

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**



**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ**

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ  
ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ N<sub>2</sub>O  
ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ Pt, Pd, Ir  
ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΟΥΣ ΣΕ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**ΜΠΟΥΝΤΙΝΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ**

**ΕΠ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΜΑΡΝΕΛΛΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ**

**ΚΟΖΑΝΗ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2013**



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διπλωματική εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο της Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας υπό την καθοδήγηση του επιβλέποντα Επ. Καθηγητή κ. Γεώργιου Μαρνέλλου (Π.Δ.Μ.).

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον επιβλέποντα μου κ. Γεώργιο Μαρνέλλο για τις χρήσιμες παρατηρήσεις του και υποδείξεις κατά τη διάρκεια της εργασίας αυτής, για την συνεχή ηθική και επιστημονική υποστήριξή του καθώς και για την συμπαράσταση στις διάφορες δυσκολίες που αντιμετώπισα κατά την διάρκεια της εργασίας.. Το άμεσο ενδιαφέρον του, η εμπειρία και η διάθεση με την οποία με καθοδηγούσε, σε κάθε στάδιο ανάπτυξης της διπλωματικής εργασίας, ήταν καθοριστικοί παράγοντες που συνέβαλλαν στην ολοκλήρωσή της.

Επίσης, ευχαριστώ την υποψήφια διδάκτορα Ελένη Πάπιστα για την πολύ καλή συνεργασία και την κατανόηση που μου έδειξε κατά την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας και την πραγματική βοήθειά της και τον Ν. Κακλίδη για την υποστήριξή του τεχνικά και επιστημονικά.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους φίλους μου που με συντρόφευαν στην πορεία μου μέχρι εδώ, όπου η καλή παρέα τους με βοήθησε στο να περνάνε εποικοδομητικά και ευχάριστα οι ώρες δουλειάς και διαβάσματος μαζί τους. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Α. Ανδρέου, Κ. Κωνσταντινίδη, Ι. Ζαπρούδη, Α. Λάππα, Γ. Κοντόπουλο, Μ. Πουτακίδη, Ν. Κουκουρίγκο, Γ. Μπιρμπίλη, Α. Ευθυμιάδου και Χ. Φιντικάκη.

Τέλος, ευχαριστώ από τα βάθη της καρδιάς μου την οικογένειά μου για την πολύπλευρη στήριξη, κατανόηση και υπομονή που έδειξαν κατά την διάρκεια των σπουδών μου.



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ατμοσφαιρική ρύπανση αποτελεί σήμερα ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα των αναπτυγμένων, κυρίως, χωρών λόγω της διατάραξης της φυσικής ισορροπίας του οικοσυστήματος που έχει προκληθεί από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Το υποξείδιο του αζώτου ( $N_2O$ ) συμπεριλαμβάνεται στα αέρια του θερμοκηπίου και αποτελεί ένα από τα πιο επικίνδυνα αέρια για το περιβάλλον. Σύμφωνα με το πρωτόκολλο του Κιότο, η Ε.Ε. έχει δεσμευθεί να μειώσει τις εκπομπές  $N_2O$  από 1200-1300 kton  $N_2O$ /χρόνο σε περίπου 200-250 kton  $N_2O$ /χρόνο για να επιτευχθεί ο περιορισμός της αύξησης της θερμοκρασίας. Για την επίτευξη του στόχου, σημαντικό ρόλο θα διαδραματίσει η μείωση των εκπομπών του  $N_2O$  από τα απαέρια των βιομηχανικών μονάδων και από τα καυσαέρια των μεταφορών με διεργασίες καταλυτικής διάσπασης, όπου το  $N_2O$  μετατρέπεται σε άζωτο. Η επιδείνωση αυτών των προβλημάτων, σε συνδυασμό με την καλπάζουσα βιομηχανική ανάπτυξη, καθιστούν επιτακτική την ανάγκη για τον έλεγχο και την ανάπτυξη τεχνολογιών ικανών να περιορίσουν τις εκπομπές του  $N_2O$ .

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν καταλυτικά συστήματα ευγενών μετάλλων ως προς την ενεργότητα τους κατά την καταλυτική διάσπαση του  $N_2O$  υποστηρισμένα σε ενεργό φορέα  $\gamma-Al_2O_3$ . Ως ενεργή φάση επιλέχθηκαν τα μέταλλα Pt, Pd και Ir σε φορτίσεις 0.25% κ.β., 0.5% κ.β. και 1.0% κ.β. Η επίδραση της φύσης και της φόρτισης σε ευγενές μέταλλο, στην αντίδραση διάσπασης του  $N_2O$ , διερευνήθηκε παρουσία και απουσία περίσσειας  $O_2$ . Καταλήγοντας στο βέλτιστο καταλυτικό φορτίο πραγματοποιήθηκε έλεγχος της ενεργότητας των καταλυτών με χρήση προπυλενίου ( $C_3H_6$ ) ως αναγωγικού μέσου στη φόρτιση 0.5% κ.β. Επίσης, έγινε προσπάθεια αλληλοσυσχέτισης της ενεργότητας των καταλυτικών συστημάτων με τα αποτελέσματα του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού, που πραγματοποιήθηκε με τις τεχνικές BET και ICP καθώς και με τα φάσματα απορρόφησης που ελήφθησαν με την τεχνική φασματοσκοπίας υπερύθρου διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS).



## Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1° .....	1
1.1 Εισαγωγή.....	1
1.1 Δομή Διπλωματικής Εργασίας .....	5
Κεφάλαιο 2° .....	7
2.1 Εισαγωγή.....	7
2.2 Πηγές και έλεγχος των εκπομπών N <sub>2</sub> O.....	9
2.3 Επιπτώσεις στην υγεία .....	13
2.4 Επιπτώσεις στο φυσικό περιβάλλον.....	14
2.5 Συμβατικές μέθοδοι απομάκρυνσης N <sub>2</sub> O .....	16
2.5.1 Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή (Selective Catalytic Reduction-SCR)....	17
2.5.2 Εκλεκτική Μη Καταλυτική Αναγωγή (Selective Noncatalytic Reduction-SNR).....	18
2.5.3 Προσρόφηση.....	18
2.5.4 Υγρή Απορρόφηση.....	18
2.6 Αντιμετώπιση των εκπομπών N <sub>2</sub> O.....	19
2.6.1 Απευθείας καταλυτική διάσπαση .....	20
2.6.2 Θερμική διάσπαση.....	20
2.6.3 Καταλυτική Αναγωγή των NO <sub>x</sub> με τη Χρήση Υδρογονανθράκων (HC-SCR) .....	21
Κεφάλαιο 3° .....	23
3.1 Εισαγωγή.....	23
3.2 Καταλυτική διάσπαση του N <sub>2</sub> O .....	25
3.2.1 Επίδραση του μετάλλου .....	25
3.2.2 Επίδραση του φορέα.....	27
3.2.3 Επίδραση των αλκαλίων.....	30
3.2.4 Επίδραση του O <sub>2</sub> .....	31
3.2.5 Επίδραση του αναγωγικού μέσου.....	36
3.2.6 Επίδραση άλλων αερίων.....	41
Κεφάλαιο 4° .....	43
Πειραματικό μέρος .....	43

4.1 Περιγραφή πειραματικής διάταξης .....	43
4.1.1 Σύστημα τροφοδοσίας και ρύθμισης αντιδρώντων αερίων.....	44
4.1.2 Σύστημα θέρμανσης του αντιδραστήρα .....	44
4.1.3 Καταλυτικός αντιδραστήρας σταθερής κλίνης.....	45
4.1.4 Σύστημα ανάλυσης .....	46
4.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας .....	48
4.3 Παρασκευή καταλυτών .....	49
4.4 Μέθοδοι των φυσικοχημικών χαρακτηρισμών των καταλυτών .....	50
4.4.1 Στοιχειακή ανάλυση (ICP) .....	50
4.4.2 Ειδική επιφάνεια (BET).....	51
4.4.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Διάχυτης Ανάκλασης (DRIFTS) .....	52
4.4.3.1 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας DRIFTS .....	53
Κεφάλαιο 5° .....	55
5.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού καταλυτικών συστημάτων.....	55
5.1.1 Αποτελέσματα μεθόδων ICP και BET .....	55
5.1.2 Αποτελέσματα μεθόδου DRIFTS .....	56
5.2 Αξιολόγηση της ενεργότητας των καταλυτικών συστημάτων.....	57
5.2.1 Επίδραση της φόρτισης του μετάλλου στην καταλυτική δράση απουσία και παρουσία οξυγόνου .....	58
5.2.2 Επίδραση της πρόδρομης ένωσης στην ενεργότητα των καταλυτικών συστημάτων απουσία και παρουσία O <sub>2</sub> .....	63
5.2.3 Επίδραση της φύσης και φόρτισης του μετάλλου στην διάσπαση του N <sub>2</sub> O απουσία και παρουσία O <sub>2</sub> .....	63
5.2.4 Επίδραση του αναγωγικού μέσου (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ) στη διάσπαση του N <sub>2</sub> O.....	67
5.2.5 Επίδραση της φύσης του μετάλλου στην θερμοκρασία έναυσης του καταλύτη.....	71
Κεφάλαιο 6° .....	73
6.1 Συμπεράσματα .....	73
6.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα .....	75
Βιβλιογραφία .....	77



## Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1: Κατανάλωση ενέργειας ανά πηγή καυσίμου στις ΗΠΑ κατά τα έτη 1980-2030.....	1
Σχήμα 2.1: Ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας (TWC) Αυτοκινήτων .....	8
Σχήμα 2.2: Σχηματικά διαγράμματα της μείωσης του N <sub>2</sub> O στη παραγωγή αδιπικού οξέος: α) θερμική καταστροφή και β) καταλυτική διάσπαση .....	11
Σχήμα 2.3: Πηγές εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου στη Ε.Ε. ....	12
Σχήμα 2.4: Επιπτώσεις των NO <sub>x</sub> .....	15
Σχήμα 3.1: Ο μηχανισμός διάσπασης του N <sub>2</sub> O στο καταλυτικό σύστημα Fe/ZSM-5	38
Σχήμα 4.1: Πειραματική διάταξη εκλεκτικής αναγωγής N <sub>2</sub> O σε καταλυτικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης .....	43
Σχήμα 4.2: Θερμορυθμιστής (πάνω, τρέχουσα θερμοκρασία, κάτω, επιθυμητή) .....	45
Σχήμα 4.3: Καταλυτικός αντιδραστήρας σταθερής κλίνης. Σχηματική απεικόνιση: (1: θερμοστοιχείο, 2: θερμική μόνωση, 3: θερμικές αντιστάσεις, 4: θάλαμος ελεγχόμενης θερμοκρασίας, 5: αντιδραστήρας, 6: καταλυτική κλίνη 7: φρίτα) .....	46
Σχήμα 4.4: Βασικά χαρακτηριστικά ενός συστήματος Αέριας Χρωματογραφίας. ....	47
Σχήμα 4.5: Τυπικό χρωματογράφημα.....	49
Σχήμα 4.6: Διάταξη οπτικών του φασματοφωτόμετρου .....	54
Σχήμα 4.7: Κελί διάχυτης ανάκλασης .....	54
Σχήμα 5.1: Φάσμα DRIFTS ρόφησης CO σε θερμοκρασία T=100° C. Συνθήκες αντίδρασης: 0.5% CO σε συνολική ροή 30 cm <sup>3</sup> /min.....	57
Σχήμα 5.2: Επίδραση της φόρτισης του μετάλλου στην διάσπαση του N <sub>2</sub> O απουσία και παρουσία O <sub>2</sub> . Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N <sub>2</sub> O, F <sub>t</sub> =150cc/min, W <sub>cat</sub> =0.1 gr. ....	58
Σχήμα 5.3: Επίδραση της φόρτισης του μετάλλου στην διάσπαση του N <sub>2</sub> O απουσία και παρουσία O <sub>2</sub> . Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N <sub>2</sub> O, 2% O <sub>2</sub> , F <sub>t</sub> =150cc/min, W <sub>cat</sub> =0.1 gr. ....	59
Σχήμα 5.4: Επίδραση της φόρτισης του μετάλλου στην διάσπαση του N <sub>2</sub> O απουσία και παρουσία O <sub>2</sub> . Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N <sub>2</sub> O, F <sub>t</sub> =150cc/min, W <sub>cat</sub> =0.1 gr. ....	60
Σχήμα 5.5: Επίδραση της φόρτισης του μετάλλου στην διάσπαση του N <sub>2</sub> O απουσία και παρουσία O <sub>2</sub> . Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N <sub>2</sub> O, F <sub>t</sub> =150cc/min, W <sub>cat</sub> =0.1 gr. ....	61
Σχήμα 5.6: Επίδραση της φόρτισης του μετάλλου στην διάσπαση του N <sub>2</sub> O απουσία και παρουσία O <sub>2</sub> . Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N <sub>2</sub> O, F <sub>t</sub> =150cc/min, W <sub>cat</sub> =0.1 gr. ....	61

Σχήμα 5.7: Επίδραση της φόρτισης του μετάλλου στην διάσπαση του N <sub>2</sub> O απουσία και παρουσία O <sub>2</sub> . Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N <sub>2</sub> O, F <sub>t</sub> =150cc/min, W <sub>cat</sub> =0.1 gr. .....	62
Σχήμα 5.8: Επίδραση της πρόδρομης ένωσης στην διάσπαση του N <sub>2</sub> O απουσία και παρουσία O <sub>2</sub> . Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N <sub>2</sub> O, F <sub>t</sub> =150cc/min, W <sub>cat</sub> =0.1 gr. ....	63
Σχήμα 5.9: Επίδραση της φύσης και φόρτισης του μετάλλου στην διάσπαση του N <sub>2</sub> O απουσία O <sub>2</sub> . Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N <sub>2</sub> O, F <sub>t</sub> =150cc/min, W <sub>cat</sub> =0.1 gr. ....	64
Σχήμα 5.10: Επίδραση της φύσης και φόρτισης του μετάλλου στην διάσπαση του N <sub>2</sub> O παρουσία O <sub>2</sub> . Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N <sub>2</sub> O, 2% O <sub>2</sub> , F <sub>t</sub> =150cc/min, W <sub>cat</sub> =0.1 gr. ....	65
Σχήμα 5.11: Επίδραση της φύσης και φόρτισης του μετάλλου στην διάσπαση του N <sub>2</sub> O απουσία και παρουσία O <sub>2</sub> . Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N <sub>2</sub> O, 2% O <sub>2</sub> , F <sub>t</sub> =150cc/min, W <sub>cat</sub> =0.1 gr. ....	66
Σχήμα 5.12: Επίδραση του προπυλενίου στη διάσπαση του N <sub>2</sub> O απουσία και παρουσία O <sub>2</sub> για τον καταλύτη 0.5%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N <sub>2</sub> O, 1000 ppm C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 2% O <sub>2</sub> , F <sub>t</sub> =150cc/min, W <sub>cat</sub> =0.1 gr. ....	68
Σχήμα 5.13: Επίδραση του προπυλενίου στη διάσπαση του N <sub>2</sub> O απουσία και παρουσία O <sub>2</sub> για τον καταλύτη 0.5%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N <sub>2</sub> O, 1000 ppm C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 2% O <sub>2</sub> , F <sub>t</sub> =150cc/min, W <sub>cat</sub> =0.1 gr. ....	69
Σχήμα 5.14: Επίδραση του προπυλενίου στη διάσπαση του N <sub>2</sub> O απουσία και παρουσία O <sub>2</sub> για τον καταλύτη 0.5%Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N <sub>2</sub> O, 1000 ppm C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 2% O <sub>2</sub> , F <sub>t</sub> =150cc/min, W <sub>cat</sub> =0.1 gr. ....	70
Σχήμα 5.15: Οξείδωση του C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> σε συνάρτηση με τη μετατροπή του N <sub>2</sub> O. Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N <sub>2</sub> O, 1000 ppm C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , F <sub>t</sub> =150cc/min, W <sub>cat</sub> =0.1 gr. ....	70
Σχήμα 5.16: Επίδραση της φύσης του μετάλλου στην θερμοκρασία έναυσης του καταλύτη. Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N <sub>2</sub> O, 1000 ppm C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 2% O <sub>2</sub> , F <sub>t</sub> =150cc/min, W <sub>cat</sub> =0.1 gr. ....	71

## Κατάλογος Πινάκων

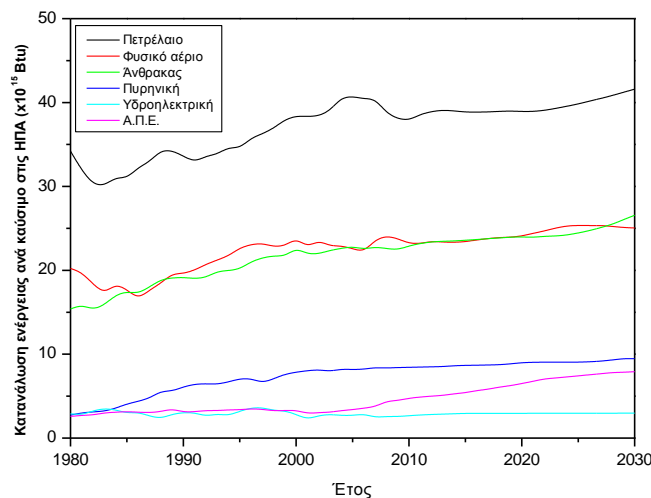
Πίνακας 2.1: Τυπικές συγκεντρώσεις(ppm) των συστατικών καυσαερίων που περιέχουν N <sub>2</sub> O .....	9
Πίνακας 2.2: Κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής N <sub>2</sub> O .....	12
Πίνακας 2.3: Εκπομπές N <sub>2</sub> O στην Ευρωπαϊκή Ένωση το 1994 (kton).....	13
Πίνακας 4.1: Στοιχεία θερμοστοιχείου .....	44
Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα χαρακτηρισμού καταλυτών .....	56



## Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>

### 1.1 Εισαγωγή

Οι ολοένα αυξανόμενες ενεργειακές απαιτήσεις σε παγκόσμιο επίπεδο, έχουν οδηγήσει στις μέρες μας σε μια άνευ προηγουμένου κατανάλωση ορυκτών καυσίμων, όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Παρά την έντονη τάση των τελευταίων ετών για διείσδυση των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ) στο παγκόσμιο ενεργειακό ισοζύγιο, στην οποία συνεπικουρούν οι βασικοί άξονες της Ευρωπαϊκής Ενεργειακής και Περιβαλλοντικής πολιτικής, τα ορυκτά καύσιμα κατέχουν και θα συνεχίζουν να κατέχουν, τουλάχιστον για το άμεσο μέλλον, το σημαντικότερο μερίδιο (Σχήμα 1) [1].



**Σχήμα 1.1:** Κατανάλωση ενέργειας ανά πηγή καυσίμου στις ΗΠΑ κατά τα έτη 1980-2030 [1].

Παρά τα πλείστα οφέλη των ορυκτών καυσίμων σε διάφορους τομείς της ανθρώπινης ζωής, ιδιαίτερα σημαντική είναι η υποβάθμιση του περιβάλλοντος και κατ' επέκταση της ανθρώπινης ζωής, από τους επιβλαβείς ρύπους που εκπέμπονται κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων σε διεργασίες παραγωγής και χρήσης ενέργειας.

## ***Κεφάλαιο πρώτο***

---

Τα επτά οξείδια του αζώτου που είναι γνωστά από την εμφάνισή τους είναι τα NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> και N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Από αυτά τα επτά οξείδια του αζώτου, το NO (μονοξείδιο του αζώτου) και το NO<sub>2</sub> (διοξείδιο του αζώτου) είναι οι δύο σπουδαιότεροι ρύποι διότι εκπέμπονται σε μεγάλες ποσότητες. Ο όρος NO<sub>x</sub> αναφέρεται σε όλα τα οξείδια του αζώτου, αλλά στην αέρια ρύπανση το NO<sub>x</sub> γενικά αναφέρεται μόνον στα NO και NO<sub>2</sub>. Τα οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>) καθώς και το υποξείδιο του αζώτου (N<sub>2</sub>O) σχηματίζονται κατά τις διεργασίες καύσης τόσο από την αλληλεπίδραση σε υψηλές θερμοκρασίες του N<sub>2</sub> και του O<sub>2</sub> που εμπεριέχονται στον ατμοσφαιρικό αέρα (θερμικά NO<sub>x</sub>), αλλά και μέσω της οξειδωσης των αζωτούχων ενώσεων που αποτελούν συστατικά των ορυκτών καυσίμων (καύσιμο - fuel NO<sub>x</sub>). Τα οξείδια του αζώτου συμβάλλουν δραστικά στην όξυνση σοβαρών περιβαλλοντικών προβλημάτων, όπως το φωτοχημικό νέφος και η όξινη βροχή, ενώ επιδρούν άμεσα και στην ανθρώπινη υγεία προκαλώντας σοβαρά αναπνευστικά προβλήματα καθώς και προβλήματα στην αναπαραγωγή [2].

Το N<sub>2</sub>O θεωρούνταν για αρκετά χρόνια ένα σχετικά αβλαβές αέριο, πρόσφατα όμως η μελέτη αυτής της αντίδρασης απόκτησε μεγαλύτερη σημασία, γιατί το N<sub>2</sub>O αναγνωρίστηκε ως περιβαλλοντικός ρύπος. Η αύξηση της συγκέντρωσής του στην ατμόσφαιρα έχει οδηγήσει σε αύξηση της ικανότητας της ατμόσφαιρας να παγιδεύει θερμότητα, με αποτέλεσμα την αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη και συνεπώς την αλλαγή του παγκόσμιου κλίματος. Το N<sub>2</sub>O αποτελεί σημαντικό παράγοντα στην αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη, αφού το δυναμικό συνεισφοράς του στο φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι 310 φορές υψηλότερο από το αντίστοιχο του CO<sub>2</sub>. Επίσης το N<sub>2</sub>O έχει μεγάλο χρόνο ζωής, που υπολογίζεται στα 150 χρόνια. Η κύρια επίδρασή του στη ρύπανση της ατμόσφαιρας είναι η άμεση συνεισφορά του στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, η οποία σχετίζεται άμεσα με την παγκόσμια κλιματική αλλαγή, καθώς και με επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, στη χλωρίδα και στη πανίδα. Συνεισφέρει, επίσης άμεσα ή έμμεσα (μέσω της οξειδωσής του προς NO) στην καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος και έμμεσα (μέσω της οξειδωσής του προς NO) στην όξινη βροχή και στη δημιουργία του φωτοχημικού νέφους [3,4].

Ο περιορισμός των εκπομπών του N<sub>2</sub>O αποτελεί σήμερα μία από τις σημαντικότερες προκλήσεις για την προστασία του περιβάλλοντος. Η μείωσή του στα επιτρεπτά όρια αποτελεί έναν από τους πρωταρχικούς στόχους εθνικών και διεθνών

φορέων και οργανισμών για την προστασία του περιβάλλοντος. Σύμφωνα με πρόσφατα δημοσιευμένα στοιχεία [1] η συγκέντρωση του  $N_2O$  στην ατμόσφαιρα του πλανήτη μας αυξάνεται κατά 0,2% έως 0,3% ανά έτος. Παγιδευμένες φυσαλίδες αέρα στους πάγους των πόλων, έδωσαν τη δυνατότητα υπολογισμού της συγκέντρωσης του  $N_2O$  στην ατμόσφαιρα για μια χρονική περίοδο τουλάχιστον 1000 ετών. Με χρήση αυτή της μεθόδου προέκυψε ότι πριν από τη βιομηχανική επανάσταση η συγκέντρωση του  $N_2O$  ήταν σταθερή και ίση με 287 ppb, ενώ η αλματώδης αύξηση της συγκέντρωσης του  $N_2O$  σημειώθηκε μόλις τον εικοστό αιώνα, στον οποίο αυξήθηκε κατά 9,4%. Σύμφωνα με το πρωτόκολλο του Κιότο, η Ε.Ε. έχει δεσμευθεί να μειώσει τις εκπομπές  $N_2O$  από 1200-1300 kton  $N_2O$ /χρόνο σε περίπου 200-250 kton  $N_2O$ -N/χρόνο για να επιτευχθεί ο περιορισμός της αύξησης της θερμοκρασίας [5,6].

Η συνεχής αύξηση της συγκέντρωσης του  $N_2O$  οφείλεται κυρίως σε ανθρωπογενείς πηγές, οι οποίες συνδέονται άμεσα με την χρήση ορυκτών καυσίμων και βιομάζας για παραγωγή ενέργειας, την χρήση λιπασμάτων σε αγροτικές καλλιέργειες, καθώς και την βιομηχανική παραγωγή αδιπικού και νιτρικού οξέος. Οι παραπάνω λόγοι σε συνδυασμό με τον υψηλό χρόνο παραμονής του στην ατμόσφαιρα, αλλά και την καθυστέρηση επιβολής μέτρων από τους διεθνείς οργανισμούς περιβαλλοντικής μέριμνας, επιβάλλουν την ανάπτυξη αποτελεσματικών καταλυτικών συστημάτων για την μετατροπή του σε μη ρυπογόνους ενώσεις.

Για τη μείωση του  $N_2O$  στα απαέρια βιομηχανικών διεργασιών έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνολογίες, που κατανέμονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες και αφορούν: α) σε τροποποιήσεις στις διεργασίες καύσης ώστε να παράγεται λιγότερο υποξείδιο του αζώτου και β) στην επεξεργασία των αερίων αποβλήτων μετά την καύση. Οι ερευνητικές προσπάθειες για τον περιορισμό των εκπομπών  $N_2O$ , έχουν επικεντρωθεί κυρίως στις τεχνικές επεξεργασίας των καυσαερίων, όπως: α) η θερμική διάσπαση, β) η εκλεκτική απορρόφηση, γ) η τεχνολογία πλάσματος, δ) η απευθείας καταλυτική διάσπαση και ε) η εκλεκτική καταλυτική διάσπαση του  $N_2O$  με χρήση αναγωγικού μέσου. Ανάμεσα στις διαθέσιμες μεθόδους, οι καταλυτικές τεχνολογίες είναι οι πλέον υποσχόμενες, καθώς συνδυάζουν ορισμένα πλεονεκτήματα, όπως οι σημαντικά χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις και το χαμηλό κόστος. Βρίσκουν εφαρμογή τόσο στις βιομηχανικές διεργασίες παραγωγής αδιπικού και νιτρικού οξέος, όσο και στους καταλυτικούς μετατροπείς των οχημάτων. Η βασική ιδέα πάνω

## ***Κεφάλαιο πρώτο***

---

στην οποία στηρίζονται οι τεχνολογίες αυτές, είναι η καταλυτική ή μη καταλυτική αναγωγή των  $\text{NO}_x$  σε αδρανές αέριο, δηλαδή άζωτο, με χρήση αναγωγικού μέσου. Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου βασίζεται στο γεγονός ότι στα απαέρια ρεύματα των διεργασιών καύσης περιέχονται και άκαυστοι υδρογονάνθρακες, οι οποίοι επίσης συντελούν σε μεγάλο βαθμό στην μόλυνση της ατμοσφαιράς. Με την χρήση τους όμως για την αναγωγή του  $\text{N}_2\text{O}$  επιτυγχάνεται η ταυτόχρονη απομάκρυνση των ρυπογόνων αυτών αερίων μέσω της οξειδωσής τους με το οξυγόνο που προέρχεται είτε από την διάσπαση του  $\text{N}_2\text{O}$  ή από το οξυγόνο που βρίσκεται σε περίσσεια στον αέρα καύσης [7,8].

