

Κ. Δρόσου^{1,*}, Θ. Φουντούλη¹, Γ. Αρτεμάκης¹, Ο. Γκιτιάτ¹, 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 Γεωεργετικής (ΙΤΕ/ΙΓ), Χανιά, Κρήτης, Ελλάδα

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

1. Εισαγωγικά

- Το CO είναι ένα τοξικό αέριο που συγκαταλέγεται στους κύριους ατμοσφαιρικούς ρύπους με κύριες πηγές εκπομπή αεροκίνητα, οι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, οι μονάδες παραγωγής θερμικής ενέργειας στη βιομηχανία και στα σπίτια, και η βιομηχανία πετροχημικών προϊόντων.
- 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.
- Οι καταλύτες ευγενών μετάλλων υψηλή δραστηριότητα ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες και για το λόγο αυτό, παρά την περιορισμένη διαθεσιμότητα και το υψηλό κόστος τους, χρησιμοποιούνται ευρέως.
- 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, ωστόσο η χρήση του στις διαδικασίες επεξεργασίας εκπομπών παραμένει περιορισμένη, εξαιτίας κυρίως της πάσης του για συσσωμάτωση υπό οξειδωτικές συνθήκες και υψηλές θερμοκρασίες.
- Ωστόσο, πρόσφατα αποδείχθηκε ότι τα νανოსωματίδια ευγενών μετάλλων διασκορπισμένα σε φορείς με υψηλή διαθεσιμότητα εμετάβλητου και εκκίνητου πλεγματικού οξυγόνου, δηλ. αυξημένη «ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου» (Oxygen Storage Capacity, OSC), όπως π.χ. μικτά οξείδια που περιέχουν Ce ή/και Zr, μπορούν και παραμένουν σταθερά, καθώς διαθέτουν ιδιότητες αντι-προσσωματώσεως.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η επίδραση του φορέα μικτού οξειδίου ACZ (60wt% Al₂O₃ - 40wt% Ce_xZr_{1-x}O₂) 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).

2. Πειραματικό μέρος

- ✓ Σύνθεση φορέων ACZ & ομόλογων καταλυτών Ir/ACZ**
 - Σύνθεση των φορέων ACZ με (α) τη μέθοδο της συγκαταβύθισης (ACZ-P) και (β) την υδροθερμική μέθοδο (ACZ-H).
 - Εναπόθεση του Ir στους φορείς ACZ με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού (1 wt% Ir) (Πίνακας 1).
- ✓ Έλεγχος καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας**
 - Αυλωτός (διάμετρο 3.0 mm) χαλαζιακός αντιδραστήρας σταθερής κλίσης (m_{cat}=30 mg), συνεχούς ροής.
 - Σύσταση Αέριου Μίγματος : (1% CO+5% O₂, σε He), πίεση 1 bar, F₁=160 mL/min (δηλ. wGHSV = 320,000 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 350 °C για 0,5 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 320°C μετά από *in situ* θερμικής γήρανση: (α) δύο διαδοχικά στάδια οξείδωσης στους 600°C και (β) 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). 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, H₂-TPR, H₂-Chem

