

Καταλυτική οξείδωση του CO παρουσία περοβσκιτικών οξειδίων LaMnO_3 ενισχυμένων με υποκαταστάτες Co^{2+} και Cu^{2+}

Νικόλαος Δ. Χαρισίου¹, Γιώργος Ι. Σιακαβέλας¹, Αναστάσιος Τσιότσιας¹, Χρήστος Γιώτας¹, Βασιλική Ρόβα¹, Ιωάννης Γεντεκάκης^{2*}, Μαρία Α. Γούλα^{1*}

¹Εργαστήριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Περιβαλλοντικής Κατάλυσης (LAFEC), Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, 50100, Κοίλα, Κοζάνης

²Εργαστήριο Φυσικοχημείας & Χημικών Διεργασιών, Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά 73100, Ελλάδα

* mgoula@uowm.gr, * yyentek@isc.tuc.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η καταλυτική οξείδωση του CO παρουσιάζει πληθώρα εφαρμογών, όπως ο έλεγχος των αερίων της πετροχημικής βιομηχανίας και των εκπομπών των αυτοκινήτων. Ωστόσο, για την τήρηση των ολοένα και πιο αυστηρών περιβαλλοντικών κανονισμών, υπάρχει η απαίτηση για την ανάπτυξη νέων καινοτόμων καταλυτικών συστημάτων με αυξημένη δραστηριότητα και σταθερότητα για την οξείδωση του CO. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η αντίδραση της οξείδωσης του CO παρουσία καταλυτών LaMnO_3 , $\text{LaMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ και $\text{LaMn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$, οι οποίοι παρασκευάστηκαν με την τεχνική λύματος πηκτής κιτρικού οξέος, και η καταλυτική τους δραστηριότητα εξετάστηκε σε εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 75 και 400°C ακολουθώντας διαφορετικά πρωτόκολλα ενεργοποίησης του καταλύτη. Τα δομικά χαρακτηριστικά και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των καταλυτών μελετήθηκαν με τεχνικές χαρακτηρισμού, όπως: XRD και BET. Από τις μελέτες καταλυτικής απόδοσης παρατηρήθηκε ότι οι τροποποιημένοι καταλύτες παρουσιάζουν ενισχυμένη καταλυτική δραστηριότητα στις χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Για την τήρηση των ολοένα και πιο αυστηρών περιβαλλοντικών κανονισμών, υπάρχει η απαίτηση για την ανάπτυξη νέων καινοτόμων καταλυτικών συστημάτων με αυξημένη δραστηριότητα και σταθερότητα για την οξείδωση του CO. Από την άλλη, αποτελεί μια εκτενώς διερευνημένη αντίδραση ως «αντίδραση-μοντέλο» για μια πρώτη αξιολόγηση της