



Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας
Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Πολυτεχνική Σχολή

**"Μελέτη της καταλυτικής διάσπασης του N_2O σε
μικτά οξειδία $CuO-CeO_2$ τροποποιημένα δια μέσω
επιφανειακών προωθητών/αλκαλίων (Cs)"**

Ζιώρα Αρχοντία

Επιβλέπων καθηγητής: Μαρνέλλος Γεώργιος

Κοζάνη, Ιούνιος 2018



Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας
Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Πολυτεχνική Σχολή

**"Μελέτη της καταλυτικής διάσπασης του N_2O σε
μικτά οξειδία $CuO-CeO_2$ τροποποιημένα δια μέσω
επιφανειακών προωθητών/αλκαλίων (Cs)"**

Ζιώρα Αρχοντία

Επιβλέπων καθηγητής: Μαρνέλλος Γεώργιος

Κοζάνη, Ιούνιος 2018

Περίληψη

Σκοπό της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η μελέτη της επίδρασης της επιφανειακής προώθησης με αλκάλιο, συγκεκριμένα με Cs, σε καταλύτες μικτών οξειδίων CuO-CeO₂ παρασκευασμένων με τη μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης και επομένως, η διερεύνηση της επίδρασης της ενίσχυσης αυτής στην διαδικασία της καταλυτικής διάσπασης του N₂O. Αρχικά, γίνεται αναφορά στη χημική ένωση του N₂O, στις κύριες πηγές σχηματισμού του, στις επιβλαβείς επιπτώσεις του στην ανθρώπινη υγεία και στο φυσικό περιβάλλον και κατά συνέπεια, στην αναγκαιότητα διάσπασης και μείωσής του. Στη συνέχεια, παρατίθενται κάποιες τεχνολογίες διάσπασης του N₂O, με την απευθείας καταλυτική διάσπαση να αποτελεί μία από τις αποτελεσματικότερες μεθόδους μείωσής του. Ακολουθεί ανάλυση της επίδρασης της εναπόθεσης του καταλύτη σε φορέα, καθώς και της επιφανειακής προώθησής του, της επίδρασης ορισμένων παρεμποδιστικών παραγόντων (O₂, H₂O, SO₂, NO) στην καταλυτική του ενεργότητα, αλλά και της επίδρασης της χρήσης αναγωγικού μέσου (HCs, CO) στην αντίδραση διάσπασης του N₂O. Επιπλέον, γίνεται εκτενής αναφορά σε έρευνες που έχουν γίνει για τη διάσπαση του N₂O και πιο συγκεκριμένα σε καταλύτες χαλκού και δημητρίας και κυρίως σε μικτά οξείδια CuO-CeO₂. Έπειτα, περιγράφεται λεπτομερώς η πειραματική διάταξη, ο τρόπος παρασκευής των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν και η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τις πειραματικές μετρήσεις. Στο Κεφάλαιο 5, παρουσιάζονται με τη μορφή διαγραμμάτων και σχολιάζονται τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού με τη βοήθεια τεχνικών μελέτης των φυσικοχημικών και οξειδοαναγωγικών χαρακτηριστικών των υπό μελέτη καταλυτικών δειγμάτων, καθώς και τα αποτελέσματα της καταλυτικής τους ενεργότητας. Ως αποτέλεσμα αυτής της ανάλυσης, αποδεικνύεται ότι βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά εμφανίζει ο καταλύτης με φόρτιση 1 at Cs/nm² (1.0Cs/Ce-Cu-pp) τόσο απουσία, όσο και παρουσία O₂. Τέλος, παρατίθενται τα συμπεράσματα και κάποιες προτάσεις για μελλοντική έρευνα στον τομέα της ετερογενούς κατάλυσης.

Abstract

The purpose of this dissertation is to investigate the effect of surface enhancement with alkali, namely Cs, on CuO-CeO₂ mixed oxides catalysts prepared by the coprecipitation method and thus, to study the effect of this amplification on the process of catalytic decomposition of N₂O. Initially, it is made reference to the compound of N₂O, the main sources of its formation, its harmful effects on human health and the environment and consequently, on the necessity of its decomposition and reduction. Subsequently, there are listed some technologies of N₂O decomposition, ending up that direct catalytic decomposition is one of the most effective methods. An analysis follows of the effect of catalyst's deposition on a precursor, as well as of the use of surface promoters on its behavior, the effect of some inhibitors (O₂, H₂O, SO₂, NO) on its catalytic activity and the effect of the use of reducing agent (HCs, CO) on N₂O decomposition reaction. Consequently, an extensive report on surveys that have been done on N₂O decomposition and more specifically over copper and ceria catalysts and mainly over CuO-CeO₂ mixed oxides has been made. Afterwards, the experimental layout, the preparation of catalysts and the procedure followed for the experimental measurements are particularly described. In Chapter 5, the characterization results identified through physicochemical and redox characterization methods, as well as the results of catalytic activity of the studied catalytic samples are analyzed and presented in the form of diagrams. As a result of this analysis, it is proved that the catalyst with the loading of 1 at Cs/nm² (1.0Cs/Ce-Cu-pp) appears the optimal catalytic behavior both in absence and presence of O₂. Finally, conclusions and proposals for future research in the field of heterogeneous catalysis are presented.

Ευχαριστίες

Με την παρούσα διπλωματική εργασία που πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο της Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας υπό την καθοδήγηση του επιβλέποντα Αναπληρωτή Καθηγητή (Π.Δ.Μ.) κ. Γεώργιου Μαρνέλλου, ολοκληρώνεται ο κύκλος των προπτυχιακών μου σπουδών.

Θα ήθελα, πρωτίστως, να ευχαριστήσω τον κ. Γεώργιο Μαρνέλλο για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, την καθοδήγησή του και την πολύτιμη συμβολή του στη διεκπεραίωσή αυτής της εργασίας. Επίσης, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στη δρ. Ελένη Πάπιστα για την κατανόησή της, την πολύτιμη βοήθειά της κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, καθώς και για τη μετάδοση των γνώσεών της που με οδήγησαν στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους και την οικογένειά μου για τη στήριξή τους και ιδιαίτερος τους γονείς μου για την ηθική και οικονομική συμπαράστασή τους, καθώς και για την υπομονή που επέδειξαν όλα αυτά τα χρόνια.

Ζιώρη Αρχοντία

Πίνακας Περιεχομένων

1.	Εισαγωγή.....	11
1.1	Σκοπός της εργασίας.....	11
1.2	Εκπομπές επιβλαβών ρύπων.....	12
2.	Υποξείδιο του αζώτου.....	15
2.1	Φυσικοχημικές ιδιότητες N ₂ O	17
2.2	Χημική δομή N ₂ O	18
2.3	Πηγές N ₂ O	19
2.3.1	Ποσοστιαία αύξηση της συγκέντρωσης του N ₂ O ως αποτέλεσμα των ανθρώπινων δραστηριοτήτων	25
2.4	Επίδραση N ₂ O στον άνθρωπο.....	26
2.5	Επίδραση N ₂ O στο φυσικό περιβάλλον.....	28
2.5.1	Εξασθένηση της στιβάδας του όζοντος	29
2.5.2	Φαινόμενο του θερμοκηπίου.....	30
2.6	Άλλες χρήσεις του N ₂ O	31
3.	Αντιμετώπιση εκπομπών N ₂ O	32
3.1	Μεταβολές στις διεργασίες καύσης.....	33
3.2	Αντιρρυπαντικές τεχνολογίες N ₂ O	34
3.2.1	Θερμική διάσπαση	34
3.2.2	Απευθείας καταλυτική διάσπαση.....	36
3.3	Μελέτη της καταλυτικής διάσπασης του N ₂ O.....	36
3.3.1	Μηχανισμός της διάσπασης του N ₂ O	37
3.3.2	Επίδραση του μετάλλου	39
3.3.3	Επίδραση του φορέα	43
3.3.4	Επίδραση των ηλεκτροθετικών προωθητών	45
3.4	Επίδραση παρεμποδιστικών παραγόντων στην καταλυτική δραστηριότητα	48
3.4.1	Επίδραση του οξυγόνου	48

3.4.2 Επίδραση του νερού.....	51
3.4.3 Επίδραση του διοξειδίου του θείου.....	51
3.4.4 Επίδραση του μονοξειδίου του αζώτου	52
3.5 Επίδραση του αναγωγικού μέσου	53
3.5.1 Επίδραση του μονοξειδίου του άνθρακα	53
3.5.2 Επίδραση των υδρογονανθράκων	54
3.6 Δομή οξειδίων του χαλκού	55
3.7 Οξείδιο του δημητρίου.....	56
3.8 Μικτά οξείδια CuO-CeO ₂	58
4. Πειραματικό μέρος	62
4.1 Περιγραφή πειραματικής διάταξης.....	62
4.1.1 Σύστημα τροφοδοσίας και ελέγχου ροής των αντιδρώντων αερίων	63
4.1.2 Σύστημα καταλυτικού αντιδραστήρα σταθερής κλίνης.....	64
4.1.3 Σύστημα θέρμανσης του αντιδραστήρα.....	65
4.1.4 Σύστημα ανάλυσης	66
4.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας	68
4.3 Σκοπός διεξαγωγής πειραμάτων	70
4.4 Παρασκευή καταλυτών.....	71
4.5 Μέθοδοι χαρακτηρισμού καταλυτών.....	72
4.5.1 Ειδική επιφάνεια (BET).....	72
4.5.2 Redox χαρακτηρισμός (H ₂ -TPR).....	72
4.5.3 Μέθοδοι προσδιορισμού επιφανειακών χαρακτηριστικών.....	73
5. Αποτελέσματα πειραμάτων - Σχολιασμός	74
5.1 Εισαγωγή.....	74
5.2 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των καταλυτικών δειγμάτων	74
5.2.1 Μελέτη φυσικοχημικών χαρακτηριστικών (Ειδική επιφάνεια-BET).....	74
5.2.2 Μελέτη οξειδοαναγωγικών (H ₂ -TPR) χαρακτηριστικών	76

5.2.3 Μετρήσεις φασματοσκοπίας υπερύθρου (CO-DRIFTS).....	79
5.2.4 Μελέτη επιφανειακών χαρακτηριστικών (XPS).....	80
5.3 Αποτελέσματα καταλυτικής ενεργότητας.....	82
5.3.1 Μετατροπή N ₂ O απουσία O ₂	82
5.3.2 Μετατροπή N ₂ O παρουσία περίσσειας O ₂	83
5.3.3 Επίδραση της ωριαίας ταχύτητας χώρου (GHSV) και του χρόνου παραμονής στον ατμό (TOS) στη διάσπαση του N ₂ O.....	85
6. Συμπεράσματα - Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	90
6.1 Συμπεράσματα	90
6.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	91
Βιβλιογραφία	93

Πίνακας Σχημάτων

Σχήμα 1.1: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας ανά πηγή καυσίμου, 1990-2040 [2] .	12
Σχήμα 2.1: Εξέλιξη της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης του N ₂ O [8].....	15
Σχήμα 2.2: Τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας	17
Σχήμα 2.3: Χημική δομή υποξειδίου του αζώτου.....	18
Σχήμα 2.4: Δομή συντονισμού N ₂ O	19
Σχήμα 2.5: Φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές N ₂ O [16]	20
Σχήμα 2.6: Φυσικές πηγές εκπομπής N ₂ O.....	21
Σχήμα 2.7: Ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής N ₂ O	22
Σχήμα 2.8: Γενική τάση ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης N ₂ O κατά την περίοδο 1750-2013 [15].....	25
Σχήμα 3.1: Θερμική και καταλυτική διάσπαση του N ₂ O [52]	37
Σχήμα 3.2: Επίδραση αλκαλίων στην deN ₂ O επίδοση μικτών οξειδίων.....	47
Σχήμα 3.3: Κρυσταλλική δομή του μονοκλινικού CuO	55
Σχήμα 3.4: Κρυσταλλική δομή του κυβικού Cu ₂ O.....	55
Σχήμα 3.5: Δομή CeO ₂	56

Σχήμα 4.1: Πειραματική διάταξη καταλυτικής διάσπασης N ₂ O σε καταλυτικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης	62
Σχήμα 4.2: Καταλυτικός αντιδραστήρας σταθερής κλίνης	65
Σχήμα 4.3: Θερμορυθμιστής.....	66
Σχήμα 4.4: Βασικά χαρακτηριστικά ενός συστήματος Αέριας Χρωματογραφίας	67
Σχήμα 4.5: Εικόνα τυπικού χρωματογραφήματος	69
Σχήμα 5.1: Προφίλ TPR μη ενισχυμένου και ενισχυμένων με Cs (0.0-3% κ.β. Cs) Ce-Cu-pp δειγμάτων.....	77
Σχήμα 5.2: Αποτελέσματα φασματοσκοπίας υπερύθρου CO-DRIFTS των εξεταζόμενων δειγμάτων	79
Σχήμα 5.3: Απόδοση deN ₂ O μη ενισχυμένου και ενισχυμένων καταλυτών απουσία O ₂	82
Σχήμα 5.4: Απόδοση deN ₂ O μη ενισχυμένου και ενισχυμένων καταλυτών παρουσία περίσσειας O ₂	83
Σχήμα 5.5: Επίδραση των συνθηκών αντίδρασης (απουσία/παρουσία περίσσειας O ₂) και της φόρτισης με Cs στη θερμοκρασία που απαιτείται για 50% μετατροπή N ₂ O (T ₅₀).....	84
Σχήμα 5.6: Επίδραση της GHSV στην deN ₂ O απόδοση του βέλτιστα ενισχυμένου με Cs καταλύτη (1.0Cs/Ce-Cu-pp). Συνθήκες αντίδρασης: 1000 ppm N ₂ O	86
Σχήμα 5.7: Μετατροπή του N ₂ O σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής (12h) του μίγματος στους 500°C παρουσία περίσσειας O ₂	87

Πίνακας Πινάκων

Πίνακας 2.1: Ποσοστιαία αύξηση της συγκέντρωσης των αερίων που επιδρούν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου κατά την περίοδο 1750-2013.....	25
Πίνακας 4.1: Ποσοστά αερίων κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων	63
Πίνακας 4.2: Στοιχεία θερμοστοιχείου	66
Πίνακας 5.1: Συνοπτικός πίνακας μορφολογικών (BET) και δομικών (XRD) χαρακτηριστικών των υπό μελέτη δειγμάτων.....	75
Πίνακας 5.2: Συνοπτικός πίνακας επιφανειακών (CO-DRIFTS) και οξειδοαναγωγικών (TPR) χαρακτηριστικών των υπό μελέτη δειγμάτων	76

1. Εισαγωγή

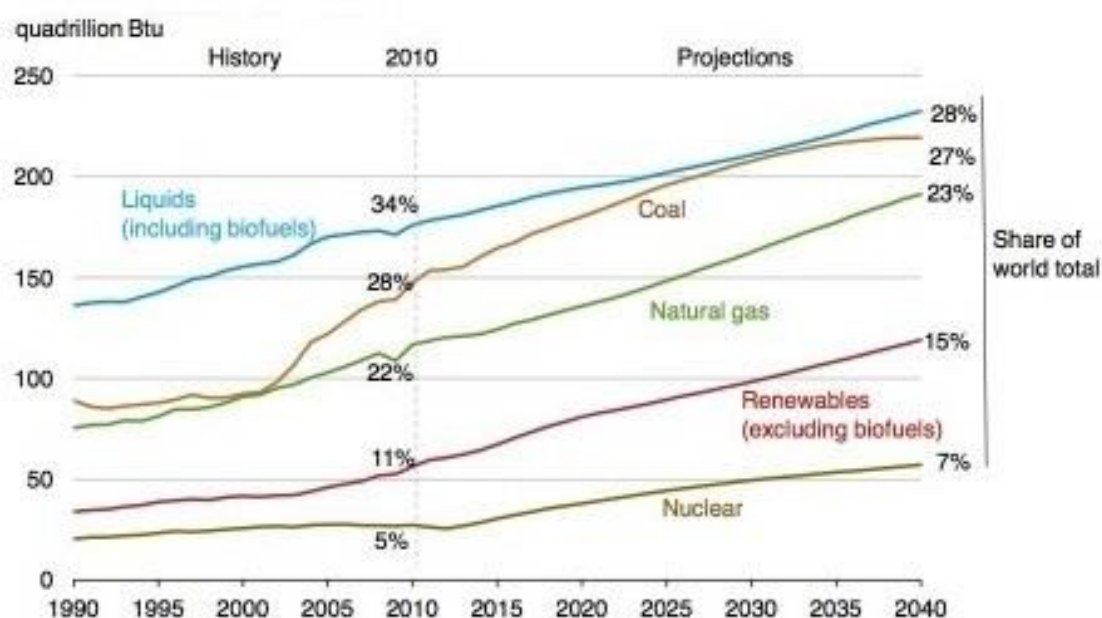
1.1 Σκοπός της εργασίας

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως αντικείμενο την ανάπτυξη θερμικά σταθερών καταλυτικών συστημάτων με σκοπό τη μείωση του υποξειδίου του αζώτου στα αερίδια των καύσεων. Στη σύγχρονη εποχή η μεγάλη αύξηση του ποσοστού διεργασιών καύσης που πραγματοποιούνται στον ενεργειακό και βιομηχανικό τομέα έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας κάποιων επιβλαβών αερίων για την υγεία και το φυσικό περιβάλλον. Το N_2O αποτελεί ένα από τα αέρια αυτά και η διάσπαση του και μείωση των εκπομπών του έχει συγκεντρώσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής και ερευνητικής κοινότητας. Αν και μπορεί να επιτευχθεί θερμική διάσπαση του N_2O με χρήση υψηλών θερμοκρασιών, η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα δαπανηρή λόγω του κόστους που απαιτεί η ανάπτυξη τόσο υψηλών θερμοκρασιών. Έτσι προκύπτει η ανάγκη ανάπτυξης ενεργών καταλυτικών συστημάτων που θα περιορίσουν το συνολικό κόστος σε διεργασίες μετατροπής του N_2O και πλήθος ερευνών έχει πραγματοποιηθεί στον τομέα της κατάλυσης. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι παρά την έντονη προσπάθεια των ερευνητών, είναι περιορισμένος ο αριθμός των επαρκώς δραστικών και σταθερών καταλυτικών υλικών. Τον κυριότερο ανασταλτικό παράγοντα στη διάσπαση του N_2O αποτελεί η συνύπαρξή του με άλλα αέρια (π.χ. O_2 , H_2O) στα αερίδια των καύσεων που μειώνουν τη δραστηριότητα πλήθους καταλυτών. Στο πλαίσιο της παρεμποδιστικής δράσης των ουσιών αυτών, γίνεται προσπάθεια ανάπτυξης βελτιωμένων καταλυτικών συστημάτων, ανθεκτικών στις πραγματικές συνθήκες που επικρατούν κατά τις διεργασίες καύσης. Τέτοιοι καταλύτες είναι τα ευγενή μέταλλα, όμως το υψηλό τους κόστος συχνά αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα για τη χρήση τους. Επομένως, το αντικείμενο των ερευνών έχει επικεντρωθεί στην αναζήτηση οικονομικότερων καταλυτικών υλικών, χαρακτηριστικό παράδειγμα των οποίων αποτελούν τα οξειδία των μετάλλων, η δράση των οποίων θα αναλυθεί εκτενώς σε αυτή την εργασία. Επιπλέον, γίνονται έρευνες για την ενίσχυση της δράσης των καταλυτών αυτών μέσω της χρήσης ουσιών που τροποποιούν τα δομικά ή/και τα επιφανειακά χαρακτηριστικά τους και το

αντικείμενο αυτό θα αναλυθεί λεπτομερώς στην παρούσα διπλωματική, μέσω των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν.

1.2 Εκπομπές επιβλαβών ρύπων

Η αύξηση της οικονομικής ανάπτυξης των αναπτυσσόμενων χωρών τις τελευταίες δεκαετίες έχει επιφέρει ραγδαία αύξηση στην κατανάλωση ενέργειας, γεγονός που τείνει να αυξηθεί στο άμεσο μέλλον. Η κατανάλωση ενέργειας είναι ένας βασικός μοχλός για την επίτευξη μίας πιο βιώσιμης ανάπτυξης. Η μη βιώσιμη κατανάλωση αποτελεί σημαντική αιτία παγκόσμιας περιβαλλοντικής υποβάθμισης, συμπεριλαμβανομένης της υπερεκμετάλλευσης των ανανεώσιμων πόρων και της ρύπανσης από ορυκτά καύσιμα[1]. Παρά τις έντονες προσπάθειες για τη μείωση της χρήσης των ορυκτών καυσίμων, όπως το πετρέλαιο, ο άνθρακας και το φυσικό αέριο και την ταυτόχρονη αντικατάστασή τους από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, είναι φανερό ότι αυτά θα συνεχίσουν να καταλαμβάνουν τη μεγαλύτερη θέση στο ενεργειακό ισοζύγιο κατανάλωσης παγκοσμίως [2].



Σχήμα 1.1: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας ανά πηγή καυσίμου, 1990-2040 [2]

Παρόλο που η χρησιμότητα των ορυκτών καυσίμων είναι αδιαμφισβήτητη, δεν μπορούμε να παραβλέψουμε το αντίκτυπο των βλαβερών ρύπων που εκπέμπονται κατά την καύση τους σε διεργασίες παραγωγής και χρήσεις ενέργειας, τόσο στο περιβάλλον, όσο και στην ανθρώπινη ζωή. Μεταξύ άλλων στους ρύπους αυτούς συγκαταλέγονται το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), τα οξειδία του θείου (SO_x), καθώς και τα οξειδία του αζώτου (NO_x).

Τα NO_x διαδραματίζουν ζωτικό ρόλο στη χημεία της τροπόσφαιρας, καθώς ελέγχουν την παραγωγή όζοντος και οδηγούν σε επιβλαβή περιβαλλοντικά φαινόμενα. Συμβάλλουν επίσης στο σχηματισμό δευτερογενών ανόργανων αερολυμάτων, με αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Ως εκ τούτου, τα NO_x αποτελούν βασικό ρύπο που εμποδίζει τη συνολική βελτίωση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα στο πλαίσιο πολυδύναμων πολιτικών περιβαλλοντικής διαχείρισης [3].

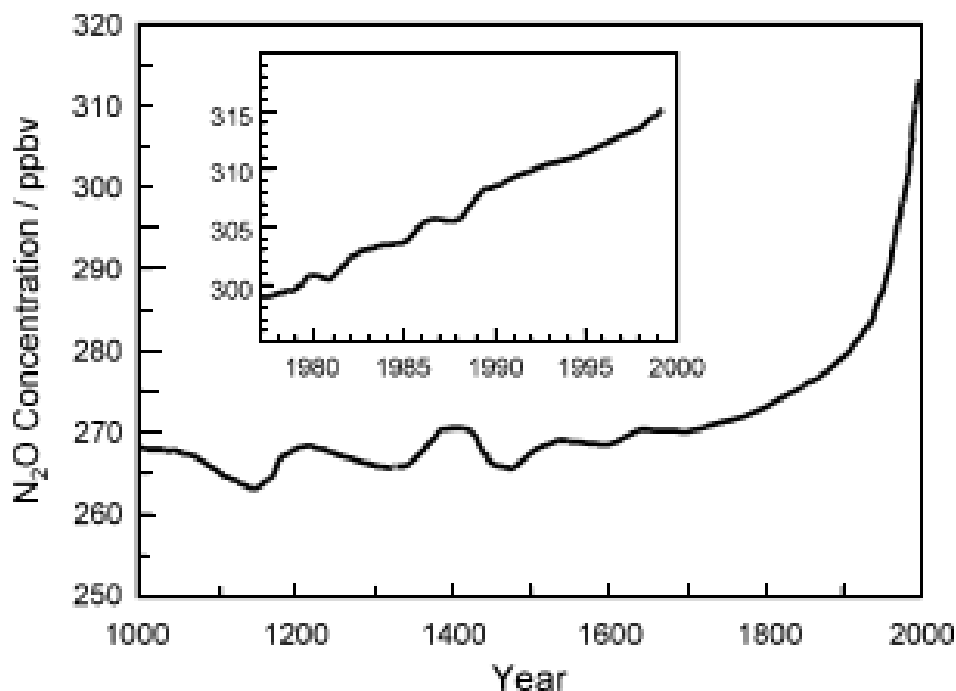
Τα επτά οξειδία του αζώτου που είναι γνωστά από την εμφάνιση τους είναι το νιτρικό οξείδιο (NO), το διοξείδιο του αζώτου (NO_2), το υποοξείδιο του αζώτου (N_2O), το τριοξείδιο του αζώτου (N_2O_3), το τετροξείδιο του αζώτου (N_2O_4) και το πεντοξείδιο του αζώτου (N_2O_5), εκ των οποίων πιο σημαντικά κρίνονται τα NO , NO_2 και N_2O , καθώς εκπέμπονται σε μεγαλύτερη ποσότητα συγκριτικά με τα υπόλοιπα. Συγκεκριμένα, ο σχηματισμός των οξειδίων του αζώτου όπως και του υποοξειδίου του αζώτου είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης σε υψηλές θερμοκρασίες του N_2 και του O_2 που βρίσκονται στον ατμοσφαιρικό αέρα κατά τη διεξαγωγή των διεργασιών καύσης, καθώς επίσης και της οξείδωσης των αζωτούχων ενώσεων που αποτελούν συστατικά των ορυκτών καυσίμων [4].

Το N_2O αντιπροσωπεύει περίπου το 7,9% των συνολικών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (IPCC, 2007), γεγονός που υπογραμμίζει τη σημασία της συμβολής των NO_x στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Επιπλέον, προκαλεί σοβαρά προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία, καθώς βλάπτει τους ιστούς των πνευμόνων και προκαλεί εμφύσημα, βρογχίτιδα κλπ. Η μεγάλης σημασίας συνεισφορά του N_2O στην παγκόσμια κλιματική αλλαγή οφείλεται τόσο στο μεγάλο χρόνο ζωής του ρύπου (~150 χρόνια), όσο και στο τεράστιο δυναμικό συμβολής του στη θέρμανση του πλανήτη (Global Warming Potential), το οποίο είναι περίπου 310 φορές μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του διοξειδίου του άνθρακα. Με στόχο τη μείωση των εκπομπών έξι αερίων του θερμοκηπίου, συμπεριλαμβανομένου και του υποοξειδίου του αζώτου

(CO₂, CH₄, HFCs, PFCs, SF₆, N₂O), υπογράφηκε η σύμβαση των Ηνωμένων εθνών για τις κλιματικές αλλαγές (πρωτόκολλο του Κιότο), θέτοντας ως στόχο τη μείωση των εκπομπών των συγκεκριμένων ρύπων κατά 20% το 2020 σε σύγκριση με τα επίπεδα του 1990.

2. Υποξείδιο του αζώτου

Το υποξείδιο του αζώτου (N_2O), γνωστό επίσης και ως "το αέριο του γέλιου", καθώς η εισπνοή του προκαλεί ευφορία, αλλά και σύσπαση των μιμητικών μυών του προσώπου, δημιουργώντας την εντύπωση του γέλιου, θεωρούνταν για καιρό σχετικά αβλαβές αέριο με αποτέλεσμα να μη συγκεντρώνει το ενδιαφέρον του επιστημονικού και πολιτικού κόσμου [5]. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας, υπάρχει μία διαρκώς αυξανόμενη ανησυχία, δεδομένων των αρνητικών επιδράσεων του αερίου στο περιβάλλον, λόγω της συμβολής του στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και στη μείωση της στιβάδας του όζοντος. Η ατμοσφαιρική συγκέντρωση του N_2O ήταν σχετικά σταθερή για αρκετούς αιώνες (~270 ppbv). Η σημερινή συγκέντρωση του είναι 310 ppbv, δηλώνοντας μία αύξηση 9% σε σχέση με τα προβιομηχανικά επίπεδα με ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης της τάξης του 0,2-0,3% [6-8]. Το γεγονός αυτό είναι αποτέλεσμα των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, ειδικά κατά τη διάρκεια του δεύτερου μισού του 20ού αιώνα (Σχήμα 2.1).



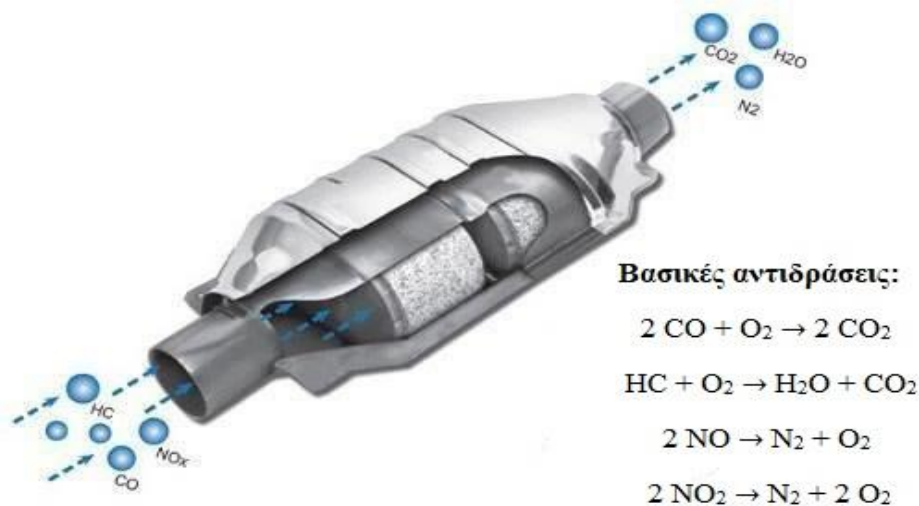
Σχήμα 2.1: Εξέλιξη της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης του N_2O [8]

Το N_2O αποτελεί την κύρια πηγή NO_x στη στρατόσφαιρα και επομένως έναν σημαντικό φυσικό ρυθμιστή του στρατοσφαιρικού όζοντος. Η συνολική επίδραση του N_2O στο στρώμα του όζοντος είναι πολύπλοκη και πολύ διαφορετική από αυτή των ουσιών που καλύπτονται από το πρωτόκολλο του Μόντρεαλ [χλωροφθοράνθρακες (CFC), τετραχλωράνθρακας, χλωροφόρμιο μεθυλίου], που υπογράφηκε το Σεπτέμβριο του 1987 [19].

Το N_2O συμβάλει επίσης στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, που οφείλεται στην έντονη απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα. Αν και δεν αποτελεί τον κύριο συντελεστή στην υπερθέρμανση του πλανήτη (~6%), είναι πολύ πιο ισχυρό από τα άλλα δύο πιο κοινά ανθρωπογενή αέρια που είναι υπεύθυνα για το φαινόμενο του θερμοκηπίου, το CO_2 και το CH_4 . Αυτό είναι αποτέλεσμα της μεγάλης διάρκειας ζωής του (~150 έτη), καθώς και του μεγάλου δυναμικού συμβολής του στην υπερθέρμανση του πλανήτη, το οποίο είναι 310 και 21 φορές μεγαλύτερο των CO_2 και CH_4 αντίστοιχα [10].

Καθώς η ανάγκη για περιορισμό των αρνητικών επιπτώσεων που προκαλούν ορισμένοι ρύποι στην υγεία και στο περιβάλλον έχει εξελιχθεί σε θέμα μείζονος σημασίας, στις ΗΠΑ, σε χώρες της Ε.Ε., την Ιαπωνία και άλλες χώρες υπάρχουν αρμόδιες υπηρεσίες υπεύθυνες για τη θέσπιση ορίων που καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα ρυπογόνων χημικών ενώσεων.

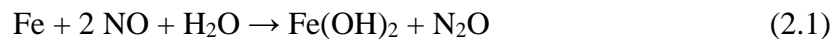
Με κύριο στόχο την αποτελεσματική μείωση των επικίνδυνων ρύπων αναπτύχθηκε και η τεχνολογία ελέγχου καυσαερίων. Ένα από τα χαρακτηριστικά και αποτελεσματικά παραδείγματα αποτελούν οι τριοδικό καταλυτικοί μετατροπείς (TWCs), καθώς η απευθείας καταλυτική διάσπαση του N_2O σε N_2 έχει αποδειχθεί η πλέον υποσχόμενη αντιρρυπαντική τεχνολογία για την εξάλειψη του N_2O από τα απαέρια των εξατμίσεων. Στους εκάστοτε τύπους οχημάτων με τους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς μπορεί να επιτευχθεί ταυτόχρονη μείωση εκπομπών NO_x και N_2O , υδρογονανθράκων και μονοξειδίου του άνθρακα, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις (Σχήμα 2.2). Αντίστοιχη μετατροπή του N_2O σε μοριακό άζωτο παρουσία καταλύτη επιτυγχάνεται και στις βιομηχανικές μονάδες καύσης [10,11,12].