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των ACZ & Ir/ACZ

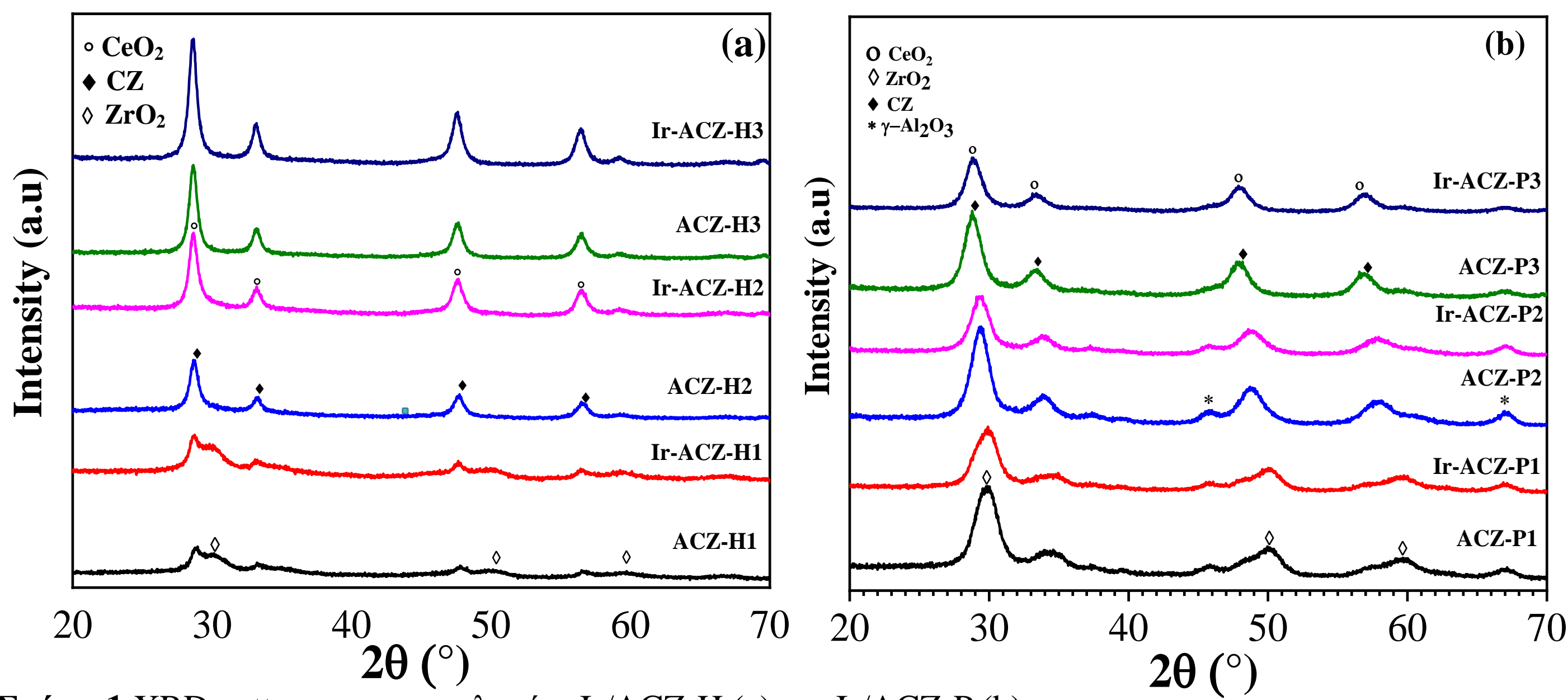
Πίνακας 1. Δομικά, μορφολογικά χαρακτηριστικά και φυσικοχημικές ιδιότητες των μικτών οξειδίων ACZ και των ομόλογων καταλυτών 1wt% Ir/ACZ

Καταλύτης	Ce/Zr	S _{BET} (m ² /g)		Ολικός όγκος πόρων (cm ³ /g)		Μέση διάμετρος πόρων (nm)		Διασπορά Ir (%) ^a
		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/ACZ-H3 ^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/ACZ-P1 ^b	0.25/0.75	113	134	0.257	0.289	9.14	8.59	70
Ir/ACZ-P2 ^b	0.5/0.5	102	100	0.235	0.256	9.25	10.2	81
Ir/ACZ-P3 ^b	0.72/0.25	115	125	0.231	0.232	8.01	7.41	70

^a Υπολογίστηκε από τα πειράματα ισοθερμοκρασιακής χημειορρόφησης υδρογόνου (H₂-Chem)