δραστηριότητας καινοτόμων καταλυτικών συστημάτων. Τα περοβσκιτικά οξείδια τύπου ABO_3 που περιέχουν μέταλλα μετάπτωσης στη θέση B αναφέρονται ως αποτελεσματικοί καταλύτες για αντιδράσεις οξείδωσης. Επιπρόσθετα, η τροποποιημένη θέση A ή B με άλλα κατιόντα μπορεί να ενισχύσει τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του καταλύτη, συμπεριλαμβανομένης της ηλεκτροχημικής οξειδοαναγωγής των B-κέντρων, της κινητικότητας του πλεγματοειδούς οξυγόνου και της ιοντικής αγωγιμότητας. Συνήθως, τα οξείδια των μετάλλων, όπως Mn, Co και Cu παρουσιάζουν υψηλές αποδόσεις καταλυτικής οξείδωσης. Μεταξύ των καταλυτών που είναι κατάλληλοι για την συγκεκριμένη αντίδραση, οι υποστηριγμένοι καταλύτες ευγενών μετάλλων φάνηκε να αξίζουν να χρησιμοποιηθούν. Ωστόσο, λόγω του υψηλού κόστους και της χαμηλής διαθεσιμότητας που παρουσιάζουν σήμερα, τα οξείδια τύπου περοβσκήτη, όπως το καταλυτικό σύστημα LaMnO_3 , μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο των καταλυτικών συστημάτων ευγενών μετάλλων λόγω της υψηλής καταλυτικής δράσης στην αντίδραση της οξείδωσης του CO [1]. Συγκεκριμένα, τα υλικά με βάση το Mn θεωρούνται υποσχόμενα καταλυτικά συστήματα λόγω της ενισχυμένης καταλυτικής δραστηριότητας και σταθερότητας και της φιλικότητας προς το περιβάλλον. Τα περοβσκιτικά υλικά τύπου LaMnO_3 παρουσιάζουν αξιόλογη καταλυτική απόδοση και σταθερότητα σε πληθώρα διεργασιών που έχουν χρησιμοποιηθεί, εξαιτίας της δυνατότητάς τους να αποδίδουν και να επαναπροσλαμβάνουν αντιστρεπτά οξυγόνο, και της ικανότητάς τους να φιλοξενούν μεγάλες συγκεντρώσεις κενών θέσεων οξυγόνου στο κρυσταλλικό τους πλέγμα, χωρίς να αλλοιώνεται η κρυσταλλική τους δομή. Σύμφωνα με δημοσιευμένες μελέτες [2,3], ο περοβσκήτης LaMnO_3 βρέθηκε να παρουσιάζει υψηλή δραστηριότητα και σταθερότητα στην εκλεκτική αναγωγή, σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι το LaMnO_3 μπορεί να προσροφήσει αποτελεσματικά NO και CO στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 100 και 400°C [4]. Η υποκατάσταση ενός δισθενούς μετάλλου αλκαλικής γαίας (π.χ. Co^{2+} , Cu^{2+}) στην θέση B του LaMnO_3 θα μπορούσε να ενισχύσει την καταλυτική απόδοση είτε προάγοντας την οξειδωτική κατάσταση του

