

8 INTERGEO



1. Εισαγωγικά

- ❖ Η καταλυτική οξείδωση του CO έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών (π.χ. έλεγχος εκπομπών αυτοκινήτων, εκλεκτική απομάκρυνση CO από το αέριο αναμόρφωσης υδρογονανθράκων (CO + H₂) για παραγωγή καθαρού H₂ (Preferential CO oxidation, PROX)).
- ❖ Επιπλέον, ως αντίδραση παραγωγής ενός μόνο προϊόντος (απουσία παραπροϊόντων), συχνά χρησιμοποιείται για τη διερεύνηση της καταλυτικής συμπεριφοράς καινοτόμων καταλυτικών υλικών.
- ❖ Οι περοβσκίτες, (ABO₃) υλικά αξιοσημείωτης θερμικής σταθερότητας, κινητικότητας ιόντων οξυγόνου, καλής καταλυτικής δράσης σε αντιδράσεις οξείδωσης (συνθήκες σε υψηλές θερμοκρασίες).
- ❖ Ενδεδειγμένη εφαρμογή τους ως «ενεργοί» φορείς για την εναπόθεση ευγενών μετάλλων, συμβάλλοντας στην περαιτέρω ενίσχυση της καταλυτικής συμπεριφοράς των τελευταίων.
- ❖ Το Ir είναι ένα σχετικά φθηνό ευγενές μέταλλο σε σύγκριση με άλλα μέταλλα της ομάδας του, με εξαιρετικές ιδιότητες σε αντιδράσεις οξείδωσης CO και HC, καθώς και σε αντιδράσεις αναγωγής NO_x.
- ❖ Ο κύριος ανασταλτικός παράγοντας η τάση συσσωμάτωσης του Ir υπό οξειδωτικές συνθήκες και υψηλές θερμοκρασίες.
- ❖ Ωστόσο, σε πρόσφατες μελέτες μας, έχει προταθεί ένας αποτελεσματικός τρόπος σταθεροποίησης των νανοσωματιδίων Ir, ο οποίος βασίζεται στη χρήση φορέων με υψηλή διαθεσιμότητα ευμετάβλητου και ευκίνητου πλεγματικού οξυγόνου που αντικατοπτρίζεται και από την ιδιότητα που αναφέρεται με τον όρο «ακανόντητα αποθήκευσης οξυγόνου» (oxygen storage capacity, OSC). Οι περοβσκίτες ως φορείς, διαθέτοντας αυτά τα χαρακτηριστικά, είναι πιθανά υποψήφια υλικά που θα μπορούσαν να προσδώσουν ιδιότητες αντίστασης στην πυρο-συσσωμάτωση νανοσωματιδίων ευγενών ή άλλων μετάλλων που εναποτίθενται στην επιφάνειά τους.

Στόχος: Η μελέτη περοβσκιτικών υλικών τύπου La_{1-x}Sr_xMnO₃ ως ενεργοί φορείς για τη διασπορά νανοσωματιδίων Ir στην καταλυτική οξείδωση του CO σε συνθήκες περισσειας O₂.

2. Πειραματικό μέρος

✓ **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).

✓ **Έλεγχος καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας**

- Αυλωτός (διαμέτρου 3.0 mm) χαλαζιακός αντιδραστήρας σταθερής κλίνης (m_{cat}=20 mg), συνεχούς ροής.
- Σύσταση Αέριου Μίγματος : (1% CO+5% O₂, σε He), πίεση 1 bar, F_T=160 mL/min (δηλ. wGHSV = 480,000 mL/g-h) για κινητικά πειράματα & πειράματα θερμικής σταθερότητας.
- Μελέτη καταλυτών σε δύο διαφορετικές συνθήκες προ-επεξεργασίας: (α) προ-αναγωγή υπό ροή 25% H₂/He στους 400 °C για 1 h, και (β) προ-οξείδωση υπό ροή 20% O₂/He στους 400 °C για 1h (light-off πειράματα)
- Μελέτη της θερμικής σταθερότητας των καταλυτών, στους 350°C μετά από *in situ* θερμικής γήρανση: (α) οξείδωση για 5 h στους 600 °C, η οποία ακολουθείται από (β) *in situ* οξειδωτική γήρανση για επιπλέον 5 h στους 750 °C, πάντα σε ροή 20% O₂/He.
- Η ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων, πραγματοποιείται με on-line αέρια χρωματογραφία (Shimadzu 14 B, TC detector, He φέρον αέριο).

