

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ CO ΥΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΕΡΙΣΣΕΙΑΣ O₂, ΣΕ ΔΙΕΣΠΑΡΜΕΝΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ Ir ΠΑΝΩ ΣΕ ΦΟΡΕΙΣ ΜΙΚΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ Al₂O₃-Ce_xZr_{1-x}O₂.

Κ. Δρόσου^{1,*}, Θ. Φουντούλη¹, Γ. Αρτεμάκης¹, Ο. Γκιάτα¹, Α. Στρατάκης², Ν. Χαρισίου³, Μ. Γούλα^{3,*}, Ι. Γεντεκάκης^{1,4,*}

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

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

³ Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα

⁴ Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας/Ινστιτούτο Γεωενέργειας (ΙΤΕ/ΙΓ), Χανιά, Κρήτης, Ελλάδα

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

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μελετάται η καταλυτική οξείδωση του CO υπό συνθήκες περίσσειας O₂ σε νανοσωματίδια Ir διεσπαρμένα σε μεικτά οξείδια υψηλής τιμής ευμετάβλητου πλεγματού οξυγόνου και επιφανειακών πλεγματού ατελειών οξυγόνου (surface oxygen vacancies). Παρασκευάστηκαν καταλύτες χαμηλής φόρτισης σε ευγενές μέταλλο (1 wt% Ir) υποστηριγμένο σε φορείς ACZ: Al₂O₃-Ce_xZr_{1-x}O₂ (x=0, 0.25, 0.5 and 0.75). Εφαρμόστηκαν δυο διαφορετικές μέθοδοι παρασκευής των φορέων ACZ: (α) με συγκαταβύθιση (co-precipitation) και (β) υδροθερμικά (hydrothermal), ενώ η διασπορά του Ir σε αυτούς πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του υγρού εμπότισμού. Αρχικά, διερευνήθηκε η επίδραση τόσο της σύστασης όσο και της μεθόδου σύνθεσης των φορέων στην καταλυτική δραστηριότητα και στη θερμική σταθερότητα των υλικών. Επιπλέον, δεδομένου ότι η καταλυτική οξείδωση του CO είναι μία αντίδραση που χαρακτηρίζεται από φαινόμενα υστέρησης, δηλ. από πολλαπλότητα μονίμων καταστάσεων (multiple steady-states) του ρυθμού έναντι της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια ενός κύκλου έναυσης (light-off / light-out), δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στην κατανόηση της προέλευσης αυτών των φαινομένων και της συσχέτισής τους με τη φύση των φορέων, την ικανότητά τους σε αποθήκευση οξυγόνου (oxygen storage capacity), και τις από αυτό υποκινούμενες αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα. Για την ενδελεχή μελέτη των παραπάνω, εφαρμόστηκαν αρκετά πρωτόκολλα κινητικών πειραμάτων: (i) κυκλικά πειράματα έναυσης στο θερμοκρασιακό εύρος 50-400 °C και σταθερές συνθήκες τροφοδοσίας του αντιδραστήρα (δηλ. 1 % CO, 5 % O₂ v/v σε He, wGHSV=320,000 mL/g_{cat}h), (ii) κινητικά πειράματα σε προ-ανηγμένους και προ-οξειδωμένους καταλύτες (iii) κινητικά πειράματα σε σταδιακά θερμικά γηρασμένους υπό οξειδωτικό περιβάλλον καταλύτες, ακολουθώντας συγκεκριμένο πρωτόκολλο. Οι φυσικοχημικές και δομικές ιδιότητες των φορέων και των ομόλογων καταλυτών αξιολογήθηκαν με διάφορες τεχνικές, όπως περίθλαση ακτινών X (XRD), ρόφηση-εκρόφηση N₂ κατά BET-BJH, θερμο-προγραμματιζόμενη αναγωγή με H₂ (H₂-TPR) και ισοθερμοκρασιακή χημειορόφηση H₂ (H₂-Chem.), για πληρέστερη κατανόηση των σχέσεων δομή-δραστηριότητα, θερμική σταθερότητα, φαινόμενα υστέρησης.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: CO, Μικτά οξείδια Αλουμινίου-Δημητρίου-Ζιρκονίου, Καταλύτες ιριδίου, Φαινόμενα υστέρησης

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το CO είναι ένα τοξικό αέριο που συγκαταλέγεται στους κύριους ατμοσφαιρικούς ρύπους [1]. Οι κύριες πηγές εκπομπών CO είναι τα αυτοκίνητα, οι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, οι μονάδες παραγωγής θερμικής ενέργειας στη βιομηχανία και στα σπίτια, και η βιομηχανία πετροχημικών προϊόντων [2]. Η καταλυτική οξείδωση του CO είναι μια εξαιρετικά διαδεδομένη αντίδραση για τη μετατροπή του στο μη-τοξικό CO₂. Είναι επίσης μια σημαντική αντίδραση στη

