

ID 1713 - Μερική υποκατάσταση του La από Sr σε περοβσκίτες $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ και η επίδρασή της στην καταλυτική οξείδωση του CO και του CH₄

Κ. Δρόσου^{1,*}, Θ. Γεωργακοπούλου¹, Σ. Φανουργιάκης¹, Γ. Αρτεμάκης¹, Ε. Νικολαράκη¹, Α. Στρατάκης²,
Χ. Ματσούκα^{3,4}, Α. Ναλμπαντιάν⁴, Β. Ζασπάλης^{3,4}, Ν. Χαρισίου⁵, Μ. Γούλα⁵, Ι. Γεντεκάκης^{1,6,*}

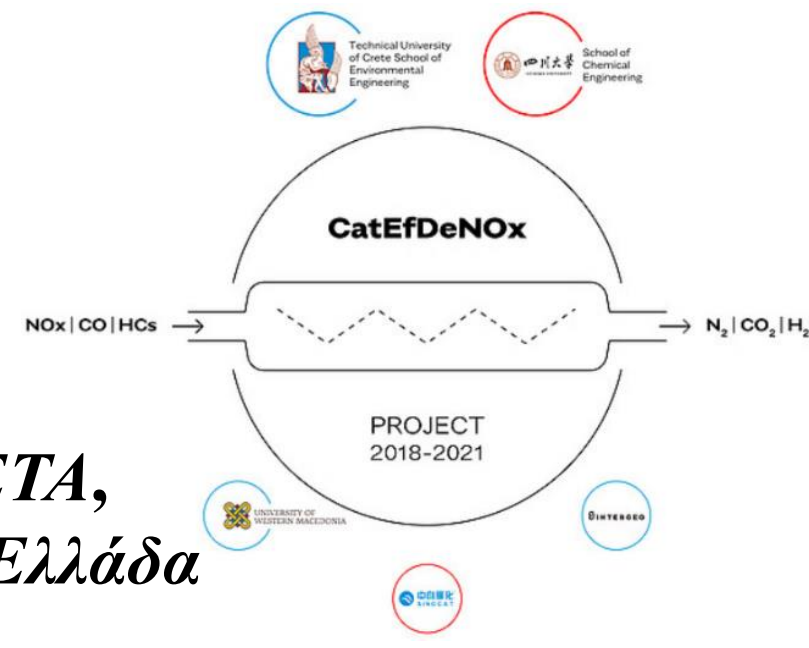
¹ Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

² Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα,

³ Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124, Θεσσαλονίκη, ⁴ Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ,

⁵ Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα ⁶ Τμήμα Τεχνολογίας και Έρευνας/Ινστιτούτο Γεωενέργειας (ΙΤΕ/Γ), Χανιά, Κρήτη, Ελλάδα

* Corresponding authors: yventek@chenveng.tuc.gr (Ι. Γεντεκάκης); edrosou@isc.tuc.gr (Κ. Δρόσου)



1. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ

- Το CO και το CH₄ αποτελούν τις κύριες εκπομπές των βενζινοκίνητων & μεθανιοκίνητων αυτοκινήτων, εξαιτίας της ατελούς καύσης ή διαφυγής του καυσίμου αλλά και της διάσπασης των μεγάλων υδρογονανθρακικών μορίων σε μικρότερα.
- Τα καταλυτικά συστήματα ευγενών μετάλλων είναι αποτελεσματικά στη μετατροπή του CO αλλά όχι ιδιαίτερα του CH₄ λόγω της δύσκολης ενεργοποίησης του τελευταίου [1,2].
- Οι περοβσκίτες (ABO_3) αποτελούν πολλά υποσχόμενα υλικά στις καταλυτικές οξειδώσεις εξαιτίας των (i) εξαιρετικών οξειδο-αναγωγικών ιδιοτήτων τους, (ii) της υψηλής κινητικότητας του οξυγόνου στο πλέγμα τους και της (iii) εξαιρετικής θερμικής και υδροθερμικής σταθερότητά τους [3,4,5].
- Διαθέτουν ευελιξία στην αντικατάσταση των κατιόντων της θέσης A ή/και B με άλλα κατιόντα ίδιου ή διαφορετικού σθένους (δηλ. $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_{3\pm\delta}$), ώστε να δημιουργούν κενά οξυγόνου (oxygen vacancies) στην επιφάνεια τους και να μεταβάλλουν το σθένος των μετάλλων μετάπτωσης της B-θέσης, τροποποιώντας κατά αυτόν τον τρόπο (α) τη κινητικότητα των ιόντων O₂ στο πλέγμα τους, (β) τις επιφανειακές οξειδοαναγωγικές τους ιδιότητες, βελτιώνοντας κατ' επέκταση την καταλυτική τους απόδοση [1, 3-5].