Mn, είτε αυξάνοντας τον αριθμό των κενών θέσεων οξυγόνου. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η αντίδραση της οξειδωσης του CO παρουσία καταλυτών LaMnO_3 , $\text{LaMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ και $\text{LaMn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$, οι οποίοι παρασκευάστηκαν με την τεχνική λύματος πηκτής κιτρικού οξέος, και η καταλυτική τους δραστηριότητα εξετάστηκε σε εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 75 και 400°C ακολουθώντας διαφορετικά πρωτόκολλα ενεργοποίησης του καταλύτη. Τα δομικά χαρακτηρισίστηκα και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των καταλυτών μελετήθηκαν με πληθώρα τεχνικών χαρακτηρισισμού, όπως: Περίθλαση ακτινών X (XRD) και Προσρόφιση – εκρόφιση N_2 . Από τις μελέτες καταλυτικής δραστηριότητας παρατηρήθηκε ότι οι τροποποιημένοι καταλύτες παρουσιάζουν ενισχυμένη καταλυτική δραστηριότητα στις χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης.

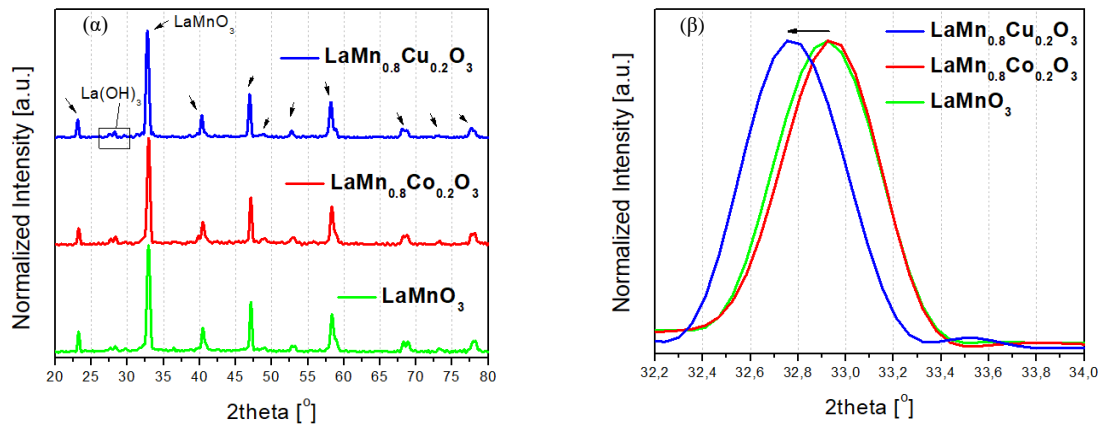
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σύνθεση περοβσκιτών υλικών: Ως προς τη μέθοδο παρασκευής των δειγμάτων, τα περοβσκιτικά υλικά LaMnO_3 , και με γενικό χημικό τύπο $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A= Co, Cu και $x=0.2$) παρασκευάστηκαν με τη χρήση της μεθόδου κιτρικού διαλύματος-πηκτής [5]. Το αρχικό βήμα ήταν η διάλυση των αντίστοιχών ποσοτήτων νιτρικών αλάτων σε 100 mL απιονισμένου νερού, ενώ στη συνέχεια προστέθηκε κιτρικό οξύ στο διάλυμα σε συγκέντρωση ως προς τα ολικά μεταλλικά κατιόντα ίση με 1.5:1. Σε κάθε παρασκευή καταλύτη πραγματοποιήθηκε θέρμανση του δείγματος στους 80°C σε υδατόλουτρο για την απομάκρυνση του υπερκείμενο ύδατος, και ξήρανση στους 120°C για όλη τη νύχτα. Μετά το τέλος της διαδικασίας ξήρανσης ακολούθησε η πύρωση των δειγμάτων που πραγματοποιήθηκε στους 800°C για 4 hr. Για την ενεργοποίηση των καταλυτών πριν από κάθε πείραμα πραγματοποιούνταν *in situ* προκατεργασία χρησιμοποιώντας τρία (3) διαφορετικά πρωτόκολλα. Το πειραματικό πρωτόκολλο #1 αφορούσε την προκατεργασία του καταλύτη στους 500°C για 30 min υπό ροή καθαρού H_2 , το πειραματικό πρωτόκολλο #2 αφορούσε την προκατεργασία του καταλύτη στους 500°C για 30 min υπό ροή μείγματος αερίου 20% O_2 /Ar, ενώ στο πειραματικό πρωτόκολλο #3 η προκατεργασία του καταλύτη γινόταν σε δύο (2) στάδια, για 30 min στους 500°C υπό ροή καθαρού H_2 και σε δεύτερο στάδιο στην ίδια θερμοκρασία για 30 min υπό ροή μείγματος αερίου 20% O_2 /Ar. Οι καταλυτικές δοκιμές διεξήχθησαν σε αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης και σε ατμοσφαιρική πίεση στο θερμοκρασιακό εύρος 75-400°C. Μετά το τέλος της προκατεργασίας η θερμοκρασία του αντιδραστήρα μειώθηκε στους 75°C και αραιωμένο μείγμα σύστασης 1% CO , 2 % O_2 v/v ή 5 % O_2 v/v σε Ar με $w\text{GHSV} = 60.000 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ εισάγονταν στον αντιδραστήρα. Η ανάλυση των αέριων προϊόντων διεξήχθη χρησιμοποιώντας αναλυτή φασματοσκοπίας (FTIR) της εταιρεία Gasmeter και η εμφάνιση των μετρήσεων στο λογισμικό Calcmet.