εκλεκτική απομάκρυνση του CO (Preferential CO oxidation, PROX) από το προϊόντα αναμόρφωσης υδρογονανθράκων (CO+H₂) στις διεργασίες παραγωγής H₂ [3]. Η καταλυτική απομάκρυνση του CO απευθύνεται σε πληθώρα εφαρμογών, σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, από θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι πολύ υψηλές θερμοκρασίες ανάλογα με την εφαρμογή. Είναι μια από τις πιο εκτενώς μελετημένες καταλυτικές αντιδράσεις. Μεταξύ των καταλυτικών συστημάτων που έχουν μελετηθεί, οι καταλύτες ευγενών μετάλλων παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον καθώς παρέχουν υψηλή δραστηριότητα ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες και για το λόγο αυτό, παρά την περιορισμένη διαθεσιμότητα και το υψηλό κόστος τους, χρησιμοποιούνται ευρέως [1]. Αν και το Ir είναι σημαντικά φθηνότερο από άλλα ευγενή μέταλλα, με σημαντική δραστηριότητα στη μετατροπή του CO αλλά και άλλων ατμοσφαιρικών ρύπων (NO_x, N₂O και HC) που συνήθως συνυπάρχουν με το CO στα απαέρια, η χρήση του στις διαδικασίες επεξεργασίας εκπομπών παραμένει περιορισμένη, εξαιτίας κυρίως της τάσης του για συσσωμάτωση υπό οξειδωτικές συνθήκες και υψηλές θερμοκρασίες [4]. Ωστόσο, πρόσφατα αποδείχθηκε ότι τα νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων διασκορπισμένα σε φορείς με υψηλή διαθεσιμότητα ευμετάβλητου και ευκίνητου πλεγματού οξυγόνου, δηλ. αυξημένη «ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου» (Oxygen Storage Capacity, OSC), όπως είναι για παράδειγμα μικτά οξειδία που περιέχουν Ce ή/και Zr, μπορούν και παραμένουν σταθερά, αντιστεκόμενα σθεναρά στη θερμική πυροσυσσωμάτωση [4-6]. Το CeO₂ χρησιμοποιείται ευρέως ως σταθεροποιητής και προωθητής του Al₂O₃ σε τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων τελευταίας γενιάς, καθώς προσδίδει και άλλες εξαιρετικές ιδιότητες, όπως ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας του Al₂O₃, βελτίωση της διασποράς του μετάλλου κατά την Παρασκευή του καταλύτη και η υψηλή ικανότητα αποθήκευσης/απελευθέρωσης οξυγόνου (OSC) που ευνοεί τις αντιδράσεις της τριοδικής καταλυτικής λειτουργίας των μετατροπέων. Επιπλέον, η πρόσμιξη ZrO₂ στο CeO₂ βελτιώνει περαιτέρω τις προαναφερθείσες ιδιότητες [7-9].

Στην παρούσα εργασία μελετάται η επίδραση του φορέα μικτού οξειδίου ACZ (60wt% Al₂O₃ - 40wt% Ce_xZr_{1-x}O_{2-δ}) μεταβλητής σύστασης ως προς το λόγο Ce/Zr (x=0.25, 0.5 και 0.75) τόσο στη δραστηριότητα οξείδωσης του CO όσο και στη θερμική σταθερότητα νανοσωματιδίων Ir που διασπάρθηκαν επ' αυτού, στο θερμοκρασιακό εύρος 100-400 °C και σε συνθήκες περίσσειας O₂ (που εφαρμόζονται σε διάφορες διεργασίες). Οι φορείς ACZ παρασκευάστηκαν ακολουθώντας τις μεθόδους της συγκαταβύθισης και της υδροθερμικής, προκειμένου, εκτός των άλλων, να εξεταστεί η επίδραση της μεθόδου παρασκευής του φορέα στην απόδοση των καταλυτών. Επιπλέον, οι φυσικοχημικές και δομικές ιδιότητες των φορέων και των ομόλογων καταλυτών αξιολογήθηκαν με διάφορες τεχνικές, με στόχο την πληρέστερη κατανόηση της συσχέτισης της δομής των παραπάνω υλικών με τη δραστηριότητα και τη θερμική σταθερότά τους, καθώς και των φαινομένων υστέρησης που εμπλέκονται.

2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

2.1 Σύνθεση φορέων ACZ & καταλυτών Ir/ACZ

Για τη σύνθεση των φορέων ACZ χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της συγκαταβύθισης (ACZ-P) και η υδροθερμική μέθοδος (ACZ-H). Και στις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια πρόδρομα άλατα, Al(NO₃)₃·9H₂O (98%, Fluka), Ce(NO₃)₃·6H₂O (99%, Sigma-Aldrich) και ZrO(NO₃)₂·xH₂O (99%, Sigma Aldrich), σε ποσότητες προϋπολογισμένες ώστε να παρασκευαστούν φορείς με την επιθυμητή σύσταση 60 wt% Al₂O₃ και 40wt% CeO₂-ZrO₂, το τελευταίο μικτό οξείδιο με διάφορες μοριακές αναλογίες Ce/Zr (δηλ. 0.25/0.75, 0.5/0.5 και 0.75/0.25). Η μέθοδος της συγκαταβύθισης (ACZ-P) περιγράφεται λεπτομερώς στην αναφορά [8] και η υδροθερμική (ACZ-H) στην αναφορά [9]. Μετά την ξήρανση των δειγμάτων, τόσο των ACZ-P όσο και των ACZ-H, ακολούθησε πύρωσή τους στους 800° C στον αέρα για 2 ώρες. Η εναπόθεση του Ir στους ACZ-P και ACZ-H έγινε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού των φορέων σε υδατικό διάλυμα IrCl₃ (IrCl₃·xH₂O, 99.9%, Abcr), ώστε να επιτευχθεί φόρτιση 1 wt% Ir. Τα εμποτισμένα δείγματα ξηράθηκαν στους 110°C για 12 ώρες και στη συνέχεια υποβλήθηκαν σε διαδικασία αναγωγής (25% H₂/He, 400 °C, 3h) με σκοπό την πλήρη

απομάκρυνση του χλωρίου (της πρόδρομης ένωσης IrCl_3) και την αποφυγή σχηματισμού μεγάλων κρυσταλλιτών Ir [5]. Ακολουθώντας την παραπάνω μεθοδολογία παρασκευάστηκαν έξι καταλύτες Ir/ACZ-(P ή H). Για λόγους περαιτέρω σύγκρισης παρασκευάστηκαν και καταλύτες 1wt%Ir/Al₂O₃-H και 1wt%Ir/Al₂O₃-P ακολουθώντας τις προαναφερθείσες μεθόδους (Πίνακας 1).

