαρρυντικά αποτελέσματα σε διάφορες αντιδράσεις (π.χ. οξείδωση CO, HC, αναγωγή NO_x) αλλά η εφαρμογή τους είναι περιορισμένη, εξαιτίας της υψηλής τάσης συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων Ir υπό οξειδωτικές συνθήκες και υψηλές θερμοκρασίες.
- ❖ Αποτελεσματικός τρόπος σταθεροποίησης του Ir, η χρήση φορέων υψηλής διαθεσιμότητας ευμετάβλητου και ευκίνητου πλεγματικού οξυγόνου ή αλλιώς «ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου» (oxygen storage capacity, OSC).
- ❖ Οι περοβσκίτες, μικτά οξειδία μετάλλων με γενικό τύπο ABO₃, χαρακτηρίζονται από ιδανική κρυσταλλική δομή και υψηλή θερμική σταθερότητα.
- ❖ Στους περοβσκίτες La_{1-x}Sr_xMnO₃, η μερική υποκατάσταση του La³⁺ από το Sr²⁺ στη δομή του περοβσκίτη, μπορεί να ενισχύσει τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες του υλικού, αυξάνοντας τις κενές θέσεις οξυγόνου και την κατάσταση οξείδωσης του κατιόντος Β (Mn), εισάγοντας σημαντικές αλλαγές στην καταλυτική τους απόδοση και τη θερμική τους σταθερότητα.
- ❖ Οι περοβσκίτες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως «ενεργό» φορείς για την εναπόθεση ευγενών μετάλλων, με σκοπό τον σχηματισμό καταλυτικών υλικών με ενισχυμένη δραστηριότητα και θερμική σταθερότητα, πέραν ενδεχομένως της εγγενούς δικής τους.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

✓ Σύνθεση LSMx & ομόλογων καταλυτών Ir/LSMx

- Σύνθεση των περοβσκιτικών υλικών La_{1-x}Sr_xMnO₃ με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης
- Εναπόθεση του Ir στους φορείς LSMx με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού (2 wt% Ir) (Πίνακας 1).

✓ Χαρακτηρισμός καταλυτών

- Ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης N₂, XRD, H₂-TPR, H₂-Chem

