Σύνθεση νανο-σωματιδίων Fe_xO_y στοχευμένης νανο-δομής για τη χημική ενεργοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα

Μ. Λυκάκη[1], Α. Ορφανουδάκη[1], Ε. Μαντέλα[2,3], Ε. Μαρουσιάδου[4], Γ. Ποιμενίδης[1], Β. Κυριάκου[4], Γ.Ε. Μαρνέλλος[2,5] και Μ. Κονσολάκης[1,*]

[1]Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

[2]Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα

[3]Ινστιτούτο Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων, ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

[4]Engineering & Technology Institute Groningen, University of Groningen, Groningen, The Netherlands

[5]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

**Corresponding author email: mkonsolakis@tuc.gr*

Λέξεις κλειδιά: *υδρογόνωση CO_2, παραγωγή ολεφινών, νανο-δομημένοι καταλύτες σιδήρου, επίδραση μορφολογίας*

Εισαγωγή

Η βιομηχανική επανάσταση σηματοδότησε ένα σημαντικό σημείο καμπής στην ανθρώπινη ιστορία, προωθώντας τις τεχνολογικές εξελίξεις και την οικονομική ανάπτυξη. Ωστόσο, αυτή η πρόοδος συνοδεύτηκε από ένα υψηλό περιβαλλοντικό κόστος, κυρίως με τη μορφή αυξημένων εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Μεταξύ αυτών, η αύξηση της συγκέντρωσης διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) έχει αναγνωριστεί ως η κινητήρια δύναμη της κλιματικής αλλαγής. Ως εκ τούτου, τα κράτη έχουν υιοθετήσει αρκετές συμφωνίες για τον μετριασμό και την αντιμετώπισή της και μια σημαντική ενεργειακή μετάβαση βρίσκεται ήδη σε εξέλιξη (Tauro *et al.*, 2025). Η διεργασία Fischer-Tropsch (FTS) οδηγεί στην παραγωγή συνθετικών υγρών καυσίμων, με στόχο τη μετατροπή του CO και του H_2 σε υδρογονάνθρακες μακριάς αλυσίδας, όπως ολεφίνες ή παραφίνες. Η τροποποιημένη με CO_2 διεργασία FTS το ενισχύει αυτό αξιοποιώντας την αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (RWGS) για τη μετατροπή του CO_2 και του H_2 σε CO. Οι καταλύτες σιδήρου (Fe_xO_y) έχουν προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον ως προς την υδρογόνωση του CO_2 προς ελαφριές ολεφίνες, καθώς χαρακτηρίζονται από αφθονία, χαμηλό κόστος και την ικανότητά τους να υφίστανται σε διάφορες φάσεις, όπως Fe_2O_3, Fe_3O_4 και Fe_xC_y, οι οποίες θεωρούνται ως ενεργά κέντρα αυτής της αντίδρασης (Tauro *et al.*, 2025). Προς αυτή την κατεύθυνση, στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν νανο-δομημένοι καταλύτες σιδήρου διαφορετικής μορφολογίας (συμπλέγματα, κύβοι, πολύεδρα) μέσω διαφορετικών μεθόδων σύνθεσης (υδροθερμική, διαλυτοθερμική) προκειμένου να ληφθεί γνώση επί της επίδρασης της μεθόδου παρασκευής στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και την καταλυτική συμπεριφορά των υλικών.

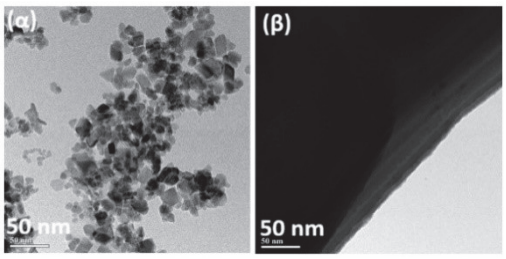
Υλικά και Μέθοδοι

Νανο-σωματίδια οξειδίων του σιδήρου πολυεδρικής μορφολογίας (Fe-NP) παρασκευάστηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου ενώ η διαλυτοθερμική μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των νανο-συμπλεγμάτων (Fe-NCl) και των νανο-κύβων (Fe-NC) Fe_xO_y. Οι καταλύτες σιδήρου χαρακτηρίστηκαν μέσω πληθώρας τεχνικών, όπως φυσιορόφηση N_2 στους –196 °C, XRD,

TEM, H_2-TPR, CO-TPR, CO_2-TPD και XPS. Τα δείγματα αξιολογήθηκαν καταλυτικά ως προς την αντίδραση υδρογόνωσης του CO_2 προς ελαφρές ολεφίνες (WHSV = 6 $L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, H_2:CO_2 = 3, P = 20 bar), ενώ πριν την αντίδραση πραγματοποιήθηκε προ-κατεργασία των δειγμάτων σε ατμόσφαιρα 20%CO/He στους 350 °C για 5 ώρες.