2.2 Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας

Η ενεργότητα και θερμική σταθερότητα των καταλυτών Ir/ACZ-P και Ir/ACZ-H μελετήθηκαν σε χαλαζιακό αυλωτό αντιδραστήρα (i.d. = 3 mm), συνεχούς ροής, σταθερής καταλυτικής κλίνης ($m_{\text{cat}} = 30 \text{ mg}$). Η σύσταση του αέριου μίγματος της τροφοδοσίας ήταν 1% CO, 5% O₂ σε He, η πίεση 1 bar, υπό συνολική ροή $F_T = 160 \text{ cm}^3/\text{min}$ (δηλαδή $w\text{GHSV} = 320,000 \text{ mL}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). Η επιλογή των συνθηκών περίσσειας O₂ επιλέχθηκε λόγω του ότι πολλές διεργασίες ελέγχου εκπομπών, πχ. μηχανών ντίζελ, lean-burn και καυστήρων ορυκτών καυσίμων, εφαρμόζουν τέτοιες συνθήκες. Η καταλυτική ενεργότητα μελετήθηκε τόσο σε προ-αναγμένους όσο και προ-οξειδωμένους καταλύτες στο θερμοκρασιακό εύρος 100-400 °C, σε κινητικά πειράματα με σταθερή σύσταση και παροχή εισόδου στον αντιδραστήρα. Η διαδικασία της προ-αναγωγής των καταλυτών πραγματοποιήθηκε σε ροή 25% H₂/He (50 cm³/min) στους 350 °C για 0.5 h, ενώ η προ-οξείδωση σε ροή 20% O₂/He (50 cm³/min) στους 400 °C για 1h. Για τη διερεύνηση της σταθερότητας των νανοσωματιδίων Ir στους φορείς ACZ, πραγματοποιήθηκαν διαδοχικά πειράματα *in situ* γήρανσης, όπου όλα τα υπό μελέτη δείγματα υποβλήθηκαν στην ακόλουθη διαδικασία γήρανσης: δύο διαδοχικά στάδια οξείδωσης στους 600°C που ακολουθήθηκαν από άλλα δύο διαδοχικά στάδια οξείδωσης στους 700°C, με το κάθε στάδιο οξείδωσης να διαρκεί 2 h σε ροή 20% O₂/He (40 ml/min). Μετά από κάθε επιμέρους στάδιο οξείδωσης, οι καταλύτες υποβάλλονταν σε σύντομη αναγωγή, για 0.5 h σε ροή 25% H₂/He (100 mL/min) και στη συνέχεια ακολουθούσε αποτίμηση της καταλυτικής τους ενεργότητας σε μια σταθερή θερμοκρασία ($T = 320 \text{ }^\circ\text{C}$) και συνθήκες τροφοδοσίας αντιδρώντων πάντα σταθερές (δηλ. 1% CO, 5% O₂, $w\text{GHSV} = 320,000 \text{ mL}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). Για την ανάλυση των αντιδρώντων και προϊόντων, χρησιμοποιήθηκε on-line αέρια χρωματογραφία (Shimadzu 14 B, TC detector, He φέρον αέριο).

2.3 Τεχνικές χαρακτηρισμού υλικών

Τα δομικά χαρακτηριστικά των φορέων ACZ και των αντίστοιχων καταλυτών 1wt% Ir/ACZ προσδιορίστηκαν από τις ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης N₂ που πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή Nova 2200e Quantochrome. Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής των υλικών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο σκέδασης ακτίνων-X (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 *θερμο-προγραμματιζόμενης αναγωγής με υδρογόνο* (H₂-TPR) καθώς και πειράματα *ισοθερμοκρασιακής χημειορόφησης υδρογόνου* (H₂-Chem) πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή Quantochrome/ChemBet Pulsar TPR/TPD, εξοπλισμένη με φασματογράφο μάζας Omnistar/Pfeiffer Vacuum. Η προετοιμασία των δειγμάτων πριν την πραγματοποίηση των πειραμάτων H₂-TPR και H₂-Chem., καθώς και οι διαδικασίες υπολογισμού των διαφόρων χαρακτηριστικών και παραμέτρων έγιναν με τρόπο όμοιο και άρα μπορούν να αναζητηθούν στην αναφορά [6].

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των ACZ και Ir/ACZ

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται συνοπτικά τα δομικά χαρακτηριστικά των φορέων ACZ και των αντίστοιχων καταλυτών Ir/ACZ. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, τόσο οι φορείς ACZ όσο και οι καταλύτες Ir/ACZ που παρασκευάστηκαν με την υδροθερμική μέθοδο (H) εμφανίζουν σχετικά μεγαλύτερη ολική επιφάνεια (από 149 έως 172 m²/g για τους ACZ-H και 157 έως 216 m²/g για τους

Ir/ACZ-H) συγκριτικά με τους αντίστοιχους φορείς και καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης (από 102 έως 115 m²/g για τους ACZ-P και 100 έως 134 m²/g για τους Ir/ACZ-P). Σύμφωνα με την αναφορά [10] έχει βρεθεί ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε Ce, βελτιώνει προοδευτικά τις τιμές της ολικής επιφάνειας, ωστόσο στην παρούσα εργασία οι μεταβολές ως προς την ολική επιφάνεια που παρατηρήθηκαν από την αύξηση της περιεκτικότητας σε Ce, από 0.25 ως 0.75 ήταν αμελητέες. Στους καταλύτες, η προσθήκη Ir προκαλεί αύξηση της επιφάνειας και στις δύο ομάδες υλικών ACZ, πιθανών λόγω της υψηλής διασποράς του, ή/και της μερικής δομικής αναδιάταξης των φορέων κατά το στάδιο του εμποτισμού. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων H₂-Chem., έδειξαν ότι η διασπορά του Ir κυμάνθηκε σε υψηλά επίπεδα, από 66% μέχρι και 81% (Πίνακας 1), ενώ οι τιμές διασποράς ήταν ελαφρώς καλύτερες στους φορείς ACZ-P (Πίνακας 1). Τα αντίστοιχα μεγέθη των κρυσταλλιτών Ir κυμαίνονταν από 0.9 ως 1.1 nm. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων H₂-TPR, οι τιμές OSC των καταλυτών κυμαίνονταν από περίπου 245 - 305 μmol O₂/g_{cat}. Όσον αφορά αυτή την ιδιότητα, οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με την υδροθερμική μέθοδο ήταν ελαφρώς ανώτεροι. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι οι κορυφές TPR που αντιστοιχούν στα σωματίδια Ir ήταν ευρύτερες και μετατοπισμένες σε ελαφρώς υψηλότερες θερμοκρασίες στους καταλύτες Ir/ACZ-H σε σύγκριση με τις αντίστοιχες κορυφές των καταλυτών Ir/ACZ-P, υποδηλώνοντας μια ισχυρότερη αλληλεπίδραση μεταξύ Ir και φορέα.