Σχήμα 2.2: Τριτοδικός καταλυτικός μετατροπέας

2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες N₂O

Το υποξείδιο του αζώτου είναι ένα άχρωμο, άφλεκτο και σταθερό αέριο με μία πολύ ελαφριά γλυκιά οσμή και γεύση. Ανακαλύφθηκε τυχαία από το διάσημο Άγγλο χημικό και θεολόγο Joseph Priestley (1733-1804) όταν διαπίστωσε μία βραδεία μείωση του όγκου του NO, μόλις ερχόταν σε επαφή με μουσκεμένα με νερό ρινίσματα σιδήρου. Η αντίδραση που πραγματοποιήθηκε συνεπάγεται τη μείωση του αρχικού όγκου του αερίου στο μισό και μπορεί να αποδοθεί ως εξής:



Στη συνέχεια αποδείχτηκαν οι ακόλουθες φυσικοχημικές του ιδιότητες [13]:

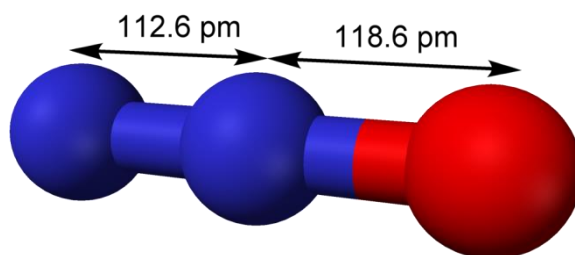
- Μοριακός τύπος: N₂O
- Σχετική μοριακή μάζα: 44,013
- Σημείο τήξεως: -90,86°C
- Σημείο ζέσεως: -88,48°C
- Πυκνότητα (ως υγρό στους -89°C): 1,226 g/ml
- Διαλυτότητα:

- Αρκετά διαλυτό στο νερό, 0,15 g/100 ml (15°C), 56,7 ml/100 ml (25°C).
- Εξαιρετικά διαλυτό στην αλκοόλη, στο χλωροφόρμιο, στον αιθέρα και στα διάφορα έλαια.
- Άφθονα διαλυτό στο θειικό οξύ.
- Λόγος κατανομής (n-οκτανόλη/νερό) ως $\log P_{ow}$: 0,35 (ελαφριά λιποφιλικότητα)
- Σταθερότητα: Σταθερό και χημικά αδρανές στις συνήθεις θερμοκρασίες. Διασπάται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 600°C, όπου δρα πλέον ως ισχυρό οξειδωτικό.
- Διπολική ροπή: 0,166 D (Debye)
- Ενθαλπία σχηματισμού: +82,05 kJ/mol
- Τοξικότητα: Ασφυξιογόνο και ναρκωτικό αέριο μικρής τοξικότητας. Δεν αντικαθιστά το οξυγόνο στην αναπνοή, αλλά συντηρεί την καύση οργανικών ενώσεων.

2.2 Χημική δομή N₂O

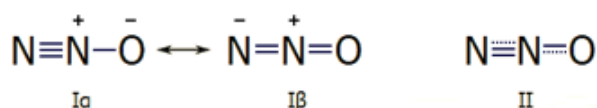
Το N₂O είναι ισοστερές (ισοηλεκτρονιακό και ισοατομικό) με το CO₂, με το οποίο παρουσιάζει αξιοσημείωτες ομοιότητες:

- Έχει γραμμική δομή (N=N=O), παρόμοια με εκείνη του CO₂ (O=C=O).
- Έχει σχετικά την ίδια μοριακή μάζα με το CO₂.
- Το σημείο ζέσεως του N₂O (-88.5⁰C) βρίσκεται πολύ κοντά στο σημείο ζέσεως (ακριβέστερα εξάχνωσης) του CO₂ (-78⁰C).



Σχήμα 2.3: Χημική δομή υποξειδίου του αζώτου

Η ποσοτική περιγραφή του είδους των δεσμών, των ηλεκτρονιακών πυκνοτήτων και των ηλεκτροστατικών δυνάμεων του N₂O αποτελούσε πάντοτε ένα πρόβλημα. Το μόριο του υποξειδίου του αζώτου είναι γραμμικό και μη συμμετρικό μόριο του οποίου η ηλεκτρονιακή μορφή μπορεί να παρασταθεί με τη μεσομέρεια που υποδηλώνεται από τους τύπους Ia και Ib. Και στις δύο μεσομερείς μορφές και στα τρία άτομα τηρείται ο κανόνας της οκτάδας (octet rule). Επιπλέον, και στις δύο μορφές το μεσαίο άτομο αζώτου έχει περίσσειμα θετικού φορτίου αφού παρέχει ηλεκτρόνιο είτε στο άτομο οξυγόνου (μορφή α), είτε στο ακρινό άτομο αζώτου (μορφή β), τα οποία έτσι διαθέτουν περίσσειμα αρνητικού φορτίου. Επικρατέστερη μορφή είναι η Ia, που είναι και πιο συμβατή με τη μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα του οξυγόνου ως προς το άζωτο.

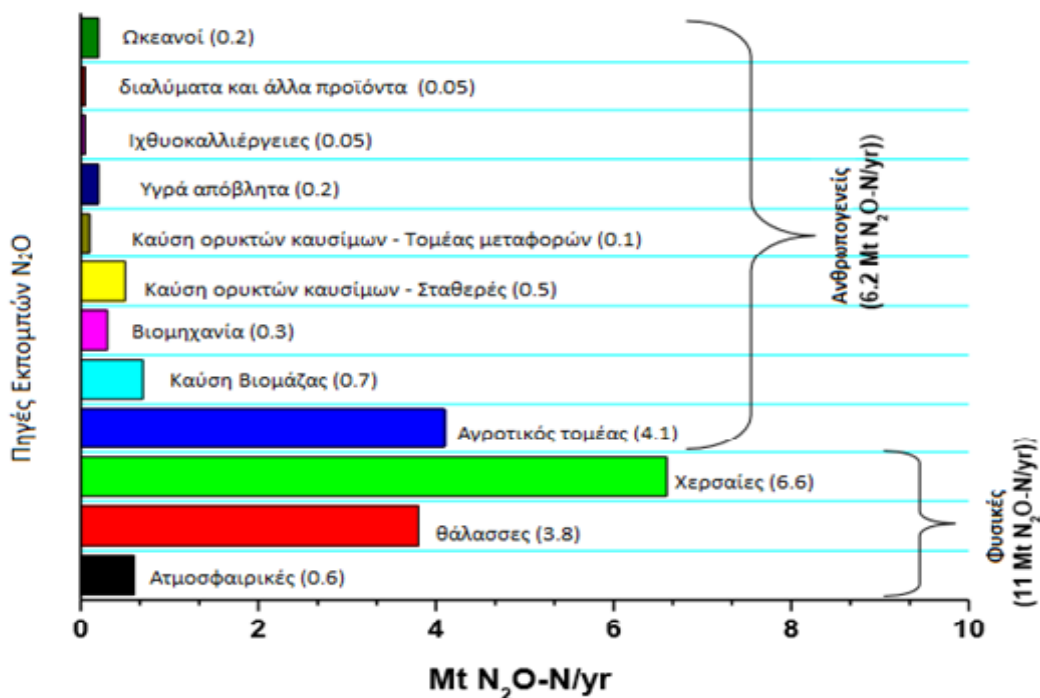


Σχήμα 2.4: Δομή συντονισμού N₂O

Και οι δύο μορφές συνενώνονται στον τύπο II (δομή συντονισμού), που υποδηλώνει τάξη δεσμού 2 έως 3 για το δεσμό N-N (ακριβής τιμή: 2.73) και 1 έως 2 για το δεσμό O-N (ακριβής τιμή: 1.61). Το μόριο εμφανίζει μια (κατά μέση τιμή) άνιση κατανομή φορτίου, που οδηγεί σε μια σχετικά μικρή τιμή διπολικής ροπής 0,166 D (Debye). Κατά πάσα πιθανότητα το αρνητικό σκέλος του διπόλου βρίσκεται προς το άτομο του οξυγόνου, λόγω της μεγαλύτερης ηλεκτραρνητικότητας του O έναντι του N, όπως και λόγω της ισχύος του δεσμού N-N (δηλ. επικρατεί η δομή Ia) [13].

2.3 Πηγές N₂O

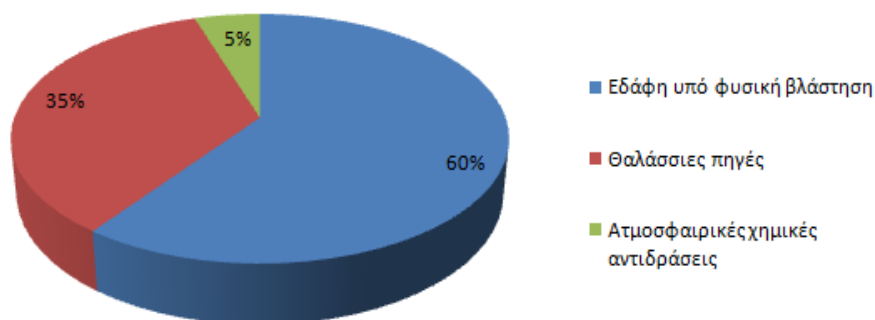
Το N₂O εκπέμπεται τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές. Στις φυσικές πηγές περιλαμβάνονται χερσαίες, θαλάσσιες και ατμοσφαιρικές πηγές και υπολογίζονται σε περίπου 11 Mt N₂O-N/έτος, ενώ οι ανθρωπογενείς εκπομπές υπολογίζονται περίπου σε 6,2 Mt N₂O-N/έτος (Σχήμα 2.5) [14,15].



Σχήμα 2.5: Φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές N₂O [16]

Παρόλο που οι ανθρώπινες πηγές υποξειδίου του αζώτου είναι μικρότερες από τις φυσικές εκπομπές, αναστατώνουν την ισορροπία του κύκλου του αζώτου. Πριν από την παρέμβαση του ανθρώπου, τα επίπεδα υποξειδίου του αζώτου στην ατμόσφαιρα ήταν αρκετά σταθερά λόγω της αντιστάθμισης της παραγωγής του με φυσικούς παράγοντες [17].

Τα εδάφη υπό φυσική βλάστηση αποτελούν σημαντική πηγή εκπομπής N₂O, αντιπροσωπεύοντας το 60% των φυσικών πηγών, με το υπόλοιπο 35% να καλύπτεται από θαλάσσιες πηγές και τέλος το 5% από τις διάφορες ατμοσφαιρικές χημικές αντιδράσεις.

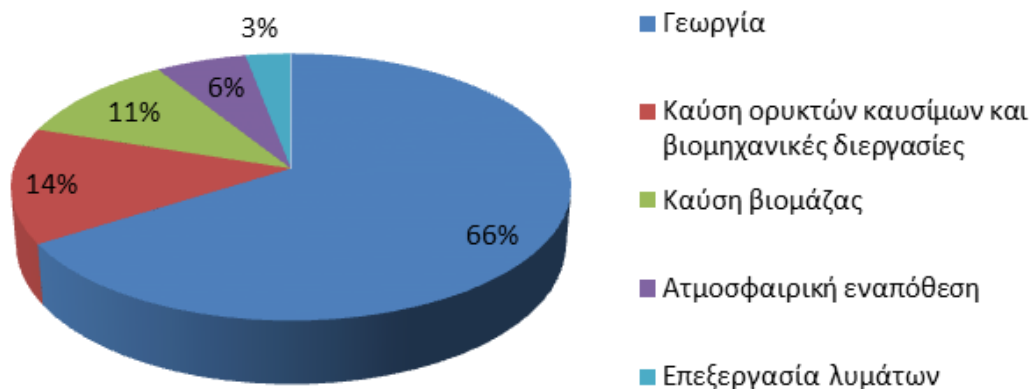


Σχήμα 2.6: Φυσικές πηγές εκπομπής N₂O

Η μεγαλύτερη φυσική πηγή υποξειδίου του αζώτου προέρχεται από εδάφη υπό φυσική βλάστηση, δημιουργώντας ετησίως 6,6 εκατομμύρια τόνους N₂O. Η πλειοψηφία της γήινης επιφάνειας καλύπτεται από μη καλλιεργημένα εδάφη κι έτσι το N₂O που παράγεται από μικρόβια που διασπών το άζωτο σε αυτά τα εδάφη θεωρούνται φυσικές πηγές. Τα εδάφη των τροπικών δασών συμβάλλουν σημαντικά σε αυτή την πηγή, καθώς έχουν υψηλή διαθεσιμότητα θρεπτικών ουσιών και υψηλά επίπεδα υγρασίας, διευκολύνοντας τη μικροβιακή νιτροποίηση και την απονίτρωση.

Σημαντική φυσική πηγή εκπομπών N₂O αποτελούν μικρόβια που ζουν στον ωκεανό και δημιουργούν αυτές τις εκπομπές, αποτελώντας το 35% των φυσικών εκπομπών που ισοδυναμεί με 3,8 εκατομμύρια τόνους υποξειδίου του αζώτου ανά έτος. Μεγάλο μέρος του υποξειδίου του αζώτου στους ωκεανούς προκύπτει από τη μικροβιακή δραστηριότητα μέσα και γύρω από τα βυθισμένα σωματίδια, τα οποία παρέχουν τις αναερόβιες συνθήκες που είναι απαραίτητες για την απονίτρωση. Επιπλέον, η ατμόσφαιρα δρα ως πηγή εκπομπής υποξειδίου του αζώτου μέσω της οξείδωσης της αμμωνίας, δημιουργώντας το 5% των εκπομπών.

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες που συντελούν στην εκπομπή υποξειδίου του αζώτου είναι κυρίως ο βιολογικός μετασχηματισμός του αζωτούχου λιπάσματος σε N₂O (καλλιέργειες), η καύση βιομάζας, η καύση ορυκτών καυσίμων, οι βιομηχανικές δραστηριότητες, η επεξεργασία υδατικών λυμάτων, οι υδατοκαλλιέργειες, η ατμοσφαιρική εναπόθεση και τέλος τα ανθρώπινα λύματα τόσο σε χερσαίο όσο και σε υδάτινο περιβάλλον.



Σχήμα 2.7: Ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής N_2O

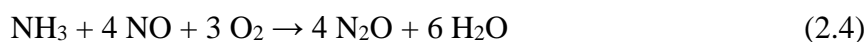
- Γεωργία

Η μεγαλύτερη ανθρώπινη πηγή εκπομπών N_2O προέρχεται από τη γεωργία, η οποία αντιπροσωπεύει περίπου το 66% (4.1 Mt N_2O -N/έτος), δημιουργώντας άμεσες και έμμεσες εκπομπές. Οι άμεσες εκπομπές προέρχονται από γονιμοποιημένα γεωργικά εδάφη (42%), ενώ οι έμμεσες εκπομπές προέρχονται από την απορροή και την απόπλυση λιπασμάτων (25%) [18]. Η χρήση συνθετικών λιπασμάτων στη γεωργία αποτελεί σημαντική πηγή εκπομπών οξειδίων του αζώτου, καθώς το πρόσθετο άζωτο που περιέχουν συμβάλλει στη διατήρηση της ζωής, αλλά και την ανάπτυξη βακτηρίων με αποτέλεσμα να ενισχύονται οι μικροβιακές διεργασίες νιτροποίησης και απονιτροποίησης [19].

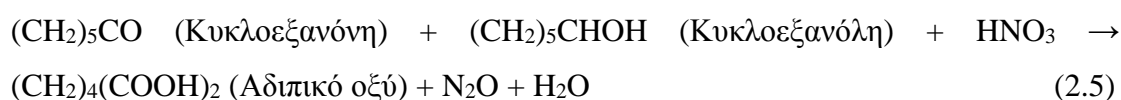
- Καύση ορυκτών καυσίμων και βιομηχανικές διεργασίες

Οι εκπομπές από την καύση ορυκτών καυσίμων συνδυασμένες με αυτές λόγω βιομηχανικών διεργασιών αντιστοιχούν περίπου στο 14% του συνολικού ακαθάριστου από ανθρώπινες πηγές (υπολογίζονται περίπου σε 0.9 Mt N_2O -N/έτος). Οι εκπομπές αυτές αναμένεται να αυξηθούν σε 1.0 και 1.4 Mt N_2O -N/έτος μέχρι το 2020 και 2050 αντίστοιχα. Το υποξείδιο του αζώτου είναι υποπροϊόν της καύσης καυσίμων σε κινητές και στατικές πηγές. Η πλειονότητα των εκπομπών από στάσιμες πηγές προέρχεται από σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με καύση άνθρακα. Όσον αφορά τις κινητές πηγές εκπομπών N_2O , σχεδόν όλες προέρχονται από τα μηχανοκίνητα οχήματα.

Οι κύριες πηγές βιομηχανικών εκπομπών είναι η παραγωγή νιτρικού και αδιπικού οξέος. Το νιτρικό οξύ αποτελεί τη μεγαλύτερη πρώτη ύλη στις κατασκευαστικές διεργασίες που αφορούν την παραγωγή εκρηκτικών, λιπασμάτων βασισμένα σε άζωτο, αδιπικό οξύ κ.α. Το N₂O απελευθερώνεται ως υποπροϊόν κατά τη διάρκεια της καταλυτικής με Pt διεργασίας οξειδωσης της αμμωνίας. Η ποσότητα του N₂O που σχηματίζεται βασίζεται στον τύπο και στην ηλικία του καταλύτη, καθώς και στις συνθήκες καύσης στη μονάδα οξειδωσης. Ο σχηματισμός του N₂O στα εργοστάσια νιτρικού οξέος περιγράφεται από τις παρακάτω αντιδράσεις:



Το αδιπικό οξύ αποτελεί ένα δικαρβοξυλικό οξύ [(CH₂)₄(COOH)₂], που παράγεται από την οξείδωση ενός μείγματος κετόνης-αλκοόλης από νιτρικό οξύ. Αποτελεί τη μεγαλύτερη πρώτη ύλη στην παραγωγή νάιλον που χρησιμοποιείται στην κατασκευή διάφορων προϊόντων όπως πλαστικά, συνθετικές ίνες, υφάσματα κτλ. Το N₂O εκπέμπεται ως υποπροϊόν κατά την οξείδωση του μείγματος κετόνης-αλκοόλης από το νιτρικό οξύ, σύμφωνα με την αντίδραση:



Οι εκπομπές του N₂O από σταθερές πηγές καύσης παράγονται από δημόσια και βιομηχανικά εργοστάσια παραγωγής ενέργειας. Ο σχηματισμός του N₂O από τις εκπομπές σταθερών πηγών καύσης σε βιομηχανικά εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, καθώς και από οποιαδήποτε διεργασία καύσης που εμπεριέχει ορυκτά ή βιοκαύσιμα ως φορείς ενέργειας, οφείλεται στην υψηλή θερμοκρασία οξειδωσης του αζώτου που υπάρχει είτε στον ατμοσφαιρικό αέρα είτε στα ορυκτά καύσιμα (οργανικό N). Η ποσότητα N₂O που απελευθερώνεται από την καύση ορυκτών καυσίμων εξαρτάται

άμεσα από τα χαρακτηριστικά και τον τύπο του καυσίμου, τη θερμοκρασία καύσης και την τεχνολογία απομάκρυνσης που χρησιμοποιείται.

- Επεξεργασία λυμάτων

Η επεξεργασία λυμάτων αποτελεί σημαντική ανθρώπινη πηγή εκπομπών N_2O που αντιπροσωπεύει το 3% των συνολικών ανθρωπογενών εκπομπών (~0.2 Mt N_2O-N /έτος). Στις διαδικασίες επεξεργασίας ανθρώπινων λυμάτων (όπως και σε αυτές των ζωικών), δημιουργούνται ευνοϊκές συνθήκες για την ανάπτυξη μικροοργανισμών, που είναι υπεύθυνοι για τη μετατροπή του οργανικού αζώτου σε ενώσεις, όπως η ουρία, η αμμωνία, τα νιτρικά και τα νιτρώδη άλατα, μέσω διαδικασιών νιτροποίησης και απονιτροποίησης, αλλά και για την παραγωγή οξειδίου του αζώτου ως ενδιάμεσο προϊόν των διεργασιών αυτών.

- Καύση βιομάζας

Μια σημαντική ποσότητα N_2O οφείλεται στην καύση βιομάζας (0.7 Mt N_2O-N /έτος), η οποία αντιπροσωπεύει το 11% των συνολικών εκπομπών που προκαλούνται από τον άνθρωπο. Οι εκπομπές από βιομάζα προέρχονται κυρίως από φωτιές σε δάση, καύση υπολειμμάτων καλλιεργειών και καύση βιομάζας για θέρμανση και μαγείρεμα.

- Ατμοσφαιρική εναπόθεση

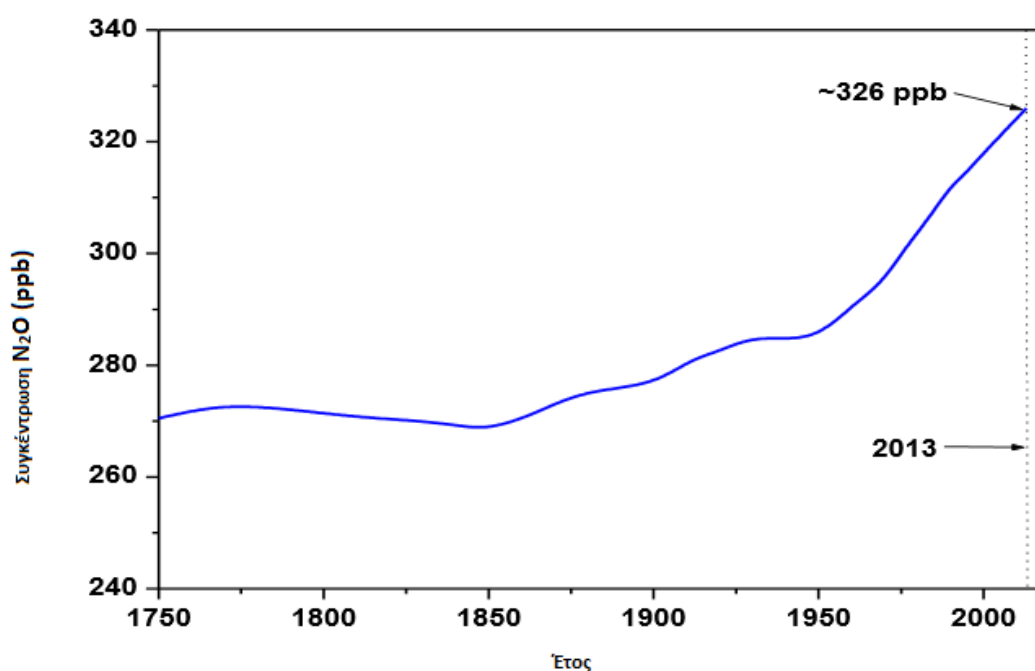
Η ατμοσφαιρική εναπόθεση είναι μια άλλη σημαντική ανθρώπινη πηγή εκπομπών οξειδίων του αζώτου και αντιπροσωπεύει το 6% των συνολικών εκπομπών (~0,4 Mt N_2O-N /έτος). Οι αζωτούχες ενώσεις που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα κατά τις ανθρώπινες δραστηριότητες επιστρέφουν τελικά πίσω στην επιφάνεια της Γης, παρέχοντας μία πρόσθετη πηγή διαθέσιμου αζώτου, η οποία διεγείρει μικροοργανισμούς νιτροποίησης και απονιτροποίησης προκαλώντας αυξημένες εκπομπές [17].

2.3.1 Ποσοστιαία αύξηση της συγκέντρωσης του N₂O ως αποτέλεσμα των ανθρώπινων δραστηριοτήτων

Παρόλο που η ύπαρξη του N₂O στη γήινη ατμόσφαιρα ξεκίνησε μαζί με την εμφάνιση ζωής, η συγκέντρωσή του παρουσιάζει ραγδαία επίπεδα αύξησης τα τελευταία 100-150 χρόνια. Ωστόσο η μεγαλύτερη αύξηση συγκέντρωσης του N₂O έχει παρατηρηθεί κατά τα τελευταία 60 χρόνια (Σχήμα 2.8), γεγονός που συνδέεται αναμφισβήτητα με την αυξημένη χρήση τόσο ορυκτών καυσίμων στον τομέα της ενέργειας, όσο και λιπασμάτων στον αγροτικό τομέα.

Πίνακας 2.1: Ποσοστιαία αύξηση της συγκέντρωσης των αερίων που επιδρούν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου κατά την περίοδο 1750-2013

Αέρια που επιδρούν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου	Συγκέντρωση το έτος 1750	Συγκέντρωση το έτος 2013	Ποσοστιαία αύξηση (%)
N ₂ O	275ppb	326 ppb	19
CO ₂	280 ppm	395 ppm	41
CH ₄	700 ppb	1893 ppb	170



Σχήμα 2.8: Γενική τάση ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης N₂O κατά την περίοδο 1750-2013 [15]

Τα προηγούμενα χρόνια το γεγονός ότι οι φυσικές πηγές εκπομπών N_2O αντισταθμίζονταν από φυσικούς “διαλύτες” όπως η χημική διάσπαση του N_2O στη στρατόσφαιρα, διατηρούσε τη συγκέντρωση του N_2O σταθερή, σε αντίθεση με το παρόν που η συγκέντρωσή του, όπως και άλλων αερίων (διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο) έχουν αυξηθεί πρωτοφανώς. Το 2013 έχει καταγραφεί ότι η συγκέντρωση των αερίων αυτών ήταν 326 ppb, 395 ppm και 1893 ppb, υπερβαίνοντας τα επίπεδα του 1750 κατά 19, 41 και 170% αντίστοιχα (Πίνακας 2.1).

2.4 Επίδραση N_2O στον άνθρωπο

Παρόλο που για πολλά χρόνια επικρατούσε η άποψη ότι το N_2O δεν έχει κάποια άλλη αρνητική επίδραση στην ανθρώπινη υγεία πέρα από την αναισθητική του δράση, η καταστολή του μυελού των οστών σε ασθενείς που τους χορηγήθηκε N_2O για παρατεταμένες χρονικές περιόδους και οι νευρολογικές ανωμαλίες σε εργαζόμενους στον τομέα της υγειονομικής περίθαλψης που εισέπνεαν N_2O , έρχονται να καταρρίψουν αυτή τη θεωρία [20]. Επιπλέον μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε διάφορους τομείς της επιστήμης της βιολογίας αποκαλύπτουν την αρνητική επίδραση του N_2O στο αναπνευστικό σύστημα προκαλώντας τόσο νόσους του πνεύμονα, όσο και αναπνευστικές αλλεργίες. Η εικοσιτετράωρη έκθεση σε συγκεντρώσεις N_2O μεγαλύτερες από 0,05 ppm μπορεί να επιφέρει επικίνδυνες επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό [21,22].

Αναδρομικές έρευνες σε οδοντιατρικό και ιατρικό προσωπικό έχουν επίσης συνδυάσει την επαγγελματική έκθεση σε N_2O με έναν αριθμό προβλημάτων υγείας και αναπαραγωγικές διαταραχές. Παρόλο που δεν είναι καρκινογόνο, ούτε παρουσιάζει κάποια μεταλλαξιογόνο δράση, έχει διαπιστωθεί ότι χορηγούμενο ως αναισθητικό σε πειραματόζωα (αρουραίους) μπορεί να προκαλέσει αυτόματες αποβολές και καθυστέρηση στην ανάπτυξη εμβρύων. Επίσης, προκαλεί εμετό και ναυτία στο 15% των ασθενών, ενώ μακροχρόνια επαγγελματική έκθεση σε αυτό αναστέλλει την ανάπτυξη των κυττάρων του μυελού των οστών, δηλαδή επιδρά δυσμενώς στην αιμοποιητική ικανότητα του οργανισμού.

Τα προβλήματα υγείας που προκαλεί η μακροχρόνια εισπνοή του υποξειδίου του αζώτου οφείλονται στο γεγονός ότι το αέριο αυτό καταστρέφει τη βιταμίνη B₁₂ (κοβαλαμίνη). Το υποξείδιο του αζώτου αντιδρά με τη μονοσθενή (μειωμένη) μορφή της βιταμίνης B₁₂ αναστέλλοντας τη σύνθεση μεθειονίνης, ενός ενζύμου που έμμεσα υποστηρίζει τις αντιδράσεις μεθυλίωσης και τη σύνθεση νουκλεϊκού οξέος στον οργανισμό. Η B₁₂ είναι απαραίτητη για την ανάπτυξη και τη διατήρηση υγιούς νευρικού συστήματος, για την παραγωγή του DNA και για τη δημιουργία των ερυθρών αιμοσφαιρίων [20,23,24]. Για το λόγο αυτό, αλλά και για τις αναπαραγωγικές διαταραχές που προκαλεί η έκθεση σε N₂O, όπως προαναφέρθηκε, συνίσταται να αποφεύγεται η χορήγησή του σε εγκύους γυναίκες, καθώς και σε άτομα που πάσχουν από έλλειψη βιταμίνης B₁₂.

Σήμερα, το υποξείδιο του αζώτου χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά στην οδοντιατρική και κυρίως ως αγχολυτικό και συμπλήρωμα άλλων τοπικών αναισθητικών. Χορηγείται μαζί με οξυγόνο σε αναλογία N₂O:O₂ από 40:60 έως 70:30 (συνήθως 60:40) και δρα σχεδόν αμέσως, ενώ αποβάλλεται μέσα σε 3-5 λεπτά από τον οργανισμό μετά τη χορήγηση. Ο ασθενής υπόκειται σε μια ήπια νάρκωση, εξακολουθεί να είναι δεκτικός σε προφορικές εντολές και τα αμυντικά για τον οργανισμό αντανακλαστικά (βήχας, λαρυγγικός σπασμός) λειτουργούν κανονικά [13].

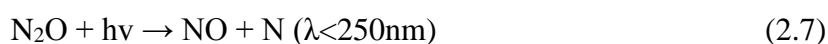
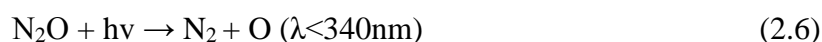
Μελέτες σε ζώα και ανθρώπους δείχνουν ότι οι τοξικές επιδράσεις του N₂O είναι εξαρτώμενες από τη συγκέντρωσή του, καθώς και από το χρόνο έκθεσης σε αυτό. Πρόσθετες μελέτες σε σπίτια και χώρους εργασίας δείχνουν ότι συσκευές θέρμανσης και καύσης υγραερίου, που δεν έχουν εξωτερικό αερισμό, μπορούν να δημιουργούν υψηλές συγκεντρώσεις που φτάνουν μέχρι και τα 900 ppm. Η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος προτείνει ότι έκθεση σε συγκέντρωση έως 100 ppm N₂O για ένα δωρο εργασίας και/ή έως 400 ppm N₂O ανά χορήγηση αναισθητικού θα μπορούσε να παρέχει αποτελεσματική προστασία σε έναν εργασιακό χώρο και να επιτευχθεί με υφιστάμενες μεθόδους ελέγχου ρύπανσης [20].

2.5 Επίδραση N₂O στο φυσικό περιβάλλον

Τα οξειδία του αζώτου έχουν μεγάλο αντίκτυπο στο φυσικό περιβάλλον, καθώς επιφέρουν σημαντικές αλλαγές στη σύσταση της βλάστησης τόσο των υδροβιότοπων, όσο και των χερσαίων εκτάσεων. Πιο συγκεκριμένα το υποξείδιο του αζώτου αποτελεί σημαντικό συστατικό της ατμόσφαιρας και διαδραματίζει σπουδαίο ρόλο στη χημεία της στρατόσφαιρας, στην ισορροπία της ακτινοβολίας στη Γη και στον κύκλο του αζώτου.

Το N₂O είναι πηγή νιτρικού οξειδίου, που είναι υπεύθυνο για την καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος. Επιπλέον, απορροφά τη μεγάλου μήκους κύματος υπέρυθρη ακτινοβολία, γεγονός που το κατατάσσει στο τρίτο πιο επιβλαβές αέριο για το φαινόμενο του θερμοκηπίου με δυσμενείς κλιματικές επιπτώσεις. Σημαντική είναι και η επίδρασή του στη δημιουργία της όξινης βροχής, με συνέπειες στον υδροφόρο ορίζοντα και στην αύξηση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα που δυσχεραίνουν την ορατότητα σε αυτή.

Το N₂O είναι άμεσα μη τοξικό στις συγκεντρώσεις που υφίσταται στην ατμόσφαιρα [4]. Η συγκέντρωσή του είναι ~0.25ppm και παραμένει σταθερή σχεδόν σε όλη την τροπόσφαιρα. Απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα με την απορρόφησή του από τα χερσαία και υδάτινα οικοσυστήματα και προς το τέλος της τροπόσφαιρας, η συγκέντρωσή του ξεκινάει να ελαττώνεται σταδιακά με το ύψος λόγω της φωτόλυσης και της αντίδρασής του με το ατομικό οξυγόνο [25].



Ο βασικός κύκλος του υποξειδίου του αζώτου στη φύση αποτελείται από τρία στάδια που είναι η παραγωγή του στο έδαφος, η διάχυσή του στη στρατόσφαιρα και η φωτοαποσύνθεσή του.