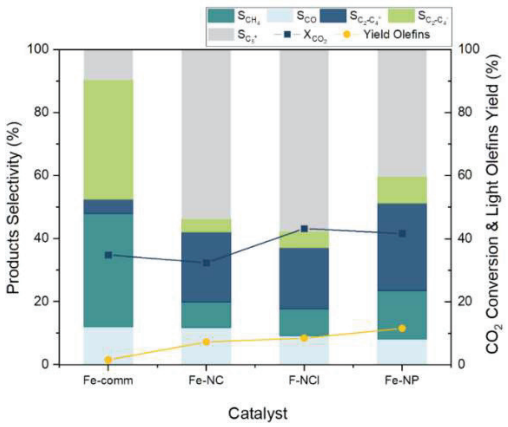
Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα πορώδη χαρακτηριστικά των δειγμάτων μετά την ξήρανση, καθώς και των προ-κατεργασμένων με 20% CO/He δειγμάτων αναλύθηκαν μέσω φυσιορόφησης N_2 στους −196 °C. Αναφορικά με την επιφάνεια BET των δειγμάτων μετά την προ-κατεργασία με 20% CO/He δείγματα, ακολουθείται η εξής σειρά: Fe-NCl (5.4 m^2/g) < Fe-NC (26.1 m^2/g) < Fe-NP (31.4 m^2/g). Το Σχήμα 1 παρουσιάζει τις εικόνες TEM για τους νανο-δομημένους καταλύτες Fe_xO_y κυβικής και πολυεδρικής μορφολογίας. Η ανάλυση της αναγωγικής ικανότητας των καταλυτών σιδήρου (H_2-TPR) που υπέστησαν προ-κατεργασία με 20% CO/He έδειξε ότι όλα τα δείγματα παρουσιάζουν κορυφές σε θερμοκρασίες 200–650 °C, οι οποίες οφείλονται στις αναγωγές των ειδών $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ και $Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe^0$ (Fang *et al.*, 2022).



Σχήμα 1. Εικόνες TEM των καταλυτών Fe_xO_y (α) νανο-κυβικής και (β) νανο-πολυεδρικής μορφολογίας.

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται η καταλυτική ενεργότητα των νανο-σωματιδίων Fe_xO_y διαφορετικής μορφολογίας (πολύεδρα-NP, συμπλέγματα-NCl, κύβοι-NC) σε σύγκριση με το εμπορικό υλικό (Fe-comm). Η μορφολογία των νανο-σωματιδίων Fe_xO_y διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην καταλυτική συμπεριφορά των υλικών και ειδικότερα, τα νανο-πολύεδρα παρουσιάζουν τη βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά, σημειώνοντας μετατροπή CO_2 και εκλεκτικότητα ελαφρών ολεφινών ίσες με 41.6% και 27.7%, αντίστοιχα, στους 340 °C. Ωστόσο, όλοι οι καταλύτες διαφορετικής μορφολογίας αύξησαν την παραγωγή ολεφινών από 1.5% για το εμπορικό Fe_2O_3, σε 7.1%, 8.4% και 11.5% για τους καταλύτες Fe-NC, Fe-NCl και Fe-NP, αντίστοιχα.



Σχήμα 2. Αποτίμηση της καταλυτικής ενεργότητας νανο-σωματιδίων Fe_xO_y διαφορετικής μορφολογίας.

Συμπεράσματα

Η υδροθερμική και η διαλυτοθερμική μέθοδος οδήγησαν στην παρασκευή νανο-σωματιδίων Fe_xO_y συγκεκριμένης μορφολογίας (συμπλέγματα, κύβοι, πολύεδρα), τα οποία επέδειξαν βελτιωμένες φυσικοχημικές ιδιότητες. Ο καταλύτης πολυεδρικής μορφολογίας (Fe-NP) παρουσίασε τη βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά ως προς την υδρογόνωση του CO_2 προς ελαφρές ολεφίνες (απόδοση C_2-$C_4^=$ ίση με 11.52%), το οποίο αποδίδεται στα πορώδη και μορφολογικά χαρακτηριστικά του.

Ευχαριστίες: Η παρούσα έρευνα χρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (101099717) και το UKRI (10079292) στο πλαίσιο του έργου ECOLEFINS.

Αναφορές

Fang, D., Hou, S., Ye, Y., Jin, Q., He, F. and Xie, J., 2022. Insight into highly efficient FeO_x catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x by NH_3: Experimental and DFT study. *Appl. Surf. Sci.*, 599, 153998.

Tauro, A., Salomone, F., Celoria, F., Armandi, M., Nodari, L., Romagnoletti, L., Felli, E., Pirone, R. and Bensaid, S., 2025. Effect of pre-treatment conditions on Fe-based catalyst for e-fuel production via modified Fischer-Tropsch synthesis. *Chem. Eng. J.*, 515, 163154.