Πίνακας 1: Δομικά, μορφολογικά χαρακτηριστικά και φυσικοχημικές ιδιότητες των μικτών οξειδίων ACZ και των ομόλογων καταλυτών 1wt% Ir/ACZ

Καταλύτης	Ce/Zr	S _{BET} (m ² /g)		Ολικός όγκος πόρων (cm ³ /g)		Μέση διάμετρος πόρων (nm)		Διασπορά Ir (%) [*]
		Φορέας	Καταλύτης	Φορέας	Καταλύτης	Φορέας	Καταλύτης	
Ir / Al ₂ O ₃ -H ^a	-	200	230	0.858	0.861	17.1	15.0	-
Ir/ACZ-H1 ^a	0.25/0.75	154	216	0.694	0.639	18.1	11.8	66
Ir/ACZ-H2 ^a	0.5/0.5	172	184	0.532	0.476	12.4	10.4	66
Ir/ACZrH3 ^a	0.72/0.25	149	157	0.791	0.674	21.3	17.2	70
Ir/Al ₂ O ₃ -P ^b	-	164	160	0.626	0.592	15.3	14.8	-
Ir/ACZr-P1 ^b	0.25/0.75	113	134	0.257	0.289	9.14	8.59	70
Ir/ACZr-P2 ^b	0.5/0.5	102	100	0.235	0.256	9.25	10.2	81
Ir/ACZr-P3 ^b	0.72/0.25	115	125	0.231	0.232	8.01	7.41	70

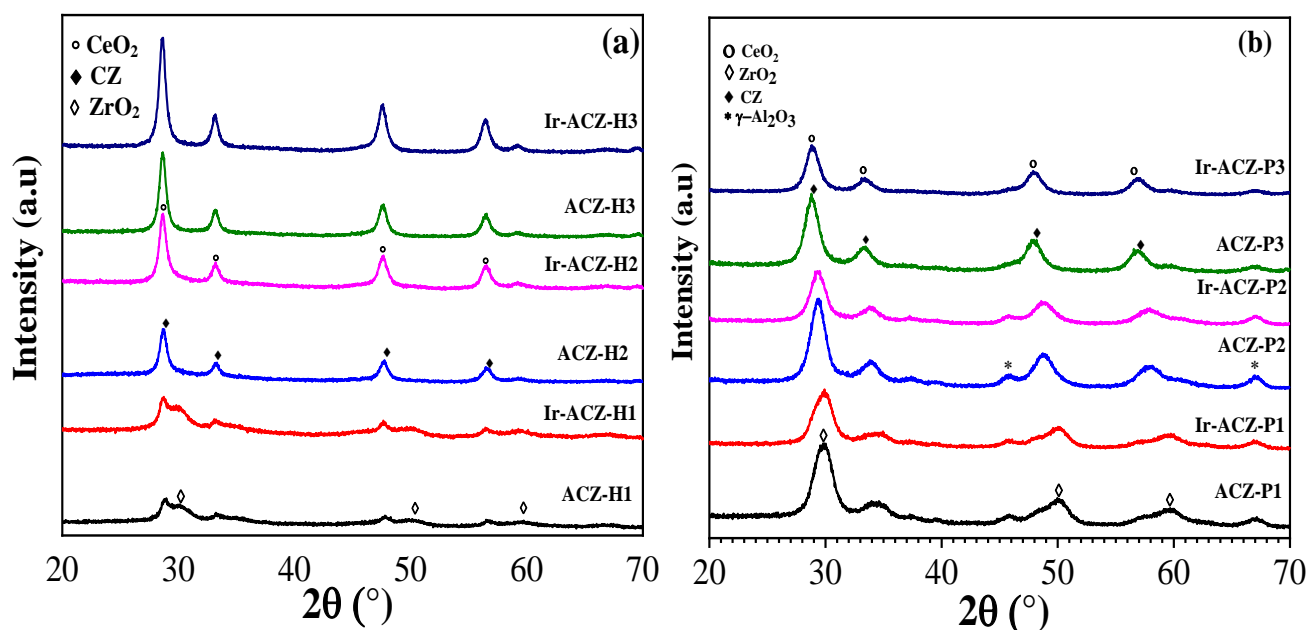
^{*} Υπολογίστηκε από τα πειράματα ισοθερμοκρασιακής χημειορόφησης υδρογόνου (H₂-Chem)

^a Καταλύτες των οποίων οι φορείς παρασκευάστηκαν με την υδροθερμική μέθοδο.

^b Καταλύτες των οποίων οι φορείς παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης.