✓ Έλεγχος καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας

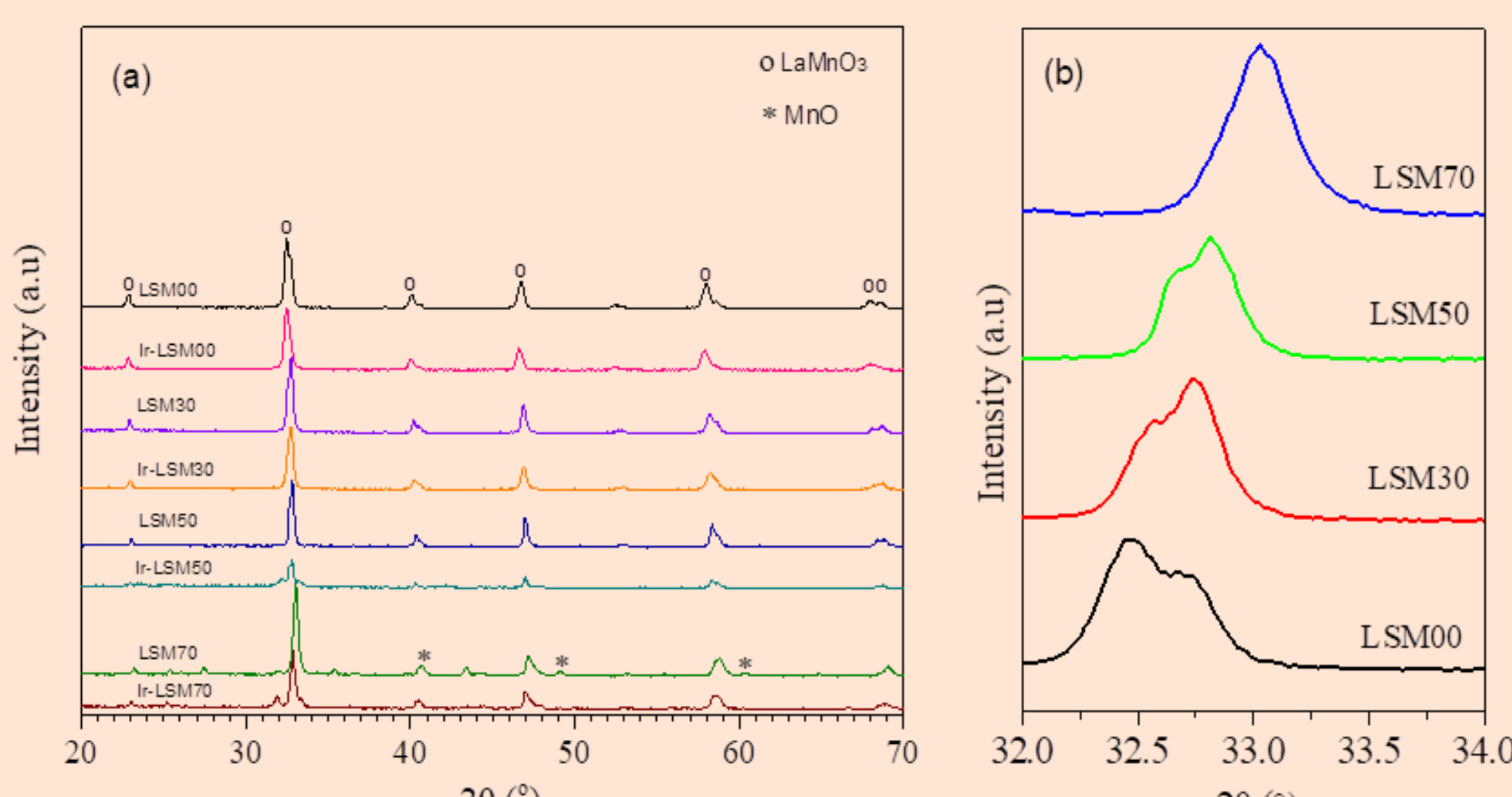
- Αυλωτός χαλαζιακός αντιδραστήρας σταθερής κλίνης (m_{cat}=20 mg), συνεχούς ροής.