2.5.1 Εξασθένηση της στιβάδας του όζοντος

Η στιβάδα του όζοντος είναι υπεύθυνη για την απορρόφηση της επιβλαβούς υπεριώδους ηλιακής ακτινοβολίας, εμποδίζοντας έτσι την είσοδο των υπεριωδών ακτίνων στην ατμόσφαιρα της Γης. Οι χλωροφθοράνθρακες, το υποξείδιο του αζώτου και οι πτητικές ενώσεις (VOC) είναι ουσίες με υψηλό δυναμικό καταστροφής του όζοντος (ODP), τις συναντάμε κυρίως στις εκπομπές οχημάτων και άλλων βιομηχανικών διεργασιών, αερολύματα και ψυκτικά μέσα και έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής στην ατμόσφαιρα.

Στη στρατόσφαιρα το όζον σχηματίζεται κατά τη διάσπαση του μοριακού οξυγόνου λόγω της υπεριώδους ακτινοβολίας. Κατά τη διεργασία αυτή το οξυγόνο απορροφά μεγάλη ποσότητα υπεριώδους ακτινοβολίας και αποτρέπει τη διέλευσή της στην επιφάνεια της Γης.



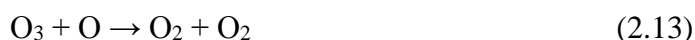
Στη συνέχεια, όταν ένα ηλεκτρικά διεγερμένο ελεύθερο άτομο οξυγόνου συναντά ένα μόριο οξυγόνου αντιδρούν και σχηματίζουν το όζον:



Όσο γρήγορη είναι η δημιουργία του όζοντος, το ίδιο γρήγορη είναι και η καταστροφή του, καθώς η αντίδρασή του με την ηλιακή ακτινοβολία είναι ιδιαίτερα ενεργή. Η ακτινοβολία διασπά άμεσα το όζον σε μοριακό οξυγόνο και σε μονομερές άτομο οξυγόνου:

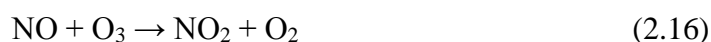
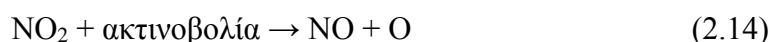


Όταν ένα ηλεκτρικά διεγερμένο άτομο οξυγόνου συναντήσει ένα μόριο όζοντος, ενώνονται για να σχηματίσουν δυο μόρια οξυγόνου:



Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται συνεχώς και ραγδαία διατηρώντας το στρώμα όζοντος.

Στην τροπόσφαιρα το όζον σχηματίζεται με την ίδια διαδικασία, με τη διαφορά ότι οξειδίο του αζώτου είναι εκείνο που τροφοδοτεί το σχηματισμό του και όχι το μοριακό οξυγόνο. Επομένως εδώ έχουμε τις εξής αντιδράσεις:



Η αντίδραση 2.16 δεν προσδίδει κάτι στο όζον, αποτελεί ωστόσο μέρος της συνολικής διαδικασίας.

Με την αύξηση της συγκέντρωσης του N_2O στην ατμόσφαιρα, αυξάνονται ταυτόχρονα και οι συγκεντρώσεις των NO_x στη στρατόσφαιρα λόγω της διάσπασης του υποξειδίου του αζώτου μέσω της αντίδρασής του με διεγερμένα άτομα οξυγόνου, τροφοδοτώντας τη συνεχή παραγωγή/καταστροφή όζοντος, συμβάλλοντας στη διατήρηση της τρύπας του όζοντος και την υπερθέρμανση του πλανήτη.

2.5.2 Φαινόμενο του θερμοκηπίου

Μία ποσότητα της εισερχόμενης στη Γη ηλιακής ακτινοβολίας (~70%) απορροφάται από τη γη, τους ωκεανούς και την ατμόσφαιρα, που καθώς θερμαίνονται απελευθερώνουν υπέρυθρη ακτινοβολία στο διάστημα, έχοντας ως αποτέλεσμα μία συνεχόμενη ανταλλαγή εισερχόμενης και εξερχόμενης ακτινοβολίας (φαινόμενο του θερμοκηπίου). Το φαινόμενο αυτό ενισχύεται από μία μεγάλη ποσότητα αερίων του θερμοκηπίου που απορροφούν την υπέρυθρη ακτινοβολία, εμποδίζοντας τη διαφυγή της με αποτέλεσμα την υπερθέρμανση του πλανήτη. Όπως προαναφέρθηκε, αν και το N_2O αποτελεί μόνο το 6% των αερίων που συμβάλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, κατατάσσεται στα πιο σημαντικά από αυτά λόγω της μεγάλης διάρκειας ζωής του στην ατμόσφαιρα και του μεγάλου παγκόσμιου δυναμικού θέρμανσης που το χαρακτηρίζει.

2.6 Άλλες χρήσεις του N₂O

Πέρα από την αναισθητική του δράση και τη χρήση του, για το λόγο αυτό, στον τομέα κυρίως της οδοντιατρικής, το υποξείδιο του αζώτου χρησιμοποιείται και ως [13]:

- Πρόσθετο τροφίμων

Δρα ως αντιοξειδωτικό και ως προωθητικό αέριο σε συσκευασίες τροφίμων.

- Ενισχυτής της απόδοσης των μηχανών αυτοκινήτων

Στους κυλίνδρους των μηχανών των αυτοκινήτων υπάρχει καθορισμένη ποσότητα καυσίμου υπό καθορισμένη αναλογία με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Εάν μέρος ή και ολόκληρη η ποσότητα του αέρα αυτού αντικατασταθεί από υποξείδιο του αζώτου, η μηχανή μπορεί να δεχτεί περισσότερο καύσιμο, καθώς κατά τη θερμική διάσπαση του N₂O παράγεται μίγμα αζώτου-οξυγόνου με αναλογία σε οξυγόνο 33% που είναι κατά 50% μεγαλύτερη από εκείνη του ατμοσφαιρικού αέρα (21%). Κυρίως υποξείδιο του αζώτου χρησιμοποιείται σε μηχανές αγωνιστικών αυτοκινήτων και μοτοσικλετών.

3. Αντιμετώπιση εκπομπών N₂O

Για τους λόγους που αναλύθηκαν στις ενότητες 2.4 και 2.5 γίνεται σαφές ότι η μείωση αλλά και η αντιμετώπιση των εκπομπών των οξειδίων του αζώτου και κατά συνέπεια του υποξειδίου του αζώτου, αποτελεί θέμα μείζονος περιβαλλοντικής σημασίας κι έχει γίνει αντικείμενο ερευνών ήδη από το 1970. Τα NO_x, επομένως και το N₂O σχηματίζονται είτε σαν αποτέλεσμα διεργασιών καύσης από την αλληλεπίδραση σε υψηλές θερμοκρασίες του N₂ και του O₂ που εμπεριέχονται στον ατμοσφαιρικό αέρα (θερμικά NO_x), είτε κυρίως μέσω της οξειδωσης των αζωτούχων ενώσεων που εμπεριέχονται ως συστατικά στα ορυκτά καύσιμα (καύσιμα NO_x). Στο άζωτο του καυσίμου μπορεί να αποδοθεί περισσότερο από το 50% των συνολικά παραγόμενων NO_x [26]. Έχουν μελετηθεί και αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές απομάκρυνσης των NO_x όπως η:

- εκλεκτική καταλυτική αναγωγή
- μη εκλεκτική καταλυτική αναγωγή
- προσρόφηση
- υγρή απορρόφηση
- καταλυτική αναγωγή των NO_x με τη χρήση υδρογονανθράκων
- θερμική διάσπαση
- απευθείας καταλυτική διάσπαση
- ακτινοβόληση
- τεχνολογία πλάσματος

Η μείωση των εκπομπών N₂O μπορεί αρχικά να επιτευχθεί είτε ελαττώνοντας την παραγωγή τους μέσω των γεωργικών δραστηριοτήτων, είτε με την ανάπτυξη τεχνολογιών μείωσης του N₂O, ο σχηματισμός του οποίου είναι αποτέλεσμα χημικών διεργασιών ή διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στο βιομηχανικό τομέα. Ωστόσο, ο έλεγχος των εκπομπών υποξειδίου του αζώτου από γεωργικές δραστηριότητες θα οδηγούσε σε αβέβαιο αποτέλεσμα και χρονοβόρα διαδικασία, καθώς θα έπρεπε να εκτιμηθεί ένα πλήθος παραγόντων που είναι δύσκολο να προσδιοριστεί. Έτσι, μεγάλο ποσοστό της επιστημονικής έρευνας έχει επικεντρωθεί στη μελέτη και ανάπτυξη συστημάτων ελέγχου των εκπομπών N₂O που προέρχονται από χημικές αντιδράσεις

και από τον ενεργειακό τομέα με σκοπό τη μείωση των εκπομπών σε σύντομο χρονικό διάστημα.

Στον αγροτικό τομέα η ελάττωση σχηματισμού του N_2O αποτελεί τη βέλτιστη λύση στη μείωση εκπομπών N_2O με τις εξής στρατηγικές [10,15]: α) μείωση απωλειών και αποβλήτων στα τρόφιμα και β) βελτίωση της απόδοσης στη χρήση αζώτου τόσο στις καλλιέργειες όσο και στην κτηνοτροφία.

Οι μέθοδοι των τεχνολογιών μείωσης και απομάκρυνσης του N_2O στον ενεργειακό τομέα διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες:

- παρέμβαση στην παραγωγική διαδικασία με ελάττωση των εκπομπών NO_x από τις διεργασίες καύσεις (pre-combustion methods)
- επεξεργασία και καθαρισμός των αερίων μετά την καύση (post-combustion methods)

Για την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου στηρίζομαστε κυρίως σε οικονομικούς παράγοντες και στην υπάρχουσα νομοθεσία.

3.1 Μεταβολές στις διεργασίες καύσης

Ο έλεγχος των εκπομπών με παρέμβαση στην παραγωγική διαδικασία στηρίζεται κυρίως στη βελτίωση της καύσης στους βιομηχανικούς καυστήρες. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τις εξής τρεις τεχνικές:

- Καύση σε δύο στάδια.
- Αναβάθμιση της τεχνολογίας καυσίμου (χρήση low- NO_x burners).
- Επανακυκλοφορία αερίων.

Οι τεχνικές αυτές παρουσιάζουν μειονεκτήματα όπως το υψηλό κόστος και η πιθανότητα να επηρεάσουν ακόμα και την τελική απόδοση της διεργασίας, με αποτέλεσμα να προτιμώνται σε πολύ μικρό ποσοστό συγκριτικά με τις τεχνολογίες επεξεργασίας του ρύπου μετά την καύση.

3.2 Αντιρρυπαντικές τεχνολογίες N₂O

Όταν δεν υπάρχει η δυνατότητα πρόσβασης στην παραγωγική διαδικασία με μεταβολές στις διεργασίες καύσης και απαιτούνται υψηλές αποδόσεις απομάκρυνσης NO_x, χρησιμοποιούνται τεχνικές επεξεργασίας των απαερίων (Flue Gas Treatment - FGT) που διακρίνονται σε ξηρές και υγρές. Τα τελευταία χρόνια στη βιομηχανία τόσο της χημείας όσο και της ενέργειας έχει αναπτυχθεί και χρησιμοποιείται ένα πλήθος αντιρρυπαντικών μεθόδων, δύο από τις σημαντικότερες είναι:

- η θερμική διάσπαση και
- η απευθείας καταλυτική διάσπαση (deN₂O) [27-30]

Τα τελευταία χρόνια ο τομέας της καταλυτικής διάσπασης του N₂O αποτελεί αντικείμενο εκτεταμένων ερευνών και μελετών, συγκεντρώνοντας το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, γεγονός που αποδεικνύεται και από τη δημοσίευση μεγάλου αριθμού (πάνω από 1000 από το 2000 μέχρι σήμερα) επιστημονικών άρθρων. Η καταλυτική διάσπαση του N₂O αποτελεί μία από τις πλέον υποσχόμενες αντιρρυπαντικές μεθόδους κυρίως λόγω της απλότητάς της, της υψηλής απόδοσής της και των χαμηλών της ενεργειακών απαιτήσεων [16,27,31], καθιστώντας την ανάπτυξη νέων καταλυτών μείζονος σημασίας. Πιο συγκεκριμένα, η απευθείας καταλυτική διάσπαση του N₂O είναι μία από τις σημαντικότερες και πολλά υποσχόμενες τεχνολογίες απομάκρυνσης και μείωσης των εκπομπών. Παρόλο που καταλύτες βασισμένοι σε ευγενή μέταλλα διασπών σε επαρκή βαθμό το N₂O, το υψηλό τους κόστος και η ευαισθησία τους σε διάφορα συστατικά ρευστών αποβλήτων όπως οι υδρατμοί και το οξυγόνο, περιορίζουν τη χρήση τους σε βιομηχανικό επίπεδο και καθιστούν αναγκαία την ανάπτυξη NMs-free (χωρίς ευγενή μέταλλα) καταλυτών χαμηλού κόστους και ικανοποιητικής deN₂O απόδοσης.

3.2.1 Θερμική διάσπαση

Κατά τη θερμική διάσπαση του N₂O απαιτείται πολύ υψηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με αυτήν κατά την απευθείας καταλυτική του διάσπαση, λόγω της σημαντικά υψηλότερης ενέργειας ενεργοποίησης. Κατά τη θερμική διάσπαση πρέπει να

εξετάζεται το σύνολο της σύνθεσης του αερίου. Ο μηχανισμός των ακόλουθων αντιδράσεων έχει προταθεί για τη θερμική διάσπαση του καθαρού υποξειδίου του αζώτου [32]:



Στις συμβατικές διεργασίες αποτέφρωσης, η περιεκτικότητα των απαερίων σε N_2O αποσυντίθεται θερμικά σε έναν ειδικό καυστήρα μέσω της ταυτόχρονης καύσης ενός μίγματος αέρα και καυσίμου. Για αέρια που περιέχουν μεγάλες ποσότητες άλλων οξειδίων του αζώτου, πρέπει να διασφαλιστεί η ύπαρξη επαρκούς περίσσειας καυσίμου για να μειώσει πρόσθετους ρυπαντές. Όταν το αέριο που περιέχει N_2O είναι προς επεξεργασία βρίσκεται ήδη στις υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για τη θερμική διάσπαση, παρατείνοντας απλά το χρόνο παραμονής του αερίου στη θερμοκρασία αυτή πριν από την ψύξη που αρκεί για να επιτευχθεί εκτεταμένη θερμική αναδόμηση του N_2O . Αυτή η επιλογή, όμως, είναι μια ειδική λύση προσαρμοσμένη σε μία ενιαία διαδικασία και γίνεται οικονομικά εφικτή μόνο εάν τα κατάλληλα επίπεδα θερμοκρασίας εξασφαλίζονται με τη διαδικασία και δε χρειάζεται να επιτευχθούν με πρόσθετα δαπανηρά μέτρα. Ο ακριβής έλεγχος της θερμοκρασίας στη ζώνη διάσπασης είναι απαραίτητος για την πρόληψη της ανεπιθύμητης αναδόμησης (με τα αέρια διεργασίας) ή το σχηματισμό NO_x (με τα αέρια αποβλήτων). Στις διεργασίες θερμικής διάσπασης επιδιώκονται ελάχιστες απαιτήσεις συμπληρωματικού καυσίμου που να επεξεργάζεται τα βιομηχανικά αέρια που έχουν μολυνθεί με N_2O , αφήνοντας ανέπαφα τα χρήσιμα συστατικά, αλλά ταυτόχρονα και ανάπτυξη οικονομικών τεχνικών [29].

3.2.2 Απευθείας καταλυτική διάσπαση

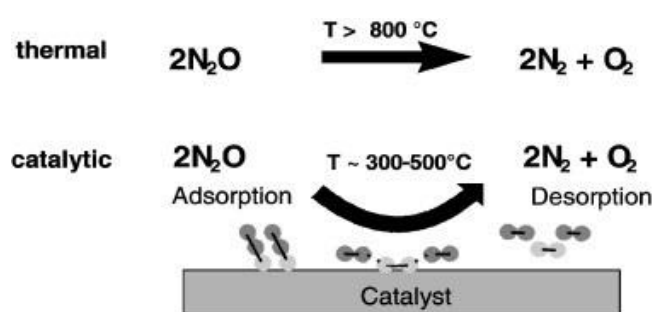
Μία από τις αποτελεσματικότερες μεθόδους μείωσης του N_2O είναι η απευθείας καταλυτική του διάσπαση. Η μέθοδος αυτή έχει μελετηθεί εκτεταμένα σε καταλύτες, που παρασκευάστηκαν με εμποτισμό ευγενών μετάλλων [33-39] και οξειδίων μετάλλων [33,34] πάνω σε διάφορους καταλυτικούς φορείς, όπως σπινέλια [40,41], ζεόλιθους [42,43], περοβσκίτες [44,45] και υδροταλκίτες [46,47]. Ωστόσο, το υψηλά ροφημένο ατομικό οξυγόνο που προέρχεται είτε από την αέρια φάση είτε από τη διάσπαση του N_2O παρεμποδίζει την υψηλή απόδοση των παραπάνω καταλυτικών συστημάτων. Αυτό οφείλεται στα ισχυρά ροφημένα άτομα οξυγόνου που δεσμεύουν τα ενεργά καταλυτικά κέντρα, καλύπτοντας μεγάλο ποσοστό της επιφάνειας του καταλύτη [48,49]. Έχει αποδειχτεί ότι η παρουσία αναγωγικού μέσου συμβάλλει στην απομάκρυνση των ροφημένων ατόμων οξυγόνου κι ως εκ τούτου πλήθος ερευνητικών προσπαθειών εστιάζει στον περιορισμό των εκπομπών N_2O χρησιμοποιώντας ως αναγωγικά μέσα CO και HCs [10,50,51], επιτυγχάνοντας παράλληλα τη μετατροπή αυτών των ρύπων προς CO_2 και H_2O [48,42,49].

3.3 Μελέτη της καταλυτικής διάσπασης του N_2O

Όπως αναφέρθηκε ήδη, η τεχνολογία της κατάλυσης αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη αντιρρυπαντική μέθοδο που παρέχει ρεαλιστικές λύσεις σε πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα με την ανάπτυξη τεχνικών μείωσης των εκπομπών επιβλαβών ενώσεων. Αυτές οι τεχνικές εκτός από τη μείωση των NO_x αποσκοπούν και στην απομάκρυνση θεικών ενώσεων, στην επεξεργασία μετατροπής πτητικών οργανικών ενώσεων και στη μετατροπή ή μείωση των αερίων που είναι υπεύθυνα για το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η απευθείας μετατροπή του N_2O σε μοριακό N_2 έχει αποδειχτεί σε πολλές πρακτικές περιπτώσεις δαπανηρή διαδικασία λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που απαιτείται ($T > 600^\circ C$), με φυσικό επακόλουθο το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας να έχει στραφεί στη μελέτη και δημιουργία καταλυτικών συστημάτων χαμηλού κόστους, άμεσης πρακτικής εφαρμογής και υψηλής καταλυτικής απόδοσης.

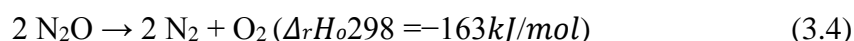
3.3.1 Μηχανισμός της διάσπασης του N₂O

Η διάσπαση του N₂O είναι μία εξώθερμη αντίδραση, η οποία μπορεί να συμβεί τόσο μέσω μίας θερμικής, όσο και μίας καταλυτικής διαδικασίας [52]. Λόγω της υψηλής ενέργειας ενεργοποίησης κατά τη θερμική του διάσπαση ($E_a \approx 250$ kJ/mol) συγκριτικά με την ενέργεια ενεργοποίησης κατά την καταλυτική του διάσπαση ($E_a \approx 50-160$ kJ/mol), στην πρώτη περίπτωση απαιτείται υψηλότερη θερμοκρασία για να επιτύχουμε αποσύνθεση του υποξειδίου του αζώτου (Σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1: Θερμική και καταλυτική διάσπαση του N₂O [52]

Το υποξείδιο του αζώτου σε συνήθεις θερμοκρασιακές συνθήκες είναι χημικά αδρανές, δηλαδή δεν αντιδρά με οξέα, βάσεις και ισχυρά αναγωγικά ή οξειδωτικά μέσα. Στο ασύμμετρο μόριο του N₂O, ο N-O δεσμός είναι ασθενέστερος του N-N (όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.3), με αποτέλεσμα να είναι ευκολότερη η σχάση του κι έτσι προκύπτει η εξής αντίδραση διάσπασής του:



Η καταλυτική δράση και ο ρυθμός της παραπάνω αντίδρασης ενισχύεται με την καλύτερη επαφή μεταξύ του N₂O και της επιφάνειας του καταλύτη που επιτυγχάνεται αυξάνοντας την ειδική καταλυτική επιφάνεια με διασπορά των πολύτιμων μετάλλων σε ειδική πορώδη επιφάνεια που ονομάζεται φορέας (σπινέλια, ζεόλιθοι, περοβσκίτες και υδροταλκίτες) και επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους όπως είναι η ενεργότητα

των καταλυτικών συστημάτων, τα δομικά χαρακτηριστικά και ο τρόπος παρασκευής του καταλύτη, καθώς και η συγκέντρωση του μετάλλου.

Έχουν προταθεί πολλοί μηχανισμοί για την αντίδραση της απευθείας καταλυτικής διάσπασης του υποξειδίου του αζώτου, συναρτήσει τόσο της θερμοκρασίας όσο και της πίεσης. Η αλληλεπίδραση του N_2O με τα ενεργά κέντρα του καταλύτη συνίσταται στην παροχή ηλεκτρονίων από τον καταλύτη στα αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά του N_2O , αποσταθεροποιώντας το δεσμό N-O και οδηγώντας έτσι στη διάσπαση του.

Ενεργοί καταλύτες είναι τα οξειδία των μετάλλων, που έχουν την ιδιότητα να προσφέρουν φορτίο, τα μέταλλα μετάπτωσης με περισσότερους αριθμούς οξείδωσης, καθώς επίσης τα F-κέντρα (κενές θέσεις σε μια οξειδωμένη επιφάνεια με ένα παγιδευμένο ηλεκτρόνιο).

Στην πιο απλή μορφή της αντίδρασης αυτής, το N_2O προσροφάται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη με αποτέλεσμα τη διάσπασή του σε N_2 και ισχυρά ροφημένο οξυγόνο (αντιδράσεις 3.5, 3.6), το οποίο στη συνέχεια εκροφάται είτε με ένα άλλο ροφημένο είδος οξυγόνου, είτε με την άμεση αντίδρασή του με μόρια N_2O (αντιδράσεις 3.7, 3.8). Ένας επιπλέον τρόπος απομάκρυνσης του επιφανειακού οξυγόνου από την καταλυτική επιφάνεια είναι μέσω της αντίδρασής του με αναγωγικό μέσο, όπως το μονοξείδιο του άνθρακα και οι υδρογονάνθρακες.



Κατά το αντιστρεπτό στάδιο (3.5) το N_2O προσροφάται στην ενεργή θέση της καταλυτικής επιφάνειας, που συνίσταται συνήθως από ένα ελεύθερο ιόν μετάλλου μετάπτωσης. Ακολουθεί η μη αντιστρεπτή διάσπαση (3.6) του ροφημένου μορίου σε αέρια μόρια αζώτου και ροφημένα άτομα οξυγόνου. Στο αντιστρεπτό στάδιο (3.7) η

επιφάνεια του καταλύτη μπορεί να αναγεννηθεί με την εκρόφιση του μοριακού οξυγόνου μέσω ανασυνδυασμού των ροφημένων O^* . Στο μη αντιστρεπτό στάδιο (3.8) φαίνεται ένας επιπλέον τρόπος αναγέννησης της καταλυτικής επιφάνειας μέσω της αντίδρασης του ροφημένου οξυγόνου με ένα νέο μόριο N_2O με αποτέλεσμα τη δημιουργία εκροφημένου οξυγόνου. Η εκρόφιση των ατομικά ροφημένων ειδών οξυγόνου ώστε να ακολουθήσει αναγέννηση των ενεργών καταλυτικών θέσεων είναι το καθοριστικό στάδιο ρύθμισης του μηχανισμού διάσπασης του N_2O , οπότε καθίσταται σαφής, αναγκαία και μείζονος περιβαλλοντικής σημασίας η ανάπτυξη καινοτόμων καταλυτικών υλικών, ανθεκτικών στη δηλητηρίαση από το O_2 [53].

3.3.2 Επίδραση του μετάλλου

Για την καταλυτική διάσπαση του N_2O έχει μελετηθεί ένα μεγάλο εύρος καταλυτών, όπως καταλύτες ευγενών μετάλλων (NMs), απλά και μικτά οξειδία μετάλλων (MOs) και ζεολιθικοί καταλύτες. Ακολουθεί μία αναφορά σε άρθρα που αναλύουν τη δράση διάφορων καταλυτικών συστημάτων στηριγμένων σε μέταλλα.

Το 1992 οι Swamy και Christopher μελέτησαν την καταλυτική διάσπαση του N_2O σε περοβσκίτες [54] και έπειτα, το 2001 ακολούθησε από τους Peña και Fierro εκτενής μελέτη της χημικής δομής και συμπεριφοράς υλικών τύπου περοβσκιτών [55]. Επιπλέον, η deN_2O απόδοση των υλικών τύπου υδροταλκίτη ερευνήθηκε διεξοδικά από τον Kannan το 1996 [56], ενώ το ίδιο έτος οι Karpeijn et. al. δημοσίευσαν μία έρευνα πάνω στη διάσπαση του N_2O με καταλύτες στηριγμένους σε μέταλλα, μικτά ή μη οξειδία καθώς και ζεολιθικά συστήματα [10], όπου διευθετήθηκαν αρκετές πτυχές του μηχανισμού και της κινητικής της αντίδρασης διάσπασης και παρουσιάστηκε η ανασταλτική δράση κάποιων συστατικών, όπως το οξυγόνο, το νερό και το μονοξείδιο του αζώτου. Αξίζει να αναφερθεί η λεπτομερής μελέτη των Centi et. al. το 2003, που διερεύνησαν την καταλυτική διάσπαση του N_2O σε ενεργούς καταλύτες βασισμένους σε Rh και διαπίστωσαν πως οι καταλύτες Rh ενισχυμένοι με τροποποιημένο φορέα ζirkονία-αλουμίνα συγκαταλέγονται στους πιο αποτελεσματικούς καταλύτες για τη διεργασία διάσπασης του N_2O [58].

Οι καταλύτες ευγενών μετάλλων παρουσιάζουν ικανοποιητική ενεργότητα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (μικρότερες των 650K), ωστόσο κάποια βασικά τους

μειονεκτήματα όπως η αναστολή της καταλυτικής τους απόδοσης παρουσία O_2 , NO και H_2O που συνήθως συνυπάρχουν στα απαέρια, το υψηλό τους κόστος και η ανεπαρκής θερμική σταθερότητα τους περιορίζουν την ευρεία εφαρμογή τους στο βιομηχανικό τομέα και καθιστούν αναγκαία την ανάπτυξη ιδιαίτερα ενεργών και σταθερών καταλυτικών υλικών χαμηλού κόστους για τον αποτελεσματικό έλεγχο των εκπομπών του N_2O σε βιομηχανικές διεργασίες και μονάδες παραγωγής ενέργειας [10,59-63].

Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες για τη διάσπαση του N_2O είναι τα Pt , Pd , Ag , Au και Ge . Οι αρχικές ερευνητικές προσπάθειες επικεντρώθηκαν στον Pt και τα αποτελέσματα τους έδειξαν ότι ο ρυθμός αντίδρασης είναι ανάλογος της μερικής πίεσης του N_2O και ότι το O_2 δρα ως παρεμποδιστικός παράγοντας για χαμηλές μερικές πιέσεις του N_2O . Η παραπάνω αντίδραση μελετήθηκε σε χαμηλές πιέσεις N_2O (1-65 Pa) από τους Takoudis και Schmidt [64], που κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ενέργεια ενεργοποίησης της επιφανειακής διάσπασης του N_2O είναι ίση με 146 kJ/mol.

Για τους παραπάνω λόγους τα οξειδία μετάλλων έχουν εξελιχθεί σε μία από τις πιο σημαντικές και ευρέως διαδεδομένες κατηγορίες καταλυτών λόγω του χαμηλού τους κόστους, των εξαιρετικών οξειδοαναγωγικών τους ικανοτήτων, της θερμικής σταθερότητας τους, καθώς και της ικανοποιητικής τους καταλυτικής ενεργότητας [61,65-73]. Ωστόσο, είναι ευρέως γνωστό πως η συμπεριφορά των υλικών αυτών επηρεάζεται σημαντικά από συγκεκριμένα χαρακτηριστικά τους όπως η σύσταση, η κρυσταλλική δομή, η μορφολογία και οι επιφανειακές ιδιότητες [61,66,70,73], με αποτέλεσμα πολλές προσπάθειες να έχουν επικεντρωθεί στον ορθολογικό σχεδιασμό των MOs μέσω ανεπτυγμένων μεθόδων και στη χρήση ηλεκτρονιακών/δομικών προωθητών. Μεταξύ των καταλυτών MOs, τα οξειδία μετάλλων μετάπτωσης είναι υψίστης σημασίας στον τομέα της ετερογενούς κατάλυσης, λόγω των ιδιόρρυθμων ιδιοτήτων χημειορρόφησης που τα χαρακτηρίζει [16,60,73].

Στον τομέα της ετερογενούς κατάλυσης ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η εκτενής χρήση μειγμάτων MOs που αποτελούνται από δύο ή περισσότερα οξειδία σε συγκεκριμένη ποσότητα, αλλά οι χημικές και ηλεκτρονιακές τους ιδιότητες και η δομή τους είναι τελείως διαφορετικά από αυτές των αρχικών επιμέρους οξειδίων. Η συνέργεια αυτή μεταξύ των διαφορετικών μερών συνήθως προσφέρει μοναδικές

φυσικοχημικές ιδιότητες, οι οποίες αντανακλώνται και στην καταλυτική συμπεριφορά [61,66,70-73].

Όγκος βιβλιογραφικών μελετών επικεντρώνεται στη διαδικασία deN₂O σε μικτά οξειδία χωρίς ευγενή μέταλλα (NMs-free MOs) που κατηγοριοποιούνται ως εξής:

- καθαρά οξειδία
- εξαλουμινίτες (hexaaluminates)
- υδροταλκίτες (hydrotalcites)
- σπινέλια
- περοβσκίτες
- μικτά οξειδία που δεν ανήκουν στις παραπάνω κατηγορίες.

Η κατηγοριοποίηση αυτή των MOs καλύπτει αρκετές πτυχές του μηχανισμού αντίδρασης, πάνω στο ρόλο ποικίλων ουσιών που συνυπάρχουν στα απαέρια του N₂O (O₂, NO, H₂O), καθώς επίσης και στις στρατηγικές που ακολουθήθηκαν για την προσαρμογή της τοπικής επιφανειακής δομής των MOs και συνεπώς της deN₂O απόδοσης. Δε δίνεται μόνο έμφαση στην απόδοση deN₂O των προαναφερθέντων οξειδίων αλλά επίσης και στη συσχέτιση ανάμεσα στην καταλυτική ενεργότητα και στην χημεία της επιφάνειας των MOs, ως εκ τούτου κύριος σκοπός αποτελεί η τελειοποίηση της χημείας της επιφάνειας των MOs με ανεπτυγμένες μεθόδους παρασκευής και/ή ηλεκτρονιακής προώθησης τους.

Τα τελευταία χρόνια, έχουν μελετηθεί πολλοί καταλύτες, οι οποίοι περιέχουν μέταλλα, καθαρά και μικτά οξειδία μετάλλων, καθώς και ζεολιθικά συστήματα και αξίζει να σημειωθούν κάποιες παρατηρήσεις και συμπεράσματα που έχουν προκύψει και δημοσιευθεί.

Όσον αφορά τα καθαρά οξειδία, η μεγαλύτερη δραστικότητα στη διάσπαση του N₂O εμφανίζεται από τα οξειδία των μετάλλων της ομάδας VIII (Rh, Ir, Co, Fe, Ni), το CuO, καθώς και ορισμένα οξειδία σπανίων γαιών (La), με υψηλή δραστικότητα να εμφανίζουν επίσης τα CaO, SrO και V₂O₃. Μέτρια δραστικότητα εμφανίζουν τα μέταλλα των ομάδων III-VII (Mn, Ce, Th, Sn, Cr), καθώς και μερικά στοιχεία της ομάδας II (Mg, Zn, Cd). Στις περιπτώσεις καταλυτών οξειδίων οι ενέργειες ενεργοποίησης της αντίδρασης διάσπασης του N₂O κυμαίνονται μεταξύ 80 και 170 kJ/mol και ο ρυθμός της συνήθως είναι ανάλογος της μερικής πίεσης του N₂O. Και

στην περίπτωση αυτών των καταλυτών το παραγόμενο οξυγόνο δρα παρεμποδιστικά, ωστόσο έχει παρατηρηθεί ότι μερικά οξειδία στοιχείων όπως τα Ca, Sr, La, Ce και Zn φαίνεται να μην επηρεάζονται από την παρουσία του, γεγονός ιδιαίτερος σημαντικό για εφαρμογές σε περιβάλλοντα που περιέχουν οξυγόνο.

Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι η οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη δραστηριότητα του καταλύτη. Το 1996 οι Yamashita και Vannice [74], μελέτησαν τη διάσπαση του N_2O σε καταλύτες οξειδίων του μαγγανίου, που έχει διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις και συμπέραναν ότι η σειρά ενεργότητας είναι $MnO < MnO_2 < Mn_3O_4 < Mn_2O_3$ και το δραστηκότερο οξείδιο με την πιο σταθερή συμπεριφορά είναι το τρισθενές μαγγάνιο (Mn_2O_3).

Αργότερα, οι Drago et. al. [75], μελέτησαν τη διάσπαση του N_2O σε διάφορα οξειδία μετάλλων και παρασκεύασαν ένα σύστημα CoO/MgO που παρουσίαζε 95% μετατροπή του N_2O στους 500 °C με ταχύτητα $40.000 h^{-1}$ και αρχική συγκέντρωση N_2O στην τροφοδοσία 100.00 ppm, το οποίο αποδείχτηκε πολύ πιο δραστικό από τα επιμέρους συστατικά του, όμως η ενεργότητα αυτού του καταλύτη ελαττώθηκε παρουσία οξυγόνου στους 1000 °C.

Στα συστήματα μικτών οξειδίων όπως οι περοβσκίτες και τα σπινέλια έχει πραγματοποιηθεί σημαντική έρευνα, καθώς τα τελευταία χρόνια έχουν παρασκευαστεί και μελετηθεί πολύ δραστικά συστήματα μικτών οξειδίων. Αυτά προέρχονται από διάσπαση, σε υψηλές θερμοκρασίες, υδροταλκιδίων που περιέχουν μεταβατικά μέταλλα, όπως τα Co, Cu, Ni, Rh, Ru και Pd. Βρέθηκε ότι η σειρά ενεργότητας είναι $Co-Rh > Co-La > Co-Mg > Co-ZSM-5$, η παρεμπόδιση από το οξυγόνο δεν είναι υψηλή, υπάρχει όμως ισχυρή παρεμπόδιση από το νερό. Η παρασκευή τέτοιων καταλυτικών συστημάτων είναι πολλά υποσχόμενη για πρακτική εφαρμογή, καθώς παρουσιάζουν πολύ καλή συμπεριφορά σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 900K, σε υγρό και οξειδωτικό περιβάλλον.

Η δραστηριότητα του $MgCo_2O_4$ στην αντίδραση διάσπασης του N_2O μελετήθηκε από τους E. Ghione et. al. [76], οι οποίοι συμπέραναν ότι το οξείδιο του $MgCo_2O_4$ (τύπου σπινελίου) παρουσιάζει την υψηλότερη δραστηριότητα λόγω της μεγαλύτερης ικανότητας του να καταλαμβάνει τις κενές θέσεις της επιφάνειας, που αποτελεί το βασικότερο παράγοντα στην καταλυτική διάσπαση του N_2O .

Το 1998 οι DuPont και UOP [77], χρησιμοποίησαν για τη διάσπαση του N_2O τον καταλύτη $CoO-NiO/ZrO_2$ που βασιζόταν σε ένα σύστημα δύο οξειδίων, τα οποία δεν υφίστανται παρεμπόδιση από το O_2 . Σε υψηλές συγκεντρώσεις παρατηρήθηκε ενισχυμένη καταλυτική συμπεριφορά με 98% μετατροπή του N_2O σε N_2 που οφειλόταν στη θερμότητα που παραγόταν. Μειονέκτημα του καταλύτη αυτού αποτελεί ότι η υψηλή καταλυτική του δράση απαιτεί θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $550\text{ }^\circ\text{C}$.

Τέλος, το 2006 οι Boissel et. al. [78], κατέταξαν διάφορα καταλυτικά συστήματα με βάση τη δραστηρότητά τους, αποδίδοντας αυτή την κατάταξη σε διαφορετικές ιδιότητες των χρησιμοποιούμενων καταλυτών που επηρεάζουν σημαντικά τα βήματα μηχανισμού διάσπασης του N_2O , όπως είναι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα τους, η κινητικότητα του ροφημένου οξυγόνου και η ισχύς του δεσμού μετάλλου-οξυγόνου. Η σειρά κατάταξης στην οποία κατέληξαν είναι $Ir>Rh>Cu>Fe>Mn>Co\approx Ni$.

3.3.3 Επίδραση του φορέα

Η δράση του καταλύτη, επομένως και η αποτελεσματικότητα της αντίδρασης διάσπασης, ενισχύεται όσο καλύτερη είναι η επαφή του με τα μόρια του N_2O , κάτι που επιτυγχάνεται με την εναπόθεση της ενεργούς φάσης σε ειδική πορώδη επιφάνεια που ονομάζεται φορέας και ιδιότητά του είναι να σταθεροποιεί το καταλυτικό υλικό αυξάνοντας την ειδική επιφάνεια του καταλύτη και το βαθμό διασποράς του. Η διασπορά του καταλυτικού συστατικού είναι ένας από τους καθοριστικούς παράγοντες για την ενεργότητα του καταλύτη και ο ρόλος της γίνεται εμφανής κυρίως σε καταλύτες ευγενών μετάλλων, όπου χαμηλές συγκεντρώσεις αυτών των ακριβών συστατικών μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη δημιουργία πολύ δραστικών καταλυτών. Ο ρόλος ενός σταθεροποιητή και η αύξηση της ειδικής επιφάνειας του καταλύτη είναι πιο εμφανής σε καταλύτες μεταλλικών οξειδίων.

Η αναγκαιότητα της ύπαρξης ενός υποστρώματος με μεγάλη διάμετρο πόρων ή η εναπόθεση του καταλυτικού συστατικού κατά τέτοιο τρόπο που να παρέχει μια σχετικά σύντομη διαδρομή διάχυσης, δηλαδή η αναγκαιότητα επιλογής του κατάλληλου φορέα καθορίζεται από παράγοντες όπως το επίπεδο εγγενούς δραστηρότητας του καταλύτη και οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας των

μετατροπέων που οδηγούν σε σοβαρούς περιορισμούς στη διάχυση. Επιπλέον, καταλύτες που εμφανίζουν καλή δραστηριότητα σε χαμηλή θερμοκρασία συνήθως είναι ασταθείς στις υψηλότερες ή τουλάχιστον δε διατηρούν τη δραστηριότητα που είχαν στις χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Η καταλληλότητα του εκάστοτε φορέα εξαρτάται από το είδος του μεταλλικού καταλύτη που χρησιμοποιείται. Στην καταλυτική διάσπαση του N_2O έχουν αποδειχτεί πολύ αποτελεσματικά κι έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα ευγενή μέταλλα όπως Pt, Pd και Rh, υποστηριγμένα πάνω σε διάφορους φορείς (Al_2O_3 , $LaCoO_3$, ZrO_2 , ZSM-5). Από έρευνα που πραγματοποιήθηκε [79], παρατηρήθηκε ότι η καταλυτική συμπεριφορά τόσο του Pt όσο και του Ru επηρεάζεται σημαντικά από τη φύση του φορέα στον οποίο διασπείρονται, καθώς ο φορέας επηρεάζει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης διάσπασης. Πιο συγκεκριμένα, η ενεργότητα των συγκεκριμένων καταλυτών ενισχύεται όταν διασπείρονται σε οξειδία που είτε είναι αναγώγιμα, είτε χαρακτηρίζονται από ευκινησία των ατόμων οξυγόνου στο πλέγμα τους (TiO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , YSZ, MnO), σε αντίθεση με την περίπτωση που διασπείρονται σε μη αναγώγιμους ή αδρανείς φορείς (Al_2O_3 , MgO , SiO_2). Βέλτιστη συμπεριφορά σε θερμοκρασίες πρακτικού ενδιαφέροντος ($<250^\circ C$) και ικανοποιητική ενεργότητα βρέθηκε να παρουσιάζει ο καταλύτης Pt/ TiO_2 .

Ως φορείς μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολλά από τα οξειδία μετάλλων που αναφέρθηκαν πιο πάνω, όπως σπινέλια, ζεόλιθοι, περοβσκίτες και υδροταλκίτες και για το λόγο αυτό έχουν μελετηθεί επισταμένα ως προς το μέγεθος διασποράς της ενεργής φάσης τους και της ενεργής επιφάνειας που παρουσιάζουν.

Διάφορες μελέτες [80-89], έχουν καταλήξει στο συμπέρασμα ότι οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν υψηλή απόδοση στην αντίδραση διάσπασης του N_2O , ακόμη και σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των $600^\circ C$, χρησιμοποιώντας τα όξινα κέντρα που βρίσκονται στο πλέγμα τους με σκοπό την προώθηση της καταλυτικής αντίδρασης. Η οξύτητα που παρουσιάζουν οι ζεόλιθοι οφείλεται στους διαφορετικούς αριθμούς οξειδωσης των βασικών συστατικών τους, αλουμίνιο και πυρίτιο, που βρίσκονται στο πλέγμα. Το πυρίτιο εμφανίζει συνήθως αριθμό οξειδωσης 4^\pm και το αλουμίνιο αντίστοιχα 3^\pm με αποτέλεσμα ο συνδυασμός των δύο αυτών μορίων να έχει ως άμεση συνέπεια τη δημιουργία ανιοντικών πλεγμάτων και ηλεκτρικού δυναμικού που έλκει γειτονικά κατιόντα και έχουν πλέον την τάση να εισέλθουν στο πλέγμα, ώστε να

διατηρηθεί η αρχή της ηλεκτρικής ουδετερότητας. Τόσο η οξύτητα, όσο και η καταλυτική ενεργότητα των ζεόλιθων μπορεί να ενισχυθεί μέσω της ισόμορφης υποκατάστασης των τετραέδρων του αργιλίου και του πυριτίου από άλλα μέταλλα όπως B, Ga, Fe, Cr, Ge, καθώς και μέσω της εισαγωγής συγκεκριμένων κατιόντων (με ιοντοανταλλαγή) ή στοιχείων όπως είναι τα S, Te και Se ή και μετάλλων όπως είναι το Pt στο εσωτερικό της δομής τους [90].

Τέλος, οι περοβσκίτες χαρακτηρίζονται από σταθερή δομή και θερμική σταθερότητα που οφείλεται στις υψηλές θερμοκρασίες στις οποίες παρασκευάζονται και αυτές οι ιδιότητές τους έχουν ως συνέπεια τα συγκεκριμένα υλικά να παρουσιάζουν μικρή ειδική επιφάνεια και να χρησιμοποιούνται ως ενώσεις-μοντέλα για τη μελέτη της σχέσης της χημείας της στερεάς κατάστασης με την καταλυτική ενεργότητα, συμπεριλαμβανομένης και της αντίδρασης διάσπασης του N_2O . Οι J.P. Dacquain et. al. [53], μελέτησαν την καταλυτική διάσπαση του N_2O σε καταλύτες ευγενών μετάλλων (Pd) και υποστήριξαν ότι το Pd και ο περοβσκίτης έχουν συνεργιστική επίδραση στη συνολική δραστηριότητα της διάσπασης του N_2O λόγω της δημιουργίας νέων δραστικών θέσεων στην επιφάνεια μετάλλου και υποστρώματος.

Αξίζει να αναφερθεί ως συμπέρασμα, ότι το υψηλό κόστος των ευγενών μετάλλων αποτελεί παρεμποδιστικό παράγοντα όσον αφορά την πρακτική εφαρμογή τους κι έχει οδηγήσει στην εστίαση των ερευνητικών προσπαθειών στη μείωση της φόρτισης σε ευγενές μέταλλο και στην ενίσχυση των καταλυτικών τους ιδιοτήτων μέσω της χρήσης κατάλληλων δομικών (π.χ. σπάνιες γαίες) ή/και επιφανειακών (π.χ. αλκάλια) ενισχυτών, που δύνανται να τροποποιήσουν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και κατ' επέκταση και την καταλυτική δράση των υλικών αυτών [91].

3.3.4 Επίδραση των ηλεκτροθετικών προωθητών

Είναι εμφανές, βάσει των όσων έχουν ήδη αναλυθεί και των μελετών που έχουν αναφερθεί, ότι η διάσπαση του N_2O σε καταλύτες οξειδίων μετάλλων περιλαμβάνει δύο κύριες πορείες που είναι η ρόφηση και διάσπαση του N_2O στις ενεργές θέσεις του μετάλλου και η εκρόφηση των ροφημένων στοιχείων οξυγόνου για την αναγέννηση των ενεργών καταλυτικών θέσεων. Η διαδικασία αυτή αναμένεται να επηρεαστεί τόσο από τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες της επιφάνειας, όσο και από την κατάσταση

οξειδωσης των ενεργών θέσεων. Για το λόγο αυτό έχει δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στην τροποποίηση της χημείας της επιφάνειας των MOs με τη χρήση προωθητών/ενισχυτών που μπορεί να είναι είτε δομικοί ενισχυτές (π.χ. ξένα κατιόντα), είτε επιφανειακοί/ηλεκτροθετικοί προωθητές (electropositive promoter) όπως αλκάλια ή αλκαλικές γαίες.

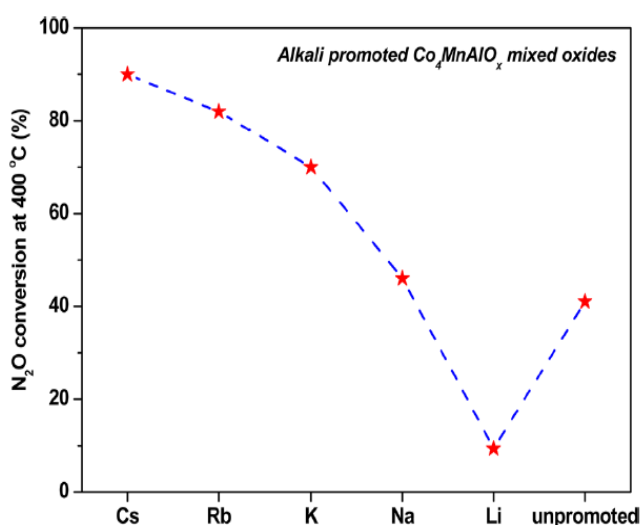
Οι δομικοί ενισχυτές ευθύνονται κυρίως για τη σταθεροποίηση της ενεργούς φάσης, γεγονός που δεν αποκλείει την επίδραση τους στις χημικές ιδιότητες μέσω των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα. Αντιθέτως, οι ηλεκτρονιακοί ενισχυτές μπορούν να τροποποιήσουν απευθείας τη χημεία της επιφάνειας του καταλύτη μέσω άμεσων ή έμμεσων αλληλεπιδράσεων. Οι άμεσες ηλεκτροστατικές επιδράσεις εκδηλώνονται απευθείας μεταξύ των αντιδρώντων και του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου του ενισχυτή. Στην περίπτωση των ηλεκτροθετικών ενισχυτών αναφερόμαστε στην τροποποίηση που επιφέρει ο ενισχυτής στο επίπεδο Fermi του μετάλλου (metal Fermi level), το οποίο εν συνεχεία αντανακλάται στην ισχύ των χημειορροφητικών δεσμών στα αντιδρώντα [16,92].

Οι ενισχυτές κατέχουν σημαντικό ρόλο στην ετερογενή κατάλυση λόγω της μοναδικής τους ικανότητας να τροποποιούν τις φυσικοχημικές ιδιότητες των καταλυτών και αποτελούν αντικείμενο αρκετών περιεκτικών μελετών [92-103].

Πολλοί μελετητές έχουν αναγνωρίσει τη θετική επίδραση των αλκαλίων στην αντίδραση διάσπασης του N_2O . Η προωθητική δράση των επιφανειακών ενισχυτών οφείλεται στην ηλεκτρονιακού τύπου επίδραση των ουσιών αυτών στους δεσμούς χημειορρόφησης των αντιδρώντων ή των ενδιάμεσων προϊόντων της αντίδρασης. Τα αλκάλια μπορούν να μειώσουν το έργο εξόδου του καταλύτη λόγω του χαμηλού δυναμικού ιονισμού, το οποίο με τη σειρά του ενεργοποιεί την ρόφηση/διάσπαση του N_2O μέσω της πρόσληψης ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του καταλύτη προς τα μόρια N_2O [93]. Επιπλέον, βρέθηκε ότι η προσθήκη αλκαλίου διευκολύνει τον ανασυνδυασμό του ροφημένου οξυγόνου προς την εκρόφηση δι-οξυγόνου μέσα από πειράματα παλμών (pulse experiments) με ισότοπα $^{15}N_2^{18}O$. Συνεπώς, η ενίσχυση με αλκάλια μπορεί να διευκολύνει την εκρόφηση του οξυγόνου από την επιφάνεια του καταλύτη καθώς βελτιώνει την αγωγιμότητά του και είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την πρόδρομη ένωση, που χρησιμοποιείται κατά τη διαδικασία σύνθεσης (π.χ. K_2CO_3 ,

KNO₃, CH₃COOK, KOH) [93-98]. Η βέλτιστη deN₂O απόδοση παρατηρήθηκε αναμειγνύοντας Co₃O₄ με πρόδρομα ανθρακικά άλατα αλκαλίων.

Οι Obalova et. al. μελέτησαν συστηματικά την επίδραση του ηλεκτροθετικού ενισχυτή (Li, Na, K, Rb, Cs) στην deN₂O απόδοση των χημικών ενώσεων Co-Mn-Al που φέρουν δομή υδροταλκίτη [99,100,102] και παρατηρήθηκε η ακόλουθη αλληλουχία Li<Na<K<Rb<Cs (Σχήμα 3.2), όπως και στην περίπτωση της αλκαλικής ενίσχυσης του καταλύτη Co₃O₄ που φέρει μορφή σπινελίου [95,96,98,103,104].



Σχήμα 3.2: Επίδραση αλκαλίων στην deN₂O επίδοση μικτών οξειδίων

Από δοκιμές προσομοίωσης σε απαέρια που προέρχονταν από την παραγωγή νιτρικού οξέος (0.1% N₂O + 0.02% NO + 5% O₂ + 3% H₂O) πάνω σε καταλύτες Co₄MnAlO_x ενισχυμένους με Cs [99], ελήφθησαν αποτελέσματα που ερμηνεύτηκαν από πλευράς τροποποιήσεων που προκάλεσε το Cs τόσο στις ηλεκτρονιακές όσο και στις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των μικτών οξειδίων. Λόγω της ενίσχυσης με αλκάλιο που συνεπάγεται την αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των Co²⁺ και Mn³⁺, διευκολύνθηκε η πρόσληψη ηλεκτρονίων από το μόριο του N₂O με αποτέλεσμα να αποσταθεροποιηθεί ο δεσμός N-O και να οδηγηθεί σε σχάση. Η βέλτιστη επίδοση deN₂O επιτεύχθηκε για επιφανειακή συγκέντρωση αλκαλίου που αντιστοιχεί στο χαμηλότερο έργο εξόδου, υποδηλώνοντας την ισχυρή επίδρασή του.

Όπως και σε προαναφερθείσες περιπτώσεις, έτσι και κατά την καταλυτική deN₂O διαδικασία με οξείδια μετάλλων ενισχυμένα με αλκάλιο παρατηρείται η αρνητική επίδραση διάφορων συστατικών όπως O₂ και H₂O στην ενεργότητα του καταλύτη, ωστόσο είναι μικρότερου βαθμού συγκριτικά με τα μη ενισχυμένα οξείδια [99-101,103,105,106], γεγονός που υποδεικνύει ότι ο σωστός συνδυασμός μετάλλου-αλκαλίου παρουσιάζει μεγάλο πρακτικό ενδιαφέρον και μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη ενός καταλυτικού συστήματος υψηλής ενεργότητας και σταθερότητας σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες.

3.4 Επίδραση παρεμποδιστικών παραγόντων στην καταλυτική δραστηριότητα

Οι παράγοντες που αναφέρθηκαν παραπάνω αποσκοπούν στη δημιουργία αποτελεσματικότερων καταλυτικών συστημάτων, στοχεύοντας στην ενίσχυση της δραστηριότητας του καταλύτη. Στόχο αποτελεί η επίτευξη απόδοσης στον καταλύτη χαρακτηριστικών όπως είναι η υψηλή καταλυτική δραστηριότητα, ώστε να επιτυγχάνονται υψηλά ποσοστά μετατροπής του ρύπου, η υψηλή εκλεκτικότητα και η υψηλή θερμική σταθερότητα. Ωστόσο, όπως έχει ήδη γίνει εμφανές, στα απαέρια το N₂O συνυπάρχει και με άλλα αέρια (NO,CO,CO₂,SO₂,H₂O,O₂) που επηρεάζουν το ρυθμό καταστροφής του N₂O αναστέλλοντας τον, είτε λόγω ανταγωνιστικής ρόφησης τους στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, είτε λόγω δηλητηρίασης του καταλύτη.

3.4.1 Επίδραση του οξυγόνου

Η μεγαλύτερη παρεμποδιστική δράση στη deN₂O διαδικασία οφείλεται στην αλληλεπίδραση του O₂ με την καταλυτική επιφάνεια. Το O₂ αναστέλλει την καταλυτική δραστηριότητα, καθώς διασπάται στην επιφάνεια του καταλύτη και προσροφάται ισχυρά σε αυτόν σύμφωνα με την αντίδραση:



Στην αέρια φάση η παρουσία του O₂ παρεμποδίζει την ενεργότητα του καταλύτη, λόγω ισχυρής χημειορρόφησης ειδών οξυγόνου, πανομοιότυπων με αυτών που παράγονται κατά τη διάσπαση του N₂O, με αποτέλεσμα τη συγκέντρωση μονοατομικού οξυγόνου στα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Παρά την παρεμποδιστική δράση του O₂ στην καταλυτική διάσπαση του N₂O, υπάρχουν καταλύτες που φαίνεται να μην επηρεάζονται από την παρουσία του. Επίσης, σε κάποιες περιπτώσεις η αρνητική αυτή επίδραση του οξυγόνου παρατηρείται μέχρι κάποια επίπεδα συγκέντρωσής του, μετά τα οποία δεν επηρεάζει καθόλου τη διαδικασία της αντίδρασης του N₂O με τον καταλύτη.

Η επίδραση του οξυγόνου στη διάσπαση του N₂O πάνω σε καταλύτες οξειδίων μετάλλων ερευνήθηκε από τους Satsuma et. al. [107], που μελέτησαν διάφορα οξείδια μετάλλων και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ του τρόπου αντίδρασης των οξειδίων μετάλλων με το οξυγόνο και της θερμότητας σχηματισμού τους. Τα οξείδια με *χαμηλή θερμότητα σχηματισμού* $-\Delta H^{\circ}_f < 450 \text{ kJ}/(\text{mol-O})$, που σημαίνει και ότι έχουν μικρότερη ισχύ του δεσμού M-O, παρουσιάζουν μικρότερες κινητικές σταθερές για την προσρόφηση του οξυγόνου, με αποτέλεσμα την αύξηση της κάλυψης των ενεργών κέντρων από το οξυγόνο και τη μείωση των διαθέσιμων ενεργών κέντρων για τη ρόφηση του N₂O. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα οξείδια των Cu, Co, Ni, Fe, In, Sn και η παρεμποδιστική δράση του οξυγόνου σε αυτά είναι υψηλή. Αντιθέτως, στα οξείδια μετάλλων *υψηλής θερμότητας σχηματισμού*, $-\Delta H^{\circ}_f > 450 \text{ kJ}/(\text{mol-O})$, όπως τα TiO₂, Al₂O₃, MgO, La₂O₃ και CaO, παρατηρούνται ισχυρότεροι δεσμοί M-O και οι κινητικές σταθερές της ρόφησης του οξυγόνου είναι μεγαλύτερες, με αποτέλεσμα η επιφάνεια κάλυψης να είναι ανεξάρτητη από την παρουσία οξυγόνου και κατά συνέπεια η διάσπαση του N₂O να μη μεταβάλλεται ή να ελαττώνεται ελαφρώς. Η παράξενη αυτή συμπεριφορά, κατά την οποία καταλύτες με υψηλή κάλυψη από οξυγόνο παρουσιάζουν ενδιάμεση ενεργότητα για τη διάσπασή του N₂O, εξηγείται από την παρουσία διαφόρων τύπων ενεργών κέντρων, αυτών που δηλητηριάζονται ισχυρά από το οξυγόνο και αυτών που δεν επηρεάζονται. Πολυακόρεστες θέσεις είναι πολύ δραστικές αλλά δηλητηριάζονται πολύ γρήγορα από το οξυγόνο, ενώ κέντρα που είναι μέτρια ή φτωχά ακόρεστα ευθύνονται για τη συνεχή διάσπαση του N₂O. Σε πολλούς καταλύτες είναι αναμενόμενη η παρουσία και των δύο ειδών ενεργών κέντρων και έτσι, παρόλο που κάποια ενεργά κέντρα

δηλητηριάζονται, υπάρχει η συνεχής δυνατότητα της διάσπασης, γεγονός πολύ σημαντικό για εφαρμογές στις οποίες η αυτοδιάσπαση γίνεται σε περιβάλλον οξυγόνου. Εκτός των παραπάνω οξειδίων, στην κατηγορία καταλυτών που δεν επηρεάζονται από το οξυγόνο ανήκουν και τα οξείδια των Sr, Ce και Zn.

Στους ζεόλιθους μπορούν να αναπτυχθούν συστήματα με παρόμοια συμπεριφορά με εκείνη των καταλυτικών συστημάτων μετάλλων μετάπτωσης μέσω της χρήσης ανταλλαγής ιόντων. Στην περίπτωση του Cu, η παρεμποδιστική δράση του O₂ εξαρτάται από τη θερμοκρασία, η οποία αποδίδεται στο σχηματισμό συμπλεγμάτων οξειδωμένων σωματιδίων Cu που διευκολύνουν τη χημειοδιάσπαση του μοριακού O₂ μέσω της αντίδρασης (3.7). Οι O. Turck et. al. [108], μελέτησαν τη διάσπαση του N₂O σε καταλύτες Cu-ZSM-5, καθώς και την επίδραση της προσθήκης O₂, όπου η παρουσία περίσσειας O₂ δεν επηρέασε σημαντικά την αντίδραση.

Συστήματα ζεόλιθων με υψηλή δραστηριότητα στη διάσπαση N₂O, όπως Pd, Rh και Ru σε ZSM-5, παρουσιάζουν μηδενική, ενδιάμεση και πολύ ισχυρή παρεμπόδιση από το O₂ αντίστοιχα [84,85,109]. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στο ότι οι καταλύτες Rh και Ru έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο του ξηρού ή υγρού εμποτισμού, με αποτέλεσμα να περιέχουν συμπλέγματα οξειδίων και όχι απομονωμένα ιόντα. Μελέτη των καταλυτών Rh και Ru υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃ [110] επαληθεύει την υπόθεση αυτή, καθώς βρέθηκε ότι εμφανίζουν την ίδια συμπεριφορά όσον αφορά το οξυγόνο. Στις περιπτώσεις αυτές ο ρυθμός διάσπασης του N₂O είναι ανάλογος της μερικής πίεσης, υποδηλώνοντας ένα μοντέλο χημειοδιασπαστικής ρόφησης.

Σε παρόμοια συμπεράσματα κατέληξαν και οι Kawī et. al. [111], μελετώντας το καταλυτικό σύστημα Ru/MCM-41. Πιο συγκεκριμένα, διαπίστωσαν ότι ο καταλύτης Ru/MCM-41 (5wt.% Ru) παρασκευασμένος με Ru(OH)₃ ήταν ο πιο δραστήριος για την καταλυτική διάσπαση του N₂O, όμως η παρουσία O₂ μείωνε τη δραστηριότητα του λόγω της ανταγωνιστικής ρόφησης μεταξύ αυτών των ειδών και του N₂O για τις καταλυτικές θέσεις.

Η αντίδραση της διάσπασης του N₂O σε καταλύτες Fe υποστηριγμένους σε ζεόλιθο δεν υφίσταται παρεμπόδιση από το O₂, σε καταλύτες Ni παρεμποδίζεται ασθενώς, ενώ σε συστήματα Co η παρεμποδιστική δράση του O₂ είναι πολύ ισχυρή.

Αν λάβουμε υπόψη όλες της παραπάνω αναφορές, προκύπτει ότι τον πρώτο λόγο στη διάσπαση του N_2O έχουν τα συστήματα του Co και του Cu λόγω της πολύ υψηλής δραστηριότητάς τους, ακολουθούν αυτά του Rh και του Ru και πολύ καλή δραστηριότητα παρουσιάζουν καταλύτες που προέρχονται από την επεξεργασία υδροταλκιδίων, από ζεόλιθους και πολύτιμα μέταλλα με υπόστρωμα αλουμίνα. Παρόλα αυτά υπέστη σαφές ότι η δραστηριότητα δεν είναι ο μοναδικός παράγοντας που καθορίζει την επιλογή του εκάστοτε καταλυτικού συστήματος και ότι η παρουσία οξυγόνου επηρεάζει σημαντικά τους συγκεκριμένους καταλύτες και σε πολλές περιπτώσεις τους αδρανοποιεί. Το πρόβλημα αυτό μπορεί εν μέρει να αρθεί είτε μέσω της παρουσίας αναγωγικού μέσου, είτε μέσω της τροποποίησης των καταλυτικών ιδιοτήτων των ευγενών μετάλλων διαμέσου της χρήσης προωθητών.

3.4.2 Επίδραση του νερού

Οι Christoforou et. al. [35], μελέτησαν το καταλυτικό σύστημα Ru/ γ - Al_2O_3 και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ύπαρξη H_2O συνήθως παρεμποδίζει την καταλυτική αντίδραση διάσπασης του N_2O , λόγω κυρίως της ανταγωνιστικής ρόφησης του με το N_2O στα ίδια ενεργά κέντρα του καταλύτη. Μελετώντας το ίδιο καταλυτικό σύστημα σε ανάλογο αποτέλεσμα οδηγήθηκαν και οι Komnokin et. al. [36]. Το H_2O επιδρά συνήθως αντιστρεπτά, εκτός βέβαια από τις περιπτώσεις στις οποίες προκαλείται μόνιμη αλλοίωση στη δομή του καταλυτικού συστήματος, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση του Cu-ZSM-5. Ωστόσο, όπως συμβαίνει και με το οξυγόνο, υπάρχουν και περιπτώσεις διεργασιών στις οποίες διαπιστώθηκε ότι το H_2O δεν επηρεάζει τον καταλυτικό ρυθμό.

3.4.3 Επίδραση του διοξειδίου του θείου

Ο ρυθμός διάσπασης του N_2O μπορεί επίσης να επηρεαστεί με διάφορους τρόπους και από την παρουσία άλλων αερίων στο μίγμα τροφοδοσίας που παρεμποδίζουν την αντίδραση με αντιστρεπτή ανταγωνιστική ρόφηση και απενεργοποιούν τον καταλύτη με μη αντιστρεπτή κάλυψη των ενεργών κέντρων. Το SO_2 επηρεάζει δραστηρικά τους

οξειδωτικούς καταλύτες, λόγω της δημιουργίας θεικών ενώσεων στην επιφάνειά τους και της ρόφησής του στα ενεργά τους κέντρα, δηλητηριάζοντας τους και οδηγώντας τους σε μόνιμη απενεργοποίηση.

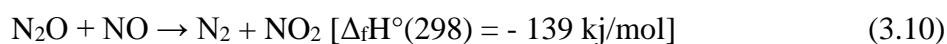
Οι Marnellos et. al. [112] μελέτησαν την επίδραση τόσο του H₂O όσο και του SO₂ στην de-N₂O συμπεριφορά των καταλυτών Ru/γ-Al₂O₃ και οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι η μείωση της ενεργότητας που παρατηρήθηκε λόγω ύπαρξης SO₂ στα απαέρια, οφειλόταν στη δημιουργία επιφανειακών ειδών Al₂(SO₄)₃ και ότι σε αντίθεση με την περίπτωση ύπαρξης νερού, εδώ η απενεργοποίηση του καταλύτη αποδείχτηκε μόνιμη.

Αξίζει να σημειωθεί ότι από τους καταλύτες που έχουν μελετηθεί, μερικοί μόνο έχουν καταγραφεί να παρουσιάζουν επαρκή ανθεκτικότητα στο SO₂, όπως ο Co-ZSM-5 και ορισμένα οξειδωτικά συστήματα στα οποία δραστική φάση είναι κυρίως το Rh₂O₃. Όταν στα απαέρια συνυπάρχουν N₂O και SO₂, ένας από τους πλέον βασικούς στόχους για την παρασκευή καταλυτών είναι η ανθεκτικότητα του στο SO₂. Αυτό επιτυγχάνεται με την προσθήκη στοιχείων που έχουν την τάση να μη σχηματίζουν εύκολα θειικά άλατα, όπως τα Ti και Zr, που αυξάνουν την αντοχή του καταλύτη στη δηλητηρίαση λόγω SO₂ [35].