Από τα αποτελέσματα XRD (Σχήμα 1) διαπιστώθηκε ο σχηματισμός στερεού διαλύματος (solid solution) Ce-Zr με φάση κυβικού φθορίτη. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ο σχηματισμός της κύριας κρυσταλλικής δομής Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂, σε όλα τα δείγματα ACZ, με το μέγεθος των κρυσταλλιτών να κυμαίνεται από 8.5 έως 12.6 nm, ενώ ανιχνεύτηκαν και οξείδια CeO₂ και ZrO₂ σε σημαντικά χαμηλότερες περιεκτικότητες. Σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε ZrO₂, παρατηρείται μια ελαφρά μετατόπιση των κορυφών σε μεγαλύτερη γωνία 2θ [11]. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώθηκε και στα XRD αποτελέσματα των καταλυτών της παρούσας εργασίας, καθώς, ενώ η θεωρητική τιμή του μικτού οξειδίου Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ είναι 2θ = 28.9°, διαπιστώθηκε μετατόπιση της κορυφής σε γωνίες μεταξύ 28.5° (CeO₂) < 2θ < 30.3° (ZrO₂) ανάλογα με την περιεκτικότητα του δείγματος σε Zr. Επιπλέον, συγκρίνοντας τις δύο μεθόδους παρασκευής, την υδροθερμική και εκείνη της συγκαταβύθισης, οι κορυφές των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την πρώτη μέθοδο ήταν πιο έντονες υποδηλώνοντας καλύτερη κρυσταλλικότητα [12]. Τέλος, όπως αναμενόταν, δεν ανιχνεύτηκαν κορυφές που να αντιστοιχούν

σε φάσεις Ir, λόγω του μικρού μεγέθους των σωματιδίων του, όπως επιβεβαιώθηκε και από τα αποτελέσματα των πειραμάτων H₂-Chem.



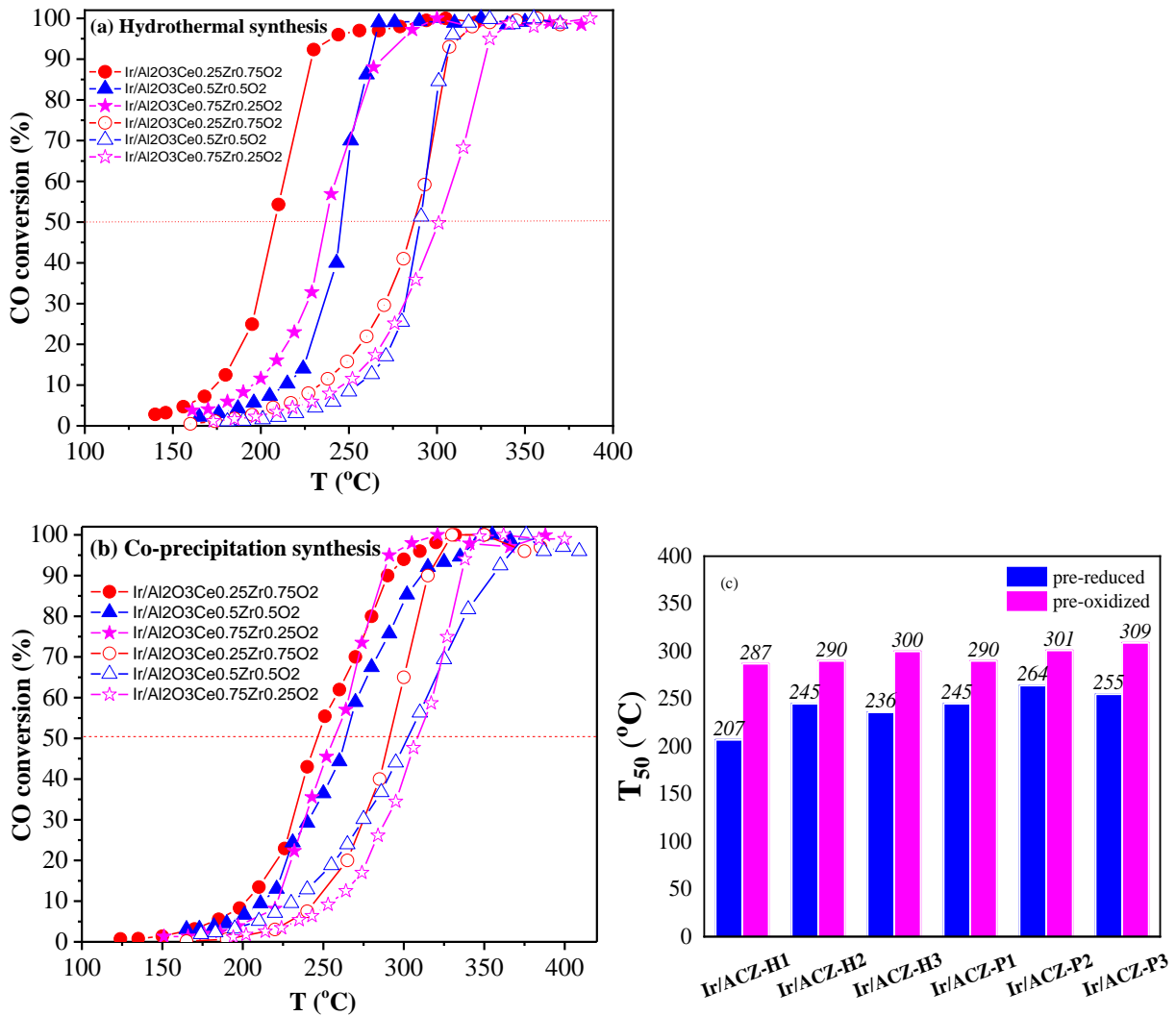
Σχήμα 1: XRD patterns των καταλυτών Ir/ACZ-H (a) και Ir/ACZ-P (b).