Η απευθείας καταλυτική διάσπαση του  $\text{N}_2\text{O}$  σε  $\text{N}_2$  είναι μία από τις αποτελεσματικότερες μεθόδους μείωσης του  $\text{N}_2\text{O}$  κι έχει μελετηθεί εκτεταμένα σε καταλύτες, που παρασκευάστηκαν με εμπλοτισμό ευγενών μετάλλων και οξειδίων μετάλλων πάνω σε διάφορους καταλυτικούς φορείς, όπως σπινέλια, ζεόλιθους, περοβσκίτες και υδροταλκίτες. Ωστόσο, η υψηλή απόδοση των παραπάνω καταλυτικών συστημάτων παρεμποδίζεται από το ισχυρά ροφημένο ατομικό οξυγόνο, που προέρχεται είτε από την αέρια φάση είτε από την διάσπαση του  $\text{N}_2\text{O}$ . Η παρεμποδιστική δράση του οξυγόνου οφείλεται στα ισχυρά ροφημένα άτομα οξυγόνου, που καλύπτουν μεγάλο ποσοστό της επιφάνειας του καταλύτη, με αποτέλεσμα να δεσμεύουν τα ενεργά καταλυτικά κέντρα. Για τον σκοπό αυτό, οι ερευνητικές προσπάθειες έχουν εστιαστεί στον περιορισμό των εκπομπών  $\text{N}_2\text{O}$  χρησιμοποιώντας ως αναγωγικά μέσα CO και HCs, καθώς έχει αποδειχθεί ότι η παρουσία αναγωγικού μέσου διευκολύνει την απομάκρυνση των ροφημένων ατόμων οξυγόνου, επιτυγχάνοντας παράλληλα την μετατροπή αυτών των ρύπων προς  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$ .

Προς την κατεύθυνση αυτή κινήθηκε και η παρούσα διπλωματική εργασία, σκοπός της οποίας είναι η ανάπτυξη καινοτόμων καταλυτικών υλικών χαμηλού κόστους, για την αντιμετώπιση των εκπομπών  $\text{N}_2\text{O}$ . Για την επίτευξη του παραπάνω στόχου, χρησιμοποιήθηκαν καταλύτες βασισμένοι σε ένα μόνο ευγενές μέταλλο, από Pt, Pd και Ir, σε χαμηλές τυπικά φορτίσεις 0.25, 0.5 και 1% κ.β., εναποτεθειμένοι σε φορέα  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Η επίδραση της φύσης και της φόρτισης σε ευγενές μέταλλο, στην αντίδραση διάσπασης του  $\text{N}_2\text{O}$ , διερευνήθηκε παρουσία και απουσία περίσσειας  $\text{O}_2$ , αλλά και με χρήση προπυλενίου ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) ως αναγωγικό μέσο. Απώτερος στόχος ήταν η ανάδειξη του βέλτιστου καταλυτικού συστήματος. Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός



των καταλυτών έγινε με τις μεθόδους μέτρησης ειδικής επιφάνειας (BET), στοιχειακής ανάλυσης (ICP) και φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS).

### **1.1 Δομή Διπλωματικής Εργασίας**

Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφεται το θεωρητικό υπόβαθρο της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Αρχικά αναφέρονται οι πηγές εκπομπών του  $N_2O$ , καθώς και οι επιπτώσεις του στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία. Στη συνέχεια ακολουθεί μια σύντομη επισκόπηση των σημερινών τεχνικών μείωσης του  $N_2O$  και των  $NO_x$  γενικότερα.

Στο τρίτο κεφάλαιο πραγματοποιείται μια εκτεταμένη βιβλιογραφική ανασκόπηση τόσο για την καταλυτική διάσπαση του  $N_2O$  όσο και για την αναγωγή του  $N_2O$  παρουσία  $C_3H_6$  ως αναγωγικού μέσου και περίσσειας οξυγόνου.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη στην οποία έγιναν τα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Περιγράφονται επίσης οι φυσικοχημικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των καταλυτών, όπως η στοιχειακή ανάλυση (ICP), η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας (BET) και η φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS). Τέλος, περιγράφεται η διαδικασία προετοιμασίας/παρασκευής των καταλυτικών συστημάτων με τη μέθοδο του ξηρού εμποτισμού.

Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας σχετικά με την καταλυτική διάσπαση του  $N_2O$  παρουσία ή απουσία οξυγόνου αλλά και παρουσία αναγωγικού μέσου ( $C_3H_6$ ) στους καταλύτες Pt, Pd και Ir σε φορτίσεις 0.25%, 0.5% και 1% κ.β., εναποτεθειμένων σε φορέα  $\gamma-Al_2O_3$ . Ακόμη, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των καταλυτικών συστημάτων Pt, Pd, Ir σε φόρτιση 0.5% κ.β., με την μέθοδο DRIFTS. Το κεφάλαιο κλείνει με την συγκέντρωση και παρουσίαση των κύριων συμπερασμάτων που εξήχθησαν, καθώς και με προτάσεις για μελλοντική έρευνα.



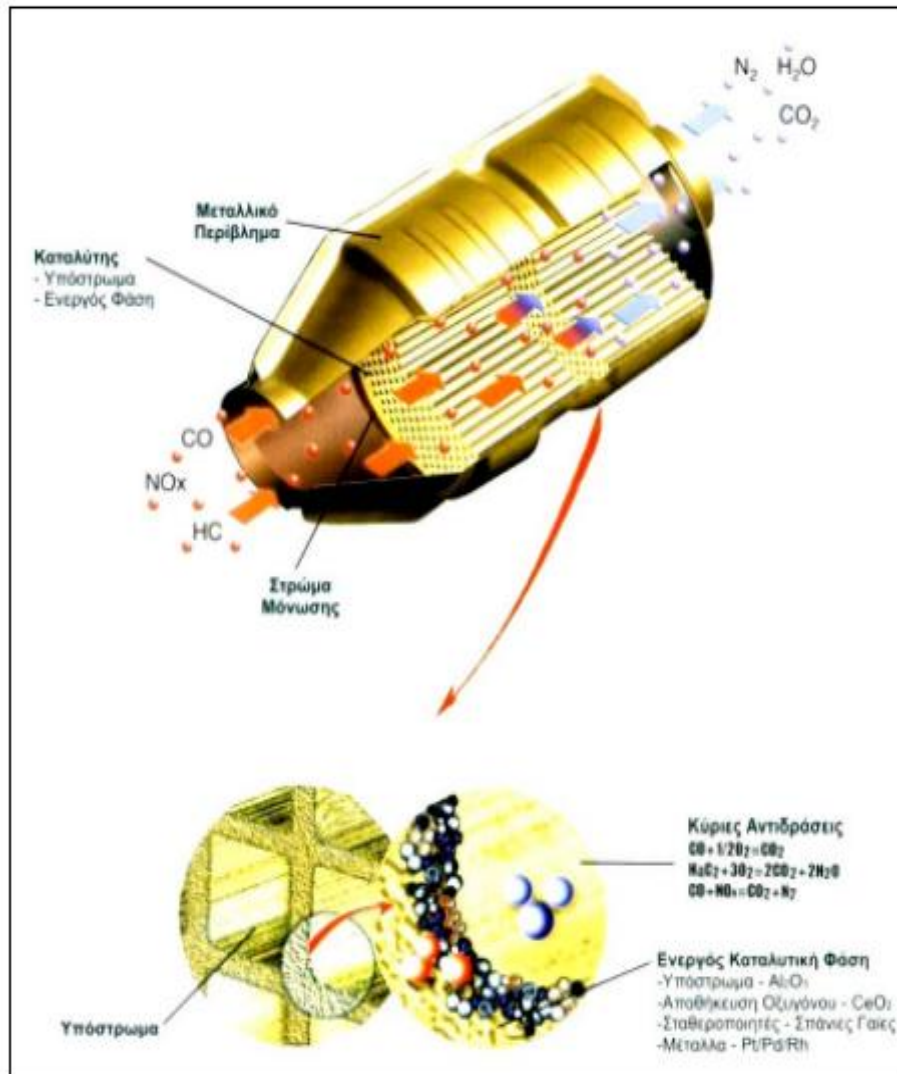
## **Κεφάλαιο 2°**

### **2.1 Εισαγωγή**

Αρμόδιες υπηρεσίες προστασίας του περιβάλλοντος στις ΗΠΑ, την Ευρωπαϊκή Ένωση, την Ιαπωνία και άλλες χώρες της Ασίας, είναι υπεύθυνες για την θέσπιση ορίων, που καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα ρυπογόνων χημικών ενώσεων, με στόχο τον περιορισμό των αρνητικών επιπτώσεων που προκαλούν στην υγεία και το περιβάλλον.

Οι απαιτήσεις για περιορισμό της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και καθαρό περιβάλλον αυξάνουν συνεχώς, με αποτέλεσμα τα νομοθετικά πλαίσια να επιβάλλουν ολοένα και αυστηρότερα όρια εκπομπών. Σύμφωνα με μελέτες, οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ) και υποξειδίου του αζώτου ( $\text{N}_2\text{O}$ ) θεωρούνται ιδιαίτερα επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία αλλά και για την ατμόσφαιρα, καθώς σχετίζονται με περιβαλλοντικά προβλήματα όπως το φαινόμενο του θερμοκηπίου και η αιθαλομίχλη.

Η ανάγκη για αποτελεσματική μείωση των επικίνδυνων ρυπαντών, οδήγησε στην ανάπτυξη της τεχνολογίας ελέγχου καυσαερίων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι τριοδικό καταλυτικοί μετατροπείς στους διάφορους τύπους οχημάτων (Σχήμα 2.1), με τους οποίους έχει επιτευχθεί σε ικανοποιητικό βαθμό η ταυτόχρονη μείωση των εκπομπών  $\text{NO}_x$  και  $\text{N}_2\text{O}$ , των υδρογονανθράκων (HCs) και του μονοξειδίου του άνθρακα (CO). Με ανάλογο τρόπο επιτυγχάνεται η απομάκρυνση του  $\text{N}_2\text{O}$  στις βιομηχανικές μονάδες καύσης, όπου μετατρέπεται σε μοριακό άζωτο παρουσία καταλύτη [9,10].



Σχήμα 2.1: Ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας (TWC) Αυτοκινήτων

Η επιλογή της τεχνικής ελέγχου των εκπομπών του N<sub>2</sub>O εξαρτάται επίσης από το απαιτούμενο ποσοστό μείωσης και από την υποδομή των διάφορων μονάδων. Στον Πίνακα 2.1 δίνονται οι τιμές τυπικών συγκεντρώσεων N<sub>2</sub>O από διάφορες πηγές.

**Πίνακας 2.1:** Τυπικές συγκεντρώσεις(ppm) των συστατικών καυσαερίων που περιέχουν N<sub>2</sub>O

Πηγή	Θερμ. °C	N <sub>2</sub> O	NO <sub>x</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	SO <sub>2</sub>
Αδιπικό οξύ	200-300	30-50%	0.7%	4%	2-3%	300	-
Νιτρικό οξύ	180-200	300-3000	300-3000	2-4%	2-3%	-	-
Τριοδικοί καταλύτες	25-800	0-1000	0-2000	0-1000	10%	0-4000	20-100
Ρευσταιωρούμενη καύση	700-900	50-500	50-500	2-10%	10%	10-1000	<2000
Καύση αποβλήτων	-	0-600	-	-	-	-	-
NSCR	-	30-150	-	-	-	-	-
Καύση NH <sub>3</sub>	-	200-500	-	-	-	-	-

### 2.2 Πηγές και έλεγχος των εκπομπών N<sub>2</sub>O

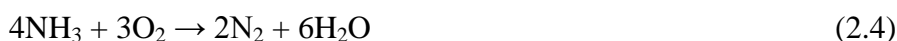
Οι κυριότερες φυσικές πηγές του υποξειδίου του αζώτου είναι οι μικροβιολογικές δράσεις στο έδαφος και στους ωκεανούς, οι ανεπιθύμητες πυρκαγιές και η οξείδωση της αμμωνίας στην ατμόσφαιρα. Οι κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής N<sub>2</sub>O είναι η παραγωγή αδιπικού οξέος, οι μονάδες παραγωγής νιτρικού οξέος, οι καύσεις και οι γεωργικές καλλιέργειες (Πίνακας 2.2).

Το νιτρικό οξύ παρασκευάζεται για εκρηκτικές ύλες που το περιέχουν, καθώς και για λιπάσματα, όπως το νιτρικό αμμώνιο. Το οξύ συντίθεται με την οξείδωση της αμμωνίας, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις [11]:

Συνολική αντίδραση:



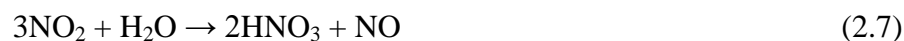
Οξείδωση αμμωνίας:



## Κεφάλαιο δεύτερο

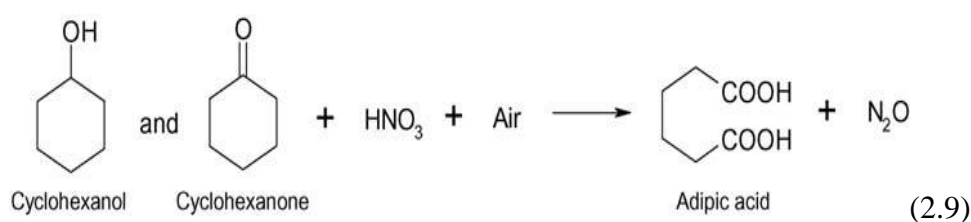
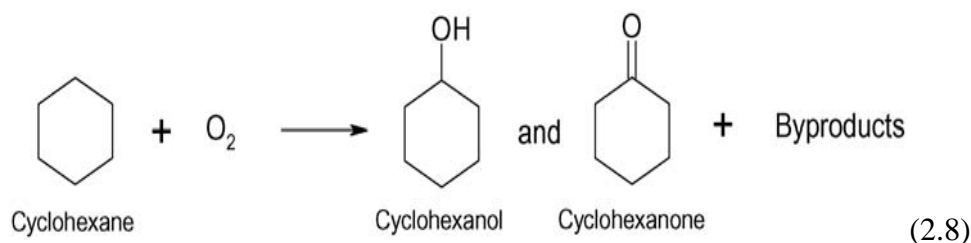


Απορρόφηση του  $\text{N}_2\text{O}$ :



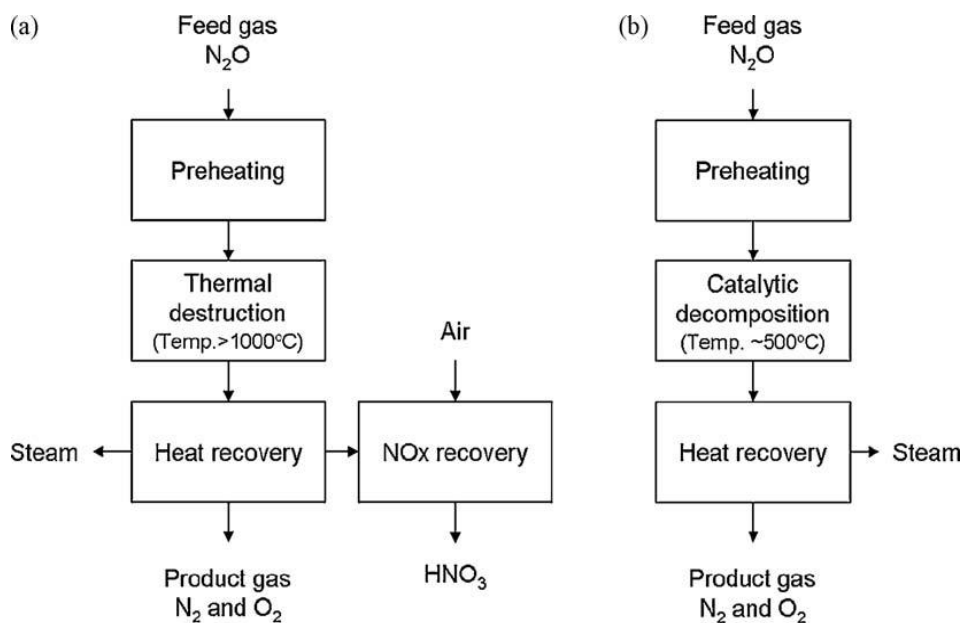
Το  $\text{N}_2\text{O}$  μπορεί να παραχθεί σύμφωνα με τις αντιδράσεις (2.5) και (2.6), σε αυτή τη διαδικασία. Προκειμένου να μειωθεί η παραγωγή του  $\text{N}_2\text{O}$  στη διαδικασία, τρεις τύποι τεχνολογίας μείωσης  $\text{N}_2\text{O}$  υπάρχουν: η πρωτοβάθμια, η δευτεροβάθμια και η τριτοβάθμια οι οποίες εξαρτώνται από την περίπτωση που εφαρμόζεται η τεχνολογία στη διαδικασία παραγωγής οξέος.

Το αδιπικό οξύ χρησιμοποιείται κυρίως ως μονομερές για την παραγωγή του ναύλον. Το εμπορικό αδιπικό οξύ παράγεται κυρίως από κυκλοεξάνιο με τις δύο ακόλουθες αντιδράσεις οξείδωσης [12]:



Το  $\text{N}_2\text{O}$  παράγεται κατά την αντίδραση της κυκλοεξάνης με την κυκλοεξανόνη με νιτρικό οξύ μέσω της εξίσωσης (2.9). Δυο είναι οι διαδικασίες μείωσης του  $\text{N}_2\text{O}$  κατά την διαδικασία παραγωγής αδιπικού οξέος που έχουν εφαρμοστεί στα προγράμματα CDM: η θερμική καταστροφή και καταλυτική διάσπαση [ ]. Όπως το  $\text{N}_2\text{O}$  εξωθερμικώς αποσυντίθεται σε  $\text{N}_2$  και  $\text{O}_2$ , η θερμική καταστροφή του  $\text{N}_2\text{O}$  μπορεί να διατηρηθεί υπό αδιαβατική κατάσταση. Κατά

συνέπεια, η θερμοκρασία ενός αντιδραστήρα για θερμική καταστροφή θα πρέπει να ελέγχεται και να είναι πάνω από  $1000^{\circ}\text{C}$ . Το μείζον πλεονέκτημα της θερμικής καταστροφής είναι ότι τα  $\text{NO}_x$  που παράγονται κατά τη διάρκεια της θερμικής καταστροφής σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να ανακτηθούν ως μια πηγή νιτρικού οξέος (Σχήμα 2.2,α). Από την άλλη πλευρά, η καταλυτική διάσπαση απαιτεί σχετικά χαμηλότερες θερμοκρασίες, δηλαδή περίπου  $500^{\circ}\text{C}$  λιγότερους από εκείνους που απαιτούνται για την θερμική καταστροφή. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2, β, μπορεί να παραχθεί ατμός για θερμάστρες αερίου και λέβητες με ανάκτηση της θερμότητας από την αντίδραση της διάσπασης του  $\text{N}_2\text{O}$  [13].



**Σχήμα 2.2:** Σχηματικά διαγράμματα της μείωσης του  $\text{N}_2\text{O}$  στη παραγωγή αδιπικού οξέος: α) θερμική καταστροφή και β) καταλυτική διάσπαση

Αξιοσημείωτο είναι ακόμη το γεγονός ότι το υποξείδιο του αζώτου δε σχηματίζεται μόνο ως παραπροϊόν από διάφορες διεργασίες αλλά και ως συνέπεια διαφόρων εφαρμογών που αποσκοπούν στον έλεγχο εκπομπών άλλων ρύπων π.χ. στους καταλυτικούς μετατροπείς των ντίζελ οχημάτων, όπου η προσπάθεια αναγωγής των  $\text{NO}_x$  είναι δυνατόν να οδηγήσει σε σχηματισμό  $\text{N}_2\text{O}$ .

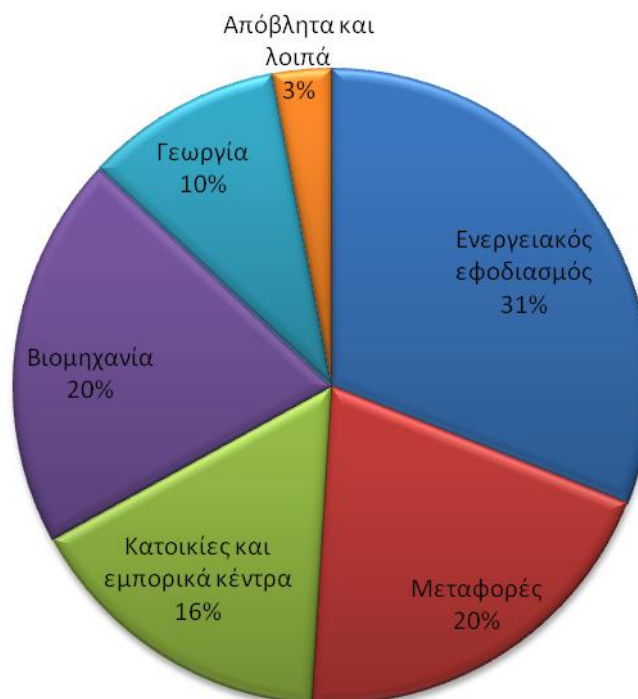
Προκειμένου να επιτευχθεί σταθεροποίηση της συγκέντρωσης του υποξειδίου του αζώτου στην ατμόσφαιρα, είναι απαραίτητος ο περιορισμός των εκπομπών  $\text{N}_2\text{O}$  που προέρχονται από ανθρωπογενή δράση, κατά 70% έως 80%.

## Κεφάλαιο δεύτερο

Στον Πίνακα 2.3, αναφέρονται οι κυριότερες πηγές εκπομπής N<sub>2</sub>O στην Ευρώπη. Όπως προκύπτει από τη σύγκριση με τα δεδομένα του Πίνακα 2.2 οι εκπομπές στην Ευρωπαϊκή ζώνη ακολουθούν τη γενική τάση των παγκόσμιων εκπομπών N<sub>2</sub>O [13].

**Πίνακας 2.2:** Κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής N<sub>2</sub>O

Πηγή	kton/έτος	Αριθμός Πηγών	% Συνεισφορά στις ανθρωπογενείς
Παραγωγή Αδιπικού οξέος	371	23	5-8
Παραγωγή Νιτρικού οξέος	280-370	255	4-8
Καλλιέργειες, Λιπάσματα	1000-2200	-	14-45
Βιομηχανία	190-520	>1000	4-10
Μεταφορές	400-850	>2*10 <sup>8</sup>	4-15
Καύση βιομάζας	500-1000	-	10-20



**Σχήμα 2.3:** Πηγές εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου στη Ε.Ε.



**Πίνακας 2.3:** Εκπομπές N<sub>2</sub>O στην Ευρωπαϊκή Ένωση το 1994 (kton)

Τομέας	kton	% επί του συνόλου
Καλλιέργειες	484	46
Παραγωγικές διαδικασίες	313	30
Μεταφορές	61	6
Βιομηχανία Ενέργειας	59	6
Βιομηχανικές καύσεις	28	3
Άλλες καύσεις	33	3
Δάση	44	4
Απόβλητα	13	1
Άλλο	14	1
Σύνολο	1049	100

Άλλες εφαρμογές που αποτελούν και πηγές εκπομπής N<sub>2</sub>O, είναι διάφοροι χώροι όπου χρησιμοποιείται ως αναισθητικό αέριο και οι μονάδες παραγωγής αναπνευστικού μίγματος για τους αστροναύτες.

Επειδή ο σχηματισμός του N<sub>2</sub>O είναι αναπόφευκτος σε πολλές εφαρμοσμένες διεργασίες, η κατάλυση προσφέρει την οδό για την ελάττωση των εκπομπών του N<sub>2</sub>O, είτε βελτιώνοντας την εκλεκτικότητα των καταλυτών, είτε μέσω της απευθείας διάσπασης του N<sub>2</sub>O σε N<sub>2</sub> και O<sub>2</sub>.

### 2.3 Επιπτώσεις στην υγεία

Μέχρι σήμερα, έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες σε διάφορους τομείς τις επιστήμης της βιολογίας που αποκαλύπτουν τη σημασία του N<sub>2</sub>O για την ανθρώπινη υγεία. Το N<sub>2</sub>O είναι δηλητηριώδες για το αναπνευστικό σύστημα προκαλώντας τόσο νόσους του πνεύμονα, όσο και αναπνευστικές αλλεργίες. Η εικοσιτετράωρη έκθεση σε συγκεντρώσεις N<sub>2</sub>O μεγαλύτερες από 0.05 ppm μπορεί να επιφέρει επικίνδυνες επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό [14,15]. Η έκθεση μικρής διάρκειας, πιθανόν να οδηγήσει σε δυσλειτουργίες του αναπνευστικού και αύξηση των ποσοστών εμφάνισης νόσων, όπως το παιδικό άσθμα. Παρατεταμένη έκθεση προκαλεί ευαισθησία του αναπνευστικού συστήματος και δύναται να οδηγήσει σε σοβαρές, μόνιμες αλλοιώσεις των πνευμόνων.

Η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος προτείνει η ανώτατη συγκέντρωση του N<sub>2</sub>O σε κλειστούς χώρους να μην ξεπερνάει τα 50 ppm. Μελέτες σε σπίτια και χώρους εργασίας δείχνουν ότι συσκευές θέρμανσης και καύσης υγραερίου, που δεν έχουν εξωτερικό αερισμό, μπορούν να δημιουργούν υψηλές συγκεντρώσεις που φθάνουν μέχρι και τα 900 ppm. Τα όρια για έκθεση σε N<sub>2</sub>O σε εργασιακό περιβάλλον έχουν ορισθεί στα περίπου 100 ppm για σύντομο χρονικό διάστημα [16].

### 2.4 Επιπτώσεις στο φυσικό περιβάλλον

Τα οξείδια του αζώτου συμμετέχουν στην εμφάνιση πολλών αρνητικών επιπτώσεων στο περιβάλλον, όπως οι σημαντικές αλλαγές στη σύσταση ορισμένων ειδών βλάστησης υδροβιοτόπων και χερσαίων εκτάσεων, η εμφάνιση της όξινης βροχής, η οξίνιση και ο ευτροφισμός των γλυκών υδάτων, η μειωμένη ορατότητα και η αύξηση των επιπέδων τοξινών για τα ψάρια και άλλα υδρόβια ζώα.