3.4.4 Επίδραση του μονοξειδίου του αζώτου

Η παρεμποδιστική δράση του NO έγκειται στο γεγονός ότι παρουσιάζει ανταγωνιστική ρόφηση με το N₂O και απενεργοποιεί τον καταλύτη, δηλητηριάζοντας την επιφάνειά του μέσω του σχηματισμού νιτρικών ενώσεων. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του συστήματος Cu/ZrO₂ εννοείται η παρεμπόδιση και η απενεργοποίηση του καταλύτη, λόγω σχηματισμού CuNO₃ στην επιφάνειά του, ειδικά σε θερμοκρασίες κάτω από τους 770K.

Επιπλέον, στους καταλύτες Co- ή Fe-ZSM-5 έχει αποδειχθεί ότι το NO μπορεί να αντιδράσει προς NO₂ μέσω της αντίδρασης:



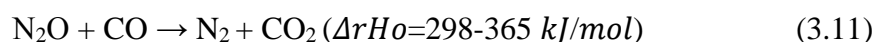
Στην περίπτωση του καταλύτη Fe-ZSM-5 η απομάκρυνση του επιφανειακού οξυγόνου είναι το βραδύ στάδιο και επομένως επιταχύνεται ο ρυθμός της απομάκρυνσης του N₂O, με αποτέλεσμα να αναφέρεται ότι ο συγκεκριμένος καταλύτης παρεμποδίζεται ασθενώς σε αντίθεση με την περίπτωση του Cu-ZSM-5 που δε συμβάλλει στο ρυθμό διάσπασης N₂O.

3.5 Επίδραση του αναγωγικού μέσου

Στην πολλά υποσχόμενη τεχνολογία της καταλυτικής διάσπασης των οξειδίων του αζώτου, σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η ανάπτυξη και χρήση συστημάτων όπου χρησιμοποιούνται αναγωγικά μέσα. Τα αναγωγικά μέσα είναι ουσίες όπως άτομα, μόρια και ιόντα που μπορούν να αυξήσουν τον αριθμό οξειδώσεώς τους και κατά συνέπεια να προκαλέσουν την αναγωγή άλλων χημικών ουσιών. Έτσι, στην αναγωγή του N₂O έχει ερευνηθεί ότι μπορούν να δράσουν ως αναγωγικά μέσα τόσο το CO, όσο και οι υδρογονάνθρακες.

3.5.1 Επίδραση του μονοξειδίου του άνθρακα

Το CO ενισχύει τη διάσπαση του N₂O προς μοριακό N₂ μέσω της παρακάτω αντίδρασης 3.11, καθώς μπορεί εύκολα να απομακρύνει το οξυγόνο που παράγεται κατά τη σχάση του N₂O από την επιφάνεια του καταλύτη. Ωστόσο, προϋπόθεση της αναγωγικής του δράσης αποτελεί το να μην οδηγήσει κάτω από κατάλληλες συνθήκες στο σχηματισμό ανθρακικών αλάτων.

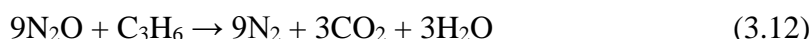


Από μελέτες έχει διαπιστωθεί ότι σε πολλές περιπτώσεις το CO υπερτερεί έναντι άλλων αναγωγικών μέσων (H₂, CH₄, C₃H₆) [113,114], ωστόσο έχει παρατηρηθεί ότι η

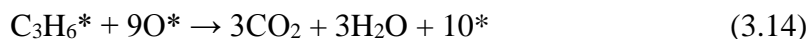
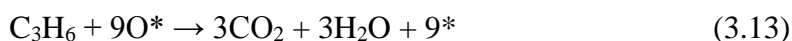
ποσότητα του O₂ στην τροφοδοσία επηρεάζει σημαντικά την αναγωγική δράση του CO [36], γεγονός απόλυτα λογικό αν αναλογιστεί κανείς ότι η συγκέντρωση του O₂ καθορίζει το ποσοστό της αναγωγικής ουσίας που θα μείνει διαθέσιμη για τη διάσπαση του N₂O.

3.5.2 Επίδραση των υδρογονανθράκων

Η χρήση υδρογονανθράκων (HCs) ως αναγωγικά μέσα στην καταλυτική διάσπαση του N₂O έχει υπάρξει αντικείμενο εκτενών μελετών και αποδεικνύεται πολλά υποσχόμενη στον τομέα της κατάλυσης. Ένας από τους HCs που χρησιμοποιείται ευρέως ως αναγωγικό μέσο είναι το C₃H₆ [116,117,118] και ο βασικός μηχανισμός διάσπασης του N₂O με το C₃H₆ είναι ο ακόλουθος και πλήρης περιγραφή του γίνεται στις αντιδράσεις 3.12 - 3.14 [36].



Απουσία O₂, το C₃H₆ χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των ροφημένων ειδών οξυγόνου που σχηματίζεται από τη διάσπαση του N₂O, σύμφωνα με τις αντιδράσεις 3.13 και 3.14.



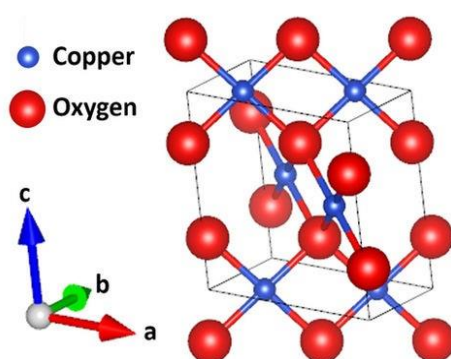
Παρουσία O₂ βελτιώνεται αξιοσημείωτα η δραστηριότητα του καταλύτη λόγω της οξειδωσης του C₃H₆ με το μοριακό O₂ το οποίο διαφορετικά ενεργεί ως δηλητήριο στην αντίδραση της καταλυτικής διάσπασης του N₂O [115], αφού καταλαμβάνει μέρος των ενεργών θέσεων του καταλύτη.

Τέλος, έχει φανεί όπως είναι λογικό ότι η συγγένεια της ρόφησης των υδρογονανθράκων στην καταλυτική επιφάνεια επηρεάζει έντονα τη διάσπαση του

N_2O [116], δηλαδή όσο μεγαλύτερη η ρόφηση του HC, τόσο μικρότερη η καταλυτική διάσπαση του N_2O , λόγω του περιορισμένου χώρου για τη ρόφηση.

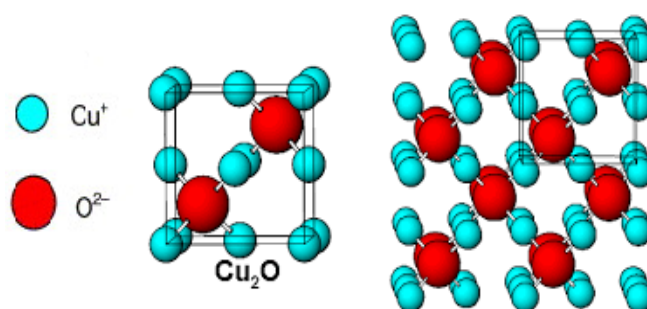
3.6 Δομή οξειδίων του χαλκού

Ο τενορίτης (tenorite) CuO έχει δομή με τετραγωνική συμμετρία.



Σχήμα 3.3: Κρυσταλλική δομή του μονοκλινικού CuO

Ο κυπρίτης (cuprite) Cu_2O είναι η μοναδική κρυσταλλική φάση από τα οξείδια του χαλκού, που παρουσιάζει απλή κυβική χωροκεντρωμένη δομή (bcc) με σύνταξη 2:4.



Σχήμα 3.4: Κρυσταλλική δομή του κυβικού Cu_2O

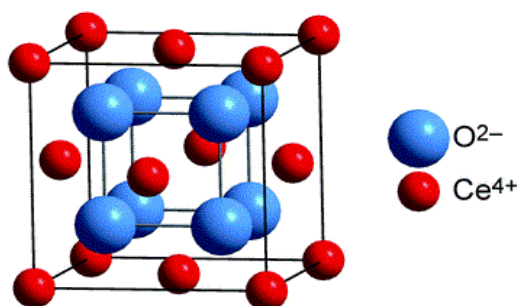
Στη δομή αυτή τα άτομα οξυγόνου βρίσκονται στις γωνίες και στο κέντρο της μοναδιαίας κυψελίδας, ενώ τα ιόντα χαλκού καταλαμβάνουν τα κέντρα των τεσσάρων από τους οκτώ κύβους, στους οποίους μπορεί να διαιρεθεί η κυψελίδα.

Κάθε οξυγόνο βρίσκεται στο κέντρο ενός κανονικού τετραέδρου με τέσσερα ιόντα χαλκού στις γωνίες (σύνταξη 4), αλλά κάθε ιόν χαλκού έχει συμμετρικά δύο ιόντα οξυγόνου σε μία ευθεία γραμμή (σύνταξη 2). Η δομή αυτή αποτελείται από δύο παρόμοια πλαίσια το ένα μέσα στο άλλο χωρίς όμως να συνδέονται μεταξύ τους και είναι μοναδική ανάμεσα στις δομές των ανόργανων ενώσεων.

Το CuO εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην περιβαλλοντική κατάλυση και για το λόγο αυτό παρατηρείται μια τάση αντικατάστασης των ακριβών ευγενών μετάλλων με βασικά μέταλλα. Ειδικά ο χαλκός έχει μελετηθεί ως πιθανός αντικαταστάτης του Pd και του Pt, για την αναγωγή των NO_x.

3.7 Οξείδιο του δημητρίου

Το οξείδιο του δημητρίου ή αλλιώς δημητρία (CeO₂) παρουσιάζει φλουοριτική κυβική δομή [119]. Η στοιχειώδης κυψελίδα του περιέχει οχτώ κύβους όπου τα τέσσερα άτομα Ce που υπάρχουν σε αυτούς σχηματίζουν ένα τετράεδρο γύρω από το κεντρικό O με κάθε άτομο Ce να βρίσκεται στο κέντρο ενός κύβου. Η δομή αυτή διατηρείται αναλλοίωτη έως και θερμοκρασία 900K, ακόμη και υπό αναγωγικές συνθήκες.



Σχήμα 3.5: Δομή CeO₂

Το CeO₂ χαρακτηρίζεται από την ευκολία να μεταβαίνει από την ανηγμένη στην οξειδωμένη κατάσταση σαν αποτέλεσμα της αλλαγής της συγκέντρωσης του οξυγόνου στην αέρια φάση σύμφωνα με την αντίδραση:



Αυτό εξηγεί γιατί τα μικτά οξειδία μετάλλων υποστηριγμένα σε φορέα CeO_2 επηρεάζουν την κινητικότητα του οξυγόνου στην επιφάνεια τους. Επιπλέον, λόγω τόσο της αλληλεπίδρασης του CeO_2 με τα ενεργά κέντρα του καταλύτη, όσο και της σταθερότητας που παρουσιάζει ως φορέας, η δράση του με σκοπό τη σταθεροποίηση των καταλυτικών ιδιοτήτων των εμπορικών τριοδικών καταλυτικών μετατροπών που αποτελούνται από ευγενές μέταλλο (συνήθως Pt, Pd ή Rh) υποστηριγμένο σε φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, αποδεικνύεται ευεργετική. Ακόμη, ενισχύει τη διασπορά του μετάλλου, ενώ συμβάλλει και στη διατήρηση της κατανομής του μεγέθους των πόρων του καταλύτη.

Η δημητρία έχει αποκτήσει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω των εφαρμογών της σε περιβαλλοντικές και ενεργειακές διεργασίες. Μια σημαντική ιδιότητα της είναι η ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου (Oxygen Storage Capacity/OSC). Η ευκολία με την οποία γίνονται οι οξειδοαναγωγικοί κύκλοι $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ συχνά οδηγούν σε αυξημένο OSC, με αποτέλεσμα να έχει τη δυνατότητα ελευθέρωσης-αποθήκευσης οξυγόνου υπό αναγωγικές-οξειδωτικές συνθήκες αντίστοιχα [120].

Διάφορες μελέτες αναφέρονται στην παρασκευή καταλυτών δημητρίας με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά, όπως το μέγεθος νανοσωματιδίων, η μεγάλη ειδική επιφάνεια και κρυσταλλική επιφάνεια ικανή να αντιδράσει. Καταγράφεται ότι η CeO_2 διατηρεί την ικανότητα της να αποθηκεύει οξυγόνο ακόμη και όταν η διαδικασία εκτελείται σε υψηλή θερμοκρασία, χωρίς να οδηγεί σε απενεργοποίηση της καταλυτικής ενεργότητας, σε αντίθεση με την αλουμίνα που είναι επίσης ένας πολύ διαδεδομένος και αποτελεσματικός φορέας στους υποστηριγμένους καταλύτες μετάλλων.

Σημαντική κρίνεται και η συνεισφορά της παρουσίας προωθητών (ειδικά του χαλκού), καθώς δημιουργούν συνέργεια του μετάλλου και της δημητρίας, βελτιώνοντας την οξειδοαναγωγική συμπεριφορά και επιτρέποντας χαμηλότερη θερμοκρασία για τις διεργασίες αναγωγής/οξείδωσης της επιφάνειας [81].

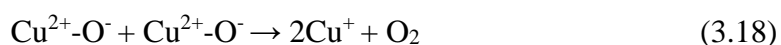
Η χρήση καταλυτών βασισμένων σε δημητρία παρουσιάζουν, όπως έχει ήδη αναφερθεί, ιδιαίτερο ενδιαφέρον και εξαιρετικά αποτελέσματα σε αρκετές διαδικασίες στον τομέα της ετερογενούς κατάλυσης λόγω των εξαιρετικών

φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων, που οφείλονται στην υψηλή χωρητικότητα αποθήκευσης/απελευθέρωσης του οξυγόνου της δημητριάς μέσω των οξειδοαναγωγικών κύκλων Ce^{4+}/Ce^{3+} . Αρκετές εμπειριστατωμένες μελέτες των Trovarelli et. al. [77, 81, 121-123] έχουν σαν αντικείμενο τις καταλυτικές ιδιότητες της δημητριάς και των υλικών στα οποία περιέχεται. Ενίσχυση της καταλυτικής επιφάνειας και των οξειδοαναγωγικών της ιδιοτήτων και επομένως, καλύτερη καταλυτική απόδοση επιτυγχάνεται μεταξύ αλληλεπιδράσεων των μετάλλων μετάπτωσης και της δημητριάς (M/CeO_2 , $M = Co, Cu, Fe, Zr, Ni$) και η συνέργεια αυτή εξετάζεται σε πλήθος μελετών [124-130].

3.8 Μικτά οξείδια $CuO-CeO_2$

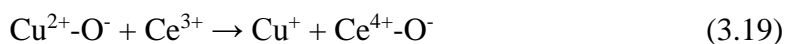
Ο συνδυασμός δύο υλικών με χαμηλή ή και μηδενική καταλυτική ενεργότητα μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία καταλυτών με εξαιρετικές ιδιότητες. Οι διαφορές που παρατηρούνται στις ροφητικές και καταλυτικές ιδιότητες ενός μετάλλου ή οξειδίου του όταν διασπείρεται σε κάποιο φορέα, σε σύγκριση με τη μη υποστηριγμένη του μορφή (σκόνη, σύρμα, φιλμ μετάλλου), αποδίδονται στην αλληλεπίδραση του φορέα με αυτό. Αν συνυπολογίσουμε και το υψηλό κόστος καταλυτών ευγενών μετάλλων, η ανάπτυξη καταλυτών χωρίς ευγενές μέταλλο στη σύνθεσή τους παρουσιάζεται ιδιαίτερα ελκυστική. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί το καταλυτικό σύστημα $CuO-CeO_2$, η απόδοση του οποίου αποδεικνύεται εξαιρετικά ενδιαφέρουσα.

Η επίδραση της δομής των Cu/CeO_2 καταλυτών στην ενεργότητά τους σε σχέση με την deN_2O απόδοση τους, ερμηνεύεται βάση της σειράς των παρακάτω αντιδράσεων [124,125,128,129]:



Παρατηρώντας με λεπτομέρεια τις παραπάνω αντιδράσεις γίνεται κατανοητός ο μηχανισμός διάσπασης του N₂O που αρχικά περιλαμβάνει τη ρόφηση του N₂O στις ενεργές θέσεις του καταλύτη (Cu⁺) (αντίδραση 3.16). Ακολουθεί η σχάση του δεσμού N-O με αποτέλεσμα την εκρόφηση του N₂ (αντίδραση 3.17) και τέλος, ο ανασυνδυασμός των γειτονικών ροφημένων ειδών οξυγόνου προς την εκρόφηση μοριακού οξυγόνου έχοντας ως αποτέλεσμα την αναγέννηση των ενεργών καταλυτικών θέσεων (αντίδραση 3.18).

Είναι φανερό ότι η αναγέννηση των ενεργών καταλυτικών θέσεων (Cu⁺) επιτυγχάνεται με ανασυνδυασμό των ροφημένων ειδών οξυγόνου μέσω της αλληλεπίδρασης δύο γειτονικών θέσεων στις οποίες ανήκουν (Cu²⁺-O⁻) (αντίδραση 3.18). Ωστόσο, προκύπτει πρόβλημα στην περίπτωση των απομονωμένων θέσεων Cu²⁺-O⁻, όπου το στάδιο του ανασυνδυασμού παρεμποδίζεται σημαντικά. Στην περίπτωση αυτή, η αναγέννηση των ενεργών καταλυτικών θέσεων μπορεί να γίνει μόνο μέσω «ευκίνητων» ειδών οξυγόνου που προέρχονται από το φορέα CeO₂ (αντιδράσεις 3.17-3.20), με μηχανισμό που έχει επίσης εξεταστεί [124]:



Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι η βελτίωση της deN₂O απόδοσης των οξειδίων Cu/CeO₂ με συγκεκριμένη περιεκτικότητα Cu, προκύπτει σαν αποτέλεσμα της βέλτιστης διασποράς του CuO και της συνεργιστικής αλληλεπίδρασης των γειτονικών στοιχείων Cu²⁺ και/ή Ce³⁺ [124,125,129]. Πιο συγκεκριμένα, σε χαμηλή φόρτιση χαλκού ο σχηματισμός των ατομικά διασπασμένων στοιχείων CuO παρεμποδίζει την αλληλεπίδραση μεταξύ τους, ενώ σε αρκετά υψηλές περιεκτικότητες ευνοείται ο σχηματισμός πλήρως διαχωρισμένης φάσης CuO, με αποτέλεσμα και στις δύο αυτές περιπτώσεις να παρεμποδίζεται αισθητά το στάδιο του ανασυνδυασμού που περιγράφεται παραπάνω.

Στο σημείο αυτό, αξίζει να γίνει αναφορά στη μελέτη των Zabilskiy et. al. [124], που εξέτασαν την καταλυτική διάσπαση του N₂O σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε νανοσωματίδια CeO₂, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στην επίδραση της φόρτισης σε χαλκό. Η ερευνητική ομάδα παρατήρησε ότι η περιεκτικότητα του χαλκού επηρέασε

σημαντικά τις φυσικοχημικές, οξειδοαναγωγικές και καταλυτικές ιδιότητες. Βέλτιστη απόδοση διαπιστώθηκε για τον καταλύτη 10 wt% Cu/CeO₂ (~25 mol% Cu) εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας σε συσσωματώματα-νανοσωματιδίων CuO, ενώ σε φόρτιση μεγαλύτερη από 10 wt% η διασπορά του Cu ελαττώνεται με αποτέλεσμα το σχηματισμό λιγότερο ενεργής και πλήρως διαχωρισμένης φάσης CuO. Σε παρόμοια έρευνα της ίδιας ομάδας, κατά την οποία μελετήθηκε η καταλυτική διάσπαση του N₂O σε μεσοπορώδη μικτά οξειδία CuO-CeO₂ [125], βέλτιστη ενεργότητα παρατηρήθηκε για τον καταλύτη με 40 mol% Cu που επέδειξε την υψηλότερη αναγωγιμότητα και κινητικότητα του οξυγόνου.

Η υψηλή ενεργότητα στη διάσπαση του N₂O των μονομερών στοιχείων Cu⁺ σε σύγκριση με τα διμερή ζεύγη Cu²⁺-Cu²⁺, γίνεται εμφανής μέσω φασματοσκοπικών μελετών και υπολογισμών DFT [128,129]. Αυτό οφείλεται στο ότι τα διμερή στοιχεία χαλκού είναι υπεύθυνα για τη σταθεροποίηση των ενδιάμεσων ατόμων οξυγόνου με αποτέλεσμα τη μείωση της κινητικότητάς τους και την παρεμπόδιση της αναγέννησης της ενεργούς φάσης, σε αντίθεση με τα μονομερή στοιχεία όπου τα ενδιάμεσα οξυγόνα είναι λιγότερο σταθεροποιημένα.

Έχουμε ήδη αναφερθεί στην επιζήμια επίδραση που επιφέρει στην deN₂O απόδοση των καταλυτών μικτών οξειδίων η συνύπαρξη του N₂O με NO και H₂O στη ροή τροφοδοσίας. Ειδικότερα η επίδρασή τους στην απόδοση των μικτών οξειδίων CeO₂ αποτελεί ζήτημα ιδιαίτερης πρακτικής σημασίας, λαμβάνοντας υπόψη ότι οι ουσίες αυτές συνυπάρχουν με το N₂O στα απαέρια των διαφόρων διεργασιών καύσης. Το NO επηρεάζει την καταλυτική απόδοση σε μικρό βαθμό, λόγω ανταγωνιστικής ρόφησης με το N₂O στα ενεργά καταλυτικά κέντρα Cu⁺, σε αντίθεση με το νερό που η παρεμποδιστική του δράση είναι μεγαλύτερη εξαιτίας της φραγής των ενεργών θέσεων και/ή το σχηματισμό νέων ανενεργών φάσεων, όπως CuO·3H₂O. Στην περίπτωση του νερού ωστόσο, η επίδραση είναι πλήρως αντιστρέψιμη κι έτσι η καταλυτική ενεργότητα επανέρχεται πλήρως στα αρχικά επίπεδα.

Η δράση μετάλλων μετάπτωσης/δημητρίας αποδεικνύεται ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα αν συγκρίνουμε το βαθμό διάσπαση του N₂O στην περίπτωση καταλυτών καθαρών οξειδίων σε σχέση με καταλύτες μικτών οξειδίων. Έχει παρατηρηθεί ότι ο βαθμός απόδοσης της διάσπασης N₂O των μικτών οξειδίων Cu/CeO₂ είναι ως και μια τάξη μεγέθους υψηλότερος από αυτόν που παρατηρείται στα καθαρά οξειδία CeO₂ και

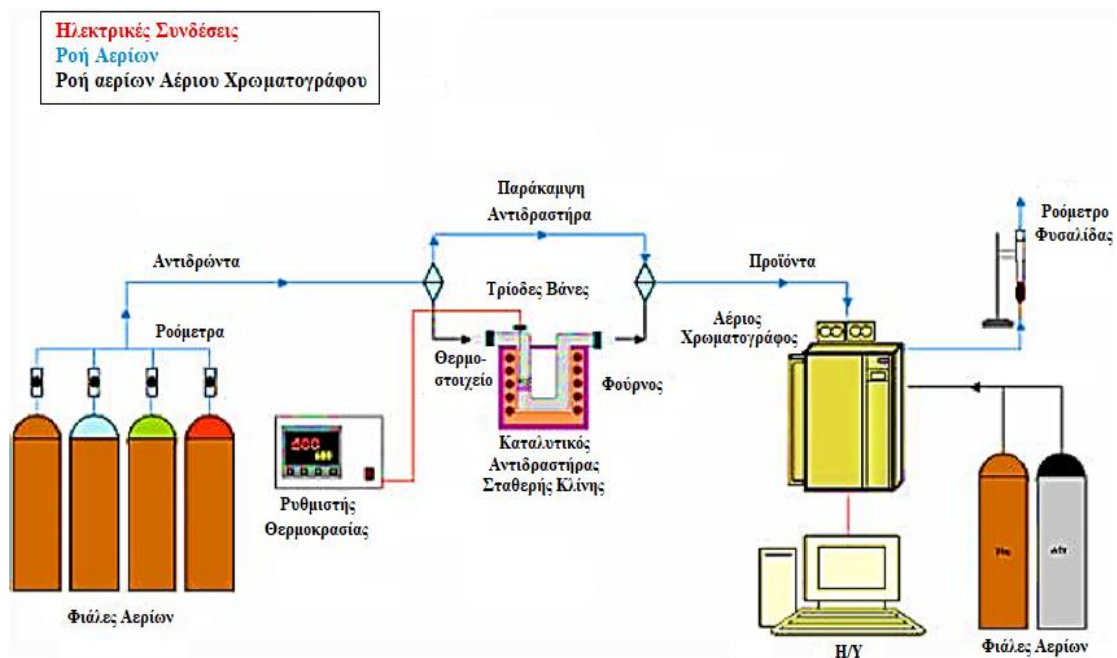
CuO [129]. Επιπλέον, φέροντας ως παράδειγμα τα μικτά οξειδία $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ και $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$, έχει φανεί ότι παρόλο που η θερμοκρασία για 50% μετατροπή του N_2O (T_{50}) στις περιπτώσεις αυτές είναι πολύ χαμηλότερη συγκριτικά με αυτή των καθαρών οξειδίων, δεν μπορεί να εξαχθεί αντίστοιχο συμπέρασμα και για την ενεργότητα. Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση του ρυθμού αντίδρασης ανά μονάδα επιφάνειας ($\text{nmol}/\text{m}^2\text{s}^{-1}$) δεν είναι ιδιαίτερα ξεκάθαρη στα μικτά οξειδία συγκριτικά με αυτή των καθαρών οξειδίων κι έτσι οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι η deN_2O απόδοση καθορίζεται κυρίως από την αύξηση της ειδικής επιφάνειας κατά το σχηματισμό μικτών οξειδίων [127-133].

Με βάση τα παραπάνω, αξιολογείται η διαπίστωση ότι η deN_2O απόδοση των υποστηριγμένων μετάλλων μετάπτωσης σε φορέα CeO_2 επηρεάζεται σημαντικά από το είδος του μετάλλου (π.χ. Fe, Co, Cu, Ni), το πλήθος των θέσεων Ce^{3+} στην καταλυτική επιφάνεια, καθώς και από το μέγεθος της μεταξύ τους αλληλεπίδρασης. Οι παράγοντες αυτοί είναι και που συμβάλλουν στη διευκόλυνση εκρόφησης του οξυγόνου από την επιφάνεια του καταλύτη και στην αναγέννηση των ενεργών θέσεων [126-132].

4. Πειραματικό μέρος

4.1 Περιγραφή πειραματικής διάταξης

Η διεξαγωγή των πειραμάτων που θα ακολουθήσουν έγινε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας και για τη διεκπεραίωσή τους χρησιμοποιήθηκε η πειραματική διάταξη που απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 4.1: Πειραματική διάταξη καταλυτικής διάσπασης N_2O σε καταλυτικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από τα εξής τμήματα:

- Το σύστημα τροφοδοσίας και ελέγχου ροής των αντιδρώντων αερίων
- Το σύστημα καταλυτικού αντιδραστήρα σταθερής κλίνης
- Το σύστημα θέρμανσης του αντιδραστήρα
- Το σύστημα ανάλυσης αντιδρώντων και προϊόντων

Η πειραματική διάταξη, ανάλογα με την περίσταση διαφοροποιούνται τόσο στη συνδεσμολογία όσο και στο χρησιμοποιούμενο εξοπλισμό για την ανάλυση των αντιδρώντων και προϊόντων αερίων.

4.1.1 Σύστημα τροφοδοσίας και ελέγχου ροής των αντιδρώντων αερίων

Το σύστημα αυτό αποτελείται από φιάλες πεπιεσμένων αερίων υψηλής πίεσης (200 bar) και είναι εφοδιασμένο με ρυθμιστές πίεσης, βαλβίδες και ροόμετρα μάζας για την παρασκευή του μίγματος των αντιδρώντων αερίων που χρησιμοποιήθηκαν στο εκάστοτε πείραμα καθώς και για τη ρύθμιση, τη μέτρηση και τον έλεγχο της ροής του. Το αέριο που χρησιμοποιήθηκε για την προεργασία ήταν το He, ενώ για τη διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα αέρια He, O₂ (2% v/v) και N₂O (0,1%v/v). Η προμήθεια των παραπάνω αερίων έγινε από την εταιρεία Air Metal.

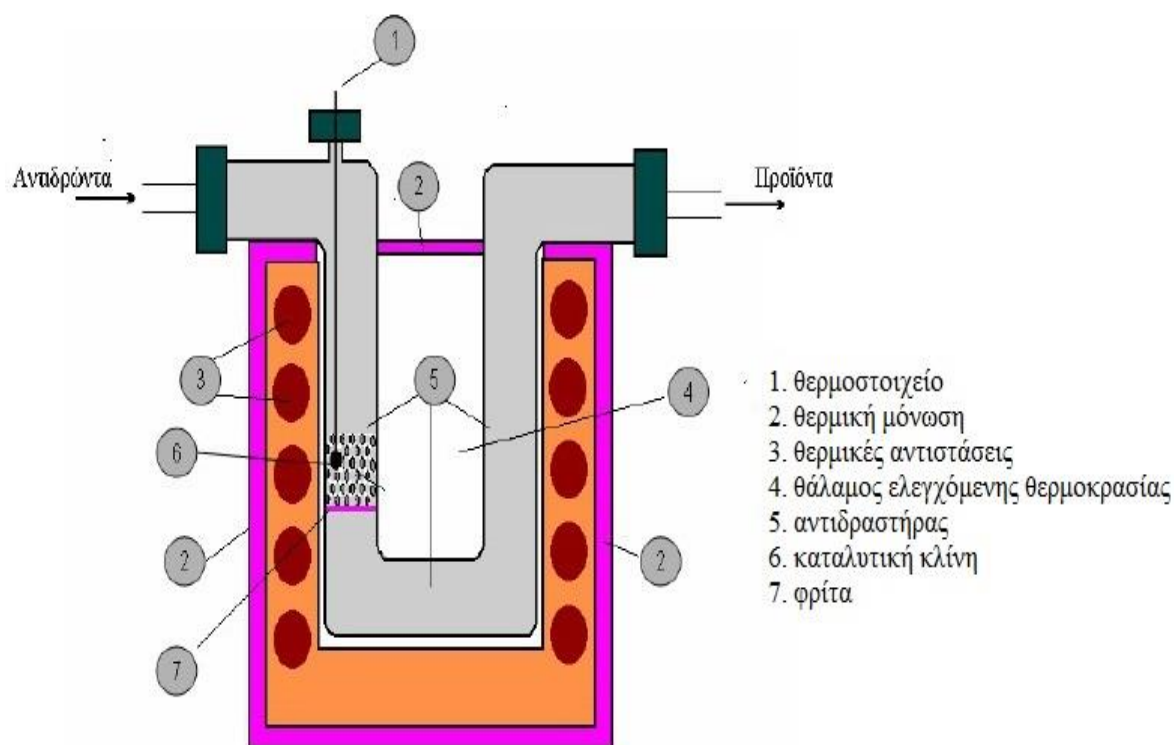
Πίνακας 4.1: Ποσοστά αερίων κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων

Αέρια Μίγματος	Αέριο επεξεργασίας
0,1% N ₂ O/He	99,999% He
2% O ₂ /He	

Με σκοπό την επίτευξη της επιθυμητής σύστασης τα αέρια του μίγματος αραιώνονται με He (99.999% v/v) και στη συνέχεια διαβιβάζονται στον αντιδραστήρα σε ατμοσφαιρική πίεση. Στο σύστημα τροφοδοσίας υπάρχει επιπλέον μία τρίοδη βάννα η οποία προσφέρει τη δυνατότητα προσδιορισμού των αρχικών συγκεντρώσεων των αντιδρώντων, παρακάμπτοντας τον αντιδραστήρα και κατευθύνοντας το αντιδρών μίγμα απευθείας στο σύστημα ανάλυσης.

4.1.2 Σύστημα καταλυτικού αντιδραστήρα σταθερής κλίνης

Ο καταλυτικός αντιδραστήρας σταθερής κλίνης που χρησιμοποιήθηκε απεικονίζεται στο Σχήμα 4.2. Είναι κατασκευασμένος από γυάλινο σωλήνα χαλαζία (quartz) σε σχήμα U, το μήκος του οποίου είναι 20 cm και η εσωτερική του διάμετρος 8mm. Σε βάθος 18 cm βρίσκεται τοποθετημένη μια πορώδης φρίτα, η οποία αποσκοπεί στη συγκράτηση του καταλύτη. Ο ακροδέκτης του θερμοστοιχείου είναι τοποθετημένος στο ύψος της κλίνης, κοντά στην επιφάνεια του καταλύτη, έτσι ώστε να υπάρχει πολύ καλή συμφωνία μεταξύ των ενδείξεων του θερμοστάτη και της πραγματικής θερμοκρασίας που επικρατεί στο εσωτερικό της κλίνης. Στις άκρες του αντιδραστήρα εφαρμόζονταν ειδικά σωληνάκια και με τις κατάλληλες συνδέσεις ενώνονταν με το σύστημα τροφοδοσίας και ρύθμισης των αντιδρώντων. Αν και τα ειδικά σωληνάκια με τις ενώσεις είχαν μηδενικές απώλειες κατά τη σύνδεσή τους με το υπόλοιπο σύστημα, έγινε και χρήση σφικτήρων για επίτευξη ακόμα καλύτερης στεγανοποίησης. Εξαιτίας της κοκκομετρίας του καταλυτικού συστήματος υπήρχε κίνδυνος κάποιοι κόκκοι να εισχωρήσουν στους πόρους της φρίτας με αποτέλεσμα την αλλοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Για την αποφυγή τέτοιων προβλημάτων πριν την εισαγωγή του καταλύτη πάνω από τη φρίτα εναποτίθεται ένα λεπτό στρώμα (0.05gr) από κόκκους χαλαζία (quartz).