✓ **Χαρακτηρισμός καταλυτών**

- Ισοθερμες ρόφησης-εκρόφησης N₂, XRD, H₂TPR, H₂-Chem

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

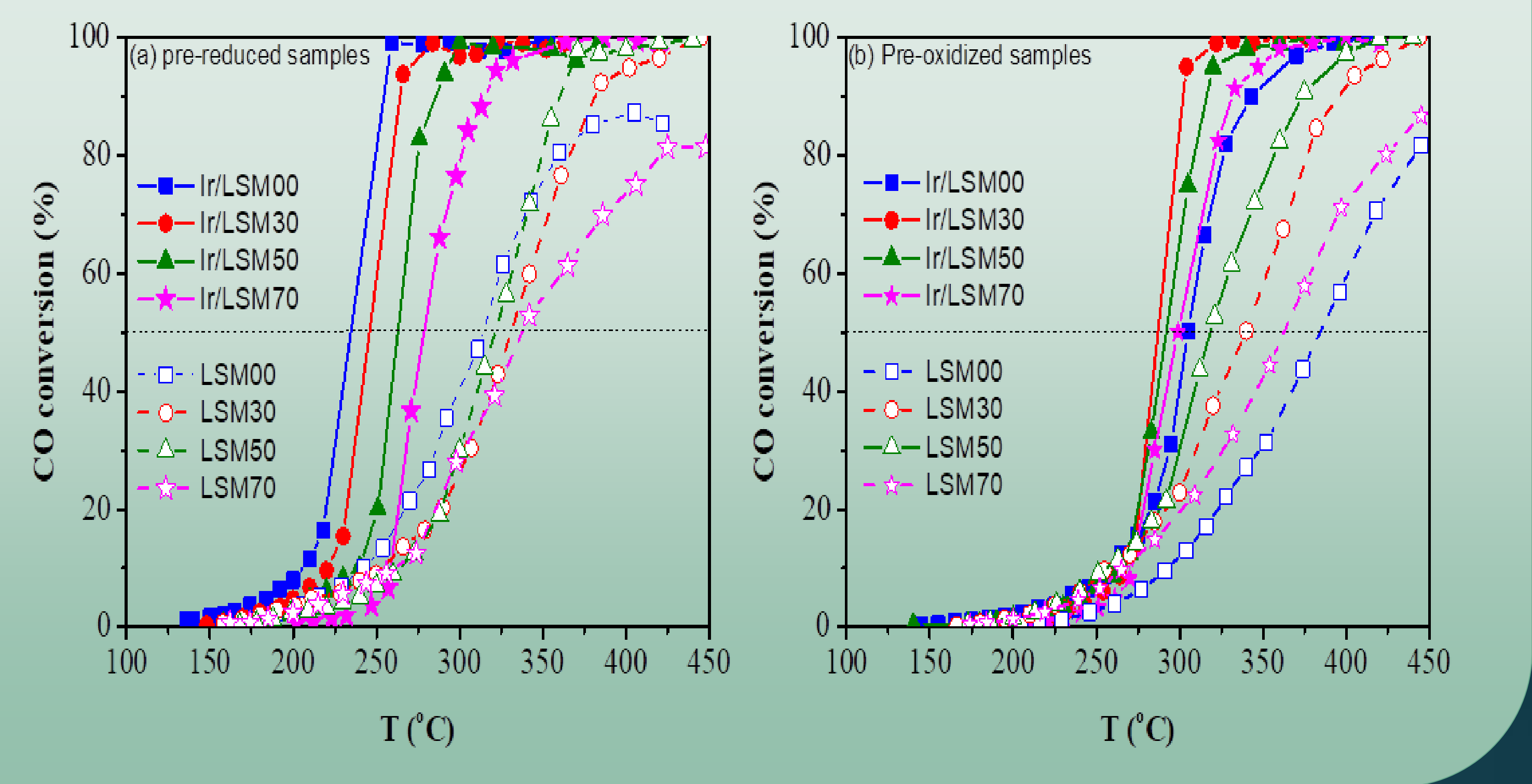
3.1. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού LSMx και Ir/LSMx