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

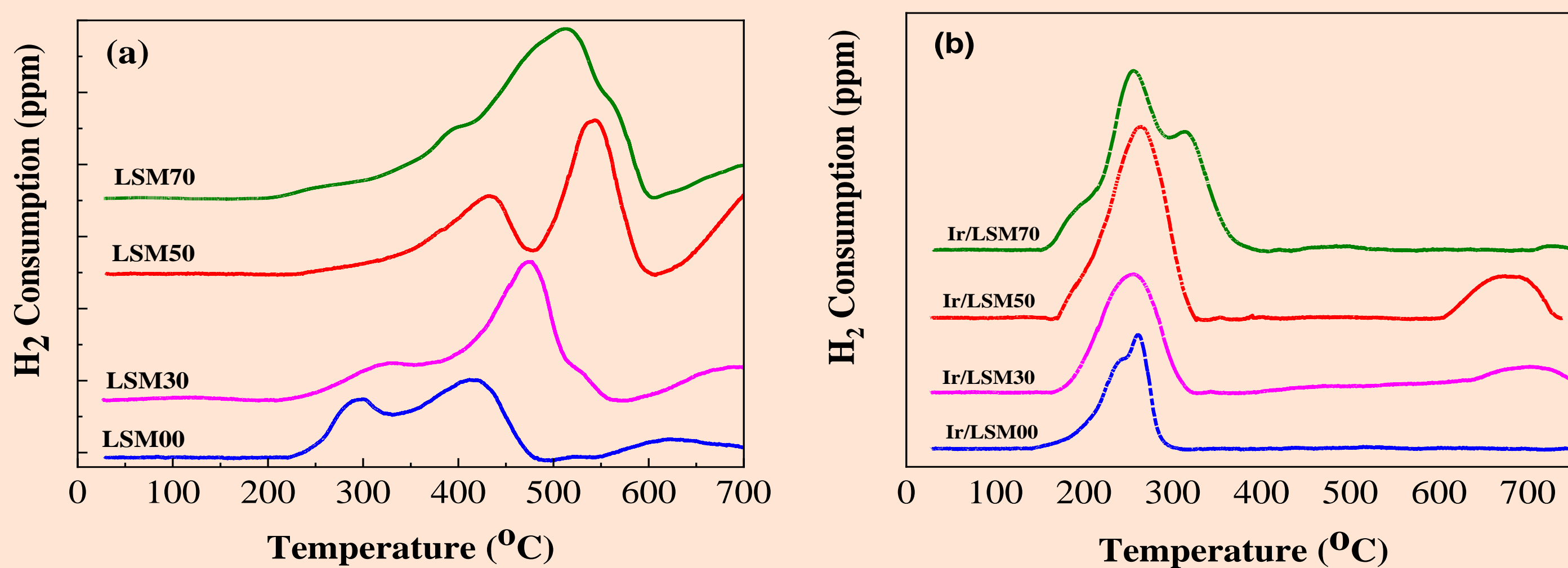
Πίνακας 1. Δομικά, μορφολογικά χαρακτηριστικά και φυσικοχημικές ιδιότητες των LSMx και των αντίστοιχων καταλυτών 2wt%Ir/LSMx.