Σκοπός Εργασίας

Η συγκριτική μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας των $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMx) ως προς την οξείδωση του CO και την πλήρη οξείδωση του CH₄ σε συνθήκες περίσσειας O₂ και συγκεκριμένα η διερεύνηση της επίδρασης της μερικής σταδιακής αντικατάστασης της A-θέσης του μαγγανίτη $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ (όπου A'=Sr και x=0, 0.3, 0.5 και 0.7) στην δραστηριότητα των υλικών στις προαναφερθείσες αντιδράσεις.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

(A) Σύνθεση LSMx ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, x=0, 0.3, 0.5 και 0.7) με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης

(B) Έλεγχος καταλυτικής ενεργότητας σε αντιδράσεις οξείδωσης

(i) CO & (ii) CH₄

- Αυλωτός (διαμέτρου 3.0 mm) χαλαζιακός αντιδραστήρας σταθερής κλίνης, συνεχούς ροής.

- Σύσταση Αερίου Μίγματος: (1% CO+5% O₂, σε He), πίεση 1 bar, F_T=160 mL/min (wGHSV = 480,000 mL/g·h) & (1% CH₄+5% O₂, σε He), πίεση 1 bar, F_T=75 mL/min (wGHSV = 90,000 mL/g·h)

- Μελέτη LSMx 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)

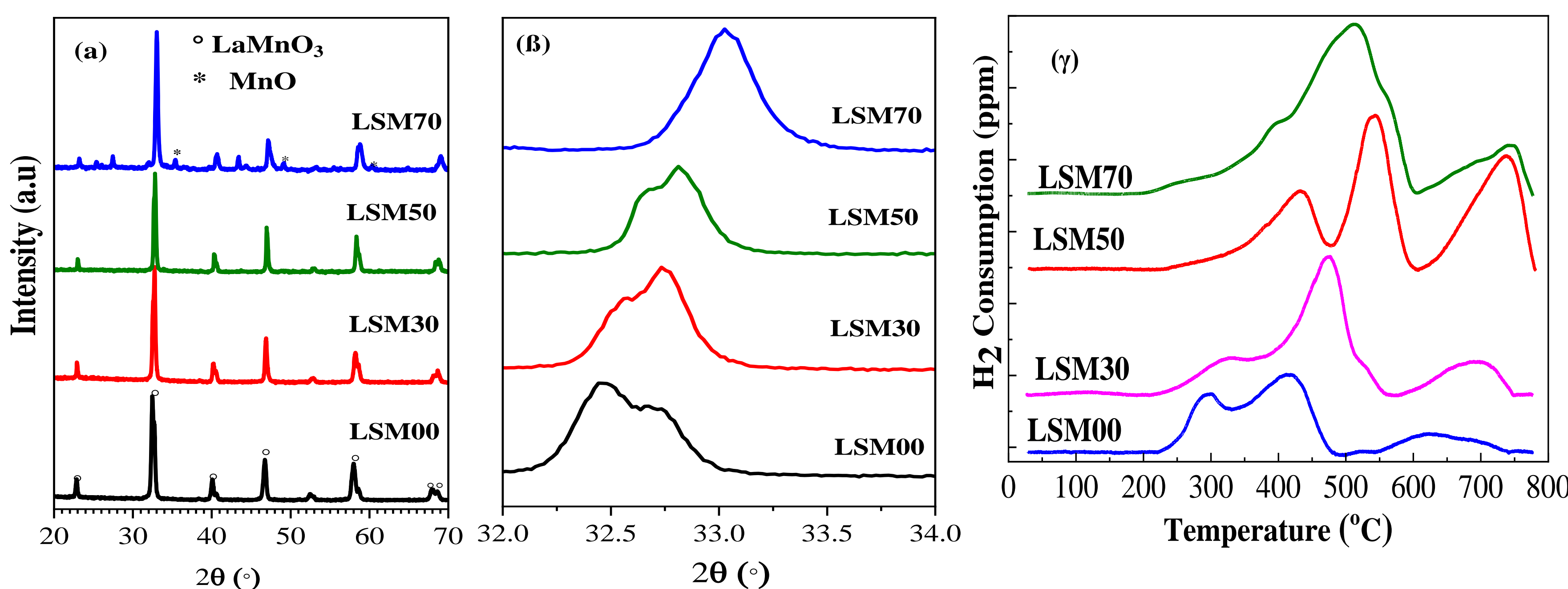
- Η ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων, πραγματοποιείται με on-line αέρια χρωματογραφία (Shimadzu 14 B, TC detector, He φέρον αέριο).