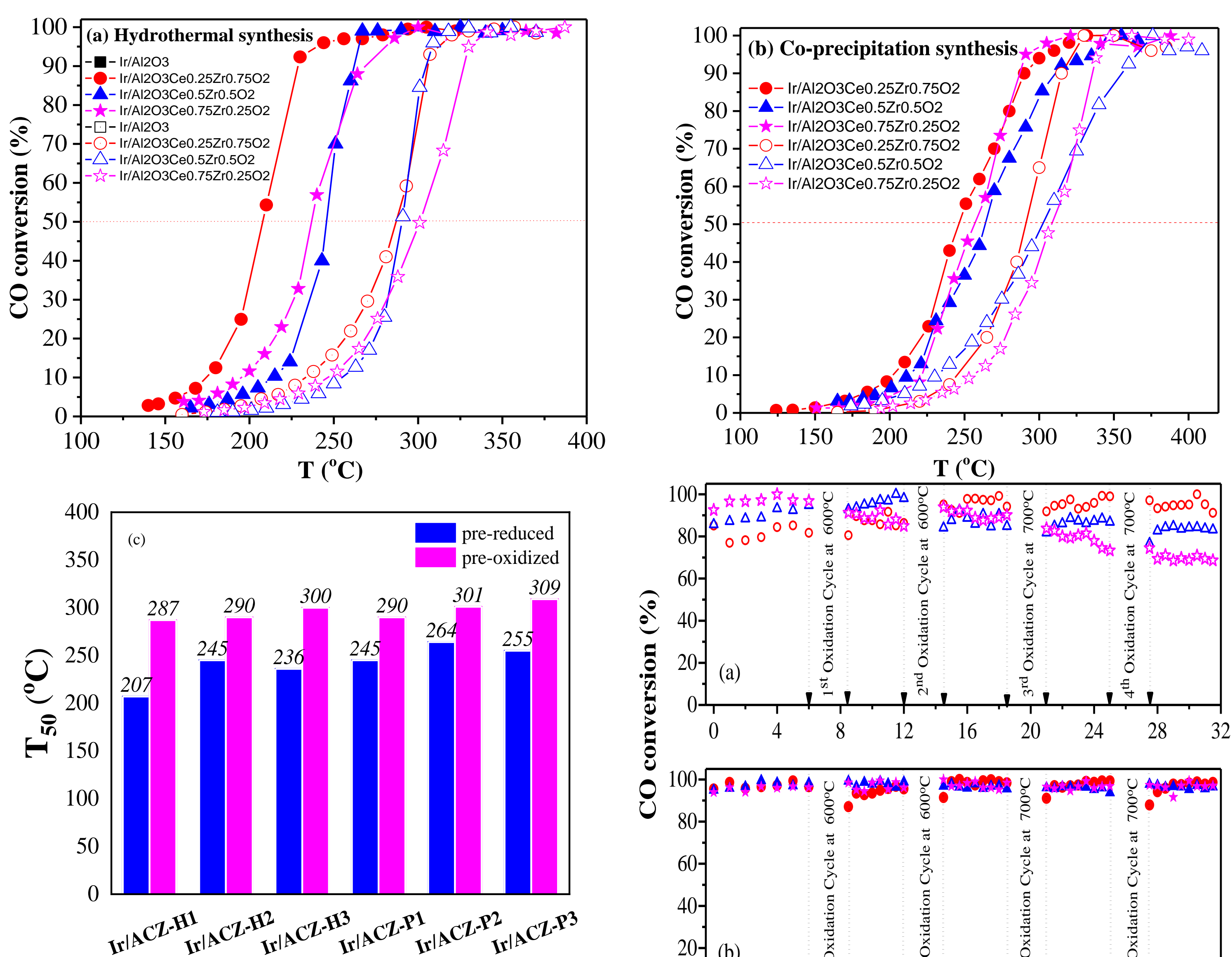
^b Καταλύτες των οποίων οι φορείς παρασκευάστηκαν με την υδροθερμική μέθοδο.

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



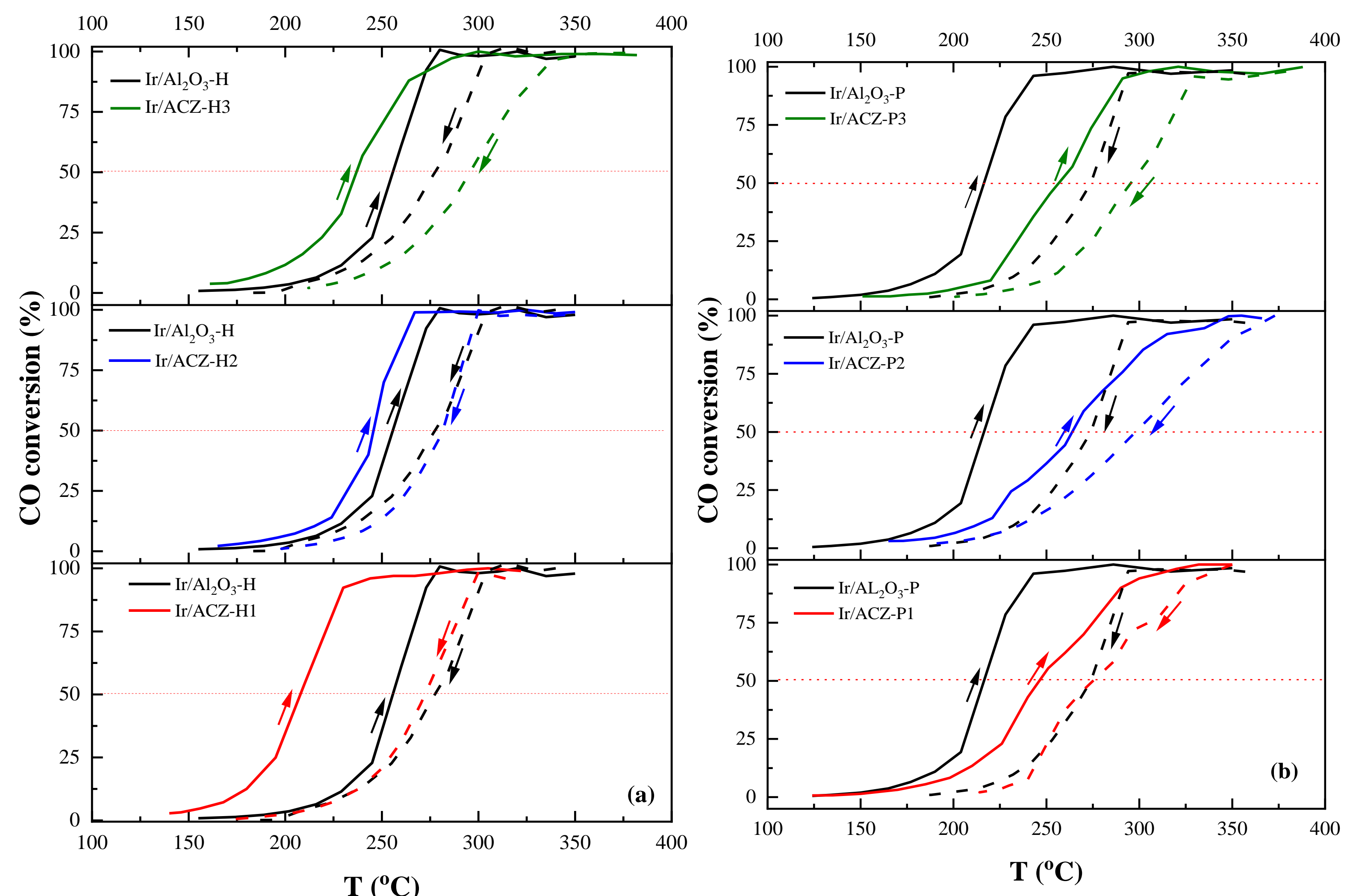
Σχήμα 1: XRD patterns των καταλυτών Ir/ACZ-H (a) και Ir/ACZ-P (b).