3.2 Καταλυτική απόδοση και σταθερότητα των καταλυτών Ir/ACZ

Στο Σχήμα 2 απεικονίζονται τα διαγράμματα έναυσης (*light-off*) των καταλυτών Ir/ACZ-H (Σχήμα 2a) και Ir/ACZ-P (Σχήμα 2b) υπό σταθερή τροφοδοσία στον αντιδραστήρα. Όπως φαίνεται στα Σχήματα 2a, b και c, αλλά και στον Πίνακα 2, οι προ-ανηγμένοι καταλύτες είναι σε όλες τις περιπτώσεις πιο δραστηροί από τους προ-οξειδωμένους, υποδεικνύοντας ότι η μεταλλική φάση του του ιριδίου (Ir⁰) είναι πιο ενεργή από την οξειδωμένη του (IrO₂) στην καταλυτική οξείδωση του CO. Είναι επίσης εμφανές ότι οι καταλύτες Ir/ACZ-H είναι πιο δραστηροί από τους αντίστοιχους Ir/ACZ-P, δεδομένου ότι τα διαγράμματα έναυσης των πρώτων είναι μετατοπισμένα έως και ~40°C χαμηλότερες θερμοκρασίες στην περίπτωση των προ-ανηγμένων καταλυτών και έως ~10°C στην περίπτωση των προ-οξειδωμένων καταλυτών (Σχήμα 2a και b, Πίνακας 2). Επιπλέον, από το Σχήμα 2a και c και τον Πίνακα 2 προκύπτει ότι η καλύτερη απόδοση παρατηρείται στον καταλύτη Ir/ACZ-H1 με αναλογία Ce/Zr = 0.25/0.75, στο σύνολο των έξι καταλυτών που μελετήθηκαν.

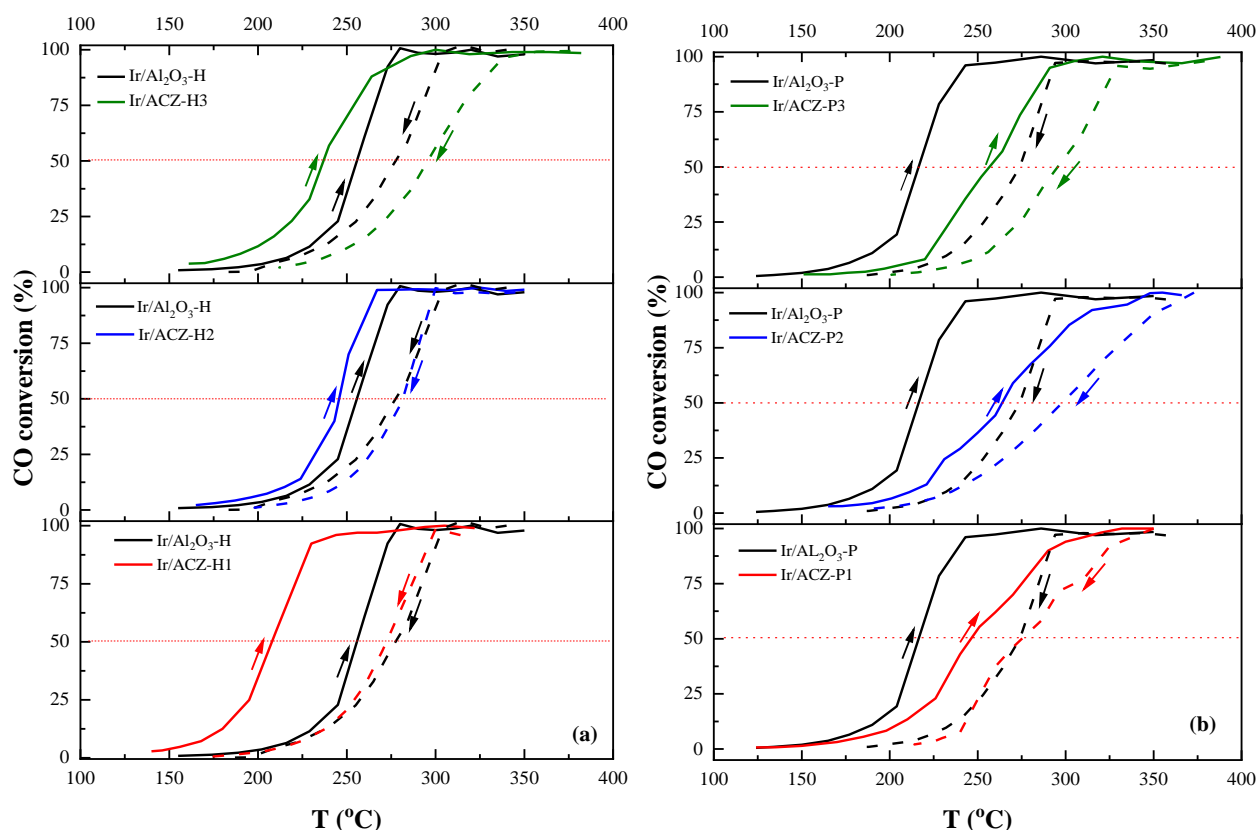
Στο Σχήμα 3 (a και b) απεικονίζονται οι κύκλοι έναυσης (*light-off* & *light out*) των προ-ανηγμένων καταλυτών Ir/ACZ-H και Ir/ACZ-P, αντίστοιχα, σε σύγκριση και με τους αντίστοιχους καταλύτες 1% Ir/Al₂O₃-H και 1% Ir/Al₂O₃-P. Όπως φαίνεται στο Σχήμα, καθώς το σύστημα μεταβαίνει από χαμηλές σε υψηλότερες θερμοκρασίες (*light-off*) και στη συνέχεια επιστρέφει πάλι σε χαμηλές (*light-out*) παρατηρείται ένα φαινόμενο δεξιόστροφης υστέρησης. Η συμπεριφορά αυτή, γνωστή στην ετερογενή κατάλυση ως “limit cycle” [13] σχετίζεται κυρίως με την ενεργή φάση του Ir. Καθώς ο καταλύτης βρίσκεται σε προ-ανηγμένη κατάσταση, η μεταλλική φάση Ir⁰, η οποία είναι πιο δραστηρή στην αντίδραση, οδηγεί σε καλύτερες μετατροπές CO. Ωστόσο, σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς προσεγγίζεται η κατάσταση πλήρους μετατροπής του CO, ο καταλύτης βρίσκεται πλέον αντιμέτωπος με καθαρά οξειδωτικό περιβάλλον. Υπό αυτές τις συνθήκες, το O₂ που βρίσκεται σε περίσσεια οξειδώνει τα νανοσωματίδια Ir σε IrO₂, με αποτέλεσμα να παρατηρείται μειωμένη καταλυτική δραστηρότητα κατά την επιστροφή του συστήματος στις χαμηλές θερμοκρασίες (*light-out*). Ως προς την συμπεριφορά της υστέρησης, επίσης ενδιαφέρουσα είναι η παρατήρηση που σχετίζεται με τη μέθοδο σύνθεσης των φορέων (Πίνακας 2): οι καταλύτες Ir/ACZ-P παρουσιάζουν μικρότερο πλάτος βρόχου υστέρησης συγκριτικά με τους Ir/ACZ-H, και μάλιστα παρατηρείται σταδιακή μείωση του, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του καταλύτη σε Zr. Προφανώς εδώ