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

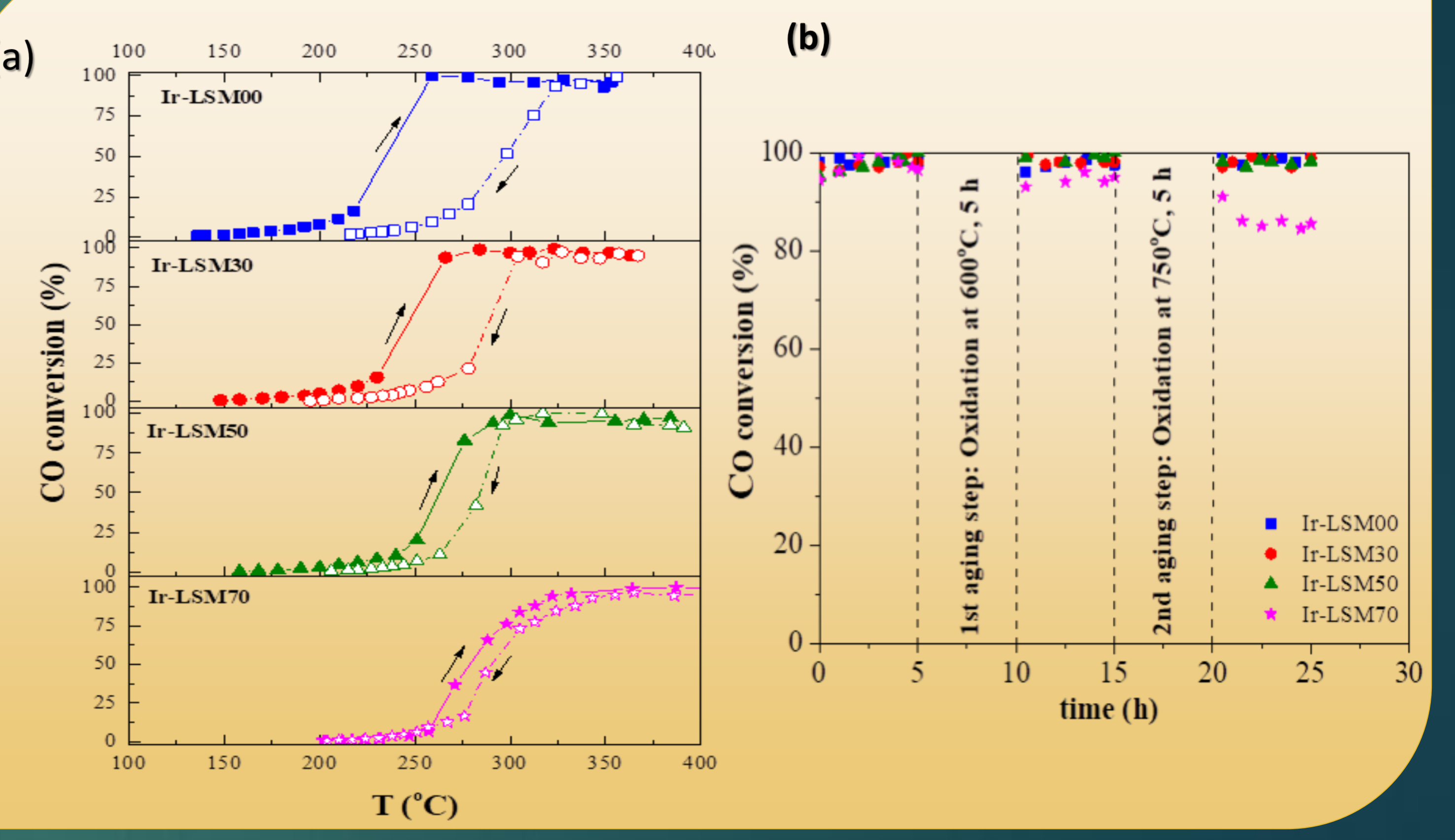
Κωδικός καταλύτη	Χημικός τύπος	S _{BET} (m ² /g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)	Ολική OSC (μmol O ₂ /g)	Μέσο μέγεθος σωματιδίων Ir (nm)*	Διασπορά Ir (%)*
LSM0	LaMnO ₃	12.0	10.9	671	-	-
LSM30	La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	10.4	9.84	766	-	-
LSM50	La _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃	6.8	8.91	886	-	-
LSM70	La _{0.3} Sr _{0.7} 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 χημιορρόφησης υδρογόνου (H₂-Chem)