Ευθύνονται για τη μόλυνση της ατμόσφαιρας και με έμμεσους τρόπους αφού όλα τα οξείδια του αζώτου είναι αέρια και πολύ δραστικά και πραγματοποιούν εύκολα αντιδράσεις μέσα στην ατμόσφαιρα επηρεάζοντας τη σύστασή της με την παραγωγή ρύπων. Έτσι, τα οξείδια του αζώτου συνεισφέρουν στην δημιουργία του όζοντος, διαφόρων τοξικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα, στη δημιουργία της όξινης βροχής με συνεπακόλουθες συνέπειες στον υδροφόρο ορίζοντα και στην αύξηση των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας που μειώνουν την ορατότητά της. Τέλος, τα οξείδια του αζώτου ευθύνονται για την αλλοίωση του κλίματος και συμβάλλουν με αρνητικό τρόπο στο φαινόμενο του “θερμοκηπίου”, καθώς επηρεάζουν καθοριστικά την φωτοχημεία τόσο της τροπόσφαιρας όσο και της στρατόσφαιρας.

Το υποοξείδιο του αζώτου στις συγκεντρώσεις με τις οποίες υφίσταται στην ατμόσφαιρα, δεν είναι άμεσα τοξικό [2]. Η συγκέντρωσή του κυμαίνεται στο επίπεδο των 0.25 ppm και παραμένει σταθερή σχεδόν σε όλη την τροπόσφαιρα. Στο τελείωμα αυτής της ζώνης, η συγκέντρωσή του αρχίζει να ελαττώνεται σταδιακά με το ύψος, λόγω φωτοδιάσπασης ή λόγω της αντίδρασής του με το οξυγόνο.

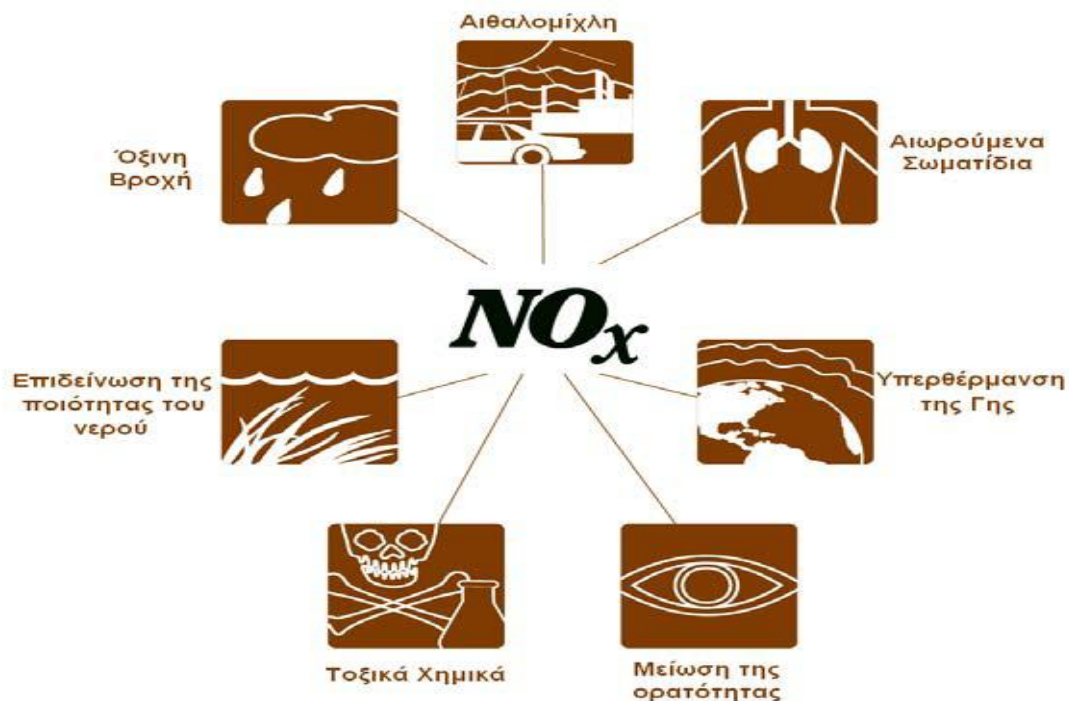




Στην ατμόσφαιρα, το  $\text{N}_2\text{O}$  καταστρέφεται κατά κύριο λόγο από τις προαναφερθείσες αντιδράσεις φωτοαποσύνθεσης. Ο βασικός λοιπόν κύκλος του  $\text{N}_2\text{O}$  στην φύση είναι (i) η παραγωγή του στο έδαφος, (ii) η διάχυσή του στην στρατόσφαιρα, και (iii) η φωτοαποσύνθεσή του.

Η φωτοχημική αιθαλομίχλη δημιουργείται όταν ορισμένοι ρύποι αλληλεπιδρούν υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας προς το σχηματισμό ενός μίγματος εκατοντάδων διαφορετικών επικίνδυνων χημικών ενώσεων. Οι ισχυρές οξειδωτικές συνθήκες που επικρατούν στην φωτοχημική ομίχλη, σε συνδυασμό με την παρουσία  $\text{SO}_2$  στην ατμόσφαιρα, ευνοούν το σχηματισμό θειικού οξέος και σωματιδίων θείου.

Σχηματικά όλες οι παραπάνω αρνητικές επιπτώσεις των  $\text{NO}_x$  απεικονίζονται στο Σχήμα 2.2.



Σχήμα 2.4: Επιπτώσεις των  $\text{NO}_x$

### **2.5 Συμβατικές μέθοδοι απομάκρυνσης N<sub>2</sub>O**

Τα οξειδία του αζώτου (NO<sub>x</sub>), καθώς και το υποξείδιο του αζώτου (N<sub>2</sub>O) σχηματίζονται κατά τις διεργασίες καύσης τόσο από την αλληλεπίδραση σε υψηλές θερμοκρασίες του N<sub>2</sub> και του O<sub>2</sub> που εμπεριέχονται στον ατμοσφαιρικό αέρα (θερμικά NO<sub>x</sub>), αλλά κυρίως μέσω της οξειδωσης των αζωτούχων ενώσεων που αποτελούν συστατικά των ορυκτών καυσίμων (καύσιμα NO<sub>x</sub>) [7].

Η ελάττωση των εκπομπών αρχικά μπορεί να επιτευχθεί με δύο τρόπους, είτε ελατώνοντας το σχηματισμό του N<sub>2</sub>O στην παραγωγική διαδικασία, είτε με επεξεργασία μετά το σχηματισμό του. Η επιλογή της μεθόδου εξαρτάται κυρίως από οικονομικούς παράγοντες και από την υπάρχουσα νομοθεσία.

Ο έλεγχος των εκπομπών μπορεί να γίνει με διαφορετικούς τρόπους, που συνοψίζονται σε τρεις γενικές κατηγορίες: α) με τροποποίηση του κινητήρα, β) με αναβάθμιση της τεχνολογίας καυσίμου και γ) με επεξεργασία των εκπεμπόμενων ρύπων. Ορισμένες από τις παραπάνω μεθόδους έχουν ήδη υλοποιηθεί στις σημερινές εφαρμογές, ενώ άλλες που είναι υπό ανάπτυξη, είναι πολλά υποσχόμενες για μελλοντικές εφαρμογές.

Η μεγαλύτερη βελτίωση των εκπομπών που παρατηρήθηκε από το 1970 μέχρι και τα τέλη του 20<sup>ου</sup> αιώνα, οφείλεται στον καλύτερο σχεδιασμό των κινητήρων που χρησιμοποιούνται σε κινητές αλλά και σταθερές μονάδες καύσης. Η βελτιωμένη ανάμειξη αέρα/καυσίμου και το σύστημα συμπίεσης-ψύξης του αέρα, οδήγησαν σε αύξηση της απόδοσης του κινητήρα και σε ταυτόχρονη μείωση των οξειδίων του αζώτου. Παρ' όλα αυτά, στις χαμηλές θερμοκρασίες ψύξης του αέρα όπου τα NO<sub>x</sub> ελαττώνονται, ευνοείται ο σχηματισμός άλλων ρυπογόνων ενώσεων.

Η επεξεργασία απαερίων καύσης (flue gas treatment-FGT) για την απομάκρυνση των NO<sub>x</sub> είναι χρήσιμη στις περιπτώσεις όπου απαιτούνται υψηλότερες αποδόσεις απομάκρυνσης από εκείνες που μπορούν να επιτευχθούν από τους ελέγχους καύσης. Η επεξεργασία απαερίων επίσης χρησιμοποιείται όπου δεν εφαρμόζεται έλεγχος καύσης. Οι τεχνικές FGT ταξινομούνται σε ξηρές και υγρές τεχνικές. Οι ξηρές τεχνικές περιλαμβάνουν καταλυτική αναγωγή, μη καταλυτική αναγωγή και προσρόφηση ενώ η υγρή διεργασία είναι η απορόφηση.

### 2.5.1 Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή (Selective Catalytic Reduction-SCR)

Η πλέον ανεπτυγμένη μέθοδος για τον περιορισμό των εκπομπών NO<sub>x</sub> σε σταθερές πηγές αφορά στην εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (SCR) των NO<sub>x</sub> προς αέριο N<sub>2</sub>, με τη χρήση αναγωγικών μέσων (κυρίως NH<sub>3</sub> αλλά και H<sub>2</sub>,CO) από καταλύτες οξειδίων του τιτανίου και βαναδίου, σε θερμοκρασίες από 300 έως 400°C. Οι βασικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:



Οι μονάδες SCR τυπικά επιτυγχάνουν περίπου 80% αναγωγή των NO<sub>x</sub>, με σημαντικότερα προβλήματα τα φαινόμενα φραγής του καταλύτη, ιδίως σε μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από λιγνίτη. Από τα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η ευκολία της εφαρμογής της, η λειτουργία της κάτω από οποιαδήποτε πίεση, οι χαμηλές θερμοκρασίες που επικρατούν στον αντιδραστήρα και γενικότερα, το όχι ιδιαίτερα υψηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας. Στις συνθήκες λειτουργίας της εκλεκτικής αναγωγής με NH<sub>3</sub>, η διάσπαση του N<sub>2</sub>O πραγματοποιείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες από τις αντίστοιχες για την αναγωγή του NO. Δυστυχώς όμως σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος η αμμωνία οξειδώνεται προς NO από το οξυγόνο. Επιπλέον, η καταλληλότερη αναλογία NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> είναι αυτή που προκύπτει από την εξίσωση (2.14). Με τη ρύθμιση της βέλτιστης αναλογίας NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> ελαχιστοποιείται και η εκλυόμενη αμμωνία. Η υψηλή περίσσεια οξυγόνου ελαττώνει την εκλεκτικότητα σε άζωτο και ευνοεί το σχηματισμό N<sub>2</sub>O ή ακόμα και την οξείδωση του NO σε NO<sub>2</sub> αν και ο σχηματισμός τους δεν ευνοείται θερμοδυναμικά [7].

### **2.5.2 Εκλεκτική Μη Καταλυτική Αναγωγή (Selective Noncatalytic Reduction-SNR)**

Σε αυτήν την τεχνολογία επικρατούν συνθήκες υψηλότερων θερμοκρασιών (900-1000°C), προκειμένου η  $\text{NH}_3$  να ανάγει τα  $\text{NO}_x$  προς  $\text{N}_2$  απουσία καταλύτη. Σε γραμμομοριακούς λόγους  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$  από 1:1 έως 2:1, επιτυγχάνονται αποδόσεις της τάξης του 40-60%. Στην περίπτωση που οι αποδόσεις αυτές επαρκούν, οι αντιδραστήρες SNR προτιμώνται έναντι των SCR εξαιτίας της λειτουργικής τους απλότητας και του χαμηλού κόστους επένδυσης και λειτουργίας. Ενδεχόμενα προβλήματα της μεθόδου αφορούν κυρίως στην μη πλήρη ανάμιξη της  $\text{NH}_3$  με τα θερμά αέρια καύσης και στον πλημμελή έλεγχο της θερμοκρασίας (σε χαμηλή θερμοκρασία υπάρχει ο κίνδυνος διαρροών  $\text{NH}_3$  που δεν έχει αντιδράσει, ενώ σε υψηλή θερμοκρασία η αμμωνία οξειδώνεται προς  $\text{NO}$ ) [7].

### **2.5.3 Προσρόφηση**

Αρκετές τεχνικές ξηρής ρόφησης έχουν προταθεί για τον ταυτόχρονο έλεγχο των  $\text{NO}_x$  και  $\text{SO}_x$ , κυρίως σε ενεργό άνθρακα, με την εισαγωγή  $\text{NH}_3$  υπό πίεση, για την ταυτόχρονη αναγωγή των  $\text{NO}_x$  σε  $\text{N}_2$  και την οξείδωση του  $\text{SO}_2$  σε  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ο ενεργός άνθρακας λειτουργεί σε θερμοκρασίες 220-230°C. Αυτός στη συνέχεια είτε υφίσταται πλύση για την απομάκρυνση του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ή θερμική αναγέννηση προς πυκνό ρεύμα  $\text{SO}_2$  (η δεύτερη προτιμάται λόγω κόστους). Εκτός από τον ενεργό άνθρακα, για τον ίδιο σκοπό χρησιμοποιούνται και καταλύτες οξειδίου του χαλκού, οι οποίοι απορροφούν το  $\text{SO}_2$  προς σχηματισμό θειικού χαλκού. Το οξείδιο και ο θειικός χαλκός θεωρούνται αποδοτικοί καταλύτες για την εκλεκτική αναγωγή των  $\text{NO}_x$  με  $\text{NH}_3$ . Οι καταλυτικές κλίνες αναγεννώνται μέσω κατεργασίας με υδρογόνο, προς ρεύμα πλούσιο σε  $\text{SO}_2$ , το οποίο με περαιτέρω επεξεργασία οδηγεί σε παραγωγή  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [7].

### **2.5.4 Υγρή Απορρόφηση**

Η μέθοδος της υγρής απορρόφησης ή και οι διεργασίες υγρού καθαρισμού για την ταυτόχρονη απομάκρυνση του  $\text{SO}_2$  και των  $\text{NO}_x$ , εμφανίζουν το μειονέκτημα της

χαμηλής διαλυτότητας του NO, το οποίο πρέπει αρχικά να οξειδωθεί προς NO<sub>2</sub>, στα αέρια καύσης [7].

Οι Counce και Perona [17] δημοσίευσαν ένα λεπτομερές θεωρητικό μοντέλο με πειραματικά δεδομένα για να εξηγήσουν το σύστημα NO<sub>x</sub>-HNO<sub>x</sub>-H<sub>2</sub>O. Για την ανάπτυξη του μοντέλου τους συνδύασαν τους ρυθμούς των χημικών αντιδράσεων, τους ρυθμούς μεταφοράς μάζας και τα δεδομένα ισορροπίας, τα οποία συμφωνούσαν με τα πειραματικά αποτελέσματα για μια μελετούμενη περιοχή συγκεντρώσεων NO<sub>x</sub> στην τροφοδοσία (από 0.01 έως 1.10atm). Οι αντιδράσεις (2.18-2.25) χρησιμοποιήθηκαν για την ερμηνεία του μοντέλου τους:

Αέρια φάση



Υγρή φάση

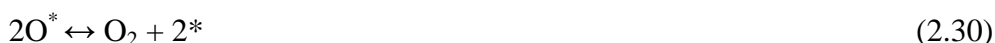
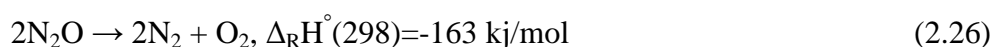


## 2.6 Αντιμετώπιση των εκπομπών N<sub>2</sub>O

Προς την κατεύθυνση του περιορισμού των εκπομπών N<sub>2</sub>O έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι, όπως: (α) η απευθείας καταλυτική διάσπαση, (β) η θερμική διάσπαση, και (γ) η εκλεκτική καταλυτική διάσπαση. Ανάμεσα σ' αυτές τις διαθέσιμες τεχνολογίες, η μέθοδος της καταλυτικής διάσπασης, καθώς και η μέθοδος της εκλεκτικής καταλυτικής διάσπασης συνδυάζουν ορισμένα πλεονεκτήματα, όπως οι σημαντικά χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις, καθώς και η ταυτόχρονη απομάκρυνση άλλων ρυπαντών-αναγωγικών μέσων στην περίπτωση της εκλεκτικής καταλυτικής διάσπασης.

### 2.6.1 Απευθείας καταλυτική διάσπαση

Η διάσπαση του  $N_2O$  (αντίδραση 2.26) είναι μία εξώθερμη αντίδραση η οποία μπορεί να γίνει είτε καταλυτική διάσπαση είτε με θερμική διάσπαση, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.6. Ο κυρίαρχος μηχανισμός ορίζεται από τη θερμοκρασία λειτουργίας και ο καταλύτης χρησιμοποιείται σε ενδιάμεσο εύρος. Πολλές εργασίες έχουν επικεντρωθεί στην μελέτη της καταλυτικής διάσπασης και πολυάριθμα καταλυτικά συστήματα με ποικιλία συνθέσεων έχουν αναπτυχθεί, με βάση την πλατίνα, το σίδηρο και το χαλκό, τα οξειδία ή τους ζεόλιθους [9,18,19]. Ένα γενικό μειονέκτημα αυτής της καταλυτικής διαδικασίας είναι ότι οι καταλύτες υπόκεινται σε μηχανική, χημική ή θερμική απενεργοποίηση σε διάφορες θερμοκρασίες, συμπεριλαμβανομένης και της πλήρους απώλειας της δραστηριότητας, ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες λειτουργίας. Διακυμάνσεις στην περιεκτικότητα του  $N_2O$  μπορεί να οδηγήσουν σε μεταβατικά μέτωπα αντίδρασης με έντονα hot spots σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης λόγω της έκλυσης θερμότητας από την αντίδραση διάσπασης, γεγονός που οδηγεί σε σημαντική βλάβη του καταλύτη.



Γενικώς, ο μηχανισμός της καταλυτικής αντίδρασης μπορεί να παρασταθεί ως η προσρόφηση του  $N_2O$  στην ενεργή περιοχή, όπου συνήθως αποτελείται από ένα ελεύθερο ιόν μεταβατικού μετάλλου στην επιφάνεια του καταλύτη, ακολουθούμενη από την κατανομή του προσροφημένου μορίου, με αποτέλεσμα την παραγωγή μορίων αζώτου και απορροφάται από άτομα οξυγόνου. Τα τελευταία μπορεί να εκροφηθούν σε μορφή μοριακού οξυγόνου μέσω ανασυνδυασμού με ένα άλλο, ή μέσω της άμεσης αντίδρασης με ένα περαιτέρω μόριο  $N_2O$  (αντιδράσεις 2.28-2.30) [9].

### 2.6.2 Θερμική διάσπαση

Λόγω της σημαντικά υψηλότερης τιμής της ενέργειας ενεργοποίησης, η θερμική διάσπαση του  $N_2O$  απαιτεί πολύ υψηλότερη θερμοκρασία από αυτή της απευθείας καταλυτικής διάσπασης.



Ο μηχανισμός της θερμικής διάσπασης δεν μπορεί, κατά κανόνα, να ορίζεται σε μια καθολικά έγκυρη μορφή και πρέπει να εξεταστεί στο πλαίσιο της σύνθεσης του αερίου στο σύνολό του. Ο ακόλουθος μηχανισμός έχει προταθεί για τη θερμική διάσπαση του καθαρού οξειδίου του αζώτου (2.31-2.33) [20,21,22]:



Συμβατικές διεργασίες αποτέφρωσης, στις οποίες η περιεκτικότητα των απαερίων σε  $\text{N}_2\text{O}$  αποσυντίθεται θερμικά μέσω της ταυτόχρονης καύσης ενός μίγματος αέρα και καυσίμου σε ένα ειδικό καυστήρα. Για αέρια που περιέχουν μεγάλες ποσότητες άλλων οξειδίων του αζώτου, δηλαδή  $\text{NO}_x$ , πρέπει κανείς να διασφαλίσει ότι υπάρχει επαρκή περίσσεια καυσίμου για να μειώσει εντελώς τέτοιους πρόσθετους ρυπαντές.

Όταν το αέριο που περιέχει  $\text{N}_2\text{O}$  είναι προς επεξεργασία βρίσκεται ήδη στις υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για την θερμική διάσπαση, όπως είναι η περίπτωση για το αέριο εξόδου από ένα καταλυτικό αντιδραστήρα οξείδωσης της αμμωνίας, παρατείνοντας απλά το χρόνο παραμονής του αερίου στην θερμοκρασία αυτή πριν από την ψύξη που αρκεί για να επιτευχθεί εκτεταμένη θερμική αναδόμηση του  $\text{N}_2\text{O}$ . Αυτή η επιλογή, όμως, είναι μια ειδική λύση προσαρμοσμένη σε μία ενιαία διαδικασία και γίνεται οικονομικά εφικτή μόνο εάν τα κατάλληλα επίπεδα θερμοκρασίας είναι εγγενείς στη διαδικασία και δεν 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  $\text{NO}_x$  (με τα αέρια αποβλήτων). Υπάρχει ακόμη η ανάγκη για μια οικονομική διαδικασία με ελάχιστες απαιτήσεις συμπληρωματικού καυσίμου που να είναι σε θέση να επεξεργαστεί τα βιομηχανικά αέρια που έχουν μολυνθεί με  $\text{N}_2\text{O}$ , ενώ αφήνει τα χρήσιμα συστατικά ανέπαφα [23].

### 2.6.3 Καταλυτική Αναγωγή των $\text{NO}_x$ με τη Χρήση Υδρογονανθράκων (HC-SCR)

Η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των  $\text{NO}_x$  από υδρογονάνθρακες (HC-SCR) έχει επικεντρώσει τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας στον τομέα της ετερογενούς κατάλυσης, καθώς αποτελεί μια από τις πλέον αποτελεσματικές τεχνολογίες για την ταυτόχρονη αντιμετώπιση των εκπομπών  $\text{NO}_x$

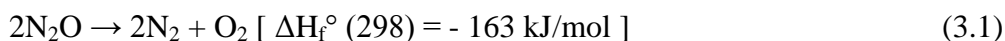
και HCs από τα απαέρια τόσο κινητών όσο και σταθερών πηγών ρύπανσης[24,25]. Η μέθοδος αυτή μελετήθηκε αρχικά με χρήση ζεολιθικών καταλυτών σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου, οι οποίοι εμφάνισαν ικανοποιητική απόδοση σε ένα ευρύ θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας[26,27]. Ωστόσο, διάφορα μειονεκτήματα των υλικών αυτών, τα οποία συνδέονται κυρίως με τη χαμηλή υδροθερμική τους σταθερότητα, καθώς και με την σχετικά ανεπαρκή δραστικότητα τους παρουσία  $H_2O$  και  $SO_2$ , καθιστούν μη εφικτή την πρακτική εφαρμογή τους[25,26,28]. Οξειδία μετάλλων έχουν επίσης μελετηθεί για την διεργασία HC-SCR, επιδεικνύοντας υψηλή ενεργότητα και υδροθερμική σταθερότητα [28,29] εμφανίζοντας όμως ισχυρή δηλητηρίαση από την παρουσία άλλων συστατικών στα απαέρια και κυρίως από το  $SO_2$  [30,31]. Ανάμεσα στους καταλύτες που έχουν μελετηθεί για την HC-SCR, τα υποστηριγμένα ευγενή μέταλλα αποτελούν την πλέον υποσχόμενη κατηγορία υλικών, αφού παρουσιάζουν ικανοποιητική καταλυτική απόδοση και σχετικά ικανοποιητική αντίσταση στην δηλητηρίαση από  $H_2O$  και  $SO_2$  [25,28]. Οι καταλύτες Rh εμφανίζονται ως οι πλέον αποτελεσματικοί για την εν λόγω διεργασία, επιτυγχάνοντας παράλληλα υψηλή εκλεκτικότητα προς  $N_2$  αντί του ανεπιθύμητου παραπροϊόντος  $N_2O$  [32]. Ωστόσο η σπανιότητα του Rh και η κατ' επέκταση υψηλή τιμή του καθιστούν ασύμφορη τη χρήση του. Έτσι τα τελευταία χρόνια οι ερευνητικές προσπάθειες έχουν εστιαστεί στην ενίσχυση των καταλυτικών ιδιοτήτων άλλων ευγενών μετάλλων (π.χ. Pt, Pd, Ir), ώστε να μπορέσουν αυτά να επιτελέσουν το ρόλο του Rh. Η ενίσχυση αυτή μπορεί να επιτευχθεί διαμέσου της χρήσης κατάλληλων δομικών ή/και επιφανειακών ενισχυτών (promoters), οι οποίοι δύνανται να τροποποιήσουν την επιφανειακή χημεία και κατ' επέκταση την καταλυτική συμπεριφορά των μετάλλων [33-47].

Τέλος, πολύ σημαντικό είναι η ανάπτυξη μεθόδων για την ταυτόχρονη μείωση των  $NO_x$  και του  $N_2O$ . Παρά την έντονη ερευνητική δραστηριότητα στον τομέα της κατάλυσης δεν έχουν αναπτυχθεί επαρκείς και αποδοτικές λύσεις για την ταυτόχρονη απομάκρυνση των ρύπων αυτών τόσο σε ιδανικές όσο και σε πραγματικές συνθήκες καυσαερίων [48,49-54].

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>

### 3.1 Εισαγωγή

Η καταλυτική διάσπαση του N<sub>2</sub>O προς τα στοιχεία του, άζωτο και οξυγόνο πραγματοποιείται από διάφορους καταλύτες. Πολλές είναι οι παράμετροι που επηρεάζουν την ενεργότητα των καταλυτικών συστημάτων στην αντίδραση διάσπασης του N<sub>2</sub>O, όπως τα δομικά χαρακτηριστικά του καταλύτη, η συγκέντρωση του μετάλλου και ο τρόπος παρασκευής του καταλύτη. Η διάσπαση του N<sub>2</sub>O γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση:



Η καταλυτική δράση και ο ρυθμός των αντιδράσεων ενισχύονται με την καλύτερη επαφή μεταξύ του N<sub>2</sub>O και της επιφάνειας του καταλύτη. Αυτό συνήθως επιτυγχάνεται αυξάνοντας την ειδική καταλυτική επιφάνεια με διασπορά των πολύτιμων μετάλλων σε ειδική πορώδη επιφάνεια που ονομάζεται φορέας. Οι φορείς που χρησιμοποιούνται είναι σπινέλια, ζεόλιθοι, περοβσκίτες και υδροταλκίτες [9].