Σχήμα 4.2: Καταλυτικός αντιδραστήρας σταθερής κλίνης

4.1.3 Σύστημα θέρμανσης του αντιδραστήρα

Η θέρμανση του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται με φούρνο κυλινδρικής διατομής, η θερμοκρασία του οποίου ρυθμίζεται με αναλογικό ρυθμιστή ενώ η μέτρηση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα πραγματοποιείται μέσω ενός θερμοστοιχείου τύπου-K, τοποθετημένου στην είσοδο του αντιδραστήρα. Το θερμοστοιχείο μετρούσε συνεχώς τη θερμοκρασία και την ένδειξη την εμφάνιζε στην οθόνη του θερμορυθμιστή. Έτσι, ανάλογα με την επιθυμητή θερμοκρασία αντίδρασης ρυθμιζόταν ο θερμορυθμιστής. Τα χαρακτηριστικά του θερμοστοιχείου K για την παρούσα πειραματική διάταξη παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.2: Στοιχεία θερμοστοιχείου

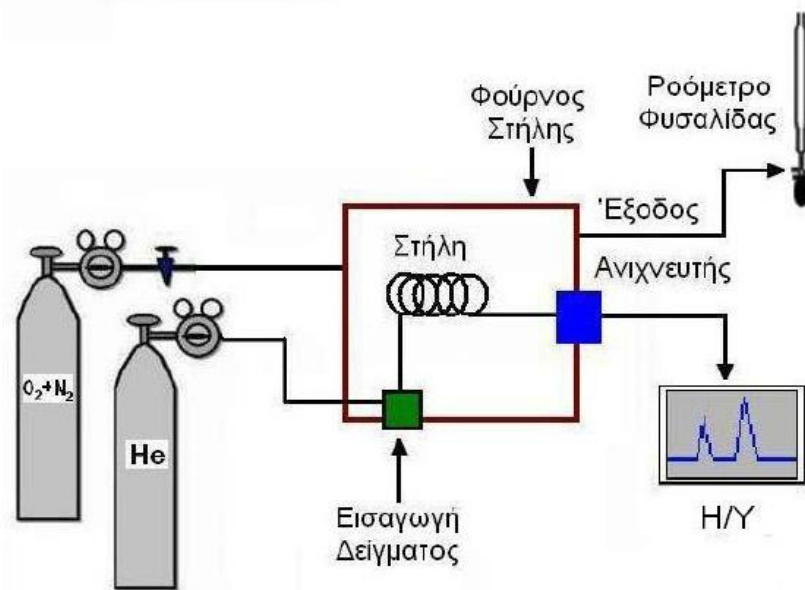
Θερμοστοιχείο K (Ni-Cr/Ni-Al)	
Εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας	260-1250°C
Σφάλμα μέτρησης	±3°C, 0-400°C ±0,75°C, 400-1250°C
Θερμοηλεκτρική ικανότητα	41 μV/K



Σχήμα 4.3: Θερμορυθμιστής

4.1.4 Σύστημα ανάλυσης

Το σύστημα για την ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων αποτελείται από έναν αέριο χρωματογράφο. Η τεχνική της αέριας χρωματογραφίας είναι σχετικά απλή και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ποιοτικής και ποσοτικής σύστασης ενός μίγματος. Τα βασικά τμήματα ενός συστήματος αέριας χρωματογραφίας παριστάνονται στο Σχήμα 4.4.



Σχήμα 4.4: Βασικά χαρακτηριστικά ενός συστήματος Αέριας Χρωματογραφίας

Το σύστημα ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα διπλωματική μελέτη περιλαμβάνει τον αέριο χρωματογράφο Shimadzu (GC-14B), ο οποίος είναι εξοπλισμένος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και δύο χρωματογραφικές στήλες πλήρωσης. Οι στήλες που χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό των αερίων είναι η Porapak-N (PN) και η Molecular Sieve 5A (MS). Οι δύο στήλες είναι παράλληλα συνδεδεμένες και η εναλλαγή τους επιτυγχάνεται μέσω μιας τετράπορτης βαλβίδας. Η Molecular Sieve 5A λειτουργεί ισοθερμοκρασιακά (80°C) και χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό των αερίων O₂, N₂, και CO, ενώ η Porapak-N λειτουργεί με πρόγραμμα ανόδου της θερμοκρασίας (80°C, 120°C) και χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό των αερίων CO₂, N₂O και C₃H₆. Ο ποσοτικός προσδιορισμός του ποσοστού των συστατικών γίνεται με βάση το συνολικό βάρος τους και σύμφωνα με το μέγεθος του ηλεκτρικού σήματος που προκύπτει με αριθμητική ολοκλήρωση της κορυφής σχήματος Λ για το κάθε συστατικό. Οι δύο στήλες ήταν συνδεδεμένες σε σειρά με δύο βαλβίδες αυτόματης δειγματοληψίας και βρίσκονταν τοποθετημένες σε θάλαμο ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας. Ο χρωματογράφος ήταν συνδεδεμένος με τον υπολογιστή για την καταγραφή των αποτελεσμάτων στο πρόγραμμα Clarity. Τέλος, ο αέριος χρωματογράφος ήταν επίσης συνδεδεμένος με ένα ροόμετρο φυσαλίδας, μέσω του οποίου ελεγχόταν εάν η

ογκομετρική παροχή των αντιδρώντων και των προϊόντων ήταν σταθερή για να αποφευχθεί η περίπτωση λανθασμένων συμπερασμάτων.

4.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Για την πραγματοποίηση της πειραματικής διαδικασίας που σκοπό είχε την αξιολόγηση της ενεργότητας των καταλυτικών συστημάτων που εξετάστηκαν ακολουθήθηκαν τα παρακάτω επιμέρους στάδια:

1. Προετοιμασία του δείγματος

Το δείγμα που αποτελείται από 0,05gr κόκκων χαλαζία (quartz) και 0,1gr καταλύτη, ζυγίζεται σε ζυγαριά ακριβείας και στη συνέχεια τοποθετείται στον καταλυτικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης.

2. Προ-κατεργασία

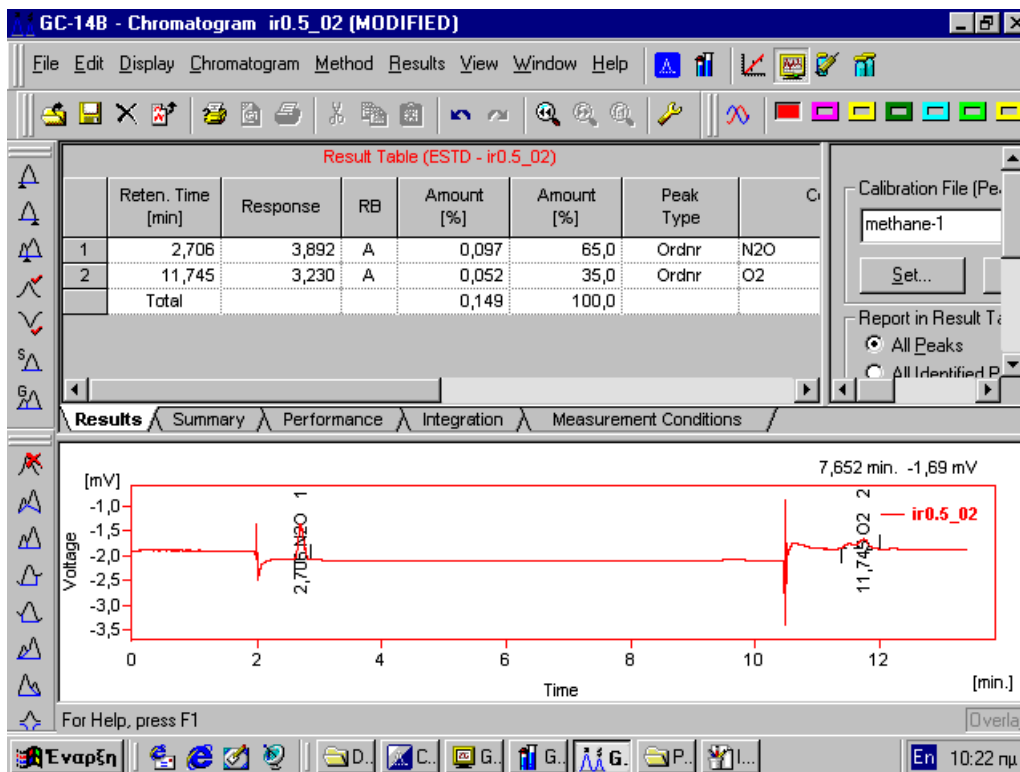
Γίνεται προ-κατεργασία του καταλύτη με ροή He για 1h στους 600°C, έτσι ώστε να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα των πρόδρομων ενώσεων από την επιφάνεια του καταλύτη, αλλά και για να σταθεροποιηθεί η ροή.

3. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των αντιδρώντων

Η σύσταση του αέριου μείγματος, που αποτελείται από 1000 ppm N₂O και 2% O₂, ρυθμίζεται αρχικά με τη βοήθεια ενός ροόμετρου φυσαλίδας. Στη συνέχεια, το ρεύμα τροφοδοσίας (150ml/min) οδηγείται στο σύστημα ανάλυσης, όπου γίνεται ακριβής μέτρηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων αερίων.

4. Μελέτη της αντίδρασης διάσπασης του N₂O παρουσία καταλύτη

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των τελικών προϊόντων της αντίδρασης διάσπασης του N₂O γίνεται με λήψη χρωματογραφημάτων ανά 20°C στο θερμοκρασιακό εύρος 200-600°C.



Σχήμα 4.5: Εικόνα τυπικού χρωματογραφήματος

Τα συστήματα που μελετήθηκαν για την καταλυτική διάσπαση του N₂O είναι:

- 1000 ppm N₂O/He
- 1000 ppm N₂O/He + 2% O₂/He

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν αφορούν στη(ν):

- Επιλογή βέλτιστου καταλύτη ως προς τη διάσπαση του N₂O.
- Μελέτη της επίδρασης του οξυγόνου στην απόδοση των καταλυτικών συστημάτων.

Η απόδοση των καταλυτικών συστημάτων εκφράζεται ως επί τοις εκατό (%) μετατροπή του ρύπου N₂O και υπολογίζεται από τον τύπο:

$$X_{N_2O} = \frac{[N_2O]_{in} - [N_2O]_{out}}{[N_2O]_{in}} * 100 \quad (4.1)$$

4.3 Σκοπός διεξαγωγής πειραμάτων

Σε προηγούμενα πειράματα βρέθηκε ότι ο τρόπος παρασκευής του καταλύτη επιδρά ισχυρά στην καταλυτική ικανότητα των μικτών οξειδίων CuO-CeO₂ στη αντίδραση αποσύνθεσης του N₂O. Μεταξύ των διαφορετικών μεθόδων προετοιμασίας που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του CuO-CeO₂, οι οποίες ήταν εμποτισμός, exotemplating ή συγκαταβύθιση, η τελευταία μέθοδος αποδείχτηκε η βέλτιστη στην deN₂O απόδοση των καταλυτών, γεγονός που αποδίδεται κυρίως στη διευκόλυνση της οξειδοαναγωγικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των ζευγών Ce⁴⁺/Ce³⁺ and Cu²⁺/Cu⁺. Πιο συγκεκριμένα, η ανώτερη συμπεριφορά των οξειδίων CuO-CeO₂ που παρασκευάστηκαν με την τεχνική της συγκαταβύθισης ερμηνεύεται με βάση το μηχανισμό οξειδοαναγωγής της αποσύνθεσης του N₂O που περιγράφηκε παραπάνω (αντιδράσεις 3.16-3.20). Ο ανασυνδυασμός των ισχυρά ροφημένων ειδών οξυγόνου είναι το στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα της deN₂O διαδικασίας και εξαρτάται έντονα από τις ηλεκτρονικές ιδιότητες της καταλυτικής επιφάνειας, οι οποίες μπορούν να ενισχυθούν περισσότερο μέσω αλκαλικών προωθητών.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η δυνατότητα περαιτέρω τροποποίησης/ενίσχυσης της χημείας της τοπικής επιφάνειας των οξειδίων Cu-CeO₂, παρασκευασμένων με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης, μέσω της χρήσης επιφανειακών ενισχυτών αλκαλίων και συγκεκριμένα Cs. Προκειμένου να γίνει κατανοητή η επίδραση του αλκαλίου στην deN₂O επίδοση των καταλυτών μικτών οξειδίων CuO-CeO₂, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν καταλύτες με διαφορετική φόρτιση σε Cs (0.0-3.0 at/nm²) και τα πειράματα διεξήχθησαν τόσο παρουσία όσο και απουσία O₂. Η ποσότητα του εκάστοτε καταλύτη είναι ίση με 0.1 gr, ενώ ο συνολικός ογκομετρικός ρυθμός ροής ανέρχεται σε 150 cm³/min και αντιστοιχεί σε ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα (GHSV) ίση με 40,000 h⁻¹. Τα φυσικοχημικά, οξειδοαναγωγικά και επιφανειακά χαρακτηριστικά των δειγμάτων προσδιορίστηκαν διαμέσου των τεχνικών BET, TPR, XPS και CO-DRIFTS.

4.4 Παρασκευή καταλυτών

Οι καταλύτες μικτών οξειδίων 20% κ.β. CuO-CeO₂(pp) παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας νιτρικό δημήτριο και νιτρικό χαλκό ως πρόδρομες ενώσεις [134] με την τεχνική της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης (precipitation). Εν συντομία, κατά τη διάρκεια της μεθόδου της συγκαταβύθισης, διάλυμα NaOH κατάλληλης συγκέντρωσης ώστε να ληφθεί φόρτιση Cu 20 wt.%, προστέθηκε στο μείγμα των πρόδρομων ενώσεων. Το αιώρημα που προέκυψε ωρίμασε σε θερμοκρασία δωματίου όλη τη νύκτα, φιλτραρίστηκε, πλύθηκε, ξηράθηκε στους 100 °C και πυρώθηκε στους 600°C για 5 ώρες κι έτσι, μέσω αυτής της διαδικασίας, ελήφθησαν τα δείγματα Ce-Cu-pp.

Αξίζει να αναφερθεί ότι η φόρτιση σε Cu 20 wt.%, επιλέχθηκε λαμβάνοντας υπόψη την ικανοποιητική καταλυτική απόδοση των δειγμάτων Cu/CeO₂ με φόρτιση Cu μεταξύ 10-20 at% [16,135-138]. Επίσης, σχετικές μελέτες αποδεικνύουν πως περιεκτικότητα σε Cu της τάξης του 10-20 at% έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό μικρών συσσωματωμάτων χαλκού που ανάγονται εύκολα, ενώ για φόρτιση υψηλότερη από 40 at% ο χαλκός είναι υπό μορφή μεγάλων σωματιδίων CuO, τα οποία δεν αλληλεπιδρούν ισχυρά με το φορέα [138].

Τέλος, η επιφανειακή ενίσχυση των παραπάνω δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με υγρό εμποτισμό των μικτών οξειδίων Cu-Ce-pp με πρόδρομο άλας CsNO₃, ώστε να επιτευχθεί επιφανειακή φόρτιση σε μέταλλο 0.0-3.0at/nm².

Η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των παραπάνω δειγμάτων πραγματοποιήθηκε από την Δρ. Sonia Carabineiro, στα πλαίσια της διμερούς συνεργασίας Ελλάδα-Πορτογαλία και αποτελούν τμήμα της διδακτορικής διατριβής της Δρ. Ελένης Πάπιστα [16].

4.5 Μέθοδοι χαρακτηρισμού καταλυτών

4.5.1 Ειδική επιφάνεια (BET)

Για τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των καταλυτών χρησιμοποιήθηκαν ισόθερμες καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης σε θερμοκρασία -196°C μέσω της συσκευής Nova 2200e (Quantachrome). Για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των καταλυτικών δειγμάτων ακολουθήθηκε η μέθοδος Brunauer-Emmett-Teller (BET) σε σχετική πίεση εύρους 0,05-0,30. Ο συνολικός όγκος των πόρων υπολογίστηκε με βάση τον όγκο του αζώτου στην υψηλότερη σχετική πίεση, ενώ η μέση διάμετρος των πόρων υπολογίστηκε με βάση τη μέθοδο Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Τα δείγματα πριν από τις μετρήσεις υπέστησαν απαερίωση στους 160°C για 5 ώρες υπό συνθήκες κενού και τα πειράματα έλαβαν χώρα υπό ροή αέρα με ρυθμό θέρμανσης $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$.

4.5.2 Redox χαρακτηρισμός (H_2 -TPR)

Για τη μελέτη των οξειδοαναγωγικών χαρακτηριστικών των εξεταζόμενων καταλυτικών συστημάτων πραγματοποιήθηκαν δοκιμές θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (TPR) σε αναγωγική ατμόσφαιρα (H_2). Χρησιμοποιήθηκε το πλήρως αυτοματοποιημένο όργανο καταλυτικού χαρακτηρισμού AMI-200. Σε ένα τυπικό πείραμα TPR, τοποθετήθηκαν 50 mg δείγματος μέσα σε σωλήνα χαλαζία σχήματος U, ο οποίος βρίσκεται μέσα σε ηλεκτρικό φούρνο και θερμαίνεται στους 100°C με ρυθμό $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ υπό ροή He $29\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ και ροή H_2 $1.5\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$. Η διαδικασία αυτή ακολουθείται για την απομάκρυνση του νερού και κάθε άλλου πιθανού φυσικά ροφημένου σωματιδίου. Στη συνέχεια, το δείγμα ψυχραίνεται σε θερμοκρασία δωματίου πριν από τη λήψη φασμάτων TPR.

4.5.3 Μέθοδοι προσδιορισμού επιφανειακών χαρακτηριστικών

Για τον προσδιορισμό των επιφανειακών χαρακτηριστικών των καταλυτικών συστημάτων που μελετήθηκαν, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (X-ray photoelectron spectroscopy - XPS), καθώς και η φασματοσκοπική τεχνική CO-DRIFTS. Η επίδραση της χρήσης Cs στη χημεία του καταλύτη αναλύθηκε με πειράματα CO-DRIFTS.

5. Αποτελέσματα πειραμάτων - Σχολιασμός

5.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο εξετάστηκε η καταλυτική διάσπαση του N_2O σε επιφανειακά μη προωθημένα και προωθημένα με Cs (0.0-3.0 κ.β.% Cs) μικτά οξειδία $CuO-CeO_2$. Η ενεργότητα των καταλυτών μελετήθηκε σε συνθήκες απουσίας, αλλά και παρουσίας οξυγόνου. Για την κατανόηση της επίδρασης του Cs στην καταλυτική ενεργότητα των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν, πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός των φυσικοχημικών, οξειδοαναγωγικών και επιφανειακών χαρακτηριστικών του κάθε δείγματος. Ακολουθεί απεικόνιση και ανάλυση των αποτελεσμάτων της τεχνικής H_2 -TPR για τον προσδιορισμό των οξειδοαναγωγικών χαρακτηριστικών και της τεχνικής της φασματοσκοπίας υπερύθρου (CO-DRIFTS) για τον προσδιορισμό των επιφανειακών χαρακτηριστικών του κάθε καταλύτη. Επίσης, παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα διαγράμματα μετατροπής του N_2O από τα οποία προκύπτει ο βέλτιστος καταλύτης (1.0Cs/Ce-Cu-pp), αλλά και η επίδραση της ωριαίας ταχύτητας χώρου (GHSV) και του χρόνου παραμονής (TOS) στην ενεργότητα αυτού του καταλύτη.

5.2 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των καταλυτικών δειγμάτων

5.2.1 Μελέτη φυσικοχημικών χαρακτηριστικών (Ειδική επιφάνεια-BET)

Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται τα μορφολογικά χαρακτηριστικά (ειδική επιφάνεια BET) των εξεταζόμενων δειγμάτων, που προσδιορίστηκαν με τις μεθόδους BET και XRD. Όπως μπορούμε να διαπιστώσουμε η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια αντιστοιχεί στον μη ενισχυμένο καταλύτη και με την αύξηση της φόρτισης σε Cs μειώνεται ελαφρώς. Πιο συγκεκριμένα όσον αφορά την ειδική επιφάνεια BET προκύπτει η ακόλουθη σειρά: Cs-0.0 ($57.1 \text{ m}^2/\text{g}$) > Cs-0.5 ($39.6 \text{ m}^2/\text{g}$) > Cs-1.0 ($31.7 \text{ m}^2/\text{g}$) > Cs-2.0 ($24.0 \text{ m}^2/\text{g}$) > Cs-3.0 ($12.2 \text{ m}^2/\text{g}$). Φαίνεται ότι ο καταλύτης με τη βέλτιστη

απόδοση (1.0 Cs/Ce-Cu pp)*, έχει να επιδείξει μία μέση τιμή ειδικής επιφάνειας BET (31.7 m²/g), συγκρινόμενος με τα υπόλοιπα δείγματα. Η σταδιακή αυτή μείωση της ειδικής επιφάνειας BET θα μπορούσε πιθανώς να ερμηνευτεί σαν αποτέλεσμα του μερικού αποκλεισμού κάποιων ατόμων χαλκού από υπάρχοντα νιτρικά στην καταλυτική επιφάνεια, ή ακόμη και από τη μειωμένη διασπορά του χαλκού.

*Τα αποτελέσματα καταλυτικής ενεργότητας και ο καταλύτης με τη βέλτιστη απόδοση παρουσιάζονται εκτενώς στην ενότητα 5.2. Οι ιδιότητες του βέλτιστα ενισχυμένου καταλύτη αποδίδονται με διαφορετικό χρώμα στους Πίνακες.

Πίνακας 5.1: Συνοπτικός πίνακας μορφολογικών (BET) και δομικών (XRD) χαρακτηριστικών των υπό μελέτη δειγμάτων

Δείγμα	S _{BET} (m ² /g)	Μέση διάμετρος κρυσταλλιτών δημητρίας, D _{XRD} (nm)	Μέση διάμετρος κρυσταλλιτών CuO, D _{XRD} (nm)
0.0 Cs/Ce-Cu pp	57.1	13.3±0.2	28.6±0.5
0.5 Cs/Ce-Cu pp	39.6	16.3±0.2	18.2±0.5
1.0 Cs/Ce-Cu pp	31.7	13.5±0.2	24.3±0.5
2.0 Cs/Ce-Cu pp	24.0	14.2±0.2	38.7±1
3.0 Cs/Ce-Cu pp	12.2	18.1±0.2	31.4±1

Με την τεχνική περίθλασης ακτίνων - X (XRD) πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός του μεγέθους των κρυσταλλιτών της δημητρίας και του τενορίτη (CuO). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρατίθενται στον Πίνακα 5.1 και μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η σταδιακή μείωση της ειδικής επιφάνειας BET συμφωνεί σε καλό επίπεδο, με εξαίρεση την περίπτωση του δείγματος 0.5 Cs/Ce-Cu pp, με τη σταδιακή αύξηση της διαμέτρου των κρυσταλλιτών της δημητρίας όσο αυξάνεται η φόρτιση σε Cs. Όσον αφορά τη διάμετρο των κρυσταλλιτών CuO η εναλλαγή του μεγέθους της δε φαίνεται να ακολουθεί το αντίστοιχο μοτίβο. Τέλος, αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι στον βέλτιστης αποδοτικότητας καταλύτη συνδυάζονται μέσες

τιμές διαμέτρων κρυσταλλιτών δημητριάς-τενορίτη, γεγονός που υποδεικνύει ότι η κατάλληλη αναλογία $\text{Cu}^+/\text{Ce}^{3+}$ επιτυγχάνει την καλύτερη deN_2O απόδοση.

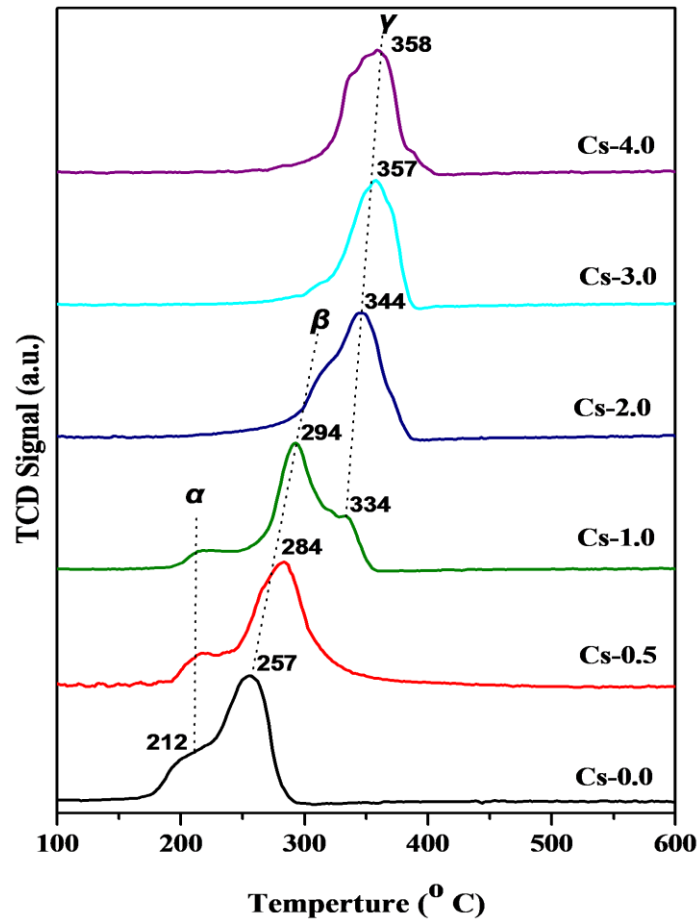
5.2.2 Μελέτη οξειδοαναγωγικών (H_2 -TPR) χαρακτηριστικών

Η επίδραση της ενίσχυσης με προωθητές Cs στις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των καταλυτών μικτών οξειδίων CuO-CeO_2 διερευνήθηκε χρησιμοποιώντας την τεχνική H_2 -TPR στο εύρος θερμοκρασιών 25-1000°C και τα αποτελέσματα TPR παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2, καθώς και στο Σχήμα 5.1.

Πίνακας 5.2: Συνοπτικός πίνακας επιφανειακών (CO-DRIFTS) και οξειδοαναγωγικών (TPR) χαρακτηριστικών των υπό μελέτη δειγμάτων

Δείγμα	Κορυφές TPR (°C)	Ζώνες CO-DRIFTS (cm^{-1})	Cu^+ (%)	Ce^{3+} (%)
0.0 Cs/Ce-Cu pp	212 , 257	2116	23.2	25.9
0.5 Cs/Ce-Cu pp	212 , 284	2097	20.2	31.0
1.0 Cs/Ce-Cu pp	212 , 294 , 334	2110	25.3	24.5
2.0 Cs/Ce-Cu pp	294 , 344	2100	*	28.8
3.0 Cs/Ce-Cu pp	357	-	*	30.3

*Δε μετρήθηκαν λόγω επικάλυψης του Cu



Σχήμα 5.1: Προφίλ TPR μη ενισχυμένου και ενισχυμένων με Cs (0.0-4% κ.β. Cs) Ce-Cu-pp δειγμάτων

Όπως διαπιστώνεται, γίνεται αποδεκτό ότι υπάρχουν τρία διαφορετικά είδη CuO_x που παρουσιάζονται σε τρεις διαφορετικές κορυφές αναγωγής του επιφανειακού οξυγόνου:

- ευρέως διασκορπισμένα είδη CuO στην επιφάνεια δημητρίας (κορυφή α).
- Ιόντα Cu^{2+} συσσωματωμένα στο πλέγμα CeO_2 και/ή μικρά συσσωματώματα CuO_x (κορυφή β).
- Φάση μάζας CuO_x (κορυφή γ).

Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζονται τα προφίλ TPR των εξεταζόμενων δειγμάτων. Το προφίλ του μη προωθημένου Ce-Cu-pp καταλύτη εμφανίζει δύο κορυφές αναγωγής του επιφανειακού οξυγόνου στην περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 200 και 300°C. Η κύρια κορυφή αναγωγής στο ίδιο δείγμα επικεντρώνεται στους 257°C (κορυφή β) και αντιστοιχεί στην αναγωγή του Cu^{2+} σε Cu^+ [139,140], ενώ μία μικρότερη κορυφή αναγωγής εντοπίζεται στους 212°C (κορυφή α) και η ύπαρξή της θα μπορούσε να

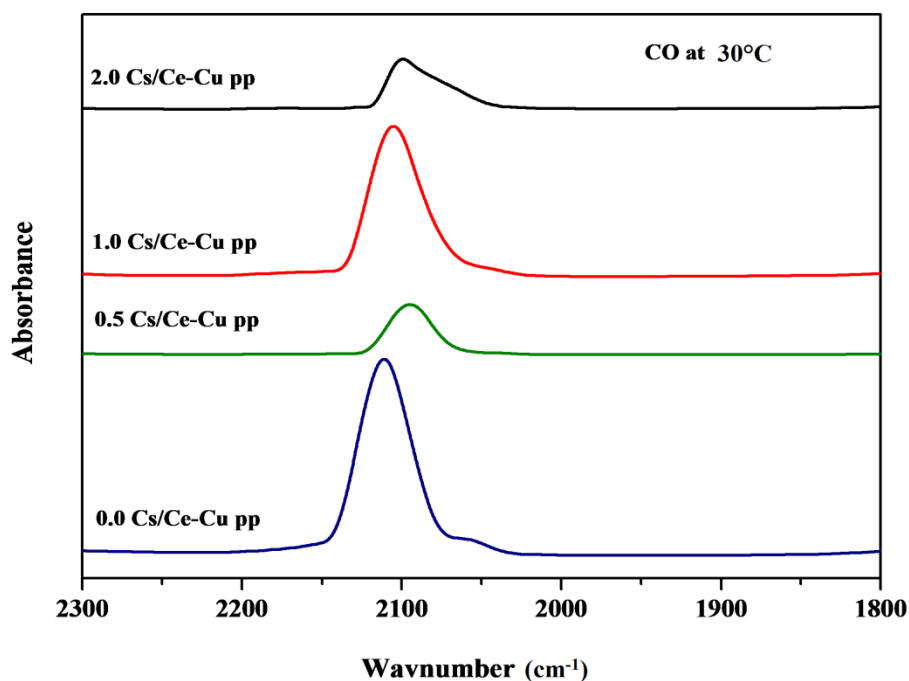
αποδοθεί στην αναγωγή πολύ μικρών κρυσταλλιτών CuO ευρέως διασκορπισμένων στην επιφάνεια στήριξης CeO₂. Με την προσθήκη Cs και τη σταδιακή αύξηση της ποσότητάς του στο καταλυτικό σύστημα παρατηρούμε μία μείωση της έντασης της κορυφής α, η οποία φαίνεται να εξαφανίζεται εντελώς σε φορτίσεις μεγαλύτερες από 1.0 at Cs/nm².

Παράλληλα, στην περίπτωση του βέλτιστα ενισχυμένου δείγματος (1.0Cs/Ce-Cu-pp) διακρίνουμε την εμφάνιση κοντά στους 334°C μίας νέας αναγωγικής κορυφής (κορυφή γ) και ταυτόχρονη μείωση της κορυφής β, η οποία σε φορτίσεις μεγαλύτερες από 2.0 at Cs/nm² έχει εξαφανιστεί πλήρως. Ο σχηματισμός της καινούριας γ κορυφής θα μπορούσε ενδεχομένως να αποδοθεί στην αναγωγή της μερικώς οξειδωμένης Cu₂O φάσης (αναγωγή από Cu²⁺ σε Cu⁰) [141].

Επιπρόσθετα, με την αύξηση του περιεχομένου σε Cs γίνεται εμφανής μία συστηματική μετατόπιση των αναγωγικών κορυφών β και γ προς υψηλότερες θερμοκρασίες, υποδεικνύοντας την ηλεκτρονική επίδραση των ηλεκτροθετικών τροποποιητών (Cs) και την ενίσχυση του δεσμού μετάλλου-οξυγόνου μέσω της σταθεροποίησης των ιόντων Cu⁺. Αυτό ενδεχομένως να σχετίζεται και με το γεγονός ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις το Cs καταλαμβάνει τις ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του Cu, επηρεάζοντας κατά συνέπεια την καταλυτική του δράση [142].