3.2 Αξιολόγηση της καταλυτικής απόδοσης και σταθερότητας των Ir/ACZ



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 δύο περιπτώσεις παρασκευής (c). Πειραματικές συνθήκες: 1% CO, 5% O₂ σε He, wGHSV=320,000 mL/g_{cat}·h. (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.

Σχήμα 3: Μετατροπή του CO συναρτήσει του χρόνου σε T = 320 °C μετά από διαδοχικές οξειδωτικές θερμικές γηράσεις στους 600 °C και 700 °C, των καταλυτών Ir/ACZ-P (a) και Ir/ACZ-H (b). 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}).



Σχήμα 4: 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 (a) και Ir/ACZ-P (b). Πειραματικές συνθήκες: 1% CO, 5% O₂ σε He, wGHSV=320,000 mL/g_{cat}·h. (Συνεχείς γραμμές: light-off, Διακεκομμένες γραμμές: light-out).

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-ACZ-H3	~155	220	236	296	60
Ir-Al ₂ O ₃ -P ^c	159	208	217	275	58
Ir-ACZ-P1	169	222	245	275	30
Ir-ACZ-P2	165	203	264	298	34
Ir-ACZ-P3	191	203	255	295	40

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 4)

^a T_{ig} είναι η θερμοκρασία ανάφλεξης (ignition) με 3% μετατροπή CO.
^b T_{ex} είναι η θερμοκρασία σβησίματος (extinction) σε 3% CO μετατροπή.
^c T₅₀ είναι η θερμοκρασία σε 50% μετατροπή του CO.

4. Συμπεράσματα

- Οι καταλύτες Ir/ACZ που παρασκευάστηκαν με υδροθερμική μέθοδο ήταν πιο δραστηριοί 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.
- 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 δραστηριοί από τους προ-οξειδωμένους,

υποδεικνύοντας ότι ο μεταλλικός 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.

Οι υψηλές τιμές OSC των φορέων ACZ, έχουν προσδώσει στα νανοςωματίδια Ir εξαιρετικές ιδιότητες αντι-συσσωμάτωσης, με τους καταλύτες Ir/ACZ-H να παρουσιάζουν εξαιρετική θερμική σταθερότητα.

Βιβλιογραφία

[1] Di Monte R., Fornasiero, P., Desinan, S., et al. (2004). Chem. Mat., 16 [11] Kim H.J., Jang, M.G., Shin, D., Han, J.W (2020). ChemCatChem, 12(22): 4273-4285.
 [2] Chen W., Ermanoski, I., Jacob, T., Madey, T. E. (2006). Langmuir, 22:B, 90: 162-174.
 [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: [10] Zhu H., Razaq, R., Li, C., Muhammad, Y. and Zhang, S. (2013). AlChE J., 59: 2567-2576
 [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[13] Al Soubaihi, R.M., Saoud, K.M., Dutta, J. (2018). Catalysts 8:660 541.