Είναι σαφές το γεγονός ότι το υποξείδιο του αζώτου δε σχηματίζεται μόνο ως παραπροϊόν από διάφορες διεργασίες αλλά και ως συνέπεια εφαρμογών που αποσκοπούν στον έλεγχο εκπομπών άλλων ρύπων. Για παράδειγμα σχηματίζεται στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς των αυτοκινήτων (TWC). Η βασική αντίδραση στην οποία οφείλεται ο σχηματισμός του N<sub>2</sub>O από τους τριοδικούς καταλύτες είναι [55]:

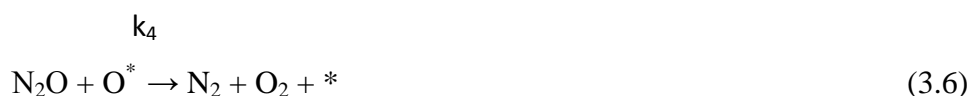
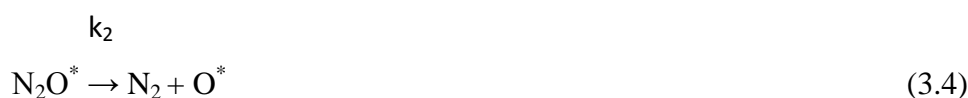


Για την αντίδραση της καταλυτικής διάσπασης του N<sub>2</sub>O έχουν προταθεί πολλοί μηχανισμοί, παρατηρώντας την εξάρτησή τους από τη θερμοκρασία και τη μερική πίεση πάνω σε πολλά καταλυτικά συστήματα. Σύμφωνα λοιπόν μ' αυτά, στην πιο απλή μορφή της, η αντίδραση περιγράφεται από την προσρόφηση του N<sub>2</sub>O στα ενεργά κέντρα, που ακολουθείται από την διάσπαση του οδηγώντας σε σχηματισμό αζώτου (N<sub>2</sub>) και σε επιφανειακό οξυγόνο. Αυτό το επιφανειακό οξυγόνο, μπορεί να

## Κεφάλαιο τρίτο

---

εκροφηθεί μέσω ενός συνδυασμού με ένα άλλο άτομο οξυγόνου ή με την άμεση αντίδραση με ένα άλλο μόριο  $N_2O$ . Οι αντιδράσεις (3.3- 3.6) δείχνουν τα παραπάνω στάδια. Επίσης το επιφανειακό οξυγόνο μπορεί να απομακρυνθεί από την καταλυτική επιφάνεια από ένα αναγωγικό παράγοντα.



Τα στάδια (3.3) και (3.5) είναι αντιστρεπτά, ενώ τα βήματα (3.4) και (3.6) είναι μη αντιστρεπτά. Πολλές μελέτες αναφέρουν την προσρόφιση του  $N_2O$  στον καταλύτη [56], στα αρχικά στάδια τα οποία μπορούν εύκολα να μελετηθούν σε όλα τα συστήματα. Επιπλέον, σε μία μελέτη κινητικής που πραγματοποιήθηκε στον καταλύτη  $MgO_2$  [57], έδειξε ότι το προσροφημένο  $N_2O$  δεν συμμετέχει στην αντίδραση, πράγμα που σημαίνει ότι όλες οι θέσεις προσρόφισης δεν είναι δραστικές για τη διάσπαση. Συνεπώς, για να αποφεύγονται τέτοια προβλήματα τα βήματα (3.4) και (3.5) συνδυάζονται ως εξής:



Η αντίδραση του  $N_2O$  με τα ενεργά κέντρα του καταλύτη περιγράφεται γενικά ως η παροχή φορτίου από τον καταλύτη στα αντιδραστικά μοριακά τροχιακά του  $N_2O$ , αποσταθεροποιώντας τον δεσμό N-O και οδηγώντας στη διάσπαση. Ως τέτοια κέντρα

μπορούν να δράσουν οι μεταλλικοί καταλύτες, τα οξειδία μετάλλων, που έχουν την ιδιότητα να προσφέρουν φορτίο, τα μέταλλα μετάπτωσης με παραπάνω από ένα σθένος και επίσης τα F-κέντρα (κενές θέσεις σε μια οξειδωμένη επιφάνεια με ένα παγιδευμένο ηλεκτρόνιο). Μελέτες έδειξαν ότι το είδος που αρχικά σχηματίζεται από τη διάσπαση του  $N_2O$  είναι το  $O^-$  [58,59].

### 3.2 Καταλυτική διάσπαση του $N_2O$

#### 3.2.1 Επίδραση του μετάλλου

Η απευθείας καταλυτική διάσπαση του  $N_2O$  σε  $N_2$  είναι μία από τις αποτελεσματικότερες μεθόδους μείωσης του  $N_2O$  κι έχει μελετηθεί εκτεταμένα σε καταλύτες, που παρασκευάστηκαν με εμποτισμό ευγενών μετάλλων και οξειδίων μετάλλων πάνω σε διάφορους καταλυτικούς φορείς. Στους μεταλλικούς καταλύτες περιλαμβάνονται κυρίως ευγενή μέταλλα, όπως Pt, Pd, Ag, Au, Rh και Ge.

Στην περίπτωση των καθαρών οξειδίων τη μεγαλύτερη δραστικότητα παρουσιάζουν τα οξειδία των μεταβατικών μετάλλων της VIII ομάδας (Rh, Ir, Co, Fe, Ni), το  $CuO$  καθώς και ορισμένα οξειδία σπανίων γαιών όπως  $LaO_2$  ή  $LaO_3$ . Υποδεέστερες τιμές ενεργότητας έχουν οι καταλύτες των στοιχείων των ομάδων III-VII (Mn, Ce, Th, Sn, Cr) και II (Mg, Zn, Cd). Σημαντικές ερευνητικές προσπάθειες έχουν επικεντρωθεί στα συστήματα μικτών οξειδίων, όπως τα ενισχυμένα οξειδία, τα στερεά διαλύματα (solid solutions), οι περοβσκίτες και οι υδροταλκίτες.

Σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης εναποτεθειμένων σε οξειδία, μελέτες έδειξαν ότι σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις του μετάλλου, όπου τα σωματίδια μπορούν να θεωρηθούν απομονωμένα, η δραστικότητα του καταλύτη είναι πολύ υψηλή και μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης, όπου σχηματίζονται συμπλέγματα με μειωμένη δραστικότητα και τελικά η καταλυτική συμπεριφορά μεταπίπτει στην αντίστοιχη ενεργότητα του καθαρού οξειδίου. Θεωρώντας ότι το στάδιο ελέγχου είναι η εκρόφιση του  $O_2$ , βγαίνει το συμπέρασμα ότι το απομονωμένο ιόν, ελαττώνει την ενέργεια του δεσμού του  $O_2$ , που σχηματίζεται, με την επιφάνεια, ελατώνοντας έτσι την ενέργεια ενεργοποίησης και ευνοώντας τον ρυθμό της αντίδρασης. Έτσι η μη- παρεμποδιστική δράση του  $O_2$  μπορεί να αποδοθεί

είτε στο γεγονός ότι η αντίδραση (3.5) είναι μη αντιστρεπτή είτε ότι η διάσπαση του  $N_2O$  οφείλεται στην αντίδραση (3.6), όπου το  $O_2$  οξειδώνει περαιτέρω τα ενεργά κέντρα του καταλύτη.

Για το Ni, σε συγκριτική μελέτη των [60,61] με καταλύτες Co και Cr [62,63] παρατηρήθηκε μια παρεμπόδιση από το  $O_2$  και ότι η απορρόφηση του  $O_2$  είναι λιγότερη απ' ό,τι σε δείγματα με μεγαλύτερη συγκέντρωση ή στα καθαρά οξειδία. Από την άλλη, η έκθεση σε  $N_2O$  οδήγησε σε πολύ μεγαλύτερη προσρόφηση  $O_2$  ανά σωματίδιο. Στην περίπτωση απομονωμένων σωματιδίων προτάθηκε ότι το  $O_2$  μπορεί να μετακινηθεί μέσω του στρώματος της επιφάνειας (δημιουργία υπεροξειδίου) μέχρι να βρεθεί ένα άλλο άτομο  $O_2$  της επιφάνειας για τη δημιουργία κενής θέσης ανιόντος. Εναλλακτικά το  $O_2$  μπορεί να παραμείνει στη μορφή υπεροξειδίου στην ένωση του ανιόντος οξυγόνου μεταξύ του σωματιδίου και κατιόντος της επιφάνειας μέχρι ένα δεύτερο  $O_2$  εναποτεθεί στο σωματίδιο. Αυτές οι προτάσεις επιβεβαιώθηκαν αργότερα από τους Cimino et. al. [64], όπου σε μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν έδειξαν ότι τα διασπαρμένα ιόντα  $Mn^{3+}$  σε MgO παρουσιάζουν μεγαλύτερη δραστικότητα σε σύγκριση με τα ιόντα  $Mn^{2+}$  και  $Mn^{4+}$  γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με την περίπτωση των καθαρών οξειδίων.

Οι ενέργειες ενεργοποίησης της διάσπασης του  $N_2O$  σε συστήματα με υψηλές συγκεντρώσεις μεταβατικών στοιχείων μοιάζουν με τις αντίστοιχες των καθαρών οξειδίων. Για τα ιόντα Ni, Cr και Co διασπαρμένα σε MgO η ενέργεια ενεργοποίησης ελαττώνεται με την αύξηση της αραίωσης του μεταβατικού στοιχείου, γεγονός που αποδίδεται σε μείωση της ισχύος του δεσμού του προσροφημένου  $O_2$ . Ως αποτέλεσμα η παρεμπόδιση που προκαλείται από το προσροφημένο  $O_2$  είναι πολύ ασθενέστερη.

Οι E. Ghione et. al. [65], μελέτησαν την δραστικότητα του  $MgCo_2O_4$  στην αντίδραση διάσπασης του  $N_2O$ . Το οξείδιο του  $MgCo_2O_4$  σπινελίου τύπου παρουσίασε την υψηλότερη δραστικότητα ως συνέπεια της μεγαλύτερης ικανότητας του να καταλαμβάνει τις κενές θέσεις της επιφάνειας, που είναι ο βασικός παράγοντας στην καταλυτική διάσπαση του  $N_2O$ .

Οι Drago, Jurczyk και Kob [66], μελέτησαν τη διάσπαση του  $N_2O$  σε διάφορα οξειδία μετάλλων παρασκεύασαν ένα σύστημα CoO/MgO, το οποίο ήταν πολύ δραστικότερο απ' ό,τι τα επιμέρους συστατικά του.

Αργότερα, Οι DuPont και UOP [67], ανέπτυξαν τη καταλυτική διεργασία CoO-NiO/ZrO<sub>2</sub> για τη διάσπαση του  $N_2O$ . Ο καταλύτης αυτός βασίζονταν σε ένα σύστημα δύο οξειδίων, τα οποία δεν υφίστανται παρεμπόδιση από το  $O_2$ . Μελέτησαν

την ελάττωση της θερμοκρασίας έναυσης ( $T_{50\%}$ ) της αντίδρασης. Σε υψηλές συγκεντρώσεις παρατηρήθηκε ενισχυμένη καταλυτική συμπεριφορά που οφειλόταν στη θερμότητα που παραγόταν. Σημειώθηκε 98% μετατροπή του  $N_2O$  σε  $N_2$ . Ωστόσο ο καταλύτης αυτός απαιτεί θερμοκρασίες πάνω από  $550^\circ C$  για την λειτουργία του.

Οι Boissel et. al. [68] κατέληξαν σε μια σειρά κατάταξης των καταλυτικών συστημάτων,  $Ir > Rh > Cu > Fe > Mn > Co \approx Ni$ , η οποία αποδόθηκε στις διαφορετικές ιδιότητες των μετάλλων, όπως η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του καταλύτη, η κινητικότητα του ροφημένου οξυγόνου και η ισχύς του δεσμού μετάλλου-οξυγόνου, τα οποία επηρεάζουν σημαντικά τα βήματα του μηχανισμού διάσπασης του  $N_2O$ .

### 3.2.2 Επίδραση του φορέα

Επίσης τα υποστηριγμένα οξειδία μετάλλων έχουν μελετηθεί επισταμένα εξαιτίας τόσο της υψηλής διασποράς της ενεργής φάσης όσο και της μεγάλης ενεργής επιφάνειας του φορέα. Τα ευγενή μέταλλα όπως ο Pt, το Pd και το Rh, υποστηριγμένα πάνω σε διάφορους φορείς ( $Al_2O_3$ ,  $LaCoO_3$ ,  $ZrO_2$ , ZSM-5) έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα για τη καταλυτική διάσπαση του  $N_2O$ . Ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την ενεργότητα των ευγενών μετάλλων είναι ο φορέας στον οποίο εναποτίθενται.

Ο ρόλος και ο σκοπός του υποστρώματος για την καταλυτική συνιστώσα στους καταλύτες για εξαμίσεις αυτοκινήτων έχουν αποτελέσει αντικείμενο μιας μοναδικής τεχνολογίας. Όπως σε όλη την ετερογενή κατάλυση, το υπόστρωμα ή ο φορέας χρησιμοποιείται για τη σταθεροποίηση του καταλυτικού συστατικού, αυξάνει την ειδική επιφάνεια του καταλύτη, και αυξάνει το βαθμό διασποράς του καταλυτικού συστατικού. Ο ρόλος ενός σταθεροποιητή και η αύξηση της ειδικής επιφάνειας του καταλύτη είναι πιο εμφανής σε καταλύτες μεταλλικών οξειδίων. Ο ρόλος της διασποράς του καταλυτικού συστατικού αποδεικνύεται κυρίως σε καταλύτες ευγενών μετάλλων, όπου οι χαμηλές συγκεντρώσεις αυτών των ακριβών συστατικών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να παρέχουν πολύ δραστικούς καταλύτες. Οι καταλύτες που δείχνουν καλή δραστηριότητα σε χαμηλή θερμοκρασία συνήθως είναι ασταθείς σε υψηλές θερμοκρασίες ή τουλάχιστον δεν διατηρούν αυτή της χαμηλής θερμοκρασίας δραστηριότητα μετά από παρατεταμένη έκθεση σε υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας στο μετατροπέα. Επιπλέον, το επίπεδο εγγενής

## ***Κεφάλαιο τρίτο***

---

δραστικότητας του καταλύτη και οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας των μετατροπέων οδηγούν σε σοβαρούς περιορισμούς στη διάχυση. Αυτό απαιτεί ένα υπόστρωμα με μεγάλη διάμετρο πόρων ή την εναπόθεση του καταλυτικού συστατικού κατά τέτοιο τρόπο που να παρέχει μια σχετικά σύντομη διαδρομή διάχυσης. Επιπλέον, ο καταλύτης θα πρέπει να έχει το σωστό μέγεθος για να εξαλείψει την πτώση πίεσης της καταλυτικής κλίνης. Τέλος, το υπόστρωμα πρέπει να είναι τέτοια ώστε ο καταλύτης να εμφανίζει ανθεκτικότητα στις ταραχώδες συνθήκες λειτουργίας που προκαλούνται από την ροή του αερίου και της δόνησης που σημειώνεται κατά τη λειτουργία του οχήματος στο δρόμο. Αυτή η ανθεκτικότητα του καταλύτη, θα πρέπει να διατηρηθεί και αφού υποβληθεί σε αμέτρητα θερμικά σοκ κατά τη θερμική κατεργασία. Η καταλυτική απενεργοποίηση των υποστηριζόμενων καταλυτών μπορεί να συμβεί με πολλούς τρόπους. Μπορεί να υπάρξει μια αύξηση της πυροσυσσωμάτωσης ή του κρυστάλλου του καταλυτικού συστατικού που προκαλείται από τη θερμική κατεργασία και από την οξειδωσή του κατά τη χρήση του. Το καταλυτικό υπόστρωμα μπορεί να χάσει επίσης εμβεδόν, ως αποτέλεσμα της θερμικής και της υδροθερμικής εμπειρικής επεξεργασίας. Αν η θερμική επεξεργασία του καταλύτη είναι αρκετά σοβαρή, μπορεί να συμβεί μια μετάβαση φάσης σε υποστρώματα όπως αλουμίνα. Αυτό όχι μόνον μπορεί να μειώσει σημαντικά την καταλυτική δραστηριότητα, αλλά μπορεί επίσης να οδηγήσει και σε φυσική φθορά. Τέλος, όπως στην περίπτωση όπου το καύσιμο που χρησιμοποιείται είναι από μόλυβδο, η απενεργοποίηση μπορεί να προκύψει από την εναπόθεση του μολύβδου των καυσαερίων στον καταλύτη [69].

Όπως έχει διαπιστωθεί από διάφορες μελέτες [70-79], οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν υψηλή απόδοση στην αντίδραση διάσπασης του  $N_2O$ , ακόμη και σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από  $600^\circ C$ . Η ικανότητα τους να διασπών το  $N_2O$  είναι συνδυασμός του τύπου του ζεόλιθου και του μετάλλου που χρησιμοποιείται. Στηρίζονται συνήθως σε μέταλλα μετάπτωσης (Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Ce, Ru, Rh, Pd) υποστηριγμένα σε κατάλληλους ζεολιθικούς φορείς. Η τάξη της ενεργότητας για τον ίδιο τύπο ζεόλιθου προκύπτει και από την ενεργότητα των αντίστοιχων καθαρών οξειδίων.

Σε μια συγκριτική μελέτη εναπόθεσης του Pd σε φορείς  $Al_2O_3$  και  $LaCoO_3$ , οι ερευνητές [80] οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι σε κάθε περίπτωση η εναπόθεση του παλλαδίου σε αναγωγίμα υποστρώματα, όπως  $LaCoO_3$ , οδηγεί σε υψηλότερη δραστηριότητα σε σύγκριση με τα συμβατικά υποστρώματα όπως αλουμίνα. Αυτό



οφείλεται όχι μόνο στον αριθμό των προσβάσιμων θέσεων του Pd αλλά και στην έκταση της αλληλεπίδρασης μεταξύ οξειδίων του Pd και του υποστρώματος.

Η επίδραση του φορέα στην καταλυτική δράση του Rh μελετήθηκε εκτενώς από τους S. Parres-Esclapez et. al. [80]. Αρχικά μελέτησαν το Rh σε φορείς  $\text{SrAl}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_3$  και  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [81]. Συμπέραναν ότι το Sr ενισχύει την καταλυτική ενεργότητα του Rh στην διάσπαση του  $\text{N}_2\text{O}$ . Η δραστηριότητα των καταλυτικών συστημάτων ακολουθεί την εξής σειρά  $\text{Rh/SrAl}_2\text{O}_3 > \text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \geq \text{Rh/MgAl}_2\text{O}_3 > \text{Rh}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  και επιβεβαιώνεται από τον χαρακτηρισμό των καταλυτών με την τεχνική XRD.

Σε μια άλλη συγκριτική έρευνα σχετικά με το Rh, οι S. Parres-Esclapez et. al. [82] οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα μέσω διαγραμμάτων XRD ότι η δραστηριότητα του  $\text{Rh/CeO}_2(\text{Pr})/\text{-Al}_2\text{O}_3$  είναι χαμηλότερη από εκείνη του  $\text{Rh/CeO}_2(\text{Pr})$ . Αυτή η διαφορά μπορεί να αποδοθεί στην αλληλεπίδραση μεταξύ του  $\text{CeO}_2(\text{Pr})$  και της  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , η οποία με τη σειρά της επηρεάζει την αλληλεπίδραση του Rh με  $\text{CeO}_2(\text{Pr})$  και μειώνει την καταλυτική δραστηριότητα. Επίσης, συμπέραναν ότι ο σχηματισμός των εύκολα αναγώγιμων και άκρως ενεργών φορέων Rh-Ce-Pr εν μέρει παρεμποδίζονται από την αλουμίνα.

Τέλος, οι S. Parres et. al. [80] πραγματοποίησαν μια ακόμη συγκριτική μελέτη για τους καταλύτες Rh, Pd και Pt που έχουν υποστηριχθεί σε  $\text{-Al}_2\text{O}_3$ , καθαρό  $\text{CeO}_2$ -La- ή -Pr και  $\text{CeO}_2$  υποστήριξαν ότι από τα τρία ευγενή μέταλλα που δοκιμάστηκαν το Rh είναι το πιο ενεργό μέταλλο και ότι σε ορισμένες περιπτώσεις οι οξειδοαναγωγικές ιδιότητες του υποστρώματος επηρεάζουν την καταλυτική δραστηριότητα. Επίσης, η συμμετοχή του Ce δεν είναι τόσο εμφανής για τους καταλύτες Pd και Pt. Τέλος ο καταλύτης Pt/ $\text{CeO}_2$  είναι ο πιο ενεργός μεταξύ εκείνων του Pt, αλλά το Ce αν φορτιστεί με La ή Pr έχει αρνητική επίδραση στη δραστηριότητα.

Όσον αφορά τώρα τους περοβσκίτες, οι J.P. Dacquin et. al. [83], μελέτησαν την καταλυτική διάσπαση του  $\text{N}_2\text{O}$  με καταλύτες ευγενών μετάλλων (Pd) και υποστήριξαν ότι το Pd και ο περοβσκίτης έχουν μια συνεργιστική επίδραση στη συνολική δραστηριότητα της διάσπασης του  $\text{N}_2\text{O}$  λόγω της δημιουργίας νέων δραστησικών θέσεων στην επιφάνεια μετάλλου και υποστρώματος.

Τέλος, Οι J.N. Armor et. al. [84], μελέτησαν πυρωμένους υδροταλκίτες για την καταλυτική διάσπαση του  $\text{N}_2\text{O}$  σε προσομοιωμένα ρεύματα διαδικασίας. Δοκίμασαν αρκετούς καταλύτες με βάση διάφορους υδροταλκίτες στα πειράματα για

τη καταλυτική διάσπαση του  $N_2O$ . Οι υποκατεστημένοι υδροταλκίτες Co-Al, Ni-Al, Co/Pd-Al, Co/Rh-Al, Co/Mg-Al και τα υδροξείδια Co-La-Al αποδείχθηκε πως είναι ιδιαίτερα δραστικοί σε μέσες θερμοκρασίες (300-400°C). Οι καταλύτες υδροταλκίτη είναι απροσδόκητα πιο ενεργοί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με τους υπόλοιπους καταλύτες.

### **3.2.3 Επίδραση των αλκαλίων**

Η θετική επίδραση των αλκαλίων στην αντίδραση διάσπασης του  $N_2O$  έχει αναγνωριστεί από πολλούς μελετητές. 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.

Σε μια μελέτη τους οι Haber et. al. [85], μελέτησαν την καταλυτική διάσπαση του  $N_2O$  χρησιμοποιώντας τον καταλύτη Rh/ $Al_2O_3$ , ενισχυμένο με διαφορετικές ποσότητες κατιόντων Li, Na, K και Cs. Παρατήρησαν ότι για υψηλή συγκέντρωση Na, η δραστικότητα του καταλύτη ήταν φτωχή. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται στην περίπτωση του καταλύτη ενισχυμένο με Li. Στην περίπτωση των δειγμάτων ενισχυμένα με K και Cs αρχικά η δραστικότητα αυξάνει με την ποσότητα του ενισχυτικού και στη συνέχεια σταθεροποιείται. Επίσης συμπέραναν ότι η αλουμίνα ως υπόστρωμα έχει την ίδια αξία για όλα τα δείγματα και δεν επηρεάζεται από τον εμποτισμό. Επομένως, η διασπορά του Rh επηρεάζεται από την εισαγωγή των αλκαλικών μετάλλων και αυτή η τροποποίηση είναι υπεύθυνη για τις αλλαγές που παρατηρούνται στην καταλυτική δραστικότητα.

Οι Gonçaves et. al. [86], μελέτησαν την ταυτόχρονη μείωση του  $N_2O$  και του NO με καταλύτες K/Ni υποστηριζόμενοι σε άνθρακα. Χρησιμοποίησαν τους καταλύτες AC-7%Ni, AC-5%K και AC-7%Ni/5%K για την καταλυτική διάσπαση του  $N_2O$  γιατί παρατήρησαν ότι η προσθήκη του K αύξησε τη σταθερότητα του καταλύτη (AC-7,9%Ni/3,5%K), ενώ περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε K οδήγησε σε μεγαλύτερη μετατροπή. Υποστήριξαν ότι η μείωση του  $N_2O$  με του NO μαζί, είναι πιο δύσκολη απ' τη μείωση του  $N_2O$ . Βάσει των πειραμάτων τους συμπέραναν ότι ο μονομεταλλικός καταλύτης K είναι αρκετά καλός για τη μετατροπή του  $N_2O$  ενώ ο καταλύτης Ni, από μόνος, του δεν είναι αποτελεσματικός. Επίσης, οι

Zhu και Lu [87] μελέτησαν τη μετατροπή του  $N_2O$  σε  $N_2$  πάνω από υποστηριγμένο καταλύτη K σε ενεργοποιημένο άνθρακα και τα συνέκριναν με άλλους καταλύτες στην ίδια φόρτιση. Συμπεράναν ότι το K αποδεικνύεται πολύ δραστικότερο και σταθερότερο από τον Cu και το Co. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το K έχει τη δυνατότητα να ροφά το  $N_2O$  και να μεταφέρει  $O_2$ .

### 3.2.4 Επίδραση του $O_2$

Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αλληλεπίδραση του μοριακού  $O_2$  με την καταλυτική επιφάνεια. Έτσι η παρεμπόδιση από το  $O_2$  μπορεί να εξηγηθεί απλά από την αντιστρεπτή χημειοδιασπαστική προσρόφηση του οξυγόνου που γίνεται είτε απευθείας (βλ. αντίδραση 3.5), είτε μέσω προσρόφησης μοριακού  $O_2$  (βλ. αντίδραση 3.8) στην επιφάνεια των μετάλλων [88,89].



Στα οξειδία μετάλλων, η μοριακή αυτή προσρόφηση καταλήγει στο σχηματισμό  $O_2^-$  [90], το οποίο μπορεί να αντιδράσει προς  $2O^-$  με τη συνεισφορά ενός δευτέρου ηλεκτρονίου. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, τα δραστικά είδη  $O^-$  μπορούν να μετασχηματιστούν σε πιο σταθερό δεσμό, σε  $O_2^-$  [89,90]. Η έκταση αυτού του μετασχηματισμού εξαρτάται άμεσα από τη θερμοκρασία, τη μετάπτωση των ιόντων, την συγκέντρωση του στην επιφάνεια και την κινητικότητα του  $O_2$ . Πράγματι, έχουν αναφερθεί πολλοί τέτοιοι δεσμοί. Ο Winter [19,91,92] μελετώντας διαφορετικά οξειδία, βρήκε ότι υπάρχει μια καλή αντιστοιχία μεταξύ της ενέργειας ενεργοποίησης της ανταλλαγής του ισότοπου οξυγόνου με την επιφάνεια και της ενέργειας ενεργοποίησης της διάσπασης του  $N_2O$ . Για τους περοβσκίτες επίσης έχουν βρεθεί παρόμοιες σχέσεις [93]. Γενικά αυτό που προτείνεται είναι ότι η κρίσιμη παράμετρος στην εκρόφηση του  $O_2$  είναι η απόσταση του δεσμού O-O στην επιφάνεια. Οι παραπάνω συσχετίσεις ισχύουν μόνο στην περίπτωση που η εκρόφηση του  $O_2$  είναι το βραδύ στάδιο στη διεργασία. Σε αντίθετη περίπτωση, διαφορετικά στοιχειώδη βήματα είναι εκείνα που καθορίζουν το συνολικό ρυθμό της διεργασίας. Βασιζόμενος στις παραπάνω διαπιστώσεις ο Winter [92] συνέκρινε την ενέργεια

## Κεφάλαιο τρίτο

---

ενεργοποίησης για την διάσπαση του  $N_2O$  με αυτήν της εκρόφησης του  $O_2$ , και βρήκε ότι αυτές είναι περίπου ίσες, με μικρές διαφορές.