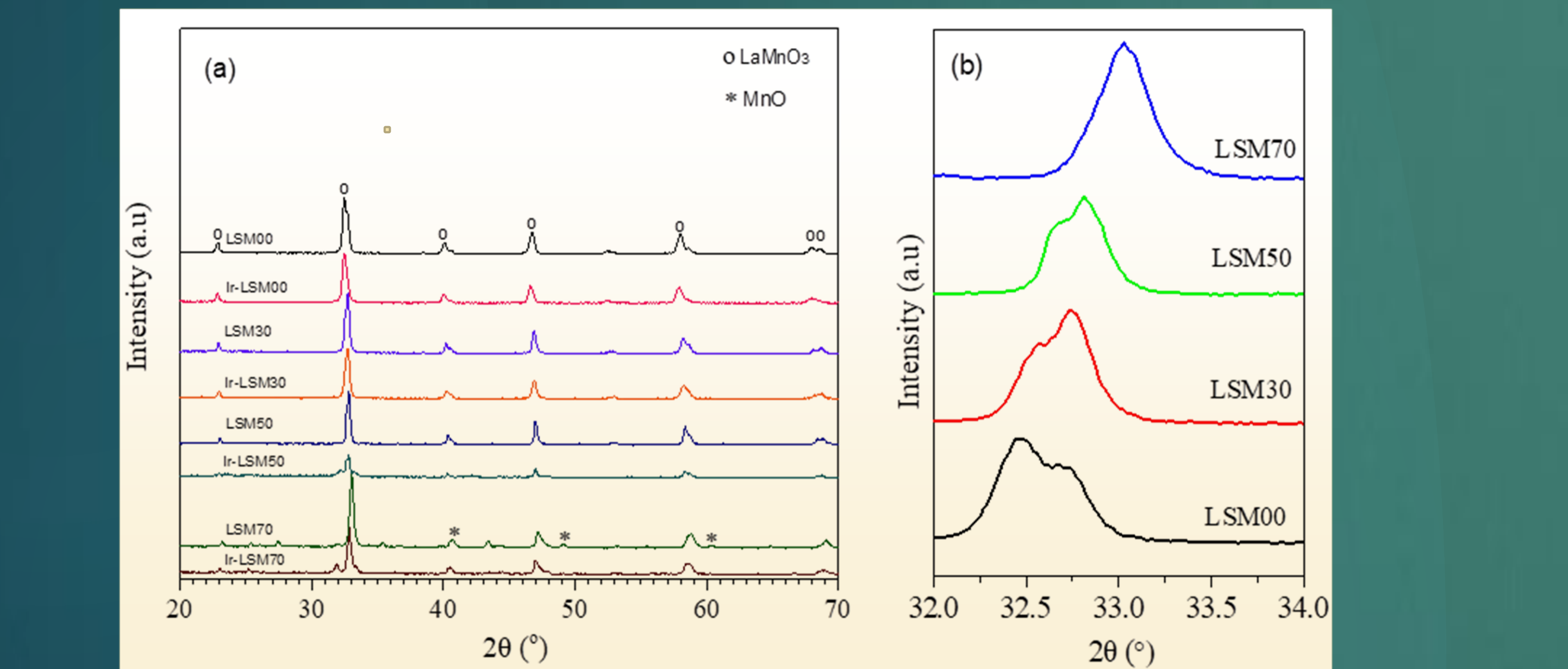
3.2 Αξιολόγηση της καταλυτικής απόδοσης και σταθερότητας των LSMx & Ir/LSMx