Χαρακτηρισμός περοβσκιτών υλικών: Με χρήση περίθλασης ακτινών X (Rigaku MiniFlex II powder diffractometer) ταυτοποιήθηκαν οι κρυσταλλικές ενώσεις που σχηματίστηκαν. Συγκεκριμένα, λαμβάνοντας τα ακτινογραφήματα XRD των δειγμάτων και με χρήση των καρτελών JCRDS πραγματοποιήθηκε η ταυτοποίηση της εκάστοτε δομής. Επιπλέον, οι τιμές της ειδικής επιφάνειας, του όγκου των πόρων και της μέσης διαμέτρου των πόρων υπολογίστηκαν με την τεχνική ρόφησης αζώτου (3Flex Micromeritics).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Όπως φαίνεται στο Σχ. 1 (α και β) διαπιστώνεται ότι σε όλα τα δείγματα, έπειτα από τη πύρωση στους 800°C, σχηματίζεται η αναμενόμενη περοβσκιτική δομή. Για όλα τα καταλυτικά υλικά παρατηρήθηκαν κορυφές περίθλασης στα $2\theta = 23.1^\circ, 32.6^\circ, 40.3^\circ, 46.7^\circ, 58.4^\circ$, και 68.3° , οι οποίες αποδίδονται στα κρυσταλλικά επίπεδα (110), (200), (202), (220), (024) και (224), αντίστοιχα, ταιριάζοντας απόλυτα με τη κρυσταλλική φάση του περοβσκίτη LaMnO_3 [6]. Επιπρόσθετα, παρατηρήθηκε και η κρυσταλλική φάση $\text{La}(\text{OH})_2$ στα $2\theta = 28^\circ$. Σημειώνεται ότι όπως φαίνεται στο Σχ. 1β, η κύρια κορυφή ($2\theta = 32.6^\circ$) μετατοπίζεται στα τροποποιημένα καταλυτικά συστήματα, ενώ κρυσταλλικές φάσεις όπως Co_2O_3 ή Co_3O_4 ή οξειδία του Cu δεν ταυτοποιούνται. Σε σύγκριση με το μη τροποποιημένο καταλυτικό σύστημα LaMnO_3 , η χαρακτηριστική κύρια κορυφή του $\text{LaMn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ παρουσιάζει μετατόπιση προς τα αριστερά, ενώ η χαρακτηριστική κορυφή του $\text{LaMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ τείνει να παρουσιάζει μια μικρή μετατόπιση προς τα δεξιά. Σύμφωνα με προηγούμενες έρευνες, αυτές οι διαφορές αποδίδονται στις διαφορετικές ατομικές ακτίνες του Mn^{3+} (58 pm), Cu^{2+} (73 pm) και Co^{3+} (54 pm) [7,8]. Από την μελέτη της ειδικής επιφάνειας, οι τιμές είναι παρόμοιες καθώς κυμαίνονται μεταξύ 7 και $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

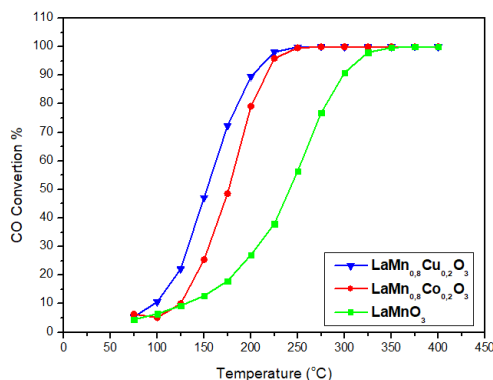


Σχήμα 1. Φάσματα XRD των πυρωμένων καταλυτικών υλικών LaMnO_3 , και με γενικό χημικό τύπο $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Co}, \text{Cu}$ και $x=0.2$).