Σχετικά με την επίδραση του  $O_2$  στη διάσπαση του  $N_2O$  πάνω από καταλύτες οξειδίων μετάλλων ο Satsuma και οι συνεργάτες του [94] μελέτησαν διάφορα οξείδια μετάλλων. Στην έρευνά τους κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι υπάρχει σχέση ανάμεσα στη θερμότητα σχηματισμού των οξειδίων και στον τρόπο της επίδρασης του  $O_2$  στη διάσπαση του  $N_2O$ . Έτσι στα οξείδια με χαμηλή θερμότητα σχηματισμού,  $-\Delta H^\circ_f < 450$  kJ/(mol-O), που σημαίνει μικρή ισχύ του δεσμού M-O, υπάρχουν μικρότερες κινητικές σταθερές για την προσρόφηση του  $O_2$ . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της κάλυψης των ενεργών κέντρων από το  $O_2$  και τη μείωση των διαθέσιμων ενεργών κέντρων για την προσρόφηση του  $N_2O$ . Στην περίπτωση τέτοιων οξειδίων η παρεμπόδιση είναι ισχυρή. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα οξείδια του Cu, Co, Ni, Fe, In και Sn. Από την άλλη πλευρά σε οξείδια μετάλλων με υψηλή θερμότητα σχηματισμού,  $-\Delta H^\circ_f > 450$  kJ/(mol-O), όπως  $Al_2O_3$ ,  $La_2O_3$ , MgO και CaO, οι κινητικές σταθερές της προσρόφησης του  $O_2$  είναι μεγαλύτερες λόγω του ισχυρού δεσμού M-O. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η επιφανειακή κάλυψη να είναι ανεξάρτητη από την παρουσία  $O_2$  και κατά συνέπεια η διάσπαση του  $N_2O$  να μη μεταβάλλεται ή να ελαττώνεται ελαφρά. Αυτό που μπορεί να εξηγήσει αυτήν την περίεργη συμπεριφορά, κατά την οποία καταλύτες με υψηλή κάλυψη από  $O_2$  παρουσιάζουν ενδιάμεση ενεργότητα για τη διάσπαση του  $N_2O$ , είναι η παρουσία διαφόρων τύπων ενεργών κέντρων, αυτών που δηλητηριάζονται ισχυρά από το  $O_2$  και αυτών που δεν επηρεάζονται. Πολύ ακόρεστες θέσεις είναι πολύ δραστικές αλλά δηλητηριάζονται πολύ γρήγορα από το  $O_2$ , ενώ κέντρα που είναι μέτρια ή φτωχά ακόρεστα είναι υπεύθυνα για τη συνεχή διάσπαση του  $N_2O$ . Σε πολλούς καταλύτες είναι αναμενόμενη η παρουσία και των δύο ειδών ενεργών κέντρων και έτσι υπάρχει η δυνατότητα της διάσπασης αν και κάποια ενεργά κέντρα δηλητηριάζονται. Το γεγονός αυτό είναι πολύ σημαντικό για εφαρμογές στις οποίες η διάσπαση γίνεται σε περιβάλλον  $O_2$ .

Από τους Yamashita και Vannice [95] μελετήθηκε η διάσπαση του  $N_2O$  σε καταλύτες οξειδίων του μαγγανίου ( $Mn_2O_3$ ), οι οποίοι κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το δραστικότερο οξείδιο είναι το  $Mn_2O_3$ , το οποίο είναι και το μόνο που παρουσιάζει σταθερή συμπεριφορά. Ωστόσο, η υψηλή απόδοση του παρεμποδίζεται από το ισχυρά ροφημένο ατομικό οξυγόνο, που προέρχεται είτε από την αέρια φάση είτε από την διάσπαση του  $N_2O$ .

Στη συνέχεια οι Chie Ohnishi et. al. [96], μελέτησαν τη διάσπαση του  $N_2O$  με καταλύτη  $Ir/Al_2O_3$  παρουσία  $O_2$  και παρατήρησαν υψηλότερη δραστικότητα απ' ότι οι καταλύτες ευγενών μετάλλων. Παρατήρησαν ότι η προσθήκη  $O_2$  στην τροφοδοσία προκαλεί δραστική μείωση στη δραστηριότητα του καταλύτη. Μέσω περίθλασης ακτινών X χαρακτήρισαν καταλύτες  $Ir$  υποστηριζόμενους σε διαφορετικά μεταλλικά οξειδία και κατέληξαν ότι το δείγμα με υπόστρωμα την αλουμίνα έδειξε υψηλότερη δραστικότητα για την διάσπαση του  $N_2O$  παρουσία  $O_2$ , λόγω των απότομων και έντονων κορυφών που οφείλονται στο οξείδιο του ιριδίου.

Οι S. Parres-Esclapez et. al. [81], σε μελέτες που έκαναν για τον καταλύτη  $Rh$  υποστηριγμένο σε διάφορους φορείς, όπως  $SrAl_2O_3$ ,  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $MgAl_2O_3$  και  $\alpha-Al_2O_3$  παρουσία  $O_2$ , οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι το  $O_2$  σε όλες τις περιπτώσεις ελαττώνει τη δραστικότητα του καταλύτη και επομένως αναστέλλει μερικώς τη διάσπαση του  $N_2O$ . Σε επόμενη ερευνά τους για την καταλυτική διάσπαση του  $N_2O$  σε καταλύτη  $Rh/Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$  υποστηριγμένο σε  $\gamma$ -αλουμίνα για την καταλυτική διάσπαση του  $N_2O$  συμπέραναν ότι η παρουσία  $O_2$  στο ρεύμα του αερίου μαζί με  $N_2O$ , έχει μια μικρή επίδραση στην καταλυτική διάσπαση του  $N_2O$  για συγκεντρώσεις 1% και 2,2%, ενώ μειώνεται ελαφρώς η καταλυτική δραστικότητα σε υψηλότερη συγκέντρωση  $O_2$  (5%).

Σε μια άλλη έρευνα οι Komvokis et. al. [97], μελέτησαν την επίδραση της προκατεργασίας, σε οξειδωτική, αναγωγική και αδρανή ατμόσφαιρα του καταλύτη  $Ru/\gamma-Al_2O_3$ , για τη δραστικότητα και τη σταθερότητα του παρουσία περίσσειας  $O_2$ . Τα καταλυτικά αποτελέσματα διάσπασης του  $N_2O$  έδειξαν ότι παρουσία  $O_2$  περιορίζεται στο ελάχιστο η επίδραση της προκατεργασίας στη δραστικότητα του καταλύτη, με μια μικρή παρεμποδιστική επίδραση να εμφανίζεται σε μικρότερες μετατροπές (<30%) μετά από οξειδωτικού τύπου προκατεργασία. Τα πειράματα για την σταθερότητα του καταλύτη έδειξαν ότι η μετατροπή διατηρήθηκε σε υψηλά επίπεδα (>95%), ανεξάρτητα από το είδος της προκατεργασίας του καταλύτη.

Τέλος και άλλοι ερευνητές μελέτησαν την επίδραση του  $O_2$  πάνω σε διάφορα καταλυτικά συστήματα. Οι J.P. Daquin et. al. [83], μελέτησαν την καταλυτική διάσπαση του  $N_2O$  με καταλύτη  $Pd/LaCoO_3$  παρουσία  $O_2$  και συμπέραναν την μείωση της δραστικότητάς του. Επίσης, οι Giecko et. al. [98], δοκίμασαν τον καταλύτη σιδήρου  $Fe_2O_3-Al_2O_3$ , παρουσία  $O_2$  και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι για την ολοκληρωτική διάσπαση του  $N_2O$  απαιτούνται αρκετά υψηλές θερμοκρασίες (750°C). Σε μία άλλη έρευνα οι J.N. Armor et. al. [84], μελέτησαν αρκετούς

## ***Κεφάλαιο τρίτο***

---

καταλύτες με βάση διάφορους υδροταλκίτες για την καταλυτική διάσπαση του  $N_2O$  και υποστήριξαν ότι η παρουσία  $O_2$  στο αέριο μίγμα, μειώνει τη μετατροπή του  $N_2O$ .

Στους ζεόλιθους με την εφαρμογή της ανταλλαγής ιόντων μπορούν να παρασκευαστούν συστήματα με συμπεριφορά παρόμοια με εκείνη των καταλυτικών συστημάτων μετάλλων μετάπτωσης. Σε ορισμένες μελέτες αναφέρεται η μη-παρεμποδιστική δράση του  $O_2$  στην περίπτωση του Fe [99,100], ενώ στην περίπτωση του Cu, η αρνητική δράση του  $O_2$  εξαρτιόταν από τη θερμοκρασία [5,101], η οποία αποδίδεται στο σχηματισμό συμπλεγμάτων οξειδωμένων σωματιδίων Cu [99,102], τα οποία διευκολύνουν τη χημειοδιάσπαση του μοριακού  $O_2$  μέσω της αντίδρασης (3.5).

Συγκρίνοντας την αντίδραση διάσπασης του  $N_2O$  στους καταλύτες Co/ZSM-5, Cu ή Fe-ZSM-5, φαίνεται ότι στην πρώτη περίπτωση η συγκέντρωση των οξειδωμένων θέσεων είναι αρκετά μικρότερη σε σχέση με τις άλλες δύο περιπτώσεις. Σε μόνιμη κατάσταση η επιφανειακή κάλυψη του  $O_2$  στην περίπτωση του Co είναι ίση με 0.5, ενώ αντίστοιχα για τον Cu και τον Fe, η κάλυψη του οξυγόνου είναι ίση με 0.9 και 1 αντίστοιχα [101,103], το οποίο υποδεικνύει ότι η απομάκρυνση του ροφημένου  $O_2$  αποτελεί μια δύσκολη διεργασία για τους καταλύτες Cu και Fe. Στην περίπτωση του Cu έχει παρατηρηθεί ότι το  $O_2$  παρεμποδίζει σημαντικά την ενεργότητα του καταλυτικού συστήματος και σε συγκεντρώσεις αρκετά υψηλές (μεγαλύτερες από 2%) δεν παρατηρείται περαιτέρω μείωση της καταλυτικής ενεργότητας. Ειδικότερα στην περίπτωση του καταλύτη Fe/ZSM-5 έχει αναφερθεί έως και θετική επίδραση του  $O_2$  στην καταλυτική διάσπαση του  $N_2O$ . Οι Pérez-Ramírez et. al. [11], χρησιμοποίησαν Fe-ζεόλιθους και οι Melián-Cabrera et. al. [104], χρησιμοποίησαν Fe-φερριερίτες και κατέληξαν ότι οι καταλύτες δείχνουν μια υψηλή μετατροπή του  $N_2O$  με την παρουσία  $O_2$ .

Ο R. da Cruz [105] με τους συνεργάτες του, μελετώντας τη διάσπαση του  $N_2O$  σε καταλύτες Co-ZSM-5, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι καταλύτες που περιέχουν απομονωμένα ιόντα  $Co^{2+}$ , παρουσιάζουν πολύ υψηλή ενεργότητα καθώς και υψηλή σταθερότητα στην παρουσία  $O_2$ . Στη συνέχεια οι O. Turck et. al. [106], μελέτησαν τη διάσπαση του  $N_2O$  σε καταλύτες Cu-ZSM-5, καθώς και την επίδραση της προσθήκης  $O_2$ , όπου η παρουσία περίσσειας  $O_2$  δεν επηρέασε σημαντικά την αντίδραση.

Η μη-παρεμποδιστική δράση του  $O_2$  έχει εξηγηθεί υποθέτοντας ότι τα στάδια (3.6) και (3.7) περιγράφουν τον καταλυτικό κύκλο [72,107,108]. Σε αυτή την

περίπτωση το  $N_2O$  δρα τόσο ως οξειδωτικός όσο και ως αναγωγικός παράγοντας. Η άποψη αυτή υποστηρίζεται από την γρήγορη ανταλλαγή  $O_2$  μεταξύ του  $N_2O$  και του καταλύτη (βλ. αντίδραση 3.6), το οποίο λαμβάνει χώρα με επιτυχία σε συστήματα διακεκριμένων και διαχωρισμένων καταλυτικών σωματιδίων. Η αρνητική επίδραση του  $O_2$  σε ζεολιθικά συστήματα Cu δύναται να αποδοθεί στην παρουσία συμπλεγμάτων Cu τα οποία μπορούν να δεσμεύσουν μοριακό  $O_2$  μέσω της αντιστροφής αντίδρασης (3.5) [102].

Άλλα συστήματα ζεολίθων, όπως Pd, Rh και Ru σε ZSM-5, με υψηλή δραστικότητα για τη διάσπαση του  $N_2O$ , εμφανίζουν μηδενική, ενδιάμεση και πολύ ισχυρή παρεμπόδιση από το  $O_2$  αντίστοιχα [5,74,75]. Αυτό μάλλον οφείλεται στο γεγονός ότι οι καταλύτες Rh και Ru περιέχουν συμπλέγματα οξειδίων και όχι απομονωμένα ιόντα, πράγμα που προέρχεται από τον τρόπο παρασκευής τους, που είναι η μέθοδος του ξηρού ή υγρού εμποτισμού. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι οι καταλύτες Rh και Ru υποστηριγμένοι σε  $\gamma-Al_2O_3$ , εμφανίζουν την ίδια συμπεριφορά όσον αφορά το  $O_2$  [5]. Ο ρυθμός της διάσπασης του  $N_2O$  σε αυτές τις περιπτώσεις είναι ανάλογος της μερικής πίεσης  $p_{O_2}^{-0.5}$ , που υποδηλώνει ένα μοντέλο χημειοδιασπαστικής προσρόφησης. Το ίδιο παρατήρησε και ο Kawii με τους συνεργάτες του [109], οι οποίοι μελέτησαν το καταλυτικό σύστημα Ru/MCM-41. Διαπίστωσαν μάλιστα ότι ο καταλύτης Ru/MCM-41 (5 wt.% Ru) παρασκευασμένος με  $Ru(OH)_3$  ήταν ο πιο δραστικός για την καταλυτική διάσπαση του  $N_2O$ . Αντιθέτως, η παρουσία  $O_2$  μείωνε τη δραστικότητα του καταλύτη, λόγω της ανταγωνιστικής προσρόφησης μεταξύ αυτών των ειδών και του  $N_2O$  για τις καταλυτικές θέσεις.

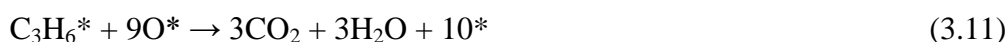
Επομένως η επίδραση του  $O_2$  ποικίλει σημαντικά. Για την αντίδραση της διάσπασης του  $N_2O$  πάνω σε Fe δεν υφίσταται παρεμπόδιση από το  $O_2$ , πάνω σε Ni εμφανίζεται μια ασθενής παρεμπόδιση ενώ σε συστήματα Co η παρεμπόδιση από το  $O_2$  είναι πολύ ισχυρή. Επίσης, από τα δεδομένα όλων των παραπάνω αναφορών, προκύπτει ότι τον πρώτο λόγο για τη διάσπαση του  $N_2O$  έχουν τα συστήματα του Co και του Cu λόγω της πολύ υψηλής δραστικότητας και ακολουθούν αυτά του Rh και του Ru. Πολύ δραστικοί καταλύτες προέρχονται από την επεξεργασία υδροταλκιδίων, από ζεολίθους και πολύτιμα μέταλλα με υπόστρωμα αλουμίνα. Η δραστικότητα πάντως δεν είναι ο μοναδικός παράγοντας που καθορίζει την επιλογή του εκάστοτε καταλυτικού συστήματος.

### 3.2.5 Επίδραση του αναγωγικού μέσου

Στη συνέχεια η πολλά υποσχόμενη τεχνολογία της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής των NO<sub>x</sub> με την χρήση ως αναγωγικών μέσων υδρογονανθράκων με σκοπό την αντικατάσταση της τοξικής NH<sub>3</sub>, χρησιμοποιήθηκε και στην περίπτωση της καταλυτικής διάσπασης του N<sub>2</sub>O. Οι Cristoforou et. al. [110], πραγματοποίησαν ελέγχους ενεργότητας για μια σειρά μετάλλων, Rh-, Ru-, Pd-, In-, Fe-, Cu-, Co-, εναποτεθειμένων σε φορέα γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ως αναγωγικό μέσο. Η σειρά κατάταξης από άποψη ενεργότητας αναφορικά με την αναγωγή του N<sub>2</sub>O ήταν η ακόλουθη: Rh≥Ru≥Fe≥Pd≥In≥Co. Επειδή η πλήρης οξείδωση του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> λάμβανε χώρα σε θερμοκρασίες σημαντικά χαμηλότερες σε σχέση με την πλήρη διάσπαση του N<sub>2</sub>O, οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο μηχανισμός αναγωγής του N<sub>2</sub>O είναι ουσιαστικά ένας μηχανισμός καταλυτικής διάσπασης. Μελετώντας ειδικότερα τους καταλύτες Rh και Ru παρατήρησαν ότι στην περίπτωση του Rh το N<sub>2</sub>O και το O<sub>2</sub> δεν ανταγωνιζόταν μεταξύ τους κατά την διεργασία προσρόφησής τους στην καταλυτική επιφάνεια, σε αντίθεση με το Ru όπου τα φαινόμενα ανταγωνιστικής ρόφησης είναι έντονα. Επίσης όσον αφορά στην επίδραση του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> στην περίπτωση του Ru η ενεργότητα του συστήματος ως προς τη διάσπαση του N<sub>2</sub>O μειώθηκε ενώ ενισχύθηκε στην περίπτωση του Rh. Κατά συνέπεια η προσθήκη 5% O<sub>2</sub> στο μίγμα τροφοδοσίας βελτίωσε την διάσπαση του N<sub>2</sub>O αφού εκτός της ενίσχυσης οξείδωσης του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, συμβάλλει και στην διατήρηση της οξειδωτικής κατάστασης του Ru σε υψηλότερη στάθμη. Ο μηχανισμός διάσπασης του N<sub>2</sub>O με το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> είναι:



και περιγράφεται από τις αντιδράσεις 3.3, 3.4, 3.5 και 3.6. Στη περίπτωση απουσίας O<sub>2</sub>, το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> χρησιμοποιείται για την αφαίρεση του επιφανειακού οξυγόνου που σχηματίζεται από τη διάσπαση του N<sub>2</sub>O, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις



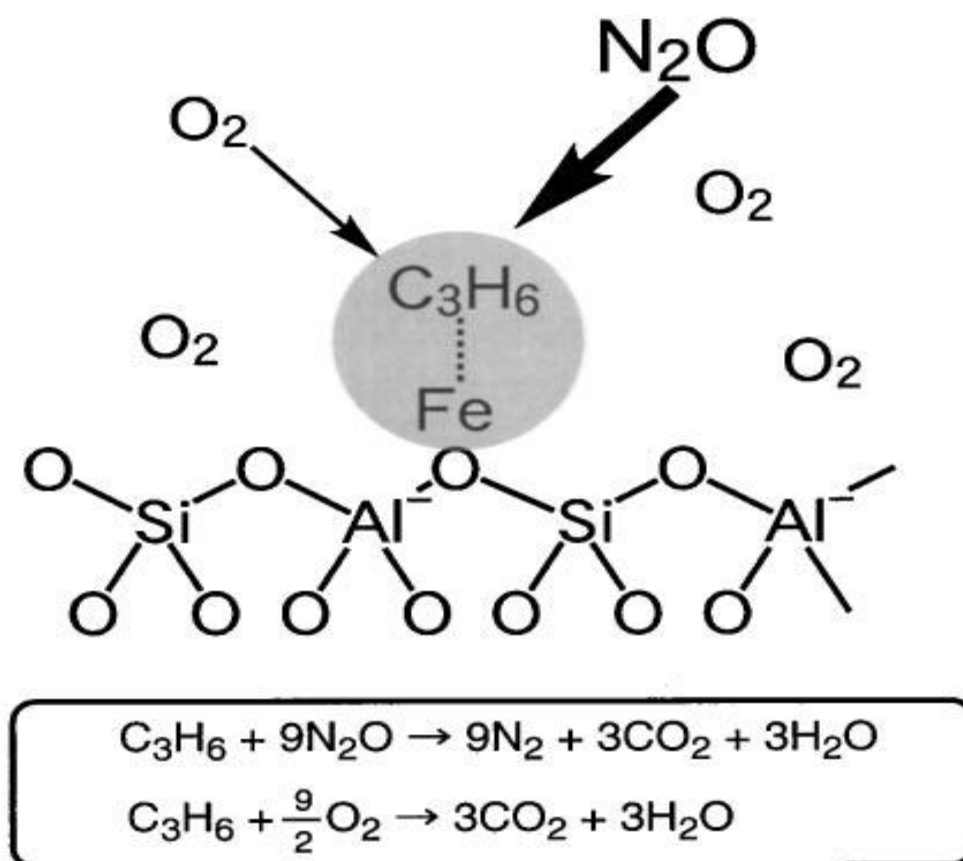


Οι Komvokis et. al. [97], μελέτησαν και αυτοί τον καταλύτη Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> τη μετατροπή του N<sub>2</sub>O παρουσία C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ως αναγωγικό μέσο και είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της μετατροπής του N<sub>2</sub>O. Αυτή η συμπεριφορά του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, όταν χρησιμοποιείται ως αναγωγικό για τη μετατροπή των οξειδίων του αζώτου, δηλαδή καταστέλλοντας την μετατροπή σε απουσία O<sub>2</sub>, έχει διαπιστωθεί και σε άλλο καταλύτη, τον Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, αλλά στο καταλύτη Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με τη προσθήκη του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> υπάρχει ενίσχυση της δραστηρότητάς του. Παρατήρησαν ότι η πολύ χαμηλή μετατροπή του N<sub>2</sub>O συνοδεύεται και από χαμηλή μετατροπή του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, γιατί το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> δεν συμμετέχει στην αντίδραση μετατροπής του N<sub>2</sub>O και επιπλέον μπλοκάρει τις ενεργές θέσεις του Ru πάνω στις οποίες θα μπορούσε να συμβεί η καταλυτική διάσπαση του N<sub>2</sub>O. Η προσθήκη του O<sub>2</sub> οδήγησε σε αξιοσημείωτη βελτίωση στη δραστηρότητα. Η βελτίωση αυτή αποδόθηκε στην κατανάλωση/οξείδωση του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> με το O<sub>2</sub> σε CO<sub>2</sub> με το υπόλοιπο O<sub>2</sub>, που ενεργεί ως αναστολέας στην αντίδραση της καταλυτικής διάσπασης του N<sub>2</sub>O.

Οι Tzitzios et. al. [111], μελέτησαν τη μείωση των εκπομπών N<sub>2</sub>O χρησιμοποιώντας διμεταλλικό καταλύτη Ag-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, με C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> παρουσία 5% O<sub>2</sub> και οδηγήθηκαν σε αξιόλογα αποτελέσματα. Συμπέραναν ότι η οξείδωση του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> με τον διμεταλλικό καταλύτη έφθανε σχεδόν στο 100% στο τέλος του, σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία της τάξης των 525°C. Επίσης το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> μετατρέπεται σε CO<sub>2</sub>, κυρίως μέσω της οξείδωσης με μοριακό οξυγόνο και όχι μέσω της επιλεκτικής μείωσης του N<sub>2</sub>O.

Σε άλλη έρευνα οι G. Pekridis et. al. [112], μελέτησαν τη συμπεριφορά του καταλύτη Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για τη μείωση του N<sub>2</sub>O με C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Επικεντρώθηκαν στην επίδραση του K στη μείωση του N<sub>2</sub>O με υδρογονάνθρακες σε Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> καταλύτη. Διαπίστωσαν ότι το K ενισχύει σημαντικά την μείωση του N<sub>2</sub>O με C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> αποδίδοντας σημαντικά το 50% της μετατροπής του N<sub>2</sub>O σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (100°C) σε σύγκριση με μη ενισχυμένους καταλύτες.

Οι Yamada et. al. [113] συνέκριναν τα καταλυτικά συστήματα Fe/ZSM-5 και Cu/ZSM-5. Η προσθήκη C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ως αναγωγικού μέσου ενίσχυσε την καταλυτική διάσπαση του N<sub>2</sub>O στην περίπτωση του Fe/ZSM-5, ενώ στην περίπτωση του Cu/ZSM-5 μειώθηκε. Ο καταλύτης Cu/ZSM-5 υπερέφερε σε σχέση με την οξείδωση του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> προς CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O. Η ευεργετική δράση του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> αποδόθηκε στην ρόφηση του στην καταλυτική επιφάνεια και στην εκλεκτική αλληλεπίδραση με το O<sub>2</sub>. Ο προτεινόμενος μηχανισμός απεικονίζεται στο Σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1: Ο μηχανισμός διάσπασης του  $\text{N}_2\text{O}$  στο καταλυτικό σύστημα Fe/ZSM-5

Αμέσως μετά την δημοσίευση των Yamada et. al., ακολούθησαν οι C. Porphal et. al. [114], που μελέτησαν την καταλυτική διάσπαση και την επιλεκτική μείωση του  $\text{N}_2\text{O}$  με  $\text{C}_3\text{H}_6$  χρησιμοποιώντας και αυτοί ζεολιθικούς καταλύτες Fe-MFI και Cu-MFI. Η καταλυτική δραστηριότητα εκτιμήθηκε από τη μετατροπή του  $\text{N}_2\text{O}$  σε  $\text{N}_2$ . Τα αποτελέσματα που πήραν με την προσθήκη  $\text{C}_3\text{H}_6$  ήταν αξιοσημείωτα. Ο καταλύτης Cu-MFI είχε απενεργοποιηθεί έντονα, ενώ η καταλυτική ενεργότητα του Fe-MFI ήταν σημαντικά αυξημένη ακόμα και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και σε χαμηλές συγκεντρώσεις  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, υψηλότερο ποσοστό μετατροπής με Fe-MFI σε σύγκριση με το Cu-MFI. Κατέληξαν ότι αυτό μπορεί να οφείλεται στις διαφορές στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφημένων μορίων  $\text{C}_3\text{H}_6$  και των δύο διαφορετικών μεταλλικών ιόντων.

Για την αναγωγή του  $\text{N}_2\text{O}$  έχει χρησιμοποιηθεί και μελετηθεί ως αναγωγικό μέσο και το CO. Το CO σαν αναγωγικός παράγοντας, απομακρύνει εύκολα το

οξυγόνο από την επιφάνεια του καταλύτη και υποβοηθά στη διάσπαση του  $N_2O$ . Ωστόσο ισχυρή προσρόφηση του CO μπορεί να οδηγήσει σε ελάττωση της ενεργότητας και αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης διάσπασης του  $N_2O$ . Οι Delay et. al. [115], χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό μέσο το CO για την αναγωγή του  $N_2O$ , υποστήριξαν ότι στην περίπτωση του καταλύτη Fe/BEA σε μίγματα τροφοδοσίας με περίσσεια οξυγόνου, το CO υπερτερεί ως αναγωγικό μέσο έναντι των  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $n-C_{10}H_{22}$  και της  $NH_3$ , επιτυγχάνοντας την ποσοτική διάσπαση του  $N_2O$  σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η υψηλή αναγωγική ικανότητα του CO σε σχέση με τα άλλα αναγωγικά μέσα, αποδόθηκε στην ασθενή του ρόφηση στην καταλυτική επιφάνεια. Ο περιορισμός της ενεργότητας που διαπιστώθηκε σε χαμηλές θερμοκρασίες, οφειλόταν στην επανοξείδωση του Fe από το  $N_2O$ . Επίσης για το ίδιο καταλυτικό σύστημα οι Kunimori et. al. [116], παρατήρησαν μείωση της καταλυτικής ενεργότητας λόγω της παρουσίας του  $O_2$ .

Και οι Komvokis et. al. [117] χρησιμοποίησαν το CO ως αναγωγικό μέσο για τον καταλύτη Ru/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Παρατήρησαν ότι η δραστηριότητα της διάσπασης του Ru/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  ενισχύθηκε σημαντικά. Αυτό το απέδωσαν στην απομάκρυνση θέσεων από την επιφάνεια του  $O_2$  που δημιουργούνται από τη διάσπαση του προσροφημένου  $N_2O$  στην επιφάνεια των ενεργών θέσεων του CO. Με την προσθήκη του  $O_2$  (2%) μειώθηκε η μετατροπή του  $N_2O$ , που οφείλεται στη σχεδόν πλήρη οξείδωση του CO σε  $CO_2$ . Έτσι οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι το σχετικό ποσοστό του  $O_2$  στην τροφοδοσία αποτελεί ένα πολύ σημαντικό παράγοντα για τη μείωση του  $N_2O$  (όταν έχουμε αναγωγικό μέσο). Γι' αυτό η συγκέντρωση του  $O_2$  σε σχέση με την οξειδωτική δραστηριότητα του μεταλλικού καταλύτη καθορίζει το ποσοστό του αναγωγικού που θα μείνει διαθέσιμο για τη μετατροπή του  $N_2O$ . Έτσι κατέληξαν ότι το CO μετατρέπεται εντελώς σε  $CO_2$  υπό την παρουσία  $O_2$  και έτσι δεν άφηνε σημαντικά ποσοστά CO διαθέσιμα για τη μείωση του  $N_2O$ .

Επίσης και το  $CH_4$  έχει χρησιμοποιηθεί ως αναγωγικό μέσο. Οι Tzitzios et. al. [111], μελέτησαν τη μείωση των εκπομπών  $N_2O$  χρησιμοποιώντας διμεταλλικό καταλύτη Ag-Rh/ $Al_2O_3$ , με μεθάνιο ( $CH_4$ ). Η καταλυτική διάσπαση του  $N_2O$  σε  $N_2$  είχε υψηλότερη απόδοση με την αύξηση της θερμοκρασίας, δηλαδή 90% μετατροπή σε θερμοκρασιακό εύρος 700-950°C. Σε προηγούμενη μελέτη τους είχαν εξετάσει το ίδιο καταλυτικό σύστημα χρησιμοποιώντας  $C_3H_6$  ως αναγωγικό μέσο και έτσι συμπέραναν ότι το  $C_3H_6$  ενεργοποιείται πιο εύκολα απ' ότι το  $CH_4$  λόγω της

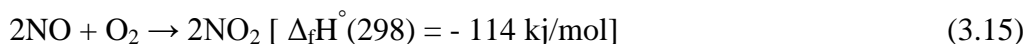
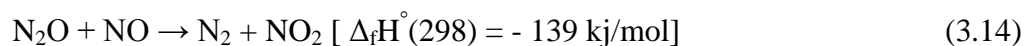
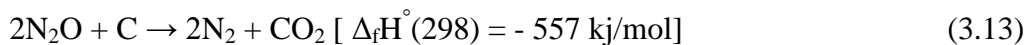
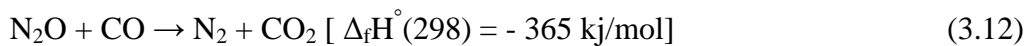
παρουσίας του διπλού δεσμού. Και οι Delay et. al. [115], σε μια συγκριτική μελέτη διάσπασης του  $N_2O$  για τον καταλύτη Fe/ZSM-5, χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό μέσο CO και  $CH_4$ , συμπέραναν ότι το  $CH_4$  υπερτερούσε ως αναγωγικό μέσο τόσο απουσία όσο και παρουσία  $O_2$ . Ειδικότερα η παρουσία του  $O_2$  δεν επηρέασε την ενεργότητα του συστήματος, λόγω του ότι το  $CH_4$  καθάριζε τις ενεργές θέσεις από οξυγόνα που προέρχονταν από τη διάσπαση του  $N_2O$  και όχι από οξυγόνα που προέρχονταν από τη διασπαστική ρόφηση του  $O_2$ . Ακόμη οι Nobukawa et al. [118], για το καταλυτικό σύστημα Fe-MFI, κατέληξαν ότι το  $CH_4$  είναι καλύτερο αναγωγικό μέσο σε σύγκριση με το CO και το  $H_2$  απουσία  $O_2$ . Σε άλλη έρευνά του για τα ίδιο καταλυτικό σύστημα και το ίδιο σύστημα τροφοδοσίας απέδειξαν ότι το  $CH_4$  αντιδρά με τα οξυγόνα που προέρχονται από τη διάσπαση του  $N_2O$ .

Τέλος και οι G. Pektidis et. al. [112] χρησιμοποίησαν σε έρευνά τους το  $CH_4$  ως αναγωγικό μέσο σε καταλύτη Pd/ $Al_2O_3$ , μελετώντας την επίδραση του K στη μείωση του  $N_2O$ . Διαπίστωσαν μια μικρή αναστολή στην ενίσχυση του K, με αποτέλεσμα μια αύξηση του  $T_{50}$  από τους  $330^\circ C$  σε έναν μη ενισχυμένο καταλύτη στους  $355^\circ C$  σε έναν ενισχυμένο με κάλιο καταλύτη. Σε σύγκριση με μια άλλη μελέτη τους για το ίδιο καταλυτικό σύστημα αλλά με  $C_3H_6$  ως αναγωγικό μέσο, συμπέραναν ότι η μείωση του  $N_2O$  από υδρογονάνθρακες σε καταλύτη Pd/ $Al_2O_3$  επηρεάζεται σημαντικά και από τον τροποποιητή K, αλλά και από τον τύπο του αναγωγικού μέσου που χρησιμοποιείται. Παρατήρησαν ότι η ενεργοποίηση του  $N_2O$  ακολουθεί την αντίστροφη πορεία από την προσρόφηση των υδρογονανθράκων στη καταλυτική επιφάνεια ( $CH_4 < C_3H_6$ ). Αυτό υποδεικνύει ότι η συγγένεια της προσρόφησης των υδρογονανθράκων με τη καταλυτική επιφάνεια επηρεάζει έντονα τη μείωση του  $N_2O$ , δηλαδή όσο μεγαλύτερη η προσρόφηση τόσο μικρότερη η καταλυτική διάσπαση του  $N_2O$ , λόγω του περιορισμένου χώρου για την προσρόφηση.

Για την αναγωγή του  $N_2O$  τέλος, έχει χρησιμοποιηθεί και το προπάνιο ( $C_3H_8$ ). Οι Pektidis et. al. [119], μελέτησαν μια σειρά καταλυτών μετάλλου/γ-αλουμίνας (Pd, Ru, Rh, Cu, Fe, In, Ni). Συμπέραναν ότι η παρουσία του  $C_3H_8$  ως αναγωγικού μέσου κάνει τα ευγενή μέταλλα να παρουσιάζονται αποτελεσματικότερα από τα μέταλλα μετάπτωσης και ενίσχυε τη μείωση του  $N_2O$ , ειδικά στην περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών, που οφείλεται στον καθαρισμό της καταλυτικής επιφάνειας από το ροφημένο  $O_2$ .

### 3.2.6 Επίδραση άλλων αερίων

Η παρουσία άλλων αερίων στο μίγμα της αντίδρασης που περιέχει το  $N_2O$ , μπορεί να επηρεάσει το ρυθμός της διάσπασής του με διάφορους τρόπους. Ένας από αυτούς είναι να παρεμποδίζει την αντίδραση με αντιστρεπτή ανταγωνιστική προσρόφηση, να απενεργοποιεί τον καταλύτη με μη αντιστρεπτή κάλυψη των ενεργών κέντρων ή να ευνοεί τη διάσπαση μέσω εναλλακτικών αντιδράσεων σύμφωνα με τις εξ. (3.2–3.5). Σημαντικός είναι ο ρόλος του νερού ( $H_2O$ ) και του διοξειδίου του θείου ( $SO_2$ ). Η επίδρασή τους έχει κυρίως σημασία για τις πρακτικές εφαρμογές, αλλά οι μελέτες γύρω από τέτοια συστήματα είναι πολύ λιγότερες από ότι οι αντίστοιχες της αντίδρασης διάσπασης του  $N_2O$ .



Το  $H_2O$  μπορεί να επιδράσει με διάφορους τρόπους. Μπορεί να προκαλέσει παρεμπόδιση της αντίδρασης αλλά και να μην επηρεάσει καθόλου τον καταλυτικό ρυθμό. Η επίδραση του  $H_2O$  είναι συνήθως αντιστρεπτή, εκτός βέβαια από αυτές που προκαλείται καταστροφή του καταλύτη. Η παρεμποδιστική δράση του  $H_2O$  οφείλεται στην ανταγωνιστική του ρόφηση με το  $N_2O$ . Αυτό υποστήριξαν και οι Cristoforou et. al. [110] για το καταλυτικό σύστημα  $Ru/\gamma-Al_2O_3$  και σε ανάλογα συμπεράσματα κατέληξαν και οι Komvokis et. al. [120].

Το  $SO_2$  είναι δηλητήριο για τους οξειδωτικούς καταλύτες που οφείλεται στη δημιουργία επιφανειακών θεικών ενώσεων. Σε σχέση τώρα με εφαρμογές καταλυτών στη διάσπαση του  $N_2O$  οι περισσότερες μελέτες δείχνουν ότι η παρουσία  $SO_2$  στην τροφοδοσία μειώνει την καταλυτική ενεργότητα. Οι Marnellos et. al. [121] κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η μείωση της καταλυτικής ενεργότητας για την διάσπαση του  $N_2O$  στον καταλύτη  $Ru/\gamma-Al_2O_3$  οφειλόταν στη δημιουργία  $Al_2(SO_4)_3$  και ότι σε αντίθεση με το νερό η απενεργοποίηση του καταλύτη είναι μόνιμη. Επίσης, αρκετοί ερευνητές για το καταλυτικό σύστημα  $Fe-MFI$ , υποστήριξαν ότι η προσθήκη ενός

## *Κεφάλαιο τρίτο*

---

υδρογονάνθρακα στην τροφοδοσία θα μπορούσε να ενισχύσει την ενεργότητα αλλά και τη σταθερότητα του συστήματος, αποτρέποντας τη δημιουργία θεικών ειδών. Στην περίπτωση του καταλύτη Fe/ZSM-5 η παρουσία του SO<sub>2</sub> αύξησε την ενεργότητα ως προς τη διάσπαση του N<sub>2</sub>O. Τέλος, είναι λίγα τα καταλυτικά συστήματα που εμφανίζουν καλή συμπεριφορά στο SO<sub>2</sub>, όπως το Co-ZSM-5 και συστήματα με κυρίως δραστική φάση το Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>

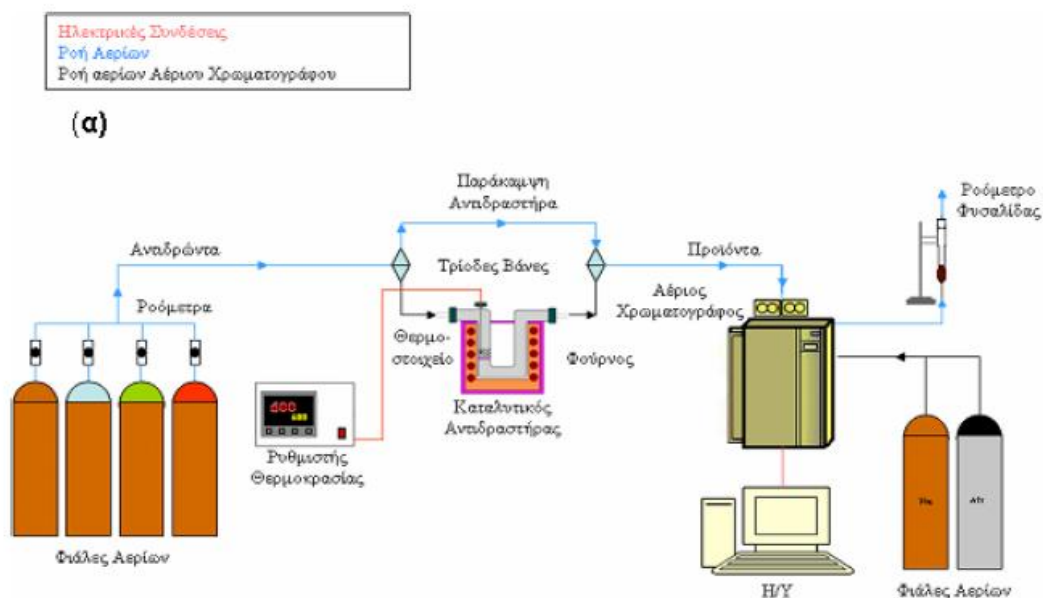
### Πειραματικό μέρος

#### 4.1 Περιγραφή πειραματικής διάταξης

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων παρουσιάζεται στο παρακάτω Σχήμα (4.1) και αποτελείται από:

- Το σύστημα τροφοδοσίας 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 περίπτωση διαφοροποιούνται τόσο στην συνδεσμολογία όσο και στο χρησιμοποιούμενο εξοπλισμό για των ανάλυση των αντιδρώντων και προϊόντων αερίων.



Σχήμα 4.1: Πειραματική διάταξη εκλεκτικής αναγωγής  $N_2O$  σε καταλυτικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης

## Κεφάλαιο τέταρτο

### 4.1.1 Σύστημα τροφοδοσίας και ρύθμισης αντιδρώντων αερίων

Τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, ήταν καθαρά συστατικά ή μίγματα αερίων αραιωμένα σε He. Η προμήθεια των αερίων έγινε από την εταιρεία Air Liquide Hellas. Τα αέρια ήταν το He, το O<sub>2</sub> (2%), το N<sub>2</sub>O (0,1%) και το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (0,1%) για τα καταλυτικά πειράματα και το CO (0.5%) για τα πειράματα DRIFTS. Το σύστημα τροφοδοσίας και ρύθμισης των αντιδρώντων περιελάμβανε:

- Φιάλες υψηλής πίεσης (200 bar) των αντιδρώντων αερίων.
- Βαλβίδες αντεπιστροφής, για την ασφάλεια του περιεχομένου των φιαλών.
- Ροόμετρα ανάμιξης, τα οποία χρησιμοποιούνται για την επίτευξη της επιθυμητής ροής των αντιδρώντων αερίων
- Τρίοδες βάνες, για την παράκαμψη του αντιδραστήρα και την εύρεση των αντιδρώντων στο σύστημα ανάλυσης.
- Ένα ροόμετρο φυσαλίδας, για την μέτρηση των ροών των αερίων.

### 4.1.2 Σύστημα θέρμανσης του αντιδραστήρα

Για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε θερμορυθμιστής συνδεδεμένος με θερμοστοιχείο, που βρίσκονταν στο ύψος της καταλυτικής κλίνης, το οποίο τοποθετούνταν στο εσωτερικό του φούρνου και μέσω ενός μετασχηματιστή τάσης ρυθμιζόταν η θερμοκρασία στον 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 ήταν:

**Πίνακας 4.1:** 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





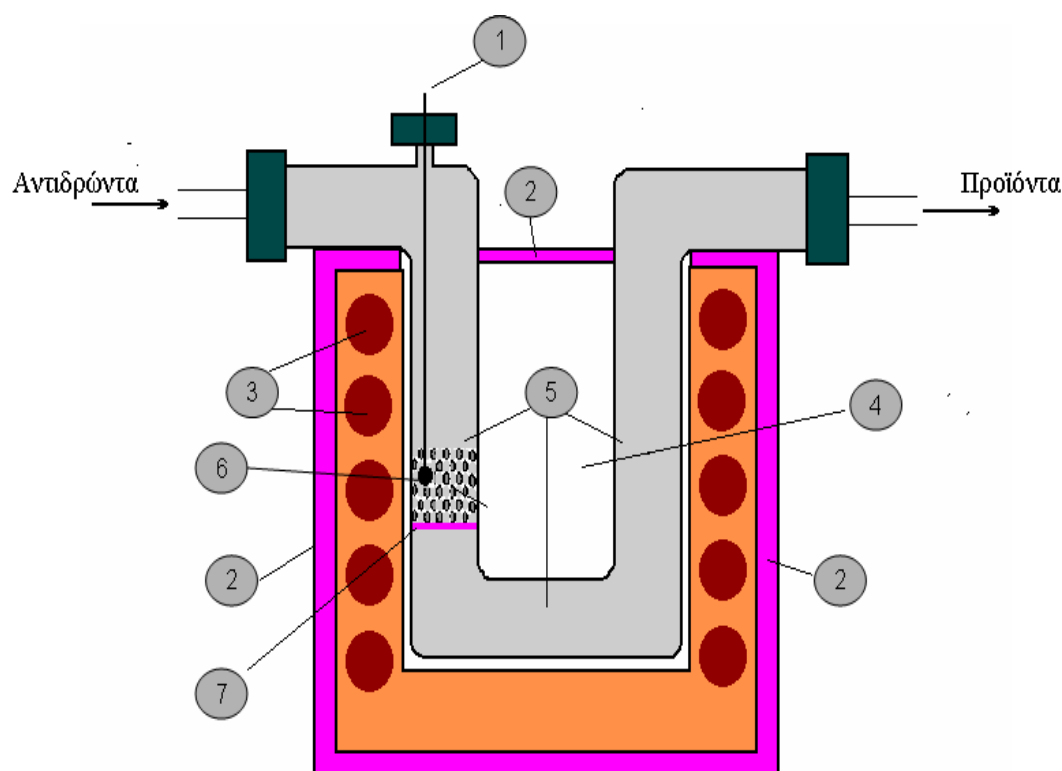
**Σχήμα 4.2:** Θερμορυθμιστής (πάνω, τρέχουσα θερμοκρασία, κάτω, επιθυμητή)

#### **4.1.3 Καταλυτικός αντιδραστήρας σταθερής κλίνης**

Ο καταλυτικός αντιδραστήρας σταθερής κλίνης που χρησιμοποιήθηκε και απεικονίζεται στο Σχήμα 4.3 (παρουσιάζεται εντός του φούρνου) ήταν κατασκευασμένος από γυάλινο σωλήνα χαλαζία (quartz) σε σχήμα U, το μήκος του οποίου ήταν 20 cm και η διάμετρος του 1 cm. Σε βάθος 18 cm ήταν τοποθετημένη μια πορώδης φρίτα, με την βοήθεια της οποίας συγκρατούνταν ο καταλύτης. Ο ακροδέκτης του θερμοστοιχείου ήταν τοποθετημένος στο ύψος της κλίνης, όσο πιο δυνατά στον καταλύτη δηλαδή, έτσι ώστε να υπάρχει πολύ καλή συμφωνία μεταξύ των ενδείξεων του θερμοστάτη και της πραγματικής θερμοκρασίας, που επικρατούσε στο εσωτερικό της κλίνης. Στις άκρες του αντιδραστήρα εφαρμόζονταν ειδικά λάστιχα και με τις κατάλληλες ενώσεις ενώνονταν με το σύστημα τροφοδοσίας και

## Κεφάλαιο τέταρτο

ρύθμισης των αντιδρώντων. Αν και τα ειδικά λάστιχα με τις ενώσεις είχαν μηδενικές απώλειες κατά την σύνδεσή τους με το υπόλοιπο σύστημα, γίνονταν και χρήση σφικτήρων για ακόμα καλύτερη στεγανοποίηση. Εξαιτίας της κοκκομετρίας του καταλυτικού συστήματος υπήρχε κίνδυνος κάποιοι κόκκοι να εισχωρήσουν στους πόρους της φρίτας με αποτέλεσμα αλλοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Για την αποφυγή τέτοιων προβλημάτων πριν την εισαγωγή του καταλύτη πάνω από την φρίτα εναποτίθονταν ένα λεπτό στρώμα (0.05 gr) από κόκκους χαλαζία (quartz).

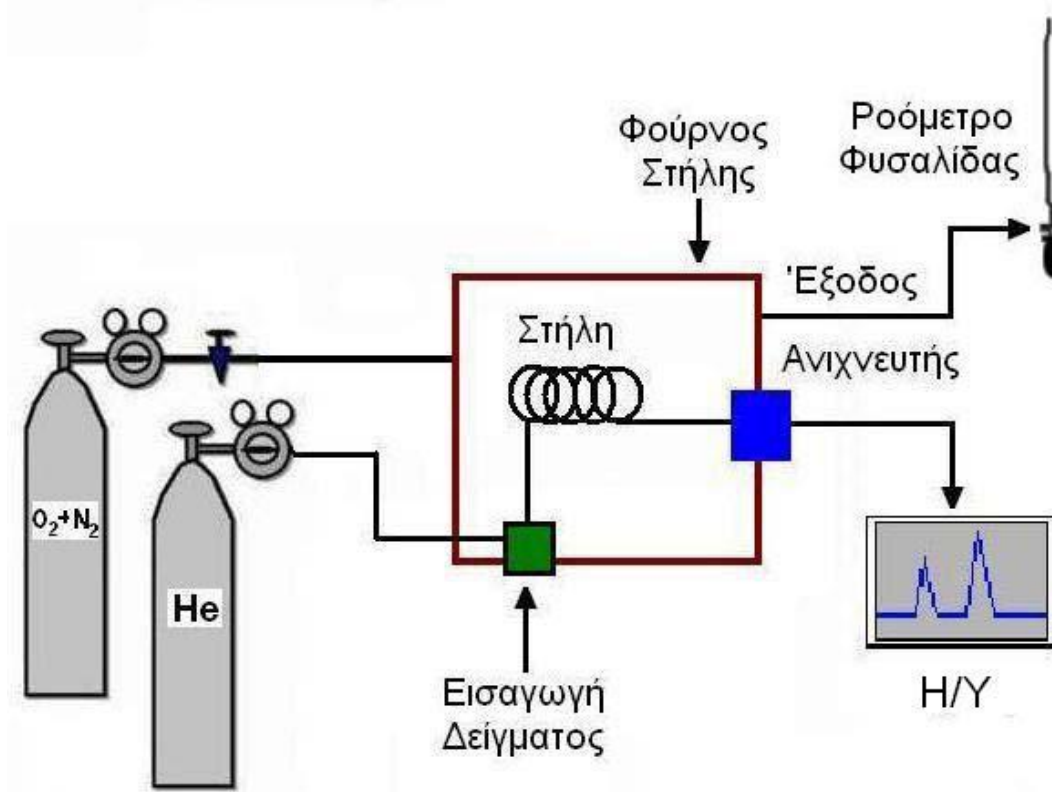


**Σχήμα 4.3:** Καταλυτικός αντιδραστήρας σταθερής κλίνης. Σχηματική απεικόνιση: (1: θερμοστοιχείο, 2: θερμική μόνωση, 3: θερμικές αντιστάσεις, 4: θάλαμος ελεγχόμενη θερμοκρασίας, 5: αντιδραστήρας, 6: καταλυτική κλίνη 7: φρίτα)

### 4.1.4 Σύστημα ανάλυσης

Για την ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος. Η τεχνική της αέριας χρωματογραφίας είναι σχετικά απλή. Χρησιμοποιείται για να επιβεβαιώσει την παρουσία ή απουσία μιας ουσίας από ένα δείγμα, μέσω διαδικασιών ταυτοποίησης και τέλος να προσδιορίσει τις ποσότητες

των συστατικών του μίγματος και τα βασικά τμήματα ενός συστήματος αέριας χρωματογραφίας παρίστανται στο παρακάτω Σχήμα 4.4.



Σχήμα 4.4: Βασικά χαρακτηριστικά ενός συστήματος Αέριας Χρωματογραφίας.

Η αέρια χρωματογραφία είναι μία τεχνική που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό του αέριου μίγματος στα συστατικά του με διαδοχικές κατανομές ανάμεσα σε μια κινητή αέρια φάση και μια στατική στερεή φάση. Ο διαχωρισμός τους γίνεται ανάλογα με την ικανότητα προσρόφησης τους στη στερεά φάση, καθώς περνούν από την κατάλληλη στήλη. Τα συστατικά εκλύονται με την αέρια κινητή φάση κι αναδύονται από τη στήλη. Στη συνέχεια, οδηγούνται στον ανιχνευτή, που προκαλείται μείωση της θερμικής αγωγιμότητας με αποτέλεσμα να αυξηθεί η θερμοκρασία της αντίστασης παράγοντας έτσι κάποιο δυναμικό το οποίο θα μετρηθεί και θα καταγραφεί.

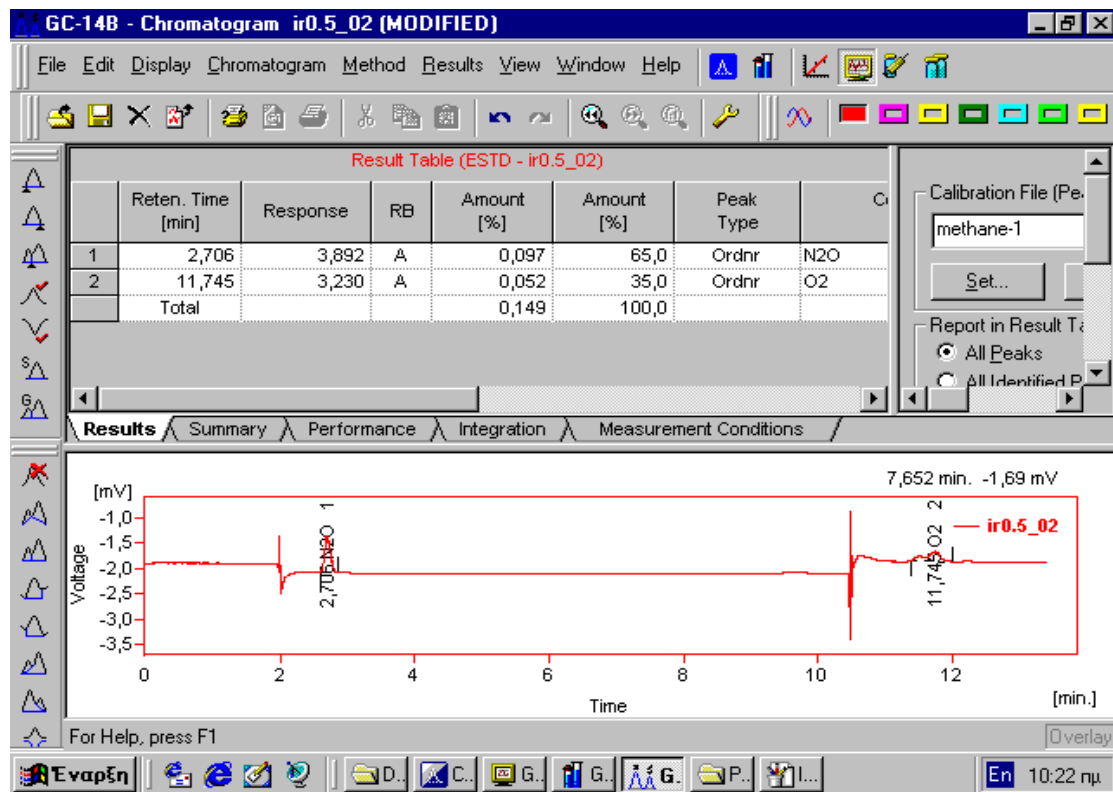
Στη παρούσα διπλωματική μελέτη χρησιμοποιήθηκε ο αέριος χρωματογράφος Shimadzu (GC-14B), ο οποίος ήταν εξοπλισμένος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και δύο χρωματογραφικές στήλες πλήρωσης, μία στήλη Porapac QS, για την ανάλυση των CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και μία στήλη Molecular

Sieve 13X, για την ανάλυση των αερίων H<sub>2</sub>, CO, NO, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> και N<sub>2</sub>. 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  $\Lambda$  για το κάθε συστατικό. Οι δύο στήλες ήταν συνδεδεμένες σε σειρά με δύο πνευματικές 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**

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την αξιολόγηση της ενεργότητας των καταλυτικών συστημάτων συνοψίζεται στα εξής επιμέρους στάδια:

- Προετοιμασία δείγματος: Ζυγίζεται σε ζυγαριά ακριβείας, 0,05 gr κόκκοι χαλαζία (quartz) και 0,1 gr καταλύτη και τοποθετούνται στον καταλυτικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης.
- Προκατεργασία: Γίνεται προκατεργασία του καταλύτη με ροή He για 1 h στους 600°C ώστε να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα των πρόδρομων ενώσεων από την επιφάνεια του καταλύτη αλλά και για την σταθεροποίηση της ροής.
- Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των αντιδρώντων: Η σύσταση του αέριου μίγματος, που αποτελείται από 1000 ppm N<sub>2</sub>O, 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και 2% O<sub>2</sub>, ρυθμίζεται αρχικά με την βοήθεια ενός ροομέτρου φυσαλίδας. Στη συνέχεια, το ρεύμα τροφοδοσίας (150 ml/min) οδηγείται στο σύστημα ανάλυσης, όπου γίνεται ακριβής μέτρηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων αερίων.
- Μελέτη της αντίδρασης διάσπασης του N<sub>2</sub>O παρουσία καταλύτη: Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των τελικών προϊόντων της αντίδρασης διάσπασης του N<sub>2</sub>O γίνεται με λήψη χρωματογραφημάτων ανά 20°C στο θερμοκρασιακό εύρος 200-600°C.



Σχήμα 4.5: Τυπικό χρωματογράφημα

Τα συστήματα που μελετήθηκαν για την καταλυτική διάσπαση του N<sub>2</sub>O είναι:

1. 1000 ppm N<sub>2</sub>O/He
2. 1000 ppm N<sub>2</sub>O/He + 2% O<sub>2</sub>/He
3. 1000 ppm N<sub>2</sub>O/He + 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/He
4. 1000 ppm N<sub>2</sub>O/He + 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/He + 2% O<sub>2</sub>/He

### 4.3 Παρασκευή καταλυτών

Οι στηριζόμενοι καταλύτες ευγενών μετάλλων παρασκευάστηκαν με την τεχνική του ξηρού εμποτισμού. Ως φορέας χρησιμοποιήθηκε γ-αλουμίνα, η οποία και παρασκευάστηκε με την μέθοδο της καταβύθισης με χρήση υδατικού διαλύματος πρόδρομης ένωσης Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O και διαλύματος NH<sub>3</sub> (~25%). Ακολουθεί διήθηση του πηκτώματος, ολονύκτια ξήρανση του (110°C για 12 h) και τελική πύρωση του στους 600°C για 2 hr υπό ροή αέρα. Για την ενσωμάτωση των ευγενών μετάλλων Pt, Ir και Pd με την τεχνική του εμποτισμού χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα των πρόδρομων αλάτων H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O, IrCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O και Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, αντίστοιχα, σε

κατάλληλη συγκέντρωση, ώστε να επιτευχθεί 0.25%, 0.5% και 1 % κ.β. μεταλλική φόρτιση Pt, Ir ή Pd στο τελικό προϊόν. Ακολούθησε ολονύκτια ξήρανση των καταλυτικών δειγμάτων (100°C/12hr), και πύρωση τους στους 600°C για 3hr υπό ροή αέρα.

### **4.4 Μέθοδοι των φυσικοχημικών χαρακτηρισμών των καταλυτών**

Χρησιμοποιήθηκαν τρεις μέθοδοι για το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των καταλυτών.

- Η στοιχειακή ανάλυση ICP, για τον προσδιορισμό του ποσοστού του μετάλλου στο καταλυτικό σύστημα.
- Η ειδική επιφάνεια BET, για τον υπολογισμό της ενεργής επιφάνειας του καταλύτη.
- Η φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS), για το είδος των ενδιάμεσων χημικών ειδών που σχηματίζονται στην καταλυτική επιφάνεια κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της χημικής αντίδρασης.

#### **4.4.1 Στοιχειακή ανάλυση (ICP)**

Το Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP: Inductively Coupled Plasma) είναι ένα πλάσμα ειδικού τύπου που παράγεται σε αέριο (συνήθως Ar) σε ατμοσφαιρική πίεση και διατηρείται με παροχή Ενέργειας Επαγωγικής Σύζευξης από πεδίο υψηλής συχνότητας, που δημιουργείται με τη χρήση ενός επαγωγικού πηνίου εναλλασσόμενου ρεύματος συχνότητας ~30MHz και ισχύος ~1000-2000W. Η θερμοκρασία πλάσματος (~6000-10000K) είναι κατάλληλη για την ατομοποίηση, διέγερση και ιονισμό των στοιχείων στο δείγμα [122].

Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για τους καταλύτες της συγκεκριμένης εργασίας είναι η Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP-AES), όπου η ακτινοβολία που παράγεται μετράται σε κατάλληλο σύστημα ανίχνευσης [123]. Για τον προσδιορισμό της χημικής τους σύστασης (% κ.β.

Pt, Ir ή Pd) χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο τύπου Plasma 400 (Perkin Elmer), εφοδιασμένο με εκνεφωτή υπερήχων τύπου Cetac6000AT+.

Κατά τη χρήση της τεχνικής ICP η στοιχειακή σύσταση ταυτοποιείται με σήματα φασματικής εκπομπής. Η ένταση του σήματος εκπομπής αποτελεί ένδειξη της ποσότητας αφαιρούμενης μάζας και της συγκέντρωσης των συστατικών σε αυτήν. Η τεχνική ICP-AES παρέχει ένα ευρύ πεδίο ανάλυσης εντοπίζοντας από ίχνη έως και κύρια συστατικά με βασικό πλεονέκτημα την ικανότητα της ταυτόχρονης ανάλυσης πολλών στοιχείων.

Ο προσδιορισμός της ποσοτικής σύστασης σε ευγενές μέταλλο των εξεταζόμενων καταλυτικών συστημάτων πραγματοποιήθηκε στις εγκαταστάσεις του ΕΚΕΤΑ/ΙΔΕΠ, στη Μονάδα Αναλυτικών Υπηρεσιών.

### 4.4.2 Ειδική επιφάνεια (BET)

Για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των καταλυτών χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Nova 2200e Quantachrome με προσδιορισμό των ισόθερων ρόφησης-εκρόφησης στους  $-196^{\circ}\text{C}$  και ακολουθώντας την μέθοδο Brunauer–Emmett–Teller (BET) [124]. Επίσης υπολογίστηκε και ο συνολικός όγκος των πόρων από τον όγκο του ροφημένου αζώτου στην υψηλότερη σχετική πίεση.

Η εξίσωση BET χρησιμοποιείται για να υπολογιστεί η μονομοριακή χωρητικότητα του στερεού και στη συνέχεια η εσωτερική ειδική επιφάνεια του στερεού. Ισχύει ότι:

$$\frac{P}{n(P - P_0)} = \frac{1}{cn_m} + \frac{(c - 1)}{n_m c} \frac{P}{P_0} \quad (4.1)$$

Όπου P και  $P_0$  είναι η μερική πίεση και η πίεση κορεσμού του αζώτου στη θερμοκρασία ισόθερμης, η και  $n_m$  είναι η ποσότητα του ροφημένου αερίου σε ένα γραμμάριο του στερεού και η μονομοριακή χωρητικότητα, αντίστοιχα, και c μια σταθερά. Η ειδική επιφάνεια ( $S_g$ ) δίνεται από την ακόλουθη έκφραση:

$$S_g = n_m a_m N_0 \quad (4.2)$$

όπου  $a_m$  είναι η επιφάνεια που καλύπτεται από κάθε μόριο αζώτου που ροφάται στην επιφάνεια και  $N_0$  είναι ο αριθμός Avogadro. Για κάθε μέτρηση ειδικής επιφάνειας θεωρήθηκαν πέντε σημεία τα οποία αντιστοιχούν σε τιμές 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 και 0.3.

Τέλος, η μέση διάμετρος των πόρων υπολογίστηκε με βάση την μέθοδο Barrett–Joyner–Halenda (BJH). Πριν από την λήψη των μετρήσεων πραγματοποιείται απαέρωση στους 350°C για 5 h υπό κενό.

Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας των εξεταζόμενων καταλυτικών συστημάτων πραγματοποιήθηκε στις εγκαταστάσεις του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

### 4.4.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Διάχυτης Ανάκλασης (DRIFTS)

Ένα από τα πιο σημαντικά κεφάλαια στην ετερογενή κατάλυση είναι η διερεύνηση του μηχανισμού της αντίδρασης. Η χρήση της γνωστής μεθόδου φασματοσκοπίας υπερύθρου διάχυτης ανάκλασης έχει δώσει μέχρι τώρα απαντήσεις στο θέμα αυτό λόγω του ότι η ευαισθησία της τεχνικής έχει αυξηθεί πολύ τα τελευταία χρόνια. Τα φάσματα υπερύθρου οφείλονται στις απορροφήσεις λόγω των διεγέρσεων που προκαλούνται στην δονητική και περιστροφική ενεργειακή στάθμη του μορίου. Οι διεγέρσεις αυτές περιλαμβάνουν μικτές δονήσεις τάσεως και δονήσεις παραμορφώσεων ή περιστροφής [125].

Η συγκεκριμένη τεχνική παρέχει δεδομένα για την σύσταση και την δομή της επιφάνειας στερεών, τη φύση των δεσμών που σχηματίζονται μεταξύ των ροφημένων μορίων και της επιφάνειας και την ύπαρξη διαφόρων επιφανειακών ενώσεων και ενεργών κέντρων (active centers) στην επιφάνεια του καταλύτη. Η ανομοιογένεια επιδρά στις χημικές ιδιότητες της επιφάνειας με αποτέλεσμα να δημιουργούνται διαφορετικά κέντρα ρόφησης. Βέβαια αν και η επιφάνεια καθορίζει τη φύση της ρόφησης των μορίων, τα ίδια τα ροφημένα μόρια συχνά μεταβάλλουν τις φυσικές ιδιότητες της επιφάνειας, στις οποίες υφίστανται. Η ταξινόμηση των επιφανειακών κέντρων και η γνώση της χημείας των επιφανειακών ενώσεων συνεισφέρουν στην



κατανόηση του μηχανισμού της αντίδρασης. Η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι μία απλή και χρήσιμη τεχνική, που μπορεί να δώσει όλες τις απαραίτητες πληροφορίες για το τι συμβαίνει στην ίδια την επιφάνεια του καταλύτη και στις ενώσεις που βρίσκονται ροφημένες σ' αυτήν [126-132].

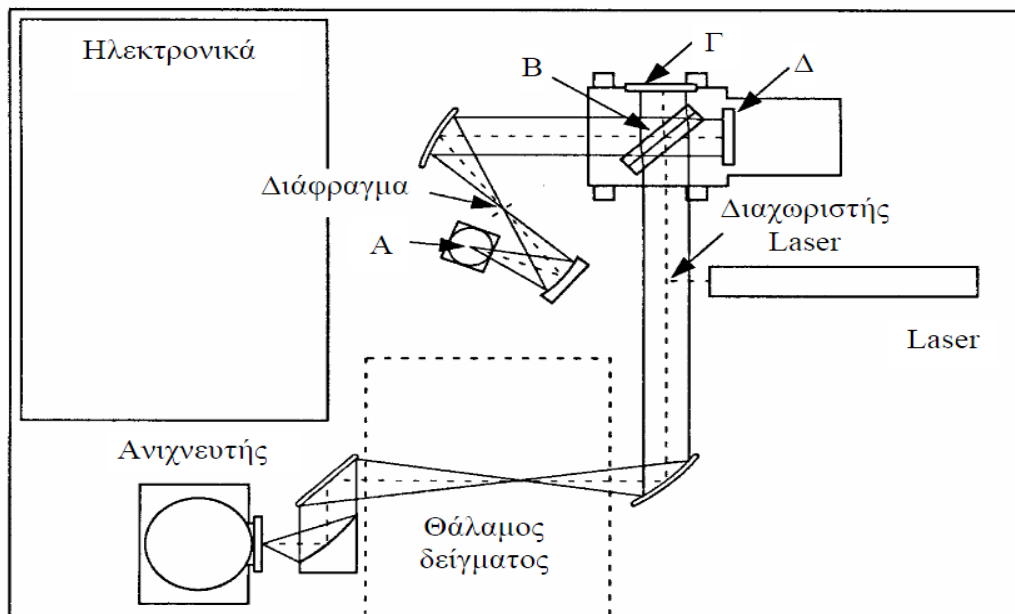
### **4.4.3.1 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας DRIFTS**

Τα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας διεξήχθησαν στο φασματοφωτόμετρο NICOLET 6700, το οποίο ήταν εφοδιασμένο με ένα ειδικό κελί υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης (environmental chamber, High Temperature/High Pressure, model 0030-102, Spectra), μέσα στο οποίο τοποθετείται ο καταλύτης σε μορφή πολύ λεπτής πούδρας, όπου και λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Το αντιδρών αέριο ρεύμα εισέρχεται από το πάνω μέρος του κελίου και εξέρχεται από κάτω, ούτως ώστε να μη παρασύρεται ο καταλύτης. Το κελί είναι τοποθετημένο σε φούρνο ενώ το ίδιο ψύχεται εξωτερικά με μανδύα νερού και στεγανοποιείται με θόλο που αποτελείται από παράθυρο ZnSe. Τα πειράματα έγιναν στο θερμοκρασιακό εύρος θερμοκρασία περιβάλλοντος-300°C, με προκατεργασία He. Ο καταλύτης, περίπου 50mg σε μορφή σκόνης τοποθετείται στο κελί, και πιέζεται ελαφρώς ώστε να δημιουργηθεί ένα ομοιόμορφο και επίπεδο στρώμα καταλύτη. Πριν από κάθε πείραμα πραγματοποιείται πύρωση του καταλύτη με He στους 400°C για 30 min, αναγωγή 30 min με H<sub>2</sub> και ψύχεται υπό ροή He στη θερμοκρασία που θα πραγματοποιηθεί η ρόφηση. Για κάθε 50°C, από τους 400°C και προς χαμηλότερες θερμοκρασίες, λαμβάνονται φάσματα βάσης (background) με He, αφού σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία. Τα φάσματα λαμβάνονται κάθε 5 min μέχρι δύο φάσματα να συμπέσουν όσο το δυνατόν πιο κοντά το ένα με το άλλο, για κάθε θερμοκρασία. Έπειτα αφού διακοπεί η ροή του He τροφοδοτείται το αντιδρών μίγμα (CO). Σε κάθε περίπτωση η ογκομετρική παροχή του μίγματος τροφοδοσίας είναι 30 ml/min. Το κάθε φάσμα αφαιρείται από το αντίστοιχο φάσμα βάσης και προκύπτει το φάσμα απορρόφησης. Η έκθεση του καταλύτη στο CO (0,5% CO σε 30 ml/min He) συνεχίζεται μέχρι η επιφάνεια του καταλύτη να κορεσθεί από τα διάφορα ροφημένα είδη, δηλαδή το φάσμα να παραμείνει σταθερό για 10 min περίπου. Στη συνέχεια σταματάει να περνά το CO και διαβιβάζεται στο σύστημα He για 30 min περίπου στην ίδια θερμοκρασία, ώστε να καθαρίσει η επιφάνεια από τα ασθενώς ροφημένα

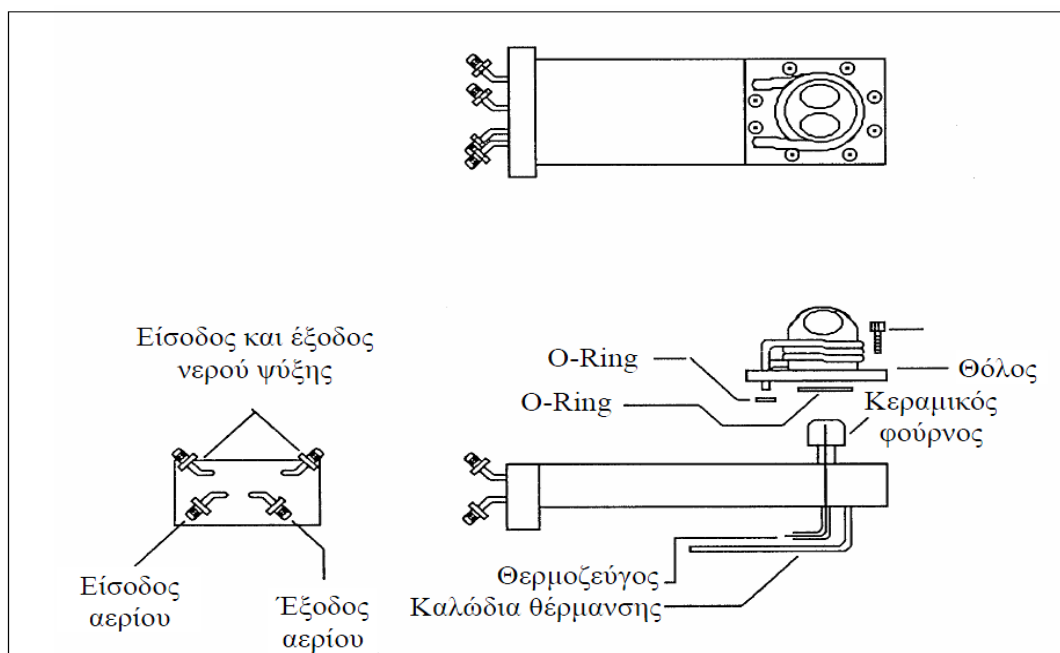
## Κεφάλαιο τέταρτο

μόρια. Στο διάστημα αυτό συλλέγονται φάσματα για την παρακολούθηση της σταθερότητας των κορυφών ή ακόμα και την εξάλειψη κάποιων από αυτών.

Το φασματοφωτόμετρο υπέρυθρης ακτινοβολίας αποτελείται από τέσσερα βασικά μέρη (Σχ. 4.6): α) την πηγή, β) το συμβολόμετρο Michelson, γ) το θάλαμο δείγματος και γ) τον ανιχνευτή.



Σχήμα 4.6: Διάταξη οπτικών του φασματοφωτόμετρου



Σχήμα 4.7: Κελί διάχυτης ανάκλασης.

## **Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>**

Στο παρόν κεφάλαιο εξετάστηκε αρχικά η καταλυτική διάσπαση του  $N_2O$  σε διάφορα καταλυτικά συστήματα υποστηρισμένων σε ενεργό φορέα  $\gamma-Al_2O_3$ . Ως ενεργή φάση επιλέχθηκαν τα μέταλλα Pt, Pd και Ir σε φορτίσεις 0.25% κ.β., 0.5% κ.β. και 1.0% κ.β. Τα προαναφερόμενα καταλυτικά συστήματα αξιολογήθηκαν ως προς την ενεργότητα τους κατά την καταλυτική διάσπαση του  $N_2O$  παρουσία και απουσία οξυγόνου, τα οποία σύμφωνα με την υφιστάμενη βιβλιογραφία εμφανίζουν υψηλή ενεργότητα για την συγκεκριμένη αντίδραση. Ακόμη, γίνεται προσπάθεια αλληλοσυσχέτισης της ενεργότητας των καταλυτικών συστημάτων με τα αποτελέσματα του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού, που πραγματοποιήθηκε με τις τεχνικές BET και ICP καθώς και με τα φάσματα απορρόφησης που ελήφθησαν με την τεχνική φασματοσκοπίας υπερύθρου διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS). Έχοντας καταλήξει στο βέλτιστο καταλυτικό σύστημα πραγματοποιείται έλεγχος της ενεργότητας των καταλυτών με χρήση  $C_3H_6$  ως αναγωγικού μέσου στη φόρτιση 0.5% κ.β.

### **5.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού καταλυτικών συστημάτων**

#### **5.1.1 Αποτελέσματα μεθόδων ICP και BET**

Τα καταλυτικά συστήματα, των οποίων η ενεργότητα αξιολογείται, αποτελούνται από ευγενή μέταλλα (Pt, Pd, Ir) υποστηριγμένα σε ενεργό φορέα  $\gamma-Al_2O_3$ . Η ακριβής ποσότητα του μετάλλου υπολογίστηκε με τη μέθοδο ICP-AES (βλ. 4.2.1), ενώ η ειδική επιφάνεια BET προσδιορίστηκε με πειράματα ρόφησης  $N_2$  (βλ. 4.2.2). Τα αποτελέσματα του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού των δειγμάτων, συνοψίζονται στον Πίνακα 5.1. Όλοι οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του ξηρού εμποτισμού με θέρμανση στους  $100^\circ C$  για 12 h και πύρωση στους  $600^\circ C$  για 3 h υπό ροή αέρα.

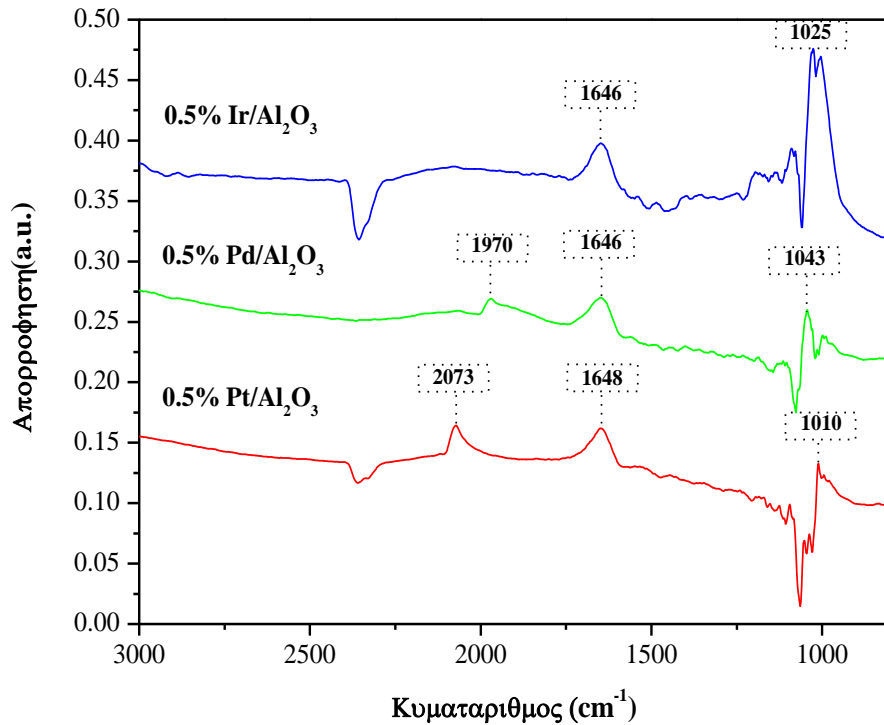
## Κεφάλαιο πέμπτο

Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα χαρακτηρισμού καταλυτών

Καταλύτης	Ονομαστική φόρτιση μετάλλου (% w.w.)	ICP μεταλλική φόρτιση (ppm)	Ειδική Επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	Όγκος πόρων (cc/g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)
Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25	<i>Αδυναμία μέτρησης λόγω δυσδιαλυτότητας οξειδίου Ir</i>	180.3	0.312	6.932
	0.50		182.0	0.317	6.692
	1.00		167.0	0.326	7.819
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25	2954±145	164.3	0.328	7.991
	0.50	4955±240	163.2	0.333	8.159
	1.00	11314±550	165.2	0.328	7.932
Pt(0.5% wt)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	0.50	7500±350	177.9	0.310	6.972

### 5.1.2 Αποτελέσματα μεθόδου DRIFTS

Οι επιδράσεις στην επιφανειακή χημεία των καταλυτών αποτιμήθηκαν με βάση την φασματοσκοπία DRIFT, χρησιμοποιώντας το CO ως μόριο ιχνηλάτη. Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζονται τα φάσματα ρόφησης του CO στους καταλύτες Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με φόρτιση μετάλλου 0.5% κ.β. Η σύγκριση των τριών φασμάτων αναδεικνύει την ύπαρξη μιας σημαντικής διαφοράς, η οποία αντανακλά την επίδραση της φύσης του μετάλλου στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των καταλυτών. Όπως διαπιστώνεται, η ρόφηση CO στον καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> οδηγεί σε σημαντικά υψηλότερη ένταση των γραμμικά ροφημένων ειδών CO (2073 cm<sup>-1</sup>) σε σύγκριση με τον καταλύτη Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1970 cm<sup>-1</sup>), ενώ στον καταλύτη Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δεν εμφανίζεται καμία κορυφή. Η παρατήρηση αυτή συνδέεται άμεσα με τον υψηλότερο πληθυσμό επιφανειακών κέντρων Pt στον καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, υποδηλώνοντας αυξημένη διασπορά του Pt. Δεδομένου ότι οι παραπάνω κορυφές δεν εμφανίζονται στον καταλύτη Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, είναι λογικό να υποθέσουμε ότι η διασπορά του Ir στον φορέα είναι ιδιαίτερα χαμηλή. Οι κορυφές στα ~1050 cm<sup>-1</sup> είναι χαρακτηριστικές του υποστρώματος, ενώ οι κορυφές στα ~1650 cm<sup>-1</sup> μπορούν να αποδοθούν σε είδη ροφημένα μόρια νερού, γι' αυτό και σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρείται ότι εξασθενούν σημαντικά.



**Σχήμα 5.1:** Φάσμα DRIFTS ρόφησης CO σε θερμοκρασία T=100° C. Συνθήκες αντίδρασης: 0.5% CO σε συνολική ροή 30 cm<sup>3</sup>/min.

## 5.2 Αξιολόγηση της ενεργότητας των καταλυτικών συστημάτων

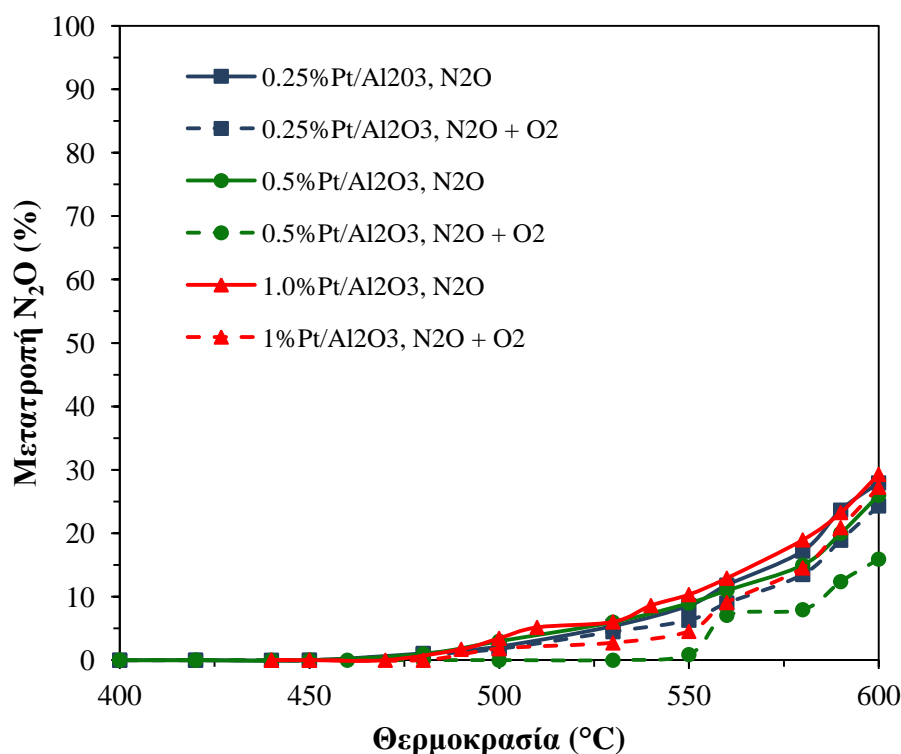
Για τις πειραματικές μετρήσεις η τυπική σύσταση του αέριου μίγματος τροφοδοσίας ήταν 1000 ppm N<sub>2</sub>O, 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και 2% O<sub>2</sub> σε συνολική ροή He 150 ml/min. Η θερμοκρασιακή περιοχή, στην οποία ελέγχθηκε η ενεργότητα των εξεταζόμενων καταλυτών κυμαίνονταν μεταξύ 200-600°C. Οι μετρήσεις της μετατροπής των αντιδρώντων υπολογίστηκαν με βάση τις ενδείξεις του αέριου χρωματογράφου. Η μετατροπή του N<sub>2</sub>O δίνεται από τη σχέση :

$$\text{βαθμός μετατροπής} = \frac{(C_{in} - C_{out})}{C_{in}} \times 100\% \quad (5.1)$$

όπου C είναι η συγκέντρωση.

### 5.2.1 Επίδραση της φόρτισης του μετάλλου στην καταλυτική δράση απουσία και παρουσία οξυγόνου

Στο Σχήμα 5.2, παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στη διάσπαση του  $N_2O$  παρουσία και απουσία  $O_2$ , για τον καταλύτη Pt/ $Al_2O_3$  σε όλες τις φορτίσεις 0.25% κ.β., 0.5% κ.β. και 1.0% κ.β.

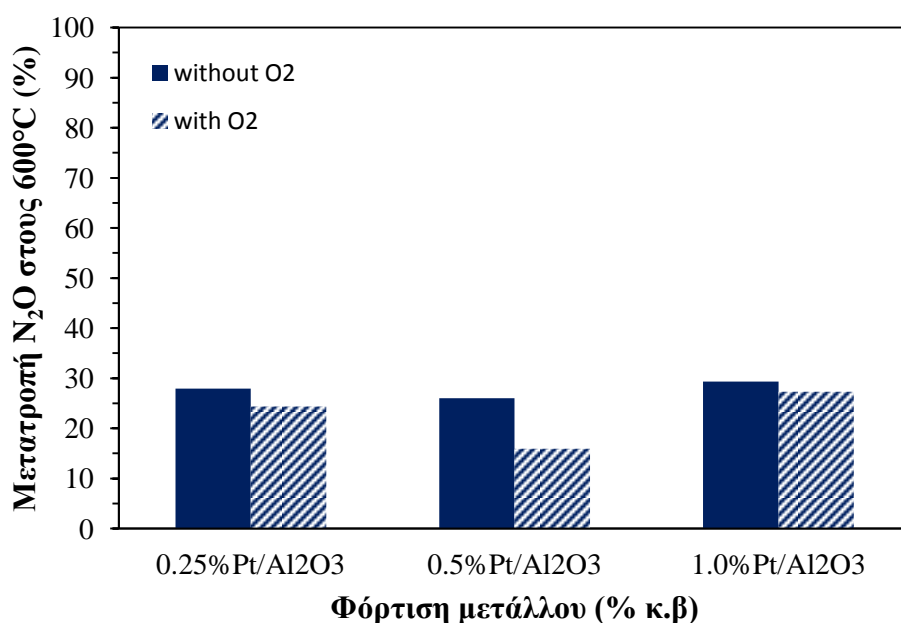


**Σχήμα 5.2:** Επίδραση της φόρτισης του μετάλλου στην διάσπαση του  $N_2O$  απουσία και παρουσία  $O_2$ . Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm  $N_2O$ ,  $F_t=150cc/min$ ,  $W_{cat}=0.1$  gr.

Από το παραπάνω σχήμα (Σχήμα 5.2) γίνεται αντιληπτή η αρνητική επίδραση του  $O_2$  στην καταλυτική δράση του Pt. Όπως φαίνεται η παρουσία  $O_2$  περιορίζει την διάσπαση του  $N_2O$  και μετατοπίζει τις καμπύλες μετατροπής του σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αυτή η αρνητική επίδραση οφείλεται στην διασπαστική ρόφηση του  $O_2$  που προέρχεται από την αέρια φάση, αυξάνοντας την κάλυψη των ενεργών θέσεων του καταλύτη από ισχυρά χημειοροφημένα είδη οξυγόνου. Χαρακτηριστικό είναι ότι οι καταλύτες Pt δεν φαίνεται να ενισχύουν σημαντικά την καταλυτική διάσπαση του  $N_2O$ . Ο καταλύτης 1%κ.β.Pt/ $Al_2O_3$  φαίνεται να έχει την καλύτερη

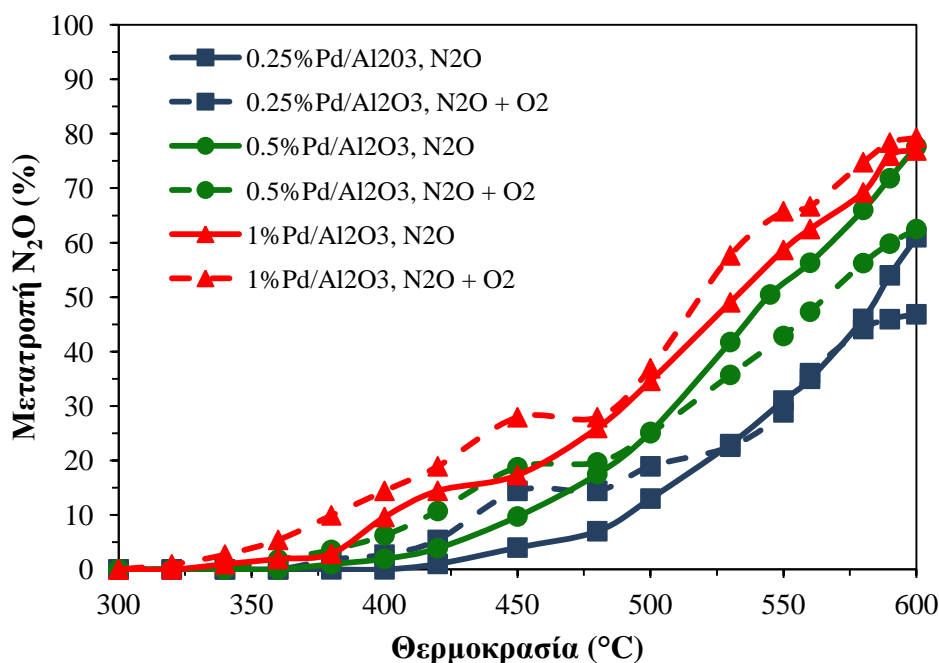
καταλυτική συμπεριφορά τόσο απουσία όσο και με την προσθήκη  $O_2$ . Ο μέγιστος βαθμός μετατροπής που επιτυγχάνεται είναι περίπου 30% στους  $600^\circ C$ .

Το σχήμα 5.3 απεικονίζει συγκριτικά την μετατροπή  $N_2O$  που επιτυγχάνεται στους  $600^\circ C$  συναρτήσει της φόρτισης σε Pt, σε συνθήκες απουσίας και παρουσίας  $O_2$ . Η καταλυτική απόδοση φαίνεται ότι δεν ενισχύεται σημαντικά με την αύξηση της φόρτισης. Τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν συνοψίζονται στα εξής: i) το καταλυτικό σύστημα 1.0%κ.β.Pt/ $Al_2O_3$  φαίνεται να είναι το αποδοτικότερο ii) η δραστηριότητα του 0.5%κ.β.Pt/ $Al_2O_3$  παρεμποδίζεται περισσότερο από την προσθήκη του  $O_2$  σε αντίθεση με τους υπόλοιπους καταλύτες.



**Σχήμα 5.3:** Επίδραση της φόρτισης του μετάλλου στην διάσπαση του  $N_2O$  απουσία και παρουσία  $O_2$ . Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm  $N_2O$ , 2%  $O_2$ ,  $F_t=150cc/min$ ,  $W_{cat}=0.1$  gr.

Στο σχήμα 5.4, παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στη διάσπαση του  $N_2O$  παρουσία και απουσία  $O_2$ , για τον καταλύτη Pd/ $Al_2O_3$  σε όλες τις φορτίσεις 0.25% κ.β., 0.5% κ.β. και 1.0% κ.β.

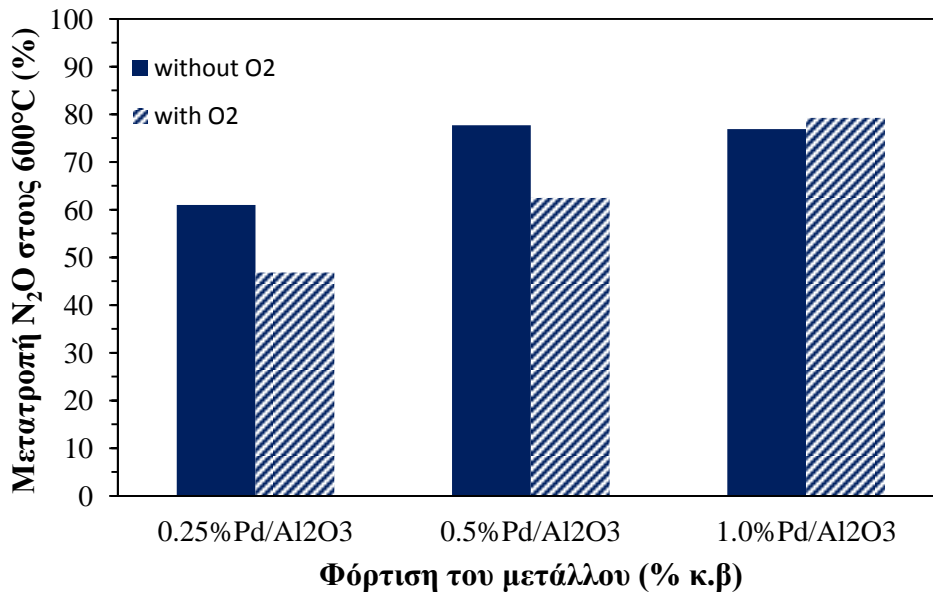


**Σχήμα 5.4:** Επίδραση της φόρτισης του μετάλλου στην διάσπαση του  $N_2O$  απουσία και παρουσία  $O_2$ . Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm  $N_2O$ ,  $F_t=150\text{cc/min}$ ,  $W_{\text{cat}}=0.1\text{ gr}$ .

Από το παραπάνω σχήμα (Σχήμα 5.4) προκύπτει ότι η παρουσία οξυγόνου έχει ευεργετική δράση για τον καταλύτη 1.0%κ.β.Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Οι καταλύτες 0.25% κ.β. και 0.5%κ.β.Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εμφανίζουν και αυτοί καλύτερη συμπεριφορά με την προσθήκη οξυγόνου στην τροφοδοσία, ιδιαίτερα όμως σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ο καταλύτης 1%Pdκ.β./Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> φαίνεται να έχει την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά τόσο απουσία όσο και με την προσθήκη O<sub>2</sub>. Ο μέγιστος βαθμός μετατροπής που επιτυγχάνεται είναι περίπου 80% στους 600°C.

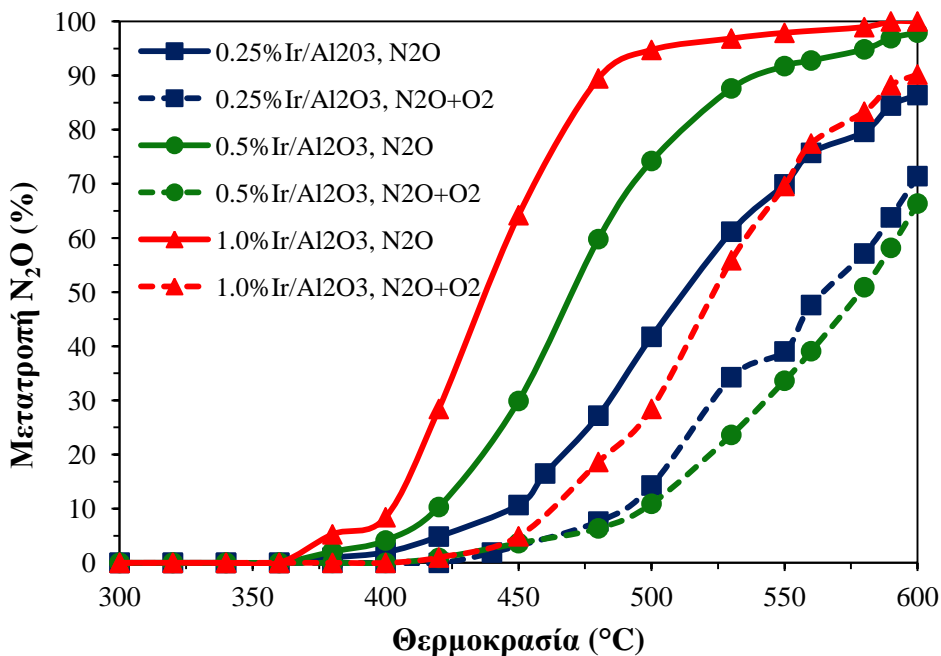
Το σχήμα 5.5 απεικονίζει συγκριτικά την μετατροπή  $N_2O$  που επιτυγχάνεται στους 600°C συναρτήσει της φόρτισης σε Pd, σε συνθήκες απουσίας και παρουσίας O<sub>2</sub>. Η καταλυτική απόδοση παρουσία O<sub>2</sub> φαίνεται ότι ενισχύεται με την αύξηση της φόρτισης. Απουσία O<sub>2</sub>, ο καταλύτης 0.5%κ.β.Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εμφανίζει υψηλότερη μέγιστη μετατροπή απ' ότι ο καταλύτης 1%κ.β.Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ένα άλλο συμπέρασμα είναι ότι η δραστηριότητα των καταλυτών 0.25% κ.β. και 0.5%κ.β.Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρεμποδίζεται περισσότερο από την προσθήκη του O<sub>2</sub> σε αντίθεση με τον καταλύτη 1.0%κ.β.Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που ενισχύεται.





**Σχήμα 5.5:** Επίδραση της φόρτισης του μετάλλου στην διάσπαση του N<sub>2</sub>O απουσία και παρουσία O<sub>2</sub>. Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N<sub>2</sub>O, F<sub>t</sub>=150cc/min, W<sub>cat</sub>=0.1 gr.

Στο σχήμα 5.6, παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στη διάσπαση του N<sub>2</sub>O παρουσία και απουσία O<sub>2</sub>, για τον καταλύτη Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε όλες τις φορτίσεις 0.25% κ.β., 0.5% κ.β. και 1.0% κ.β.

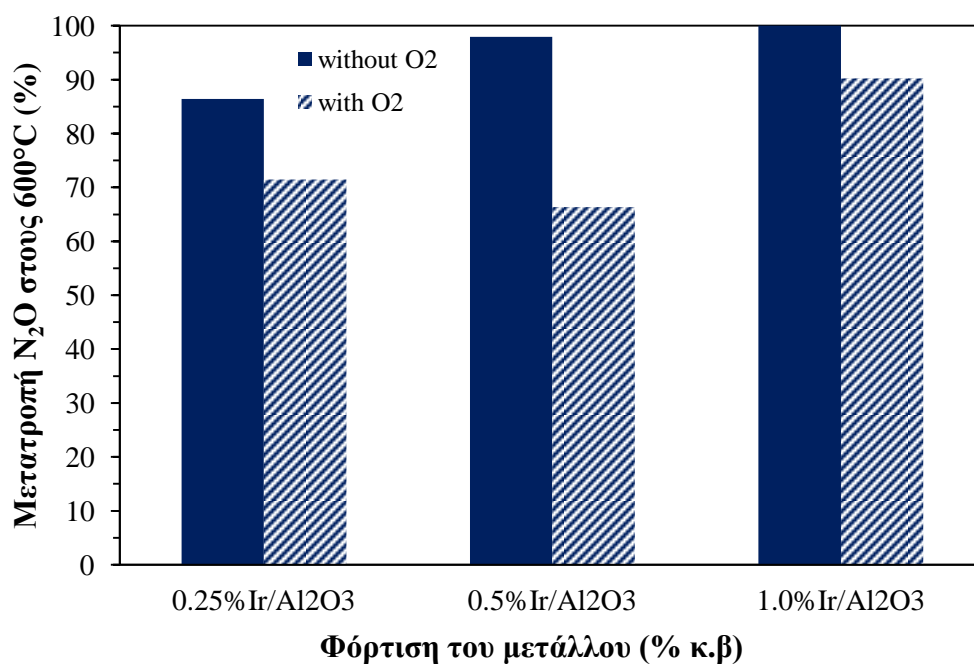


**Σχήμα 5.6:** Επίδραση της φόρτισης του μετάλλου στην διάσπαση του N<sub>2</sub>O απουσία και παρουσία O<sub>2</sub>. Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N<sub>2</sub>O, F<sub>t</sub>=150cc/min, W<sub>cat</sub>=0.1 gr.

## Κεφάλαιο πέμπτο

Από το παραπάνω σχήμα (Σχήμα 5.6) γίνεται αντιληπτή η αρνητική επίδραση του  $O_2$  στην καταλυτική δράση του Pd, με αυτή του καταλύτη 0.5%κ.β.Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> να είναι η μεγαλύτερη. Χαρακτηριστικό είναι ότι οι καταλύτες Ir φαίνεται να ενισχύουν σημαντικά την καταλυτική διάσπαση του N<sub>2</sub>O. Ο καταλύτης 1%κ.β.Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> φαίνεται να έχει την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά τόσο απουσία όσο και παρουσία O<sub>2</sub>, καθώς επιτυγχάνεται η πλήρης μετατροπή του N<sub>2</sub>O στους 600°C. Επίσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες (>550°C), παρουσία O<sub>2</sub>, είναι αποδοτικότερος και από τον καταλύτη 0.25%κ.β.Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> χωρίς την παρουσία O<sub>2</sub>. Χαρακτηριστικό των καταλυτών Ir είναι η απότομη μετατροπή τους με τη μείωση της θερμοκρασίας (450 °C).

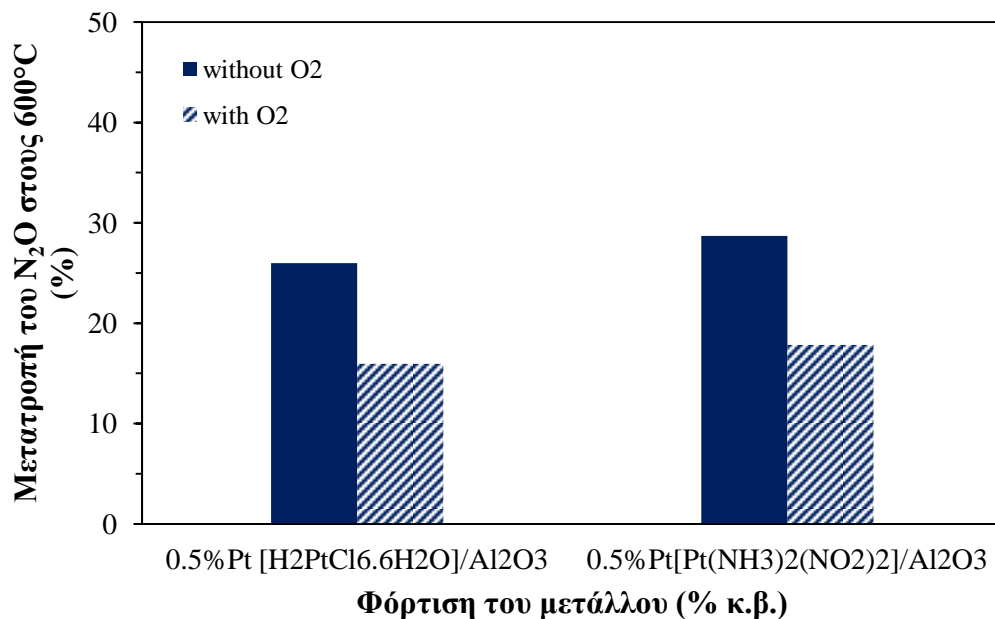
Το σχήμα 5.7 απεικονίζει συγκριτικά την μετατροπή N<sub>2</sub>O που επιτυγχάνεται στους 600°C συναρτήσει της φόρτισης σε Ir, σε συνθήκες απουσίας και παρουσίας O<sub>2</sub>. Η καταλυτική απόδοση φαίνεται ότι ενισχύεται με την αύξηση της φόρτισης. Παρουσία O<sub>2</sub> βέβαια, ο καταλύτης 0.25%κ.β.Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εμφανίζεται καλύτερος απ' ότι ο 0.5%κ.β.Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν συνοψίζονται στα εξής: i) το καταλυτικό σύστημα 1.0%κ.β.Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> φαίνεται να είναι το αποδοτικότερο και ii) η δραστηριότητα του 0.5%κ.β.Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρεμποδίζεται περισσότερο από την προσθήκη του O<sub>2</sub> σε αντίθεση με τους υπόλοιπους καταλύτες.



**Σχήμα 5.7:** Επίδραση της φόρτισης του μετάλλου στην διάσπαση του N<sub>2</sub>O απουσία και παρουσία O<sub>2</sub>. Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N<sub>2</sub>O, F<sub>t</sub>=150cc/min, W<sub>cat</sub>=0.1 gr.

### 5.2.2 Επίδραση της πρόδρομης ένωσης στην ενεργότητα των καταλυτικών συστημάτων απουσία και παρουσία O<sub>2</sub>

Στο σχήμα 5.8 απεικονίζεται συγκριτικά η επίδραση της διαφορετικής πρόδρομης ένωσης στην ενεργότητα του καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των καταλυτών ήταν τα υδατικά διαλύματα των πρόδρομων αλάτων H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O και (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Η αξιολόγηση των καταλυτών έγινε τόσο απουσία όσο και παρουσία οξυγόνου.



**Σχήμα 5.8:** Επίδραση της πρόδρομης ένωσης στην διάσπαση του N<sub>2</sub>O απουσία και παρουσία O<sub>2</sub>. Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N<sub>2</sub>O, F<sub>i</sub>=150cc/min, W<sub>cat</sub>=0.1 gr.

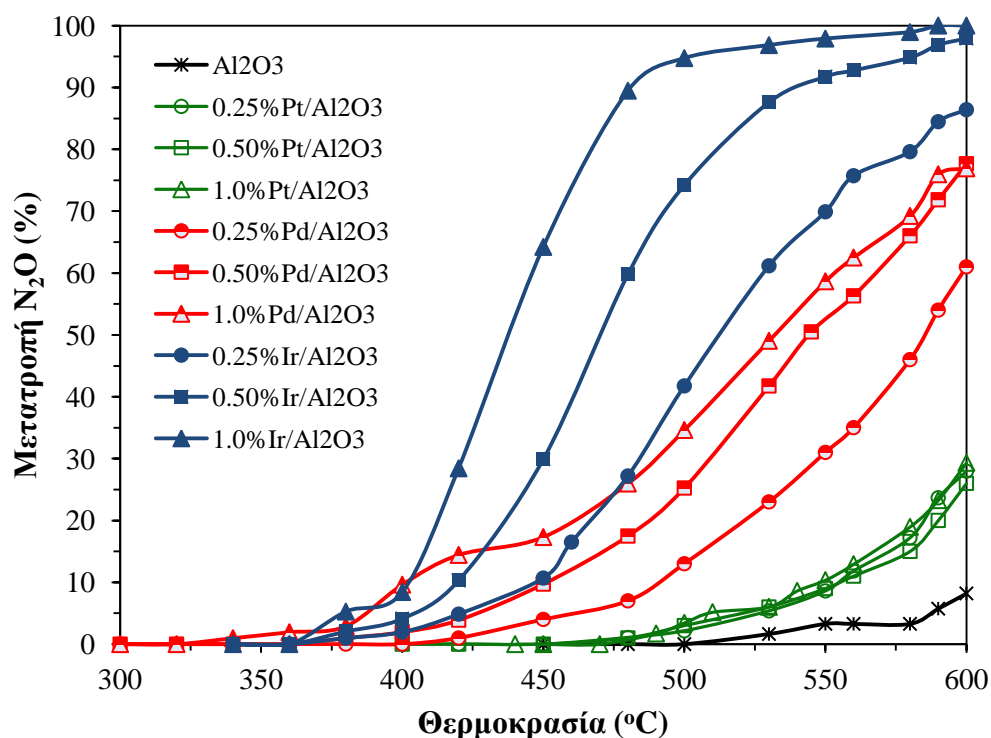
Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.8, η ικανότητα του Pt να διασπά το N<sub>2</sub>O δεν φαίνεται να ενισχύεται με την χρήση διαφορετικής πρόδρομης ένωσης, παρόλο που το Cl είναι γνωστό ότι παρεμποδίζει την καταλυτική του δράση.

### 5.2.3 Επίδραση της φύσης και φόρτισης του μετάλλου στην διάσπαση του N<sub>2</sub>O απουσία και παρουσία O<sub>2</sub>

Στα Σχήματα 5.9 και 5.10 παρουσιάζονται δύο συγκριτικά διαγράμματα για την επίδραση της θερμοκρασίας στη διάσπαση του N<sub>2</sub>O απουσία και παρουσία O<sub>2</sub>,