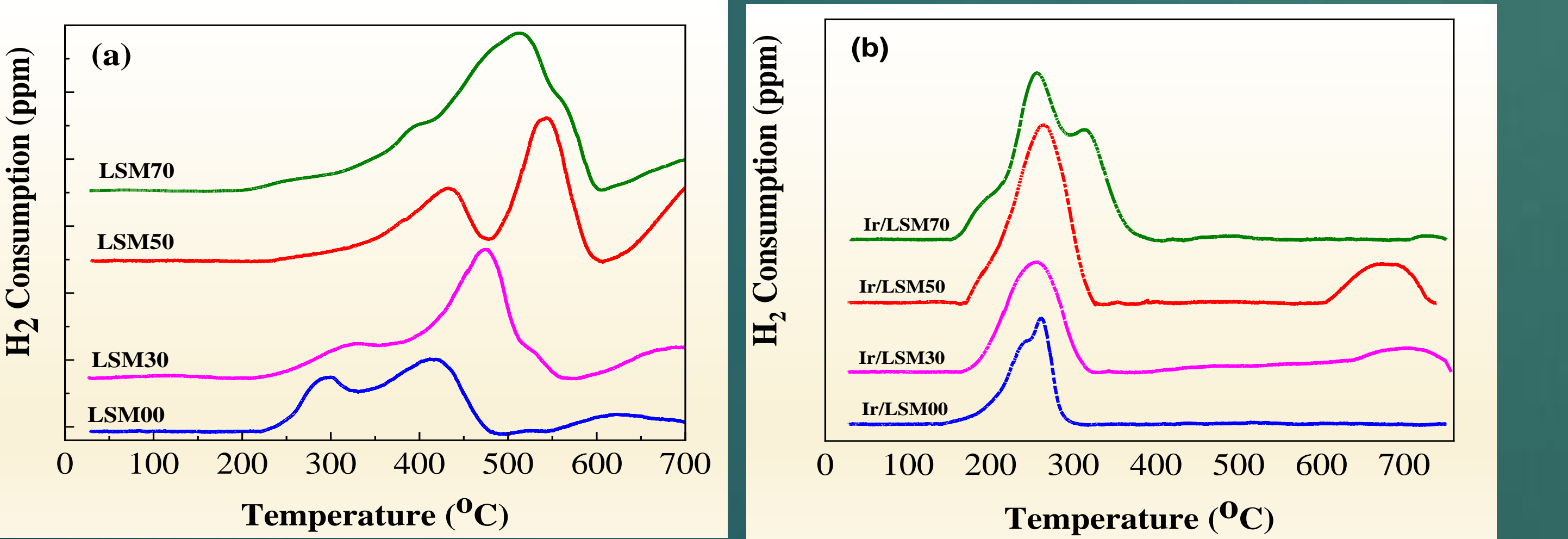
Σχήμα 3: Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε προ-ανηγμένους (α) και προ-οξειδωμένους καταλύτες (β). Συνθήκες: 1.0% CO + 5.0% O₂ σε He, wGHSV=480,000 mL/g.h. (Ανοιχτά σύμβολα LSMx, γεμάτα σύμβολα Ir/LSMx).