Κωδικός καταλύτη	Χημικός τύπος	S _{BET} (m ² /g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)	Ολική OSC (μmol O ₂ /g)	Μέσο μέγεθος σωματιδίων Ir (nm)*	Διασπορά Ir (%)*
LSM0	LaMnO ₃	12.0	10.9	671	-	-
LSM30	La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	10.4	9.84	766	-	-
LSM50	La _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃	6.8	8.91	886	-	-
LSM70	La _{0.3} Sr _{0.7} 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/La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	10.5	9.96	981	1.1	62
Ir/LSM50	2wt%Ir/La _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃	6.2	8.11	1203	1.0	73
Ir/LSM70	2wt%Ir/La _{0.3} Sr _{0.7} MnO ₃	11.0	13.7	1348	1.2	61

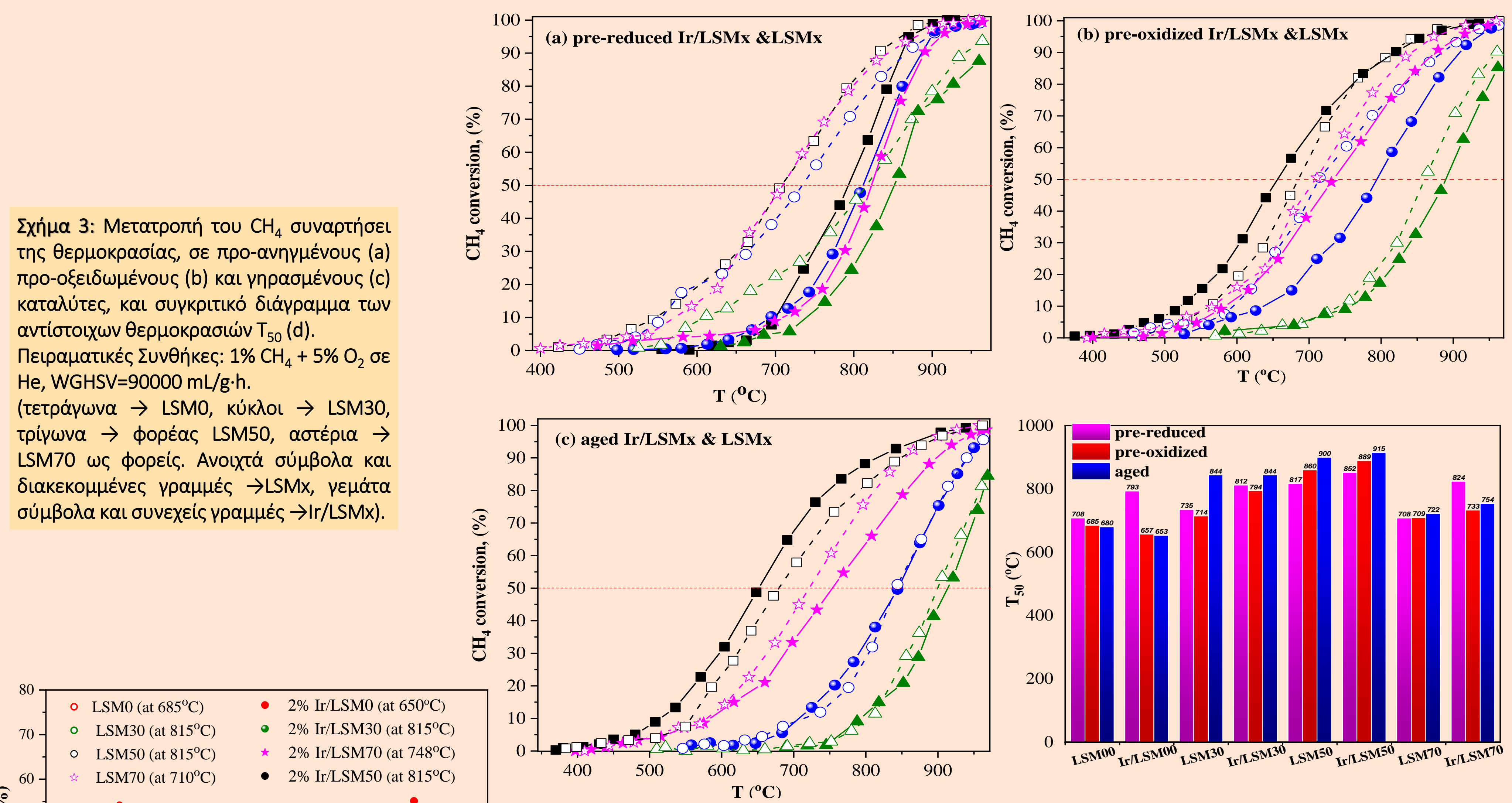
*Υπολογίστηκε από τα πειράματα ισοθερμοκρασιακής χημειορρόφησης υδρογόνου (H₂-Chem)