υπεισέρχονται επιδράσεις μετάλλου-φορέα στην οξειδωτική κατάσταση του Ιριδίου. Το φαινόμενο δεν είναι πλήρως κατανοητό και χρειάζονται ποιο εξειδικευμένες πειραματικές παρατηρήσεις τόσο κινητικές όσο και φασματοσκοπικές για την ασφαλή ερμηνεία του.



Σχήμα 2: Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας στους καταλύτες Ir/ACZ-H (a) και Ir/ACZ-P (b) και συγκριτικό διάγραμμα της θερμοκρασίας έναυσης (T₅₀) προ-ανηγμένων και προ-οξειδωμένων καταλυτών και για τις δυο περιπτώσεις παρασκευής (c). Πειραματικές συνθήκες: 1% CO, 5% O₂ σε He, wGHSV=320,000 mL/g_{cath}. (Κύκλοι: Ir/Al₂O₃-Ce_{0.25}Zr_{0.75}, τρίγωνα: Ir/Al₂O₃-Ce_{0.5}Zr_{0.5}, αστέρια: Ir/Al₂O₃-Ce_{0.75}Zr_{0.25}. Γεμάτα σύμβολα: προ-ανηγμένοι, ανοιχτά σύμβολα: προ-οξειδωμένοι καταλύτες).

Τέλος, μελετήθηκε η σταθερότητα της καταλυτικής συμπεριφοράς των καταλυτών Ir/ACZ-P και Ir/ACZ-H μετά από έκθεσή τους σε διαδοχικά στάδια οξειδωτικής θερμικής γήρανσης (συγκεκριμένα: 1^ο στάδιο: 600 °C για 2 h, 2^ο στάδιο: 600 °C 2 h, 3^ο στάδιο: 700 °C 2 h, 4^ο στάδιο: 700 °C 2 h, πάντα σε ροή 20% O₂ / He). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4, όλοι οι καταλύτες ήταν ιδιαίτερα σταθεροί. Είναι γνωστό ότι σε τέτοιες συνθήκες τα σωματίδια Ir έχουν υψηλή τάση πυροσυσσωμάτωσης και θα αναμενόταν λογικά μια σταδιακή απώλεια της δραστηριότητας των καταλυτών.



Σχήμα 3: Βρόχοι υστέρησης της μετατροπής του CO ως προς την αύξηση-ελάττωση της θερμοκρασίας (κύκλος έναυσης, light-off και light-out) στους προ-ανηγμένους καταλύτες Ir/ACZ-H (α) και Ir/ACZ-P (β). Πειραματικές συνθήκες: 1% CO, 5% O₂ σε He, wGHSV=320,000 mL/g_{cat}h. (Συνεχείς γραμμές: light-off, Διακεκομμένες γραμμές: light-out).

Πίνακας 2: T_{ign}, T_{ex}, T₅₀ και πλάτος της υστέρησης σε προ-ανηγμένους καταλύτες Ir/ACZ-P/H (τα αριθμητικά δεδομένα βασίζονται στο Σχήμα 3)

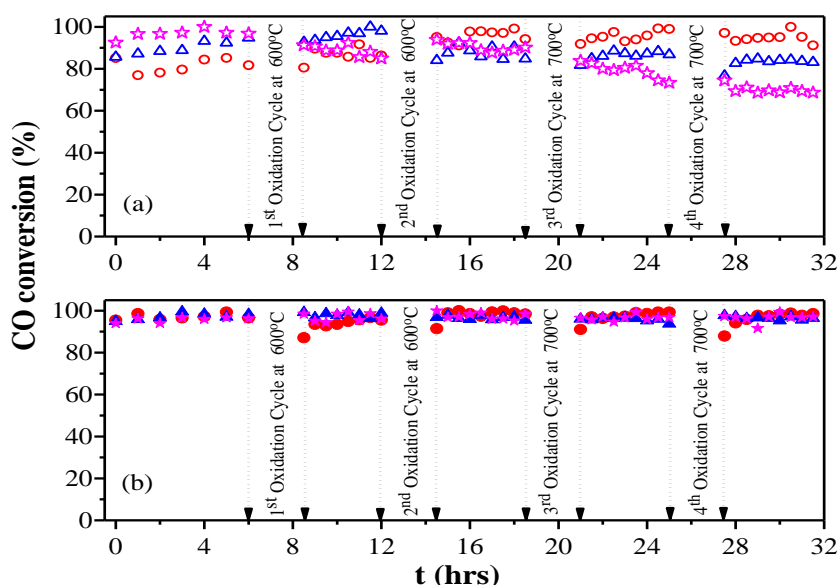
Καταλύτης	T _{ig} (°C) ^a	T _{ex} (°C) ^b	T ₅₀ (°C) ^c		Πλάτος Υστέρησης (°C) T _{50,light off} - T _{50,light out}
			Light Off	Light out	
Ir-Al ₂ O ₃ -H	197	205	256	278	22
Ir-ACZ-H1	144	204	207	273	66
Ir-ACZ-H2	175	217	245	282	37
Ir-ACZrH3	~155	220	236	296	60
Ir-Al ₂ O ₃ -P ^c	159	208	217	275	58
Ir-ACZr-P1	169	222	245	275	30
Ir-ACZ-P2	165	203	264	298	34
Ir-ACZr-P3	191	203	255	295	40

^a T_{ig} είναι η θερμοκρασία ανάφλεξης (ignition) με 3% μετατροπή CO.

^b T_{ex} είναι η θερμοκρασία σθησίματος (extinction) σε 3% CO μετατροπή.

^c T₅₀ είναι η θερμοκρασία σε 50% μετατροπή του CO.

Ωστόσο, αυτό δεν φαίνεται να συμβαίνει, γεγονός σύμφωνο με πρόσφατες μελέτες μας [5,6] που ανέδειξαν ότι μηχανισμοί αντι-πυροσυσσωμάτωσης υποκινούμενοι από αλληλεπιδράσεις των καταλυτικών σωματιδίων με φορείς που χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές OSC (όπως οι φορείς ACZ που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία) προσδίδουν στα σωματίδια υψηλή αντίσταση σε φαινόμενα συσσωμάτωσης. Οι καταλύτες Ir/ACZ-H βρέθηκαν να είναι εξαιρετικά σταθεροί, ενώ οι καταλύτες Ir/ACZ-P ήταν ελαφρώς μόνο κατώτεροι.



Σχήμα 4: Μετατροπή του CO συναρτήσει του χρόνου σε $T = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$ μετά από διαδοχικές οξειδωτικές θερμικές γηράνσεις στους $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, των καταλυτών Ir/ACZ-P (α) και Ir/ACZ-H (β). Λοιπές συνθήκες όπως στο σχήμα 3. (Κύκλοι: Ir/ACZ-H1 & Ir/ACZ-P1 (δηλ. Ce/Zr= 0.25/0.75), τρίγωνα: Ir/Al₂O₃-Ce_{0.5}Zr_{0.5}, αστέρια: Ir/Al₂O₃-Ce_{0.75}Zr_{0.25}).

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι καταλύτες Ir/ACZ που παρασκευάστηκαν με υδροθερμική μέθοδο ήταν πιο δραστικοί στην αντίδραση οξείδωσης CO σε σύγκριση με τους αντίστοιχους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης. Η υψηλότερη αλληλεπίδραση των σωματιδίων Ir με τον φορέα είναι πιθανότατα η προέλευση αυτής της υπεροχής. Όσον αφορά τη σύνθεση του καταλύτη, ο καταλύτης Ir/ACZ-H1 με αναλογία Ce/Zr 0.25/0.75 ήταν ο καλύτερος σε απόδοση οξείδωσης CO. Οι προ-ανηγμένοι καταλύτες ήταν σημαντικά πιο δραστικοί από τους προ-οξειδωμένους, υποδεικνύοντας ότι ο μεταλλική φάση Ir⁰ έναντι της οξειδωμένης φάσης IrO₂ είναι η βέλτιστη ενεργός φάση στην αντίδραση οξείδωσης του CO. Παρατηρήθηκαν επίσης φαινόμενα (δεξιόστροφης) υστέρησης στους προ-ανηγμένους καταλύτες Ir/ACZ-P και Ir/ACZ-H, με τους Ir/ACZ-P να παρουσιάζουν μικρότερο πλάτος υστέρησης. Τέλος, διαπιστώθηκε ότι οι υψηλές τιμές OSC των φορέων ACZ, έχουν προσδώσει στα νανοσωματίδια Ir εξαιρετικές ιδιότητες αντισυσσωμάτωσης, με τους καταλύτες Ir/ACZ-H να παρουσιάζουν εξαιρετική θερμική σταθερότητα.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ: 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: Τ7ΔΚΙ-00356).

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Kim H.J., Jang, M.G., Shin, D., Han, J.W (2020). *ChemCatChem*, 12: 11-26.
- [2] Chen W., Ermanoski, I., Jacob, T., Madey, T. E. (2006). *Langmuir*, 22: 3166-3173.
- [3] Liu K., Wang A., Zhang T. (2012). *ACS Catal.*, 2: 1165-1178.
- [4] Yentekakis I.V., Goula, G., Kampouri, S., et al. (2018). *Catal. Lett.*, 148: 341-347.
- [5] Yentekakis I.V., Goula, G., Panagiotopoulou, P., et al. (2016). *Appl. Catal. B*, 192: 357-364.
- [6] Goula, G., Botzolaki, G., Osatiashiani, A., et al. (2019). *Catalysts*, 9, 541.
- [7] Di Monte R., Fornasiero, P., Desinan, S., et al. (2004). *Chem. Mat.*, 16 (22): 4273-4285.
- [8] Papavasiliou A., Tsetsekou, A., Matsouka, V., et al. (2009). *Appl. Catal. B*, 90: 162-174.
- [9] Li S., Deng J., Dan Y., Xiong L., Wang J. and Chen Y. (2020). *Appl. Surf. Sci.*, 506, 144866.
- [10] Zhu H., Razzaq, R., Li, C., Muhmmad, Y. and Zhang, S. (2013). *AIChE J.*, 59: 2567-2576
- [11] Kim J-R, Myeong, W-J, Ihm, S-K. (2009). *J Catal.* 263: 123-133
- [12] Zhang X., Long, E., Li, Y., et al. (2009). *J Nat Gas Chem.*, 18: 139-144
- [13] Al Soubaihi, R.M., Saoud, K.M., Dutta, J. (2018). *Catalysts* 8:660