Σχήμα 4: (α) Μετατροπή CO εκφρασμένη σε προφίλ light-off και light-out σε προ-ανηγμένους καταλύτες Ir/LSMx (τα βέλη δείχνουν την κατεύθυνση που ακολουθούν οι πειραματικές τιμές). (β) Απόδοση (στους 350 °C) των καταλυτών Ir/LSMx μετά από κάθε στάδιο γήρανσης. Πειραματικές συνθήκες όμοιες με Σχήμα 3.



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



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

4. Συμπεράσματα

- ❖ Οι περοβσκίτες LSMx όσο και οι ομόλογοι καταλύτες Ir/LSMx βρέθηκαν να είναι δραστικοί στην οξείδωση του CO, με τους δεύτερους να υπερτερούν των αντίστοιχων τους πρώτων.
- ❖ Η φάση Ir⁰ υπερτερεί της IrO₂ στη συγκεκριμένη αντίδραση.
- ❖ Η αύξηση της υποκατάστασης του La από το Sr στη δομή των LSM επιδρά αρνητικά στην απόδοσή τους.

- ❖ Παρατηρήθηκαν φαινόμενα (δεξιόστροφης) υστέρησης σε προ-ανηγμένους καταλύτες Ir/LSM, με το εύρος του βρόγχου να περιορίζεται με την αύξηση της υποκατάστασης του La από το Sr.
- ❖ Οι υψηλές τιμές OSC των φορέων LSM προσδίδουν στα νανοσωματίδια Ir εξαιρετικές ιδιότητες αντι-πυροσυσσωμάτωσης.
- ❖ Οι καταλύτες Ir/LSM φαίνονται υποσχόμενα υλικά για διεργασίες έλεγχου εκπομπών CO υπό συνθήκες περισσειας οξυγόνου (καυσαέρια μηχανών lean-burn και ντίζελ).

Η εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια της Δράσης Εθνικής Εμβέλειας «Διμερής & Πολυμερής Ε&Τ Συνεργασία Ελλάδας-Κίνας» και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και από εθνικούς πόρους, ειδικότερα από το Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης (ΕΤΠΑ), στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος ΕΠΑνΕΚ 2014-2020 (Κωδικός Έργου: Τ7ΑΚ1-00356).

Βιβλιογραφία

[1] I.V. Yentekakis, I.V. & Dong, F. (2020). *Front. Environ. Chem.* 1: 5.
 [2] Soliman, N.K., (2019). *J. Mater. Res. Technol.*, 2: 2395-2407.
 [3] Freund, H.-J., Meijer, G., Scheffler, M., Schlögl, R., Wolf, M. (2011). *Angew. Chem. Int. Ed.* 50: 10064-10094.
 [4] Peña, M.A. & Fierro, J.L.G. (2001). *Chem. Rev.*, 101, 1981-2017.
 [5] Royer, S., Duprez, D., Can, F., et al. (2014). *Chem. Rev.* 114: 10292-10368.
 [6] Yentekakis, I.V., Goula, G., Panagiotopoulou, P., et al. (2015). *Top. Catal.* 58: 1228-1241.

[7] Yentekakis, I.V., Goula, G., Panagiotopoulou, P., et al. (2016). *Appl. Catal. B- Environ.* 192: 357-364.
 [8] Yentekakis, I.V., Goula, G., Kampouri, Set al. (2018). *Catal. Lett.* 148: 341-347.
 [9] Goula, G., Botzolaki, G., Osatiashtiani, et al. (2019). *Catalysts* 9: 541.
 [10] Matsouka, C., Zaspalis, V., Nalbandian, L. (2018). *Mater. Today: Proc.* 5: 27543-27552.
 [11] Haron, W., Wisitorsaat, A., Wongnawa, S. (2014). *Int. J. Chem. Eng. Appl.* 5: 123-126.
 [12] Gálvez, M.E., Jacot, R., Scheffe, J., et al. (2015). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17: 6629-6634.
 [13] Al Soubaihi, R.M., Saoud, K.M., Dutta, J. (2018). *Catalysts* 8: 660.