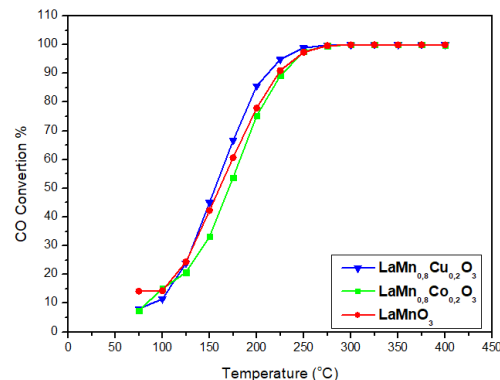
Πίνακας 1. Τιμές ειδική επιφάνεια, όγκου πόρων και μέση διάμετρον πόρων των πυρωμένων καταλυτικών συστημάτων

Καταλύτης	Ειδική επιφάνεια (m^2/g)	Όγκος πόρων (cm^3/g)	Μέση διάμετρον πόρων (nm)
LaMnO_3	10.5	0.09	35.0
$\text{LaMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	11.7	0.26	90.8
$\text{LaMn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$	6.97	0.05	29.2

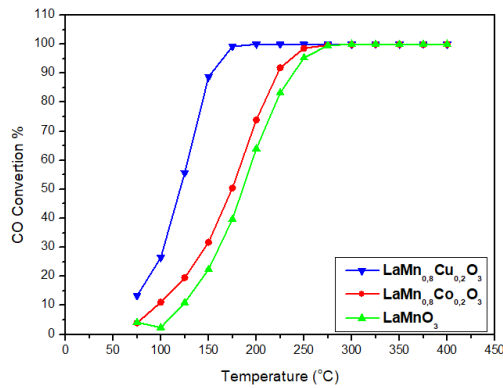
Οι καταλύτες LaMnO_3 , $\text{LaMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ και $\text{LaMn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ μελετήθηκαν για την αντίδραση της εκλεκτικής οξείδωσης του CO παρουσία περιπτώσεων O_2 (δηλ. 2% O_2 (Σχ.2-4) και 5% O_2 (Σχ.5)). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχ. 2 έως 5 στα οποία απεικονίζεται η μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης. Συγκεκριμένα, για όλα τα καταλυτικά συστήματα που εξετάστηκαν παρατηρήθηκε ότι οι τιμές μετατροπής του CO αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης, παρουσιάζοντας μια μέγιστη τιμή (πλήρη μετατροπή του CO) η οποία στη συνέχεια παραμένει σταθερή με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης. Φαίνεται πως η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται η μέγιστη μετατροπή του CO εξαρτάται από τη φύση του φορέα αλλά και από τις συνθήκες in situ προκατεργασίας των δειγμάτων, συγκεκριμένα, μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες για όλες τις πειραματικές συνθήκες, ακολουθώντας για τη σειρά: $\text{LaMn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3 > \text{LaMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3 > \text{LaMnO}_3$.



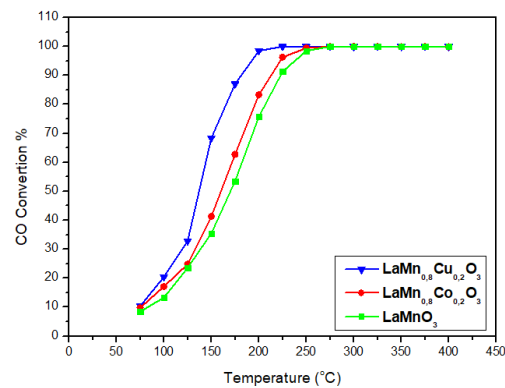
Σχήμα 2. Μετατροπής του CO παρουσία καταλυτών LaMnO_3 , $\text{LaMn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{LaMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$. (Πειραματικό πρωτόκολλο #1).



Σχήμα 3. Μετατροπής του CO παρουσία καταλυτών LaMnO_3 , $\text{LaMn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{LaMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$. (Πειραματικό πρωτόκολλο #2).