(Γ) Χαρακτηρισμός καταλυτών

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

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των περοβσκιτικών υλικών LSMx



Σχήμα 1. (α) Μοτίβα περίθλασης ακτίνων X των περοβσκιτικών LSMx με γωνία 20° < 2θ < 70°, (β) μεγεθυμένα μοτίβα XRD σε 32° < 2θ < 34° για τους LSMx περοβσκίτες και (γ) Προφίλ H₂-TRP των περοβσκιτικών LSMx

3.2 Αξιολόγηση της καταλυτικής απόδοσης των LSMx

Πίνακας 2. Οι τιμές T₅₀ και ΔT₅₀ των LSMx μετά από (α) προ-αναγωγή και (β) προ-οξείδωση (με βάση τα πειραματικά δεδομένα των Σχημάτων 2 (α) και (β)).

	CO oxidation			CH ₄ oxidation		
	T ₅₀ (°C)		ΔT ₅₀ (°C) (Προ-ανηγμένοι- Προ-οξειδωμένοι)	T ₅₀ (°C)		ΔT ₅₀ (°C) (Προ-ανηγμένοι- Προ-οξειδωμένοι)
	Προ-ανηγμένοι LSMx	Προ-οξειδωμένοι LSMx		Προ-ανηγμένοι LSMx	Προ-οξειδωμένοι LSMx	
LSM0	314	385	-71	708	685	23
LSM30	331	340	-9	735	714	21
LSM50	322	318	+4	817	860	-43
LSM70	337	362	-25	708	709	-1

Πίνακας 1. Δομικά, μορφολογικά χαρακτηριστικά και φυσικοχημικές ιδιότητες των LSMx

Κωδικός καταλύτη	Χημικός τύπος	S _{BET} (m ² /g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)	Ολική OSC (μmol O ₂ /g)
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

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

4. Συμπεράσματα

Τα περοβσκιτικά υλικά LSMx παρουσιάζουν αξιολογική δραστηριότητα στη βαθιά οξείδωση του CH₄ και του CO, με την πρώτη αντίδραση να ενεργοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες (T₅₀>685°C) συγκριτικά με την οξείδωση του CO (314°C < T₅₀<337°C). Επιπλέον, στην αντίδραση οξείδωσης του CO, οι προ-ανηγμένοι LSMx είναι δραστηρότεροι των οξειδωμένων ενώ στην αντίδραση οξείδωσης του CH₄, οι προ-οξειδωμένοι LSMx παρουσιάζουν καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά συγκριτικά με τους προ-ανηγμένους. Και στις δύο αντιδράσεις, προκύπτει ότι η υποκατάσταση του La από το Sr δεν φαίνεται να βελτιώνει την καταλυτική δραστηριότητα των υλικών. Ωστόσο, οι ιδιότητες των υλικών αυτών, όπως οι υψηλές τιμές OSC σε συνδυασμό με την καλή καταλυτική τους δραστηριότητα τα καθιστούν πολλά υποσχόμενα υλικά για την εφαρμογή τους ως φορείς για την εναπόθεση ευγενών μετάλλων με σκοπό την ενίσχυση της σταθερότητας και της καταλυτικής απόδοσης των τελευταίων.

Βιβλιογραφία

- [1] Faye J., Baylet A., Trentesaux M., et al. Appl. Catal. B 126 (2012) 134-143.
- [2] Gao Y., Jiang M., Yang L., Li Z., Tian F.-X., He Y. Front. Chem.10 (2022) 959422.
- [3] Zhu, W., Chen, X., Liu, Z., Liang, C. J. Phys. Chem. C 124 (2020) 14646-14657.
- [4] Yentekakis, I.V., Georgiadis, A.G., Drosou, C., Charisiou, N.D., Goula, M.A. Nanomaterials 12 (2022) 1042.
- [5] Royer, S., Duprez, D., Can, F., Courtois, X., et al. Chem. Rev. 114 (2014) 10292-10368.

Σχήμα 2. Μετατροπή CO (α) και CH₄ (β) ως προς την θερμοκρασία, T, μετά από προ-αναγωγή και προ-οξείδωση των LSMx (τα ανοιχτά σύμβολα αφορούν τους καταλύτες που έχουν προ-οξειδωθεί).

Πειραματικές συνθήκες: (α) 1% CO, 5% O₂ σε He, F_T=160 cc/min, m_{cat}= 20 mg & (β) 1% CH₄, 5% O₂ σε ισορροπία με He, m_{cat}=50 g, F_T=75 cc/min.