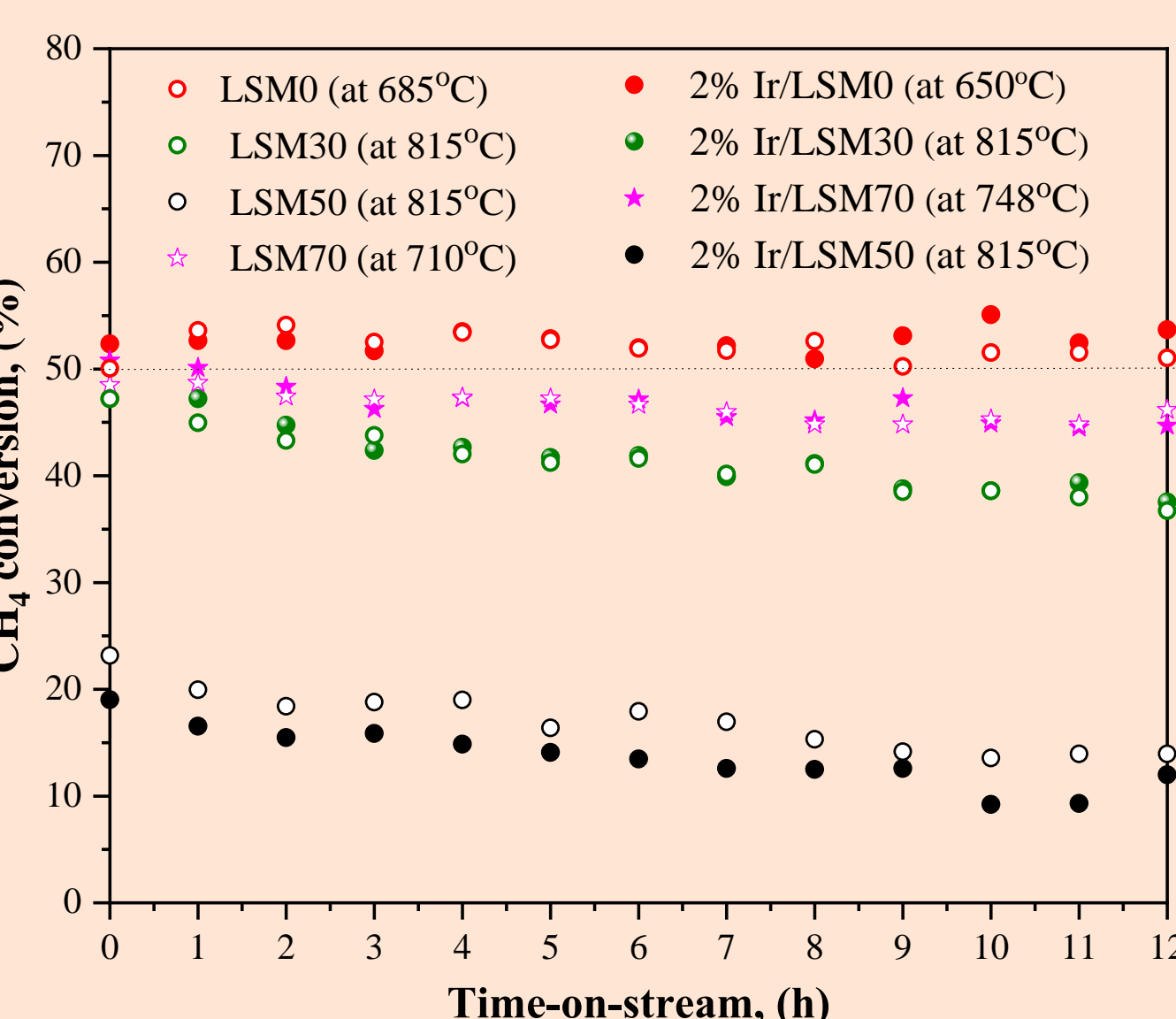
Σχήμα 1: XRD patterns των LSMx και των αντίστοιχων καταλυτών Ir/LSMx, για 20° < 2θ < 70° (α), και μεγεθυσή τους στην περιοχή 32° < 2θ < 34° (β).



Σχήμα 2: Φάσματα H₂-TPR των φορέων LSMx (α) και των αντίστοιχων Ir/LSMx καταλυτών (β).



Σχήμα 3: Μετατροπή του CH₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε προ-αναηγμένους (α) προ-οξειδωμένους (β) και γηρασμένους (γ) καταλύτες, και συγκριτικό διάγραμμα των αντίστοιχων θερμοκρασιών T₅₀ (δ). Πειραματικές Συνθήκες: 1% CH₄ + 5% O₂ σε He, WGHSV=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).



Σχήμα 4 Απόδοση των LSMx και των καταλυτών Ir/LSMx σε T₅₀, δηλ. σε θερμοκρασία ημίσειας μετατροπής του CH₄. Πειραματικές συνθήκες όμοιες με το Σχήμα 3 (ανοιχτά σύμβολα αντιστοιχούν σε LSMx)

Πίνακας 2 T₅₀ σε προ-αναηγμένους, προ-οξειδωμένους και γηρασμένους LSMx και αντίστοιχους Ir/LSMx (τα αριθμητικά δεδομένα βασίζονται στο Σχήμα 2)

Κωδικός Καταλύτη	Προ-αναηγμένοι		Προ-οξειδωμένοι		ΔT (pre-oxid - pre-red)	Γηρασμένοι T ₅₀ (°C)
	T ₅₀ (°C)	ΔT _{Ir/LSMx-LSMx}	T ₅₀ (°C)	ΔT _{Ir/LSMx-LSMx}		
LSM0	708		685		-23	680
Ir/LSM0	793	85	657		-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