Σχήμα 4. Μετατροπής του CO παρουσία καταλυτών LaMnO₃, LaMn_{0.8}Cu_{0.2}O₃, LaMn_{0.8}Co_{0.2}O₃, (Πειραματικό πρωτόκολλο #3).



Σχήμα 5. Μετατροπής του CO παρουσία καταλυτών LaMnO₃, LaMn_{0.8}Cu_{0.2}O₃, LaMn_{0.8}Co_{0.2}O₃, (Πειραματικό πρωτόκολλο #3).

Συγκρίνοντας τα πειραματικά δεδομένα για όλα τα πειραματικά πρωτόκολλα που χρησιμοποιήθηκαν, φαίνεται ότι χρησιμοποιώντας την διαδικασία προκατεργασίας των δύο (2) σταδίων στους 500°C, δηλαδή υπό ροή καθαρού H₂ και σε δεύτερο στάδιο στην ίδια θερμοκρασία ροή μείγματος αερίου 20%O₂/Ar, επιτυγχάνεται από τον καταλύτη LaMn_{0.8}Cu_{0.2}O₃ η πλήρη μετατροπή του CO στους 150°C. Οι άλλοι δύο καταλύτες, ήτοι LaMn_{0.8}Co_{0.2}O₃ και LaMnO₃ για τις ίδιες συνθήκες προκατεργασίας παρουσίασαν τιμές πλήρης μετατροπής του CO στους 275°C. Είναι φανερό ότι ο Cu, παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερη ενεργότητα σε σχέση με τη περίπτωση της ενσωμάτωσης του Co στο πλέγμα του περοβσκίτη, για τον οποίο η καμπύλη μετατροπής τους CO είναι μετατοπισμένη σε σημαντικά υψηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης (κατά 50-150°C).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη της αντίδρασης της οξείδωσης του CO παρουσία των καταλυτικών συστημάτων LaMnO₃, LaMn_{0.8}Co_{0.2}O₃ και LaMn_{0.8}Cu_{0.2}O₃ τα οποία παρασκευάστηκαν με τη χρήση της μεθόδου κιτρικού διαλύματος-πηκτής. Από την μελέτη των κρυσταλλικών φάσεων μέσω μετρήσεων με περίθλαση ακτίνων X διαπιστώθηκε ότι σε όλα τα καταλυτικά συστήματα σχηματίστηκαν οι αναμενόμενες κρυσταλλικές δομές, ενώ επιβεβαιώθηκε η επιτυχής ενσωμάτωση του Co²⁺ και του Cu²⁺ στο κρυσταλλικό πλέγμα του περοβσκίτη. Τέλος, από τη μελέτη της καταλυτικής δραστηρότητας φάνηκε ότι η τροποποίηση με Cu ευνοεί την οξείδωση του CO σε χαμηλότερο θερμοκρασιακό εύρος αντίδρασης συγκριτικά με τους καταλύτες LaMnO₃, LaMn_{0.8}Co_{0.2}O₃.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια της Δράσης Εθνικής Εμβέλειας «Διμερής & Πολυμερής E&T Συνεργασία Ελλάδα-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: Τ7ΔΚΙ-00356).



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. P. Porta, et al. J. Solid State Chem. 146 (1999) 291 – 304.
- [2]. S.A. Hosseini, et al. J. Sol-Gel Sci. Technol., 85 (2018) 647 – 656.
- [3]. G. Qi, et al. Catal. Today, 184 (2012) 72 - 77.
- [4]. M.A. Pena, et al. J. Colloid Interface Sci., 119 (1987) 100 - 107.
- [5]. A.I. Tsiotsias, et al. J. Energy Chem. 71 (2022) 547 - 561.
- [6]. B. Zhao, J Rare Earths, 38 (2020) 863 – 872.
- [7]. X. Liu, et al. Chem. Asian J., 13 (2018) 528 - 535.
- [8]. A.F. Zedan, et al. Surf. Coat. Technol 354 (2018) 313-323.