Συνοψίζοντας, διαπιστώθηκε ότι το βέλτιστα αποδοτικό καταλυτικό σύστημα 1.0Cs/Ce-Cu-pp, παρουσιάζει υψηλή αναγωγισιμότητα, γεγονός που εξηγεί την πολύ καλή του επίδοση στην deN₂O απόδοση, καθώς επιτυγχάνεται οξείδωση και απομάκρυνση του επιφανειακού οξυγόνου μέσω της αναγωγής των ιόντων Cu (από Cu⁺ σε Cu⁰, από Cu²⁺ σε Cu⁺, καθώς και από Cu²⁺ σε Cu⁰). Επίσης, η βέλτιστη συμπεριφορά παρατηρήθηκε σε χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης Cs με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς όπως ήδη αναφέρθηκε, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις αλκαλίου παρεμποδίζεται η καταλυτική ενεργότητα λόγω της κατάληψης των ενεργών θέσεων από άτομα αλκαλίου (συγκεκριμένα στο παρόν πείραμα Cs).

5.2.3 Μετρήσεις φασματοσκοπίας υπερόθρου (CO-DRIFTS)



Σχήμα 5.2: Αποτελέσματα φασματοσκοπίας υπερόθρου CO-DRIFTS των εξεταζόμενων δειγμάτων

Ακολούθησε μία σειρά πειραμάτων *in situ* μετρήσεων φασματοσκοπίας υπερόθρου CO-DRIFTS, ώστε να ερευνηθεί η επίδραση της ενίσχυσης με Cs στη χημεία της επιφάνειας των CuO-CeO₂ που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης. Τα φάσματα DRIFTS παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.2 όπως καταγράφηκαν στην νC-O εκτεταμένης παλμικής λειτουργίας περιοχή για τον μη προωθημένο και τους ενισχυμένους με Cs καταλύτες, ακολουθώντας 30 λεπτών απορρόφηση CO (1 vol% CO/He) και 5 λεπτά καθαρισμό με He στους 30°C.

Από τη βιβλιογραφία προκύπτει ότι οι δονήσεις που αποδίδονται στο CO που προσροφάται σε θέσεις Cu μπορούν να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες [143]:

- Cu²⁺ είδη καρβονυλίου με απορρόφηση πάνω από 2140 cm⁻¹,
- Cu⁺ είδη καρβονυλίου με απορρόφηση μεταξύ 2140 και 2110 cm⁻¹ και
- Cu⁰ είδη καρβονυλίου τα οποία συνήθως απορροφούν με συχνότητα μικρότερη από 2110 cm⁻¹.

Παρατηρώντας της καμπύλες CO-DRIFTS διακρίνουμε ότι το μη προωθημένο Cu-Ce-pp δείγμα παρουσιάζει μία έντονη υπέρυθρη ζώνη απορρόφησης, η κύρια κορυφή της οποίας επικεντρώνεται στα 2116 cm^{-1} , ενώ ταυτόχρονα εντοπίζεται μία εμφανώς ασθενέστερη κορυφή που εκτείνεται μεταξύ των κυματαριθμών 2020 και 2070 cm^{-1} . Η πρώτη και έντονη κορυφή αποδίδεται στην ρόφηση ειδών CO σε οξειδωμένες Cu^+ θέσεις, ενώ η ασθενής κορυφή στην ρόφηση CO σε είδη καρβονυλίου Cu^0 [143].

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η προσθήκη 0.5% κ.β. Cs στο Cu-Ce-pp δείγμα, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της έντασης της ζώνης, καθώς και τη σταδιακή μετατόπισή της σε χαμηλότερους κυματαριθμούς ($\sim 2100\text{ cm}^{-1}$) [143], υποδηλώνοντας έτσι την εμφάνιση μεταλλικού Cu^0 σαν αποτέλεσμα της αναγωγής των ιόντων Cu^+ σε Cu^0 εξαιτίας της παρουσίας του Cs. Αυτή η μετατόπιση σε χαμηλότερους κυματαριθμούς υποδεικνύει ότι η αλληλεπίδραση του Cs με την καταλυτική επιφάνεια οδηγεί σε τροποποίηση των επιφανειακών χαρακτηριστικών.

Ωστόσο, διακρίνουμε ότι στον βέλטיστα ενισχυμένο καταλύτη αυξάνεται και πάλι η ένταση της ζώνης απορρόφησης, γεγονός που αποδεικνύει τις ευεργετικές ιδιότητες που προσδίδει στα μίκτα οξείδια CuO/CeO_2 η ενίσχυση με την κατάλληλη ποσότητα αλκαλίου (Cs). Σε μεγαλύτερες φορτίσεις με Cs, η ένταση της ζώνης απορρόφησης αρχίζει να μειώνεται και πάλι και ο καταλύτης εμφανίζει μειωμένη ενεργότητα.

Με τις μετρήσεις CO-DRIFTS, λοιπόν επιβεβαιώνονται και τα προηγούμενα αποτελέσματα TPR, καθώς γίνεται εμφανές ότι η συνύπαρξη σταθεροποιημένων ιόντων Cu^+ και μεταλλικού Cu^0 διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην deN_2O διεργασία, όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια, διευκολύνοντας την αναγωγικότητα των Cu/CeO_2 καταλυτών και επομένως την απομάκρυνση του επιφανειακού οξυγόνου.

5.2.4 Μελέτη επιφανειακών χαρακτηριστικών (XPS)

Για τη λήψη πληροφοριών σχετικά με την οξειδωτική κατάσταση του Cu και του Ce καθώς και την επιφανειακή χημεία των καταλυτών, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS). Με τα πειράματα που διεξήχθησαν προσδιορίστηκε η σχετική περιεκτικότητα των ειδών Ce^{3+} και Cu^+ όλων των υπό μελέτη δειγμάτων και απεικονίζεται στον Πίνακα 5.2. Το δείγμα 1.0Cs/Ce-

Cu-pp παρουσιάζει τη χαμηλότερη ποσότητα ιόντων Ce^{3+} (24.5%) σε συνδυασμό με την υψηλότερη ποσότητα ιόντων Cu^+ (25.3%) πιθανώς λόγω της συνεργιστικής αλληλεπίδρασης μεταξύ χαλκού \leftrightarrow καισίου \leftrightarrow δημητρίου που διευκολύνει την οξειδοαναγωγική ισορροπία:



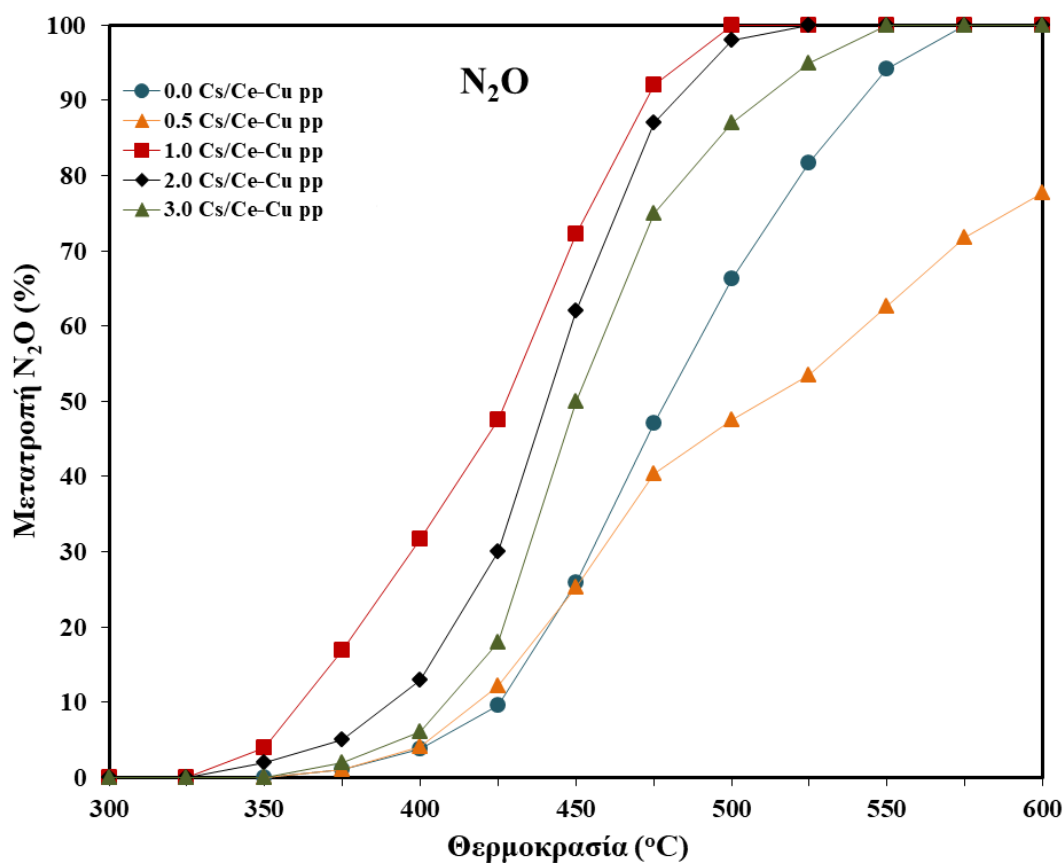
Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι το δείγμα 0.5Cs/Ce-Cu-pp εμφανίζει την υψηλότερη συγκέντρωση ειδών Ce^{3+} , γεγονός το οποίο έρχεται σε απόλυτη συμφωνία, όπως θα φανεί στα αποτελέσματα καταλυτικής ενεργότητας, με τη μειωμένη καταλυτική του απόδοση. Επίσης, παρατηρούμε ότι με την αύξηση της ποσότητας του Cs η μεταβολή της περιεκτικότητας (%) των ειδών Ce^{3+} δεν ακολουθεί κάποιο συγκεκριμένο μοτίβο, αντιθέτως αυξομειώνεται, κάτι που θα μπορούσε πιθανώς να αποδοθεί σε διάφορες παραμέτρους, όπως είναι η έκταση των αλληλεπιδράσεων Cu-δημητρίου και η συγκέντρωση των επιφανειακών ατελειών. Οι Yeol-Lim Lee et.al. [144], έχουν καταγράψει ότι η προσθήκη αλκαλίου σε καταλύτες Co/CeO₂ δεν επηρεάζει ξεκάθαρα τη συγκέντρωση των ειδών Ce^{3+} .

Όσον αφορά τη συγκέντρωση των ιόντων Cu^+ , το βέλτιστα ενισχυμένο δείγμα (1.0Cs/Ce-Cu-pp) εμφανίζει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Cu^+ (25.3%), ακολουθεί το μη προωθημένο δείγμα με 23.2% και το 0.5Cs/Ce-Cu-pp με 20.2%. Η σειρά αυτή φαίνεται να έρχεται σε καλή συμφωνία με την deN₂O απόδοση των καταλυτικών δειγμάτων, όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια, αποδεικνύοντας το σημαντικό ρόλο που διαδραματίζουν τα ιόντα Cu^+ .

5.3 Αποτελέσματα καταλυτικής ενεργότητας

5.3.1 Μετατροπή N₂O απουσία O₂

Στο Σχήμα 5.3 απεικονίζεται η μετατροπή του N₂O σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας σε συνθήκες απουσίας O₂, τόσο για τον μη ενισχυμένο όσο και για τους ενισχυμένους με Cs καταλύτες. Παρατηρώντας το διάγραμμα γίνεται προφανής η ευεργετική επίδραση της ενίσχυσης με Cs στους καταλύτες.



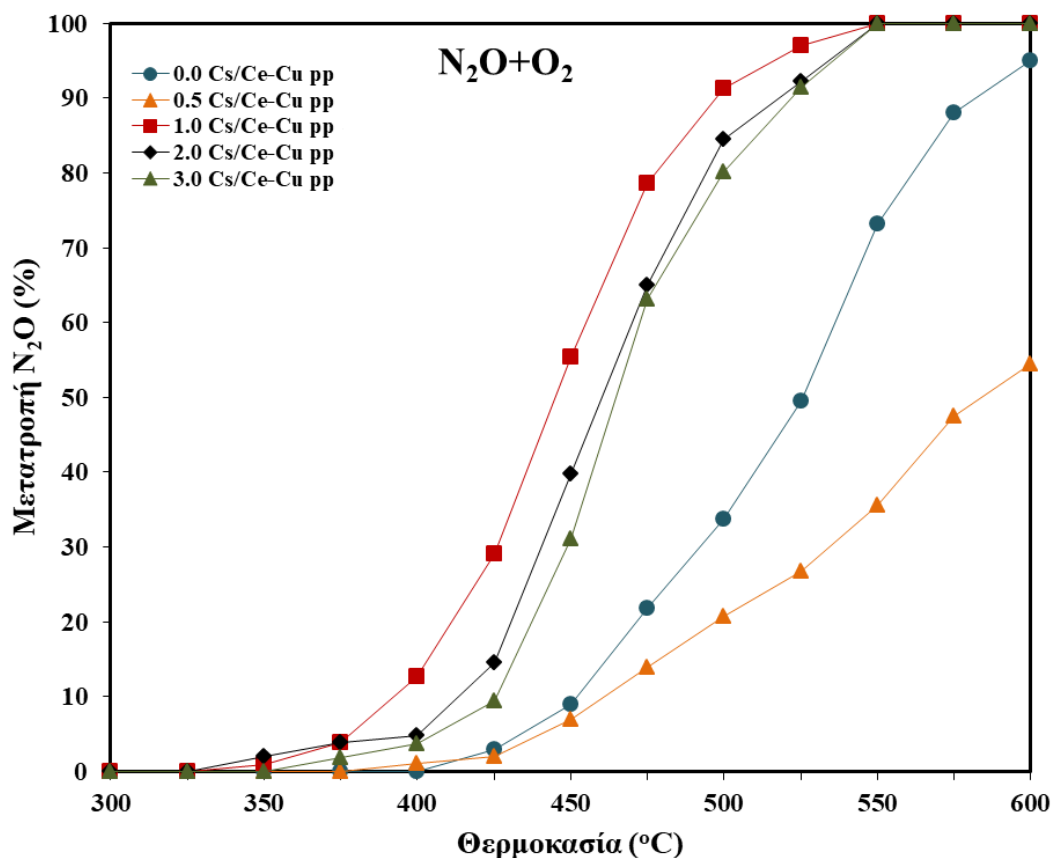
Σχήμα 5.3: Απόδοση deN₂O μη ενισχυμένου και ενισχυμένων καταλυτών απουσία O₂

Η χειρότερη καταλυτική συμπεριφορά παρουσιάζεται από το δείγμα 0.5Cs/Ce-Cu-pp, το οποίο προσφέρει περίπου 75% μετατροπή του N₂O στους 600°C, ενώ η βέλτιστη συμπεριφορά παρατηρείται για το δείγμα 1.0Cs/Ce-Cu-pp, με το οποίο επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή του N₂O σε θερμοκρασία περίπου 500°C. Παρά την υψηλή

ενεργότητα του καταλύτη με φόρτιση 1.0 at Cs/nm^2 , είναι εμφανές ότι μεγαλύτερες φορτίσεις σε Cs παρεμποδίζουν την απόδοση των μικτών οξειδίων, αφού η πλήρης απομάκρυνση του N_2O επιτυγχάνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες ($500\text{-}550^\circ\text{C}$). Λαμβάνοντας υπόψη την απόδοση του κάθε δείγματος όσον αφορά τη μετατροπή του N_2O προκύπτει η ακόλουθη σειρά ενεργότητας: $1.0\text{Ce-Cu-pp} > 2.0\text{Ce-Cu-pp} > 3.0\text{Ce-Cu-pp} > 0.0\text{Ce-Cu-pp} > 0.5\text{Ce-Cu-pp}$.

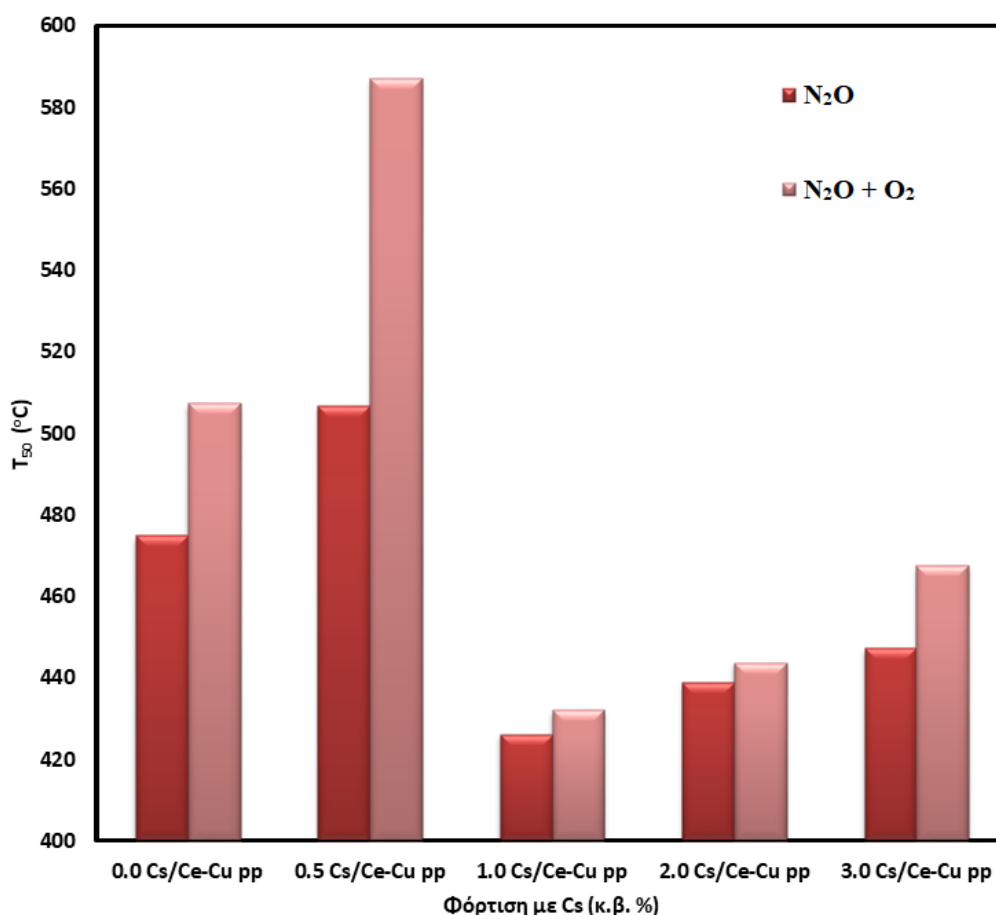
5.3.2 Μετατροπή N_2O παρουσία περίσσειας O_2

Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζεται η αντίστοιχη deN_2O απόδοση των εξεταζόμενων καταλυτικών συστημάτων υπό συνθήκες περίσσειας O_2 ($2 \text{ v/v}\% \text{ O}_2$).



Σχήμα 5.4: Απόδοση deN_2O μη ενισχυμένου και ενισχυμένων καταλυτών παρουσία περίσσειας O_2

Διακρίνουμε ότι η καταλυτική ενεργότητα επηρεάζεται σε όλες τις περιπτώσεις με την προσθήκη περίσσειας O_2 στο μίγμα τροφοδοσίας και η ύπαρξη οξυγόνου παρεμποδίζει την απόδοση των καταλυτών, οδηγώντας σε μετατόπιση των καμπυλών μετατροπής του N_2O σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι παρόλο που όλες οι καμπύλες μετατοπίστηκαν σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπως ήδη αναφέρθηκε, στην περίπτωση του μη προωθημένου δείγματος παρατηρείται μετατόπιση του προφίλ διάσπασης του N_2O σε υψηλότερες θερμοκρασίες (~45°C), σε σύγκριση με τη μετατόπιση κατά 20°C στην περίπτωση του βέλτιστα ενισχυμένου καταλύτη (1.0Cs/Ce-Cu-pp), υποδεικνύοντας τη θετική επίδραση της ενίσχυσης με Cs στη διάσπαση του N_2O παρουσία O_2 . Τέλος, συγκρίνοντας τα δύο διαγράμματα, αποδεικνύεται ότι η σειρά ενεργότητας των καταλυτικών συστημάτων παραμένει αμετάβλητη τόσο απουσία όσο και παρουσία περίσσειας O_2 .



Σχήμα 5.5: Επίδραση των συνθηκών αντίδρασης (απουσία/παρουσία περίσσειας O_2) και της φόρτισης με Cs στη θερμοκρασία που απαιτείται για 50% μετατροπή N_2O (T_{50})

Στο Σχήμα 5.5 απεικονίζεται η επίδραση τόσο της φόρτισης με αλκάλιο (Cs) όσο και των συνθηκών αντίδρασης (παρουσία/απουσία περίσσειας οξυγόνου) στη θερμοκρασία που απαιτείται για 50% μετατροπή του N₂O (T₅₀). Παρατηρώντας και συγκρίνοντας τις δύο καταστάσεις, είναι εμφανές ότι η deN₂O συμπεριφορά του καταλύτη Ce-Cu-pp σε συνθήκες περίσσειας O₂ ενισχύεται σημαντικά με την προσθήκη Cs, ενώ απουσία O₂ το σύστημα επηρεάζεται σε μικρότερο βαθμό από την ενίσχυση με αλκάλιο. Πιο συγκεκριμένα, η παραπάνω διαπίστωση γίνεται περισσότερο κατανοητή αν συγκρίνουμε την ενεργότητα του βέλτιστου καταλύτη με αυτή του μη προωθημένου καταλύτη. Διαπιστώνουμε ότι το δείγμα 1.0Cs/Ce-Cu-pp προσφέρει σημαντική μείωση της T₅₀ κατά ~ 70°C σε συνθήκες παρουσίας O₂ και κατά ~ 50°C απουσία O₂, συγκριτικά με την T₅₀ που απαιτείται για τον μη ενισχυμένο καταλύτη.

5.3.3 Επίδραση της ωριαίας ταχύτητας χώρου (GHSV) και του χρόνου παραμονής στον ατμό (TOS) στη διάσπαση του N₂O

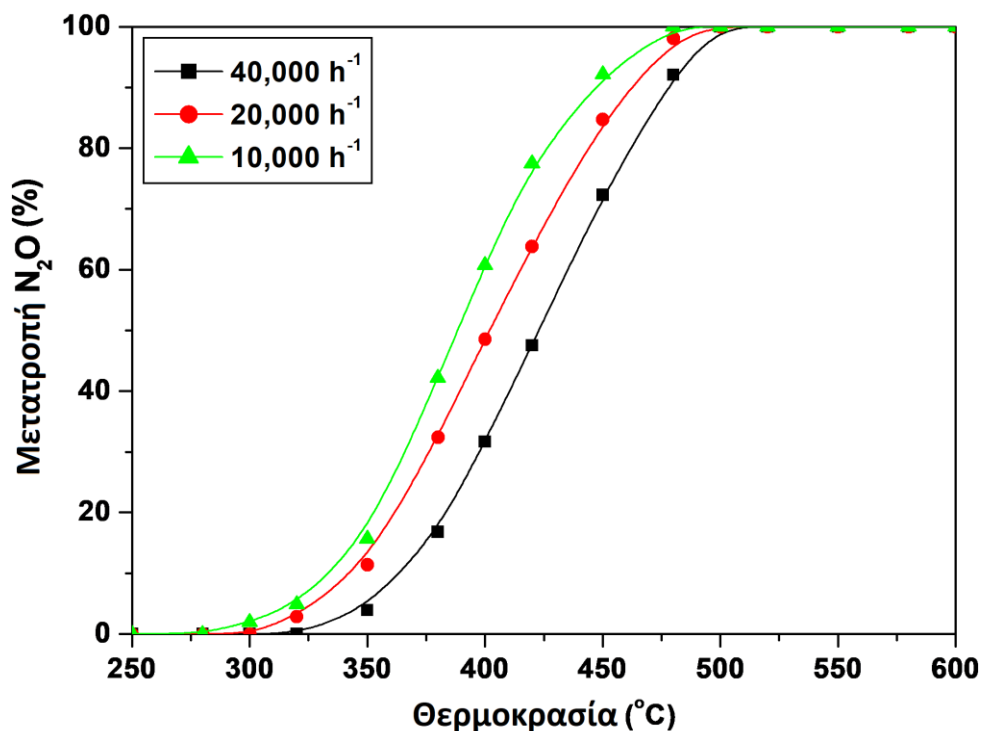
Σημαντικό ρόλο στη διάσπαση του N₂O παίζει και ο μέσος χρόνος παραμονής (τ) του αέριου μίγματος στο εσωτερικό του αντιδραστήρα ή το αντίστροφο του χρόνου αυτού που είναι η ταχύτητα χώρου ($S = \frac{1}{\tau}$). Για καταλυτικούς αντιδραστήρες σταθερής κλίνης η ταχύτητα χώρου ονομάζεται διαφορετικά και ογκομετρική ωριαία ταχύτητα χώρου (Gas Hourly Space Velocity - GHSV) και ορίζεται με βάση την ογκομετρική παροχή (Q) και τη μάζα του καταλύτη (W) ως εξής:

$$GHSV = \frac{Q}{W} \quad (5.2)$$

Μετά τη διεξαγωγή των πειραμάτων και την εύρεση του βέλτιστου ως προς την deN₂O απόδοση καταλύτη, διερευνήθηκε η επίδραση της ογκομετρικής ωριαίας ταχύτητας χώρου και του χρόνου παραμονής του αέριου μείγματος στον ατμό στη μετατροπή του N₂O.

Η καταλυτική συμπεριφορά του βέλτιστα ενισχυμένου καταλύτη (1.0Cs/Ce-Cu-pp) εξετάστηκε περαιτέρω μεταβάλλοντας το GHSV από 40.000 h⁻¹, σε 20.000 h⁻¹ και 10.000 h⁻¹, συνθήκες που συνήθως επικρατούν σε περιβάλλον πραγματικών

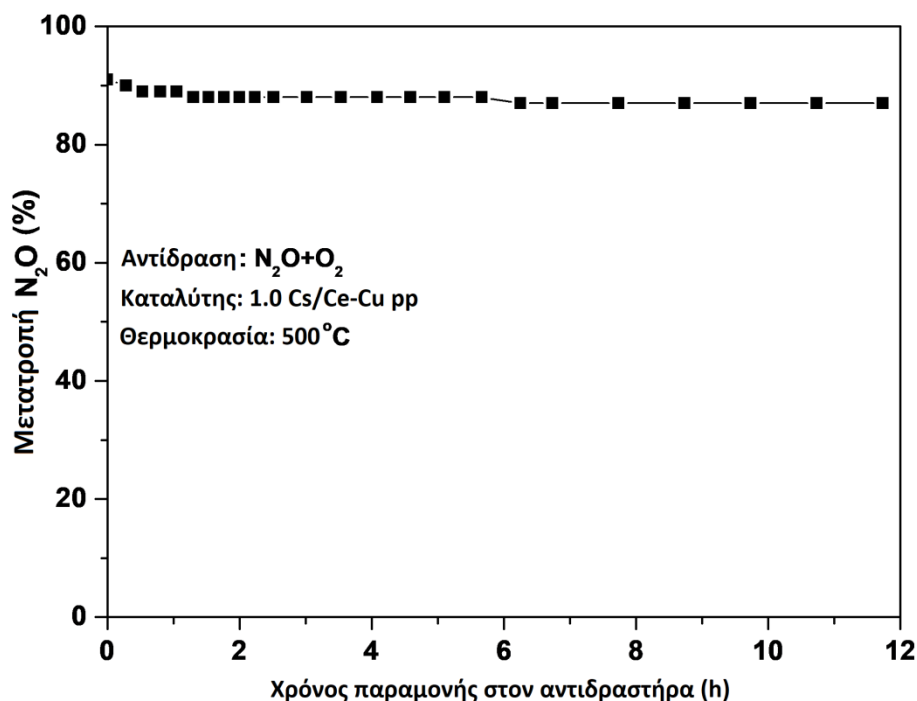
συνθηκών. Να σημειωθεί ότι στις 20.000 h⁻¹ η μάζα του καταλύτη διπλασιάστηκε (200 mg), ενώ στις 10.000 h⁻¹ τετραπλασιάστηκε (400 mg). Τα πειράματα διεξήχθησαν απουσία O₂ και τα σχετικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.6.



Σχήμα 5.6: Επίδραση της GHSV στην deN₂O απόδοση του βέλτιστα ενισχυμένου με Cs καταλύτη (1.0Cs/Ce-Cu-pp). Συνθήκες αντίδρασης: 1000 ppm N₂O

Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει το αναμενόμενο συμπέρασμα ότι αυξάνοντας το χρόνο παραμονής του αντιδρώντος μίγματος στην καταλυτική κλίνη, δηλαδή μειώνοντας το GHSV από 40.000 h⁻¹ σε 10.000 h⁻¹, ενισχύεται η διάσπαση του N₂O και το προφίλ μετατροπής του μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ωστόσο, είναι προφανές ότι η μετατόπιση αυτή δεν είναι ιδιαίτερα έντονη και επιτυγχάνεται και στις τρεις περιπτώσεις πλήρης μετατροπή της αρχικής ποσότητας του N₂O σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ 485-500°C. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει την ικανότητα του βέλτιστα ενισχυμένου με Cs καταλύτη να μειώνει το N₂O σε ένα ευρύ φάσμα τιμών GHSV. Επομένως, η επιλογή των δεδομένων συνθηκών αντίδρασης (GHSV=40.000 h⁻¹) έγινε με βάση την αναγκαιότητα

κατανάλωσης όσο το δυνατόν μικρότερης ποσότητας καταλύτη, ώστε να μην επιβαρυνθεί το συνολικό κόστος της διεργασίας.



Σχήμα 5.7: Μετατροπή του N_2O σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής (12h) του μίγματος στους 500°C παρουσία περίσσειας O_2

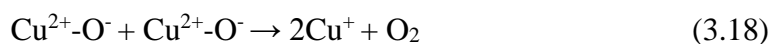
Τέλος, διεξήχθησαν πειράματα σταθερότητας μεγάλης διάρκειας (long-term stability tests) στο βέλτιστο καταλυτικό σύστημα 1.0Cs/Ce-Cu-pp, με σκοπό την εκτίμηση της δυνατότητας μείωσης του N_2O σε πρακτικές εφαρμογές. Στο Σχήμα 5.7 απεικονίζεται η μετατροπή του N_2O σαν συνάρτηση του χρόνου παραμονής (Time-On-Stream/TOS) του μίγματος σε θερμοκρασία 500°C σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου (1000 ppm N_2O + 2.0 v/v% O_2). Σημαντικά κρίνονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών, όπου γίνεται εμφανές ότι η de N_2O απόδοση του βέλτιστου δείγματος παραμένει σχετικά σταθερή και ίση με περίπου 90% για τουλάχιστον 12h. Αν και η μετατροπή του N_2O πραγματοποιείται με μεγαλύτερη συχνότητα κατά τις 6 πρώτες ώρες παραμονής του αέριου μίγματος σε επαφή με την καταλυτική κλίνη, μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η σταθερότητα του καταλυτικού συστήματος οδηγώντας σε μετατροπή της ίδιας τάξης και για τις επόμενες 6h παραμονής. Αποδεικνύεται λοιπόν ξεκάθαρα η ικανότητα του καταλύτη 1.0Cs/Ce-Cu-pp να αυτό-

γεννάται, μέσω της εκρόφησης οξυγόνου από τις ενεργές θέσεις ακόμα και σε οξειδωτικές συνθήκες. Ωστόσο, η επίδραση ουσιών που συνυπάρχουν στα απαέρια πραγματικών διεργασιών, όπως H₂O και NO, στην ενεργότητα και σταθερότητα των ενισχυμένων με Cs μικτών οξειδίων CuO-CeO₂, θα πρέπει να ερευνηθεί εκτενέστερα ώστε να εκτιμηθεί η δυνατότητα εφαρμογής τους στην πράξη.

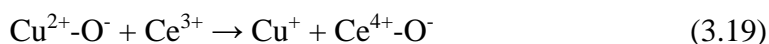
Με βάση τα παραπάνω ευρήματα, η επίδραση των ηλεκτροθετικών προωθητών στην ηλεκτρονιακή κατάσταση του Cu και συνεπώς στην καταλυτική απόδοση των μικτών οξειδίων CuO/CeO₂ μπορεί να αιτιολογηθεί ως εξής: όταν άτομα αλκαλίου προστίθενται στην επιφάνεια ενός καταλύτη, παρέχουν ηλεκτρονιακή ενίσχυση στην επιφάνεια του μετάλλου λόγω του φορτίου που βρίσκεται στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα [145].

Λόγω του γεγονότος ότι το N₂O είναι αποδέκτης ηλεκτρονίων (ηλεκτρονιόφιλο), αναμένεται ενίσχυση των χημειορροφικών δεσμών του με την εμπλουτισμένη ηλεκτρονιακά επιφάνεια του Cu, που σχετίζεται με τα ιόντα Cs. Έτσι, δεδομένου ότι η ρόφηση του N₂O θεωρείται ότι επιτυγχάνεται μέσω της δωρεάς φορτίου από τις μεταλλικές θέσεις (ενεργά καταλυτικά κέντρα) στα αντιδεσμικά τροχιακά του N₂O, ο ηλεκτρονικός εμπλουτισμός των ενεργών θέσεων μέσω αλκαλικών προωθητών [146] αναμένεται να διαδραματίσει καθοριστικό ρόλο στη ρόφηση του N₂O και στην μετέπειτα διάσπασή του.

Όσον αφορά τους καταλύτες που εξετάστηκαν (CuO-CeO₂), ο προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης διάσπασης του N₂O έχει ήδη περιγραφεί στην Ενότητα 3.8 και ο ρόλος του αλκαλίου στον παρακάτω μηχανισμό σχετίζεται με την αναγωγή του Cu²⁺ σε Cu⁺ (αντιδράσεις 3.16-3.20). Συνεπώς, η βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά του προωθημένου καταλύτη Ce-Cu-pp με φόρτιση 1 at Cs/nm² αποδίδεται στη βέλτιστη αναλογία οξειδο-αναγωγικών ζευγών Cu²⁺/Cu⁺.



Επιπλέον, όπως ήδη έχει αναφερθεί, ο ρόλος της ενίσχυσης με αλκάλιο είναι διττός, καθώς διευκολύνεται ο ανασυνδυασμός των ισχυρά ροφημένων ατόμων οξυγόνου που αποτελεί το ρυθμοκαθοριστικό στάδιο στο μηχανισμό διάσπασης του N₂O. Το βήμα του ανασυνδυασμού του ροφημένου οξυγόνου καθίσταται αναγκαίο, καθώς ακολουθείται από την εκρόφιση μοριακού οξυγόνου με αποτέλεσμα την αναγέννηση των ενεργών καταλυτικών θέσεων Cu⁺. Ωστόσο, ο ζητούμενος ανασυνδυασμός των ειδών οξυγόνου ώστε να επιτευχθεί η εκρόφιση του μοριακού οξυγόνου και η αναγέννηση των ενεργών θέσεων παρεμποδίζεται αισθητά στην περίπτωση των απομονωμένων θέσεων Cu²⁺-O⁻. Ως εκ τούτου όπως ήδη αναφέρθηκε, η αναγέννηση των ενεργών θέσεων πραγματοποιείται από τα "ευκίνητα" είδη οξυγόνου, που προέρχονται από το φορέα CeO₂ (αντιδράσεις 3.19, 3.20) [16].



Τέλος, η βέλτιστη deN₂O συμπεριφορά που παρουσίασε ο 1.0Cs/Ce-Cu-pp καταλύτης μπορεί να ερμηνευτεί διεξοδικότερα αν λάβουμε υπόψη τη σταθεροποίηση των ειδών Cu⁺ που υπέδειξαν τα αποτελέσματα των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των εξεταζόμενων καταλυτικών συστημάτων. Η ενίσχυση με Cs διευκολύνει τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη Cu²⁺/Cu⁺ και Ce³⁺/Ce⁴⁺, ενισχύοντας έτσι τη ρόφιση του N₂O στις ενεργές θέσεις του καταλύτη (αντίδραση 3.16) μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίων από τις εμπλουτισμένες με ηλεκτρόνια θέσεις Cu⁺ στα αντιδραστικά τροχιακά του N₂O, διευκολύνοντας με τη σειρά της τη διάσπαση του N₂O (αντίδραση 3.17) και τον ανασυνδυασμό των ισχυρά ροφημένων ειδών οξυγόνου (αντίδραση 3.19).

6. Συμπεράσματα - Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

6.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η επίδραση της επιφανειακής ενίσχυσης δια μέσου της προσθήκης ηλεκτροθετικού προωθητή, Cs (φόρτιση 0-3.0 κ.β.% Cs), στη μεταβολή των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών και στην deN₂O επίδοση των καταλυτών μικτών οξειδίων CuO-CeO₂ παρασκευασμένων με τη μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης (Cs/Ce-Cu-pp), κάτω από διαφορετικές συνθήκες τροφοδοσίας (απουσία/παρουσία περίσσειας O₂).

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξήχθησαν αποδεικνύουν την ευεργετική δράση που επιφέρει στα μικτά οξείδια η προσθήκη καισίου, ιδιαίτερα σε οξειδωτικές συνθήκες (2% κ.ο. O₂), αναδεικνύοντας την ανωτερότητα των καταλυτών με φόρτιση 1.0 at Cs/nm², καθώς ο καταλύτης 1.0Cs/Ce-Cu-pp επιτυγχάνει πλήρη διάσπαση του N₂O στους 550°C, συγκριτικά με τον μη προωθημένο καταλύτη που οδηγεί σε 70% μετατροπή του N₂O στην ίδια θερμοκρασία. Ωστόσο, παρατηρήθηκε ότι η deN₂O συμπεριφορά των μικτών οξειδίων CuO-CeO₂ επηρεάστηκε αρνητικά σε υψηλότερες φορτίσεις Cs και στις δύο περιπτώσεις συνθηκών τροφοδοσίας που εξετάστηκαν.

Τα αποτελέσματα ερμηνεύτηκαν κυρίως με βάση τις μελέτες χαρακτηρισμού, που υπέδειξαν ότι η προώθηση με αλκάλια μπορεί να επιφέρει σημαντικές τροποποιήσεις στις επιφανειακές και οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των καταλυτών. Πιο συγκεκριμένα, η ευεργετική επίδραση του προωθητή-Cs μπορεί να αποδοθεί στο πλήθος των ενεργών θέσεων Cu⁺. Ειδικότερα, σε συνθήκες ύπαρξης περίσσειας οξυγόνου, ενισχύεται η ρόφηση του N₂O στις θέσεις Cu⁺ και επομένως η διάσπασή του.

Όσον αφορά την απόδοση του καταλύτη με τη βέλτιστη φόρτιση (1 at Cs/nm²), η συμπεριφορά του αποδίδεται στη συνύπαρξη και κατάλληλη αναλογία των οξειδοαναγωγικών ζευγών Cu²⁺/Cu⁺ και Ce³⁺/Ce⁴⁺, συμβάλλοντας στην ενεργοποίηση του N₂O και στη μετέπειτα αναγέννηση των ενεργών κέντρων μέσω της εκρόφησης των ισχυρά ροφημένων ειδών οξυγόνου, που έχει σαν αποτέλεσμα την ενίσχυση της αντίδρασης διάσπασης του N₂O.

6.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Με βάση τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξήχθησαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, θα μπορούσαν να προταθούν κάποιες ιδέες για μελλοντική έρευνα στο πεδίο του περιορισμού ή/και της αντιμετώπισης των εκπομπών N_2O σε σταθερές και κινητές εφαρμογές. Καθώς η χρήση ηλεκτροθετικών προωθητών αποδεικνύεται πολλά υποσχόμενη στον τομέα της ετερογενούς κατάλυσης, γεγονός που μελετήθηκε και παρουσιάστηκε εκτενώς στη συγκεκριμένη εργασία, οι όποιες μελλοντικές ερευνητικές προσπάθειες είναι δυνατόν να εστιάσουν στους παρακάτω τομείς.

- **Ανάπτυξη βελτιωμένων τεχνικών για πρακτική εφαρμογή.**

Όπως έχει γίνει αντιληπτό από όσα έχουν ήδη αναφερθεί, για να θεωρηθεί επιτυχημένη μία τεχνική απομάκρυνσης ρύπων θα πρέπει να βρίσκει εφαρμογή στην πράξη και να διατηρείται αναλλοίωτη η αποτελεσματικότητά της σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης που επικρατούν στον τομέα της βιομηχανίας. Επομένως, μελλοντικά κρίνεται αναγκαία η μελέτη της αντοχής των καταλυτών στις διάφορες ουσίες (NO , O_2 , H_2O κλπ.) που συνυπάρχουν στα αερία και η ανάπτυξη βελτιωμένων τεχνικών που θα επιτρέπουν την ταυτόχρονη αντιμετώπιση των ουσιών αυτών με το N_2O . Ιδιαίτερα σημαντική στον τομέα αυτό αποδεικνύεται η ανάπτυξη βελτιωμένων καταλυτικών συστημάτων με σκοπό την ταυτόχρονη απομάκρυνση N_2O και NO_x , καθώς μέχρι σήμερα οι μελέτες εστιάζουν στη μεμονωμένη αντιμετώπιση και απομάκρυνση των ρύπων αυτών.

- **Χρήση αναγωγικού μέσου.**

Η ανάπτυξη και χρήση συστημάτων όπου χρησιμοποιούνται αναγωγικά μέσα και ιδιαίτερα σε συνδυασμό με ηλεκτρονικά προωθημένους καταλύτες θα μπορούσε να μελετηθεί και να αποδειχθεί μία πολλά υποσχόμενη τεχνική στην καταλυτική διάσπαση του N_2O , καθώς τα αναγωγικά μέσα είναι ουσίες που χαρακτηρίζονται από την ικανότητά τους να αυξάνουν τον αριθμό οξειδωσής τους, προκαλώντας κατά συνέπεια την αναγωγή άλλων χημικών ουσιών. Ως αναγωγικά μέσα για την επίτευξη αναγωγής και διάσπασης του N_2O θα μπορούσαν να δράσουν το CO και οι υδρογονάνθρακες.

- **Χρήση περισσότερων τεχνικών ανάλυσης του μηχανισμού δράσης των καταλυτών.**

Η μελέτη των αποτελεσμάτων των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, καθώς και η ανάλυση της επίδρασης της προώθησης με αλκάλιο των καταλυτών, θα ήταν δυνατό να ενισχυθεί με τη χρήση προηγμένων τεχνικών χαρακτηρισμού ώστε να εντοπιστούν διάφορες μεταβολές στη δομή και στη σύσταση των εξεταζόμενων καταλυτικών συστημάτων. Επίσης, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η προοπτική εναπόθεσης του βέλτιστα ενισχυμένου καταλυτικού συστήματος σε κεραμικούς μονόλιθους, με σκοπό την προσομοίωση σε όσο το δυνατό μεγαλύτερο βαθμό των συνθηκών που επικρατούν σε πραγματικές διεργασίες (π.χ. ταχύτητες ροής, θερμοκρασία αντίδρασης κλπ.) και την καταγραφή της απόδοσης του καταλύτη στις συνθήκες αυτές.

Βιβλιογραφία

- [1] Rennings K, Brohmann B, Nentwich J, Schleich J, Traber Thure, Wüstenhagen R, editors. Sustainable energy consumption in residential buildings. Berlin, Germany: Springer-Verlag; 2013.
- [2] www.eia.doe.gov
- [3] Zhao B, Wang SX, Liu H, Xu JY, Fu K, Klimont Z, Hao JM, He KB, Cofala J, Amann M. NO_x emissions in China: historical trends and future perfectives. Atmos Chem Phys 2013; 13:9869–97.
- [4] Ι.Β. Γεντεκάκης, Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Επιπτώσεις, Έλεγχος & Εναλλακτικές Τεχνολογίες, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη (2003)
- [5] T. Chafik, D.I. Kondarides and X.E. Verykios, J. Catal., 190 (2000) 446
- [6] M. Kavanaugh, Atmos. Environ. 21 (1987) 463.
- [7] T. Machida, T. Nakazawa, M. Tanaka, Y. Fujii, S. Aoki, O. Watanabe, in: Proceedings of the International Symposium on Global Cycles of Atmospheric Greenhouse Gases, Sendai, Japan, 1994, pp. 113–116.
- [8] J.T. Houghton, et al. (Eds.), Climate change 2001, the scientific basis. Contribution of the Working Group I to the Third Assessment Report of the IPCC, Cambridge, 2001.
- [9] <http://www.montrealprotocol.org>
- [10] Kapteijn F, Rodriguez-Mirasol J, Moulijn JA (1996) Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide. Appl Catal B: Environ 9:25-64
- [11] K. Krawczyk, M. Mlotek, Appl. Catal. B: Environ, 30 (2001) 233.
- [12] Burch R, Breen JP, Meunier FC (2002) A review of the selective reduction of NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts. Appl Catal B: Environ 39:283-303
- [13] http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_N2O.htm
- [14] Davidson, E. A.; Kanter, D. Environ. Res. Lett. 2014, 9, 105012.
- [15] Drawing Down N₂O to Protect Climate and the Ozone Layer. A UNEP Synthesis Report. ISBN: 978–92–807–3358–7.
- [16] E. Papista, PhD Thesis Development of novel catalytic materials through the synergy of structure and surface promoters for the abatement of nitrous oxide (N₂O), University of Western Macedonia, Greece.
- [17] Denman, K.L., G. Brasseur, A. Chidthaisong, P. Ciaus, P.M. Cox, R.E. Dickinson, D. Hauglustaine, C. Heinze, E. Holland, D. Jacob, U. Lohmann, S Ramachandran, P.L. da Silva Dias, S.C. Wofsy and X. Zhang. Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.

- [18] Ivanov, D. V.; Pinaeva, L. G.; Isupova, L. A.; Sadovskaya, E. M.; Prosvirin, I. P.; Gerasimov, E. Y.; Yakovleva, I. S. *Appl. Catal., A* 2013, 457, 42–51.
- [19] Ussiri, David, and R. Lal. *Soil emission of nitrous oxide and its mitigation*. Dordrecht: Springer, 2013.
- [20] John A. Yagiela, *Health Hazards and Nitrous Oxide: A Time for Reappraisal*, 1991; 38:1-11
- [21] C.Kroeze, *Nitrous Oxide Emission Inventory and Options for Control in the Netherlands*, Report no. 773001004, National Institute for public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands, 1994.
- [22] M.Schwefer, R.Maurer, M.Groves, in: *Proceedings of the International Conference and Exhibition on Nitrogen 2000*, Vienna, 12-14 March 2000, pp. 60-81
- [23] Sweeney B, Bingham RM, Amos RJ, Petty AC, Cole PV: "Toxicity of bone marrow in dentists exposed to nitrous oxide", *British Medical Journal* 291:567-569, 1985
- [24] Weimann J: "Toxicity of nitrous oxide", *Best Pract Res Clin Anaesthesiol*.
- [25] O. Badr & S. D. Probert: *Environmental Impacts of Atmospheric Nitrous Oxide*, *Applied Energy* 44 (1993) 197-231
- [26] C.D. Cooper, F.C. Alley, Έλεγχος Αέριας Ρύπανσης, Σχεδιασμός Αντιρρυπαντικής Τεχνολογίας, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη (2004)
- [27] Perez–Ramirez, J.; Kapteijn, F.; Schoffel, K.; Moulijn, J. A. *Appl. Catal. B* 2003, 44, 117–151.
- [28] Perez–Ramirez, J. *Appl. Catal., B: Environ.* 2007, 70, 31–35.
- [29] Galle, M.; Agar, D. W.; Watzenberger, O. *Chem. Eng. Sci.* 2001, 56, 1587–1595.
- [30] Centi, G.; Vazzana, F. *Catal. Today* 1999, 53, 683–693
- [31] Tran, K. Q.; Kilpinen, P.; Kumar, N. *Appl. Catal. B: Environ.* 2008, 78, 129–138
- [32] Dindi, H., Tsai, H., & Branch, M. C. (1991). Combustion mechanism of carbon monoxide-nitrous oxide flames. *Combustion and Flame*, 87, 13
- [33] J. Haber, M. Nattich, T. Machej, *Appl. Catal. B* 77 (2008) 278
- [34] S. Parres-Escápez, M.J. Illán-Gómez, C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Bueno-López, *Appl. Catal. B* 96 (2010) 370.
- [35] S.C. Christoforou, E.A. Efthimiadis and I.A. Vasalos, *Catal. Lett.* 79 (2002) 137
- [36] V.G. Komvokis, G.E. Marnellos, I.A. Vasalos, K.S. Triantafyllidis, *Appl. Catal B* 89 (2007) 626.
- [37] G. Giecko, T. Borowiecki, W. Gac, J. Kruk, *Catal. Today* 137 (2008) 403.
- [38] E. Iwanek, K. Krawczyk, J. Petryk, J.W. Sobczak, Z. Kaszukur, *Appl. Catal. B* 106 (2011) 416.
- [39] Li Xue, C. Zhang, H. He, Y. Teraoka, *Appl. Catal. B* 75 (2007) 167.
- [40] H. Aichinger, K.H. Boehning, K. Herzog, H. Witshuba, G. Buerger, M. Schwarzmann and G. Herrmann, Patent EP475173 (1992)
- [41] P.J. Smeets, M.H. Groothaert, R.M. van Teeffelen, H. Leeman, E.J.M. Hensen, R.A. Schoonheydt, *J. Catal.* 245 (2007) 358

- [42] G. Pekridis, C. Athanasiou, M. Konsolakis, I. V. Yentekakis and G. E. Marnellos, *Top. Catal.* 52 (2009) 1880.
- [43] G. Pekridis, N. Kaklidis, M. Konsolakis, E. Iliopoulou, I.V. Yentekakis, G.E. Marnellos, *Top. Catal.* 54 (2011) 1135
- [44] J.P. Dacquin, C. Lancelot, C. Dujardin, P. Da Costa, G. Djega-Mariadassou, P. Beaunier, S. Kaliaguine, S. Vaudreuil, S. Royer, P. Granger, *Appl. Catal. B* 91 (2009) 596.
- [45] N. Russo, D. Mescia, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4226.
- [46] H. Cheng, Y. Huang, A. Wang, L. Li, X. Wang, T. Zngang, *Appl. Catal. B* 89 (2009) 391.
- [47] L. Obalová, K. Pacultová, J. Balabánová, K. Jirátová, Z. Bastl, M. Valášková, Z. Lacný, F. Kovanda, *Catal. Today* 119 (2007) 233.
- [48] J. Perez-Ramirez, F. Kapteijn, K. Schoffel, J.A. Moulijn, “Formation and control of N₂O in nitric acid production. Where do we stand today?”, *Applied Catalysis B: Environmental* 44 (2003) 117.
- [49] S. Kameoka, K. Kita, T. Takeda, S. Tanaka, S. Ito, K. Yuzaki, T. Miyadera, K. Kunimori, *Catal. Lett.* 69 (2000) 169.
- [50] V. Matsouka, M. Konsolakis, R.M. Lambert and I.V. Yentekakis, “In situ DRIFT study of the effect of structure (CeO₂-La₂O₃) and surface (Na) modifiers on the surface behaviour of Pt/γ-Al₂O₃ catalyst under simulated exhaust conditions”, *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 715
- [51] J. Marangozis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, (1992), 987
- [52] Galle M., Agar D.W., Watzenberger O., “Thermal N₂O decomposition in regenerative heat exchanger reactors”, *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 1587-1595.
- [53] J. P. Dacquin, C. Dujardin, P. Granger, *Catal. Today* 137 (2008) 390-396
- [54] Swamy, C. S.; Christopher, J. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1992**, 34, 409–425.
- [55] Peña M. A.; Fierro, L. G. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1981–2017.
- [56] Kannan, S. *Selected Studies in Heterogeneous Catalysis*; Viswanathan, B. Eds.; Indian Institute of Technology: Madras, India, **1996**; pp. 62–85.
- [57] S. Bilgen, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38(2014)890–90
- [58] Centi, G.; Perathoner, S.; Rak, Z.S. *Appl. Catal. B: Environ.* **2003**, 41, 143–155.
- [59] Konsolakis, M.; Sgourakis, M.; Carabineiro, S. A. C. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 341, 48–54.
- [60] Yakovlev, A. L.; Zhidomirov G. M.; Van Santen R. A. *Catal. Lett.* **2001**, 75, 45–48.
- [61] Yao, X.; Tang, C.; Gao F.; Dong, L. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 2814–2829.
- [62] Li, C.; Shen, Y.; Zhu, S.; Shen, S. *RSC Adv.* **2014**, 4, 29107.
- [63] Konsolakis, M.; Ioakeimidis, Z. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 320, 244–255.
- [64] C.G. Takoudis, L.D. Schmidt, *J. Catal.* 80 (1983) 274.

- [65] S. A. C. Carabineiro, X. Chen, M. Konsolakis, A. C. Psarras, P. B. Tavares, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira and J. L. Figueiredo, Catalytic oxidation of toluene on Ce–Co and La–Co mixed oxides synthesized by exotemplating and evaporation methods, *Catal. Today*, 2015, 244, 161-171.
- [66] Debecker, D. P.; Hulea, V.; Mutin, P. H. *Appl. Catal. A: General* **2013**, 451, 192–206.
- [67] Bettahar, M. M.; Costentin, G.; Savary, L.; Lavalley, J. C. *Appl. Catal. A: General* **1996**, 145, 1–48.
- [68] Trifiro, F. *Catal. Today* **1998**, 41, 21–35.
- [69] Grzybowska–Swierkosz, B. *Top. Catal.* **2000**, 11-12, 23–42.
- [70] Yuan, C.; Wu, H. B.; Xie, Y.; Lou, X. W. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1488 – 1504.
- [71] Reddy B. M.; Khan, A. *Catalysis Reviews* **2005**, 47, 257–296.
- [72] Ren, Y.; Ma Z.; Bruce, P. G. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 4909–4927.
- [73] Gawande, M. B.; Pandey, R. K.; Jayaram, R. V. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 1113–1125.
- [74] T. Yamashita, A. Vannice, *J. Catal.* 161 (1996) 254
- [75] R. Drago, K. Jurczyk, N. Kob, *Appl. Catal. B: Environ.* 13 (1997) 69
- [76] E. Ghione, D. Mescia, D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, Design of Catalyst for the Decomposition of N₂O
- [77] DuPont and UOP, *J. Catal.* 56 (1998) 56
- [78] V. Boissel, S. Tahir, C.A. Kob, *Appl. Catal. B* 64 (2006) 234
- [79] P. Panagiotopoulou, A. Christodoulakis, D.I. Kondarides, S. Boghosian, “Particle size effects on the reducibility of titanium dioxide and its relation to the Water-Gas Shift activity of Pt/TiO₂ catalysts”, *J. Catal.*, in press.
- [80] G.I. Panov, V.I. Sobolev and A.S. Kharitonov, *J. Mol. Catal.*, 61 (1990) 85
- [81] A. Trovarelli, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 38 (1996) 439-520.
- [82] C.M. Fu, V.N. Korchak and W.K. Hall, *J. Catal.*, 68 (1981) 166
- [83] S. Akbar and R.W. Joyner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 77 (1981) 803
- [84] Y.-F. Chang, J.G. McCarty, E.D. Wachsman and V.L. Wong, *Appl. Catal. B*, 4 (1994) 283
- [85] H. Dandl and G. Emig, in *Proceedings of Environmental Catalysis: 1st World Conference, Pisa, Italy, (1995)* 615
- [86] J. Valyon, W.S. Millman and W.K. Hall, *Catal. Lett.*, 24 (1994) 215
- [87] V.I. Sobolev, G.I. Panov, A.S. Kharitonov, V.N. Romannikov, A.M. Volodin and K.G. Ione, *J. Catal.*, 139 (1993) 435
- [88] J. Rodriguez-Mirasol, G. Marban, F. Kapteijn and J.A. Moulijn, Progress report no. 2 JOU2 project 0229, Report JOUZ-0229-2, CPT-TU Delft, Delft, 1995.
- [89] A. Ates, A. Reitzmann, *Chem. Eng. J.*, 134, (2007) 218
- [90] A. Julbe, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 157, 135, (2005)

- [91] ACS Catal. 2015, 5, 6397–6421 Recent Advances on Nitrous Oxide (N₂O) Decomposition over Non-Noble-Metal Oxide Catalysts: Catalytic Performance, Mechanistic Considerations, and Surface Chemistry Aspects
- [92] Vayenas, C.G.; Bebelis, S.; Pliangos, C.; Brosda, S.; Tsiplakides, D. Electrochemical Promotion and Metal–Support Interactions; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 2001.
- [93] Stelmachowski, P.; Maniak, G.; Kotarba, A.; Sojka, Z. Catal. Commun. 2009, 10, 1062–1065
- [94] Maniak, G.; Stelmachowski, P.; Kotarba, A.; Sojka, Z.; Rico-Pérez, V.; Bueno-López, A. Appl. Catal., B 2013, 136–137, 302–307.
- [95] Maniak, G.; Stelmachowski, P.; Zasada, F.; Piskorz, W.; Kotarba, A.; Sojka, Z. Catal. Today 2011, 176, 369–372.
- [96] Inger, M.; Kowalik, P.; Saramok, M.; Wilk, M.; Stelmachowski, P.; Maniak, G.; Granger, P.; Kotarba, A.; Sojka, Z. Catal. Today 2011, 176, 365–368.
- [97] Zasada, F.; Stelmachowski, P.; Maniak, G.; Paul, J. P.; Kotarba, A.; Sojka, Z. Catal. Lett. 2009, 127, 126–131.
- [98] Grzybek, G.; Stelmachowski, P.; Gudyka, S.; Duch, J.; Ćmil, K.; Kotarba, A.; Sojka, Z. Appl. Catal., B 2015, 168–169, 509–514.
- [99] Obalová, L.; Karásková, K.; Wach, A.; Kustrowski, P.; Mamulová-Kutlákova, K.; Michalik, S.; Jirátova, K. Appl. Catal., A 2013, 462–463, 227–235.
- [100] Obalová, L.; Karásková, K.; Jirátova, K.; Kovanda, F. Appl. Catal., B 2009, 90, 132–140.
- [101] Karásková, K.; Obalová, L.; Jirátova, K.; Kovanda, F. Chem. Eng. J. 2010, 160, 480–487.
- [102] Obalová, L.; Maniak, G.; Karásková, K.; Kovanda, F.; Kotarba, A. Catal. Commun. 2011, 12, 1055–1058.
- [103] Studies in Surface Science and Catalysis; Kiskinova, M., Eds; Elsevier: Amsterdam, 1992; Vol 70.
- [104] Wu, H. P.; Qian, Z. Y.; Xu, X. L.; Xu, X. F. J. Fuel Chem. Technol. 2011, 39, 115–121
- [105] Pasha, N.; Lingaiah, N.; Reddy, P. S. S.; Prasad, P. S. S. Catal. Lett. 2009, 127, 101–106.
- [106] Cheng, H.; Huang, Y.; Wang, A.; Li, L.; Wang, X.; Zhang, T. Appl. Catal., B 2009, 89, 391–397
- [107] Satsuma, H.; Maeshima, K.; Watanabe, T.; Hattori, E. Conv. & Manag. 42 (2001) 1997
- [108] T. Turck, Appl. Catal. B: Environ. 9 (1996) 201
- [109] Y. Li and J.N. Armor, Appl. Catal. B, 1 (1992) 221
- [110] V. Indovina, D. Corda, M. Occhiuzzi and A. Arieti, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 175 (1979) 2177

- [111]S. Kawi, S. Y. Liu, S. C. Shen, *Catal Today* 68 (2001) 237
- [112]G. E. Marnellos, E. A. Efthimiadis, I. A. Vasalos, *Appl. Catal. B* 46 (2003) 523
- [113]G. Delay, M. Mauvezin, A. Guzmán-Vargas, B. Coq, *Catal. Commun.* 3 (2002) 385
- [114]T. Nobukawa, K. Sugawara, K. Okumura, K. Tomishige, K. Kunimori, *Appl. Catal. B* 70 (2007) 342
- [115]V. K. Tzitzios, V. Georgakilas, T. N. Angelidis, *Journal of catal* 80 (2005) 699-704
- [116]G. Pekridis, V. Komvokis, E. Iliopoulou, K. Athanasiou, G. Marnellos
- [117]K. Yamada, S. Kondo and K. Segawa *Appl. Catal.* 35-36 (2000) 227
- [118]C. Pophal, T. Yogo, K. Tanabealk, S. Segawa *Catalysis Letters* 44 (1997) 271274.
- [119]Roger A. De Souza *, Amr Ramadan and Stefanie Hörner, Modifying the barriers for oxygen-vacancy migration in fluorite-structured CeO₂ electrolytes through strain: a computer simulation study, *Energy Environ. Sci.* , 2012, **5**, 5445-5453
- [120]Fernandez-Garcia M. 2004 Steele B. C. H. 2001, Shelef M.1994, Rodriguez J. A. J. Ch. Ph. . 2003, Trovarelli A. 2005, Kaspar J. 1999, Kaspar J.2003
- [121]Aneggi, E.;Boaro, M.; Leitenburg, C.; Dolcetti, G.; Trovarelli, A. *J. Alloys Compd.* 2006, 408-412, 1096-1102.
- [122]Aneggi, E.; Wiater, D.; de Leitenburg, C.; Llorca, J.; Trovarelli, A. *ACS Catal.* 2014, 4, 172-181.
- [123]Trovarelli, A.; de Leitenburg, C.; Boaro, M.; Dolcetti, G. *Catal. Today* 1999, 50, 353-367.
- [124]Zabilskiy, M.; Djinočić, P.; Erjavec, B.; Dražić, G.; Pintar, A.*Appl. Catal., B* 2015, 163, 113–122.
- [125]Zabilskiy, M.; Erjavec, B.; Djinočić, P.; Pintar, A. *Chem. Eng. J.*2014, 254, 153–162.
- [126]Iwanek, E.; Krawczyk, K.; Petryk, J.; Sobczak, J. W.; Kaszkur, Z.*Appl. Catal., B* 2011, 106, 416–422.
- [127]Perez-Alonso, F. J.; Melián-Cabrera, I.; Lopez Granados, M. L.;Kapteijn, F.; Fierro, J. L. G. *J. Catal.* 2006, 239, 340–346.
- [128]Adamski, A.; Zajac, W.; Zasada, F.; Sojka, Z. *Catal. Today*2012, 191, 129–133.
- [129]Zhou, H.; Huang, Z.; Sun, C.; Qin, F.; Xiong, D.; Shen, W.;Xu, H. *Appl. Catal., B* 2012, 125, 492–498.
- [130]Zhou, H.; Hu, P.; Huang, Z.; Qin, F.; Shen, W.; Xu, H. *Ind.Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 4504–4509.
- [131]Amrousse, R.; Tsutsumi, A.; Bachar, A.; Lahcene, D. *Appl.Catal., A* 2013, 450, 253–260
- [132]Jiang, H.; Wang, H.; Liang, F.; Werth, S.; Schiestel, T.; Caro, J.*Angew. Chem., Int. Ed.* 2009, 48, 2983–2986.
- [133]Xue, L.; Zhang, C.; He, H.; Teraoka, Y. *Appl. Catal., B* 2007, 75, 167–174
- [134]F. Schüth, Endo- and exotemplating to create high-surface-area inorganic materials, *Angew. Chem., Int. Ed.*,2003, 42, 3604.

- [135] M. Zabilskiy, B. Erjavec, P. Djinovic and A. Pintar, Ordered mesoporous CuO–CeO₂ mixed oxides as an effective catalyst for N₂O decomposition, *Chem. Eng. J.*, 2014, 254, 153.
- [136] M. Konsolakis, S. A. C. Carabineiro, P. B. Tavares and J. L. Figueiredo, Redox properties and VOC oxidation activity of Cu catalysts supported on Ce_{1-x}Sm_xO₈ mixed oxides, *J. Hazard. Mater.*, 2013, 261, 512
- [137] M. F. Luo, J. M. Ma, J. Q. Lu, Y. P. Song and Y. J. Wang, in situ Studies of the Active Sites for the Water Gas Shift Reaction over Cu–CeO₂ Catalysts: Complex Interaction between Metallic Copper and Oxygen Vacancies of Ceria, *J. Catal.*, 2007, 246, 52.
- [138] J. Wang, P. A. Chernavskii, A. Y. Khodakov and Y. Wang, Structure and catalytic performance of alumina-supported copper–cobalt catalysts for carbon monoxide hydrogenation, *J. Catal.*, 2012, 286, 51.
- [139] M. Konsolakis, S.A.C. Carabineiro, P.B. Tavares, J.L. Figueiredo, Redox properties and VOC oxidation activity of Cu catalysts supported on Ce_{1-x}Sm_xO₈ mixed oxides, *J. Haz. Mater.*, 2013, 261, 512.
- [140] S.A.C. Carabineiro, N. Bogdanchikova, M. Avalos-Borja, A. Pestryakov, P.B. Tavares, J.L. Figueiredo, Gold supported on metal oxides for carbon monoxide oxidation, *NanoRes.*, 2011, 4, 180.
- [141] N. Tien-Thao et al. / *Journal of Catalysis* 245 (2007) 348–357
- [142] Aika K-I, Hori H, Ozaki A (1972) *J Catal* 27:424
- [143] M. Zabilskiy, P. Djinović, E. Tchernychova, O.P. Tkachenko, L.M. Kustov, A. Pintar, *ACS Catalysis* 5 (2015) 5357-5365
- [144] Yeol-Lim Lee, Ajay Jha, Won-Jun Jang, Jae-Oh Shim, Chandrashekhar V. Rode, Byong-Hun Jeon, Jong Wook Bae, Hyun-Seog Roh, *Applied Catalysis A: General*, Volume 551, 5 February 2018, Pages 63-70
- [145] C.G. Vayenas, S. Bebelis, I.V. Yentekakis, H.-G. Lintz, Non-faradaic electrochemical modification of catalytic activity: a status report, *Catal. Today* 11 (1992) 303–442.
- [146] M. Konsolakis, F. Aligizou, G. Goula, I.V. Yentekakis, “N₂O decomposition over doubly-promoted Pt(K)/Al₂O₃–(CeO₂–La₂O₃) structured catalysts: On the combined effects of promotion and feed composition” *Chemical Engineering Journal* 230 (2013) 286–295