

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

Στην παρούσα εργασία μελετάται η καταλυτική οξείδωση του CO υπό συνθήκες περίσσειας O₂ σε νανοσωματίδια Ir διεσπαρμένα σε μικτά οξείδια υψηλής τιμής ευμετάβλητου πλεγματοκού οξυγόνου και επιφανειακών ατελειών θέσεων οξυγόνου (surface oxygen vacancies). Για τον σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν καταλύτες χαμηλής φόρτωσης Ir (1 wt% Ir) υποστηριγμένου σε φορείς Al₂O₃-Ce_xZr_{1-x}O₂ (ACZ, x=0, 0.25, 0.5 and 0.75). Οι φορείς ACZ παρασκευάστηκαν με δύο διαφορετικές μεθόδους: (α) της συγκαταβύθισης (co-precipitation) και (β) της υδροθερμικής (hydrothermal), ενώ η διασπορά του Ir σε αυτούς πραγματοποιήθηκε και στις δυο περιπτώσεις με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. 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-state) 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 με αναφορά 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 σε οξειδοτικό περιβάλλον καταλύτες, ακολουθώντας συγκεκριμένο πρωτόκολλο γήρανσης (συγκεκριμένα, δύο διαδοχικά στάδια γήρανσης στους 600°C για 2h έκαστο, ακολουθούμενα από άλλα δύο στάδια γήρανσης στους 700°C για 2h έκαστο). Επιπλέον, οι φυσικοχημικές και δομικές ιδιότητες των φορέων και των ομόλογων καταλυτών αξιολογήθηκαν με διάφορες τεχνικές, όπως περίθλαση ακτίνων X (XRD), ρόφηση-εκρόφηση N₂ κατά BET-BJH, θερμο-προγραμματιζόμενη αναγωγή με H₂ (H₂-TPR) και ισοθερμοκρασιακή χημειορόφηση H₂ (H₂-Chem.), με σκοπό την πληρέστερη κατανόηση της συσχέτισης της δομής των παραπάνω υλικών με την δραστηριότητα και τη θερμική σταθερότητά τους καθώς και των φαινομένων υστέρησης που εμπλέκονται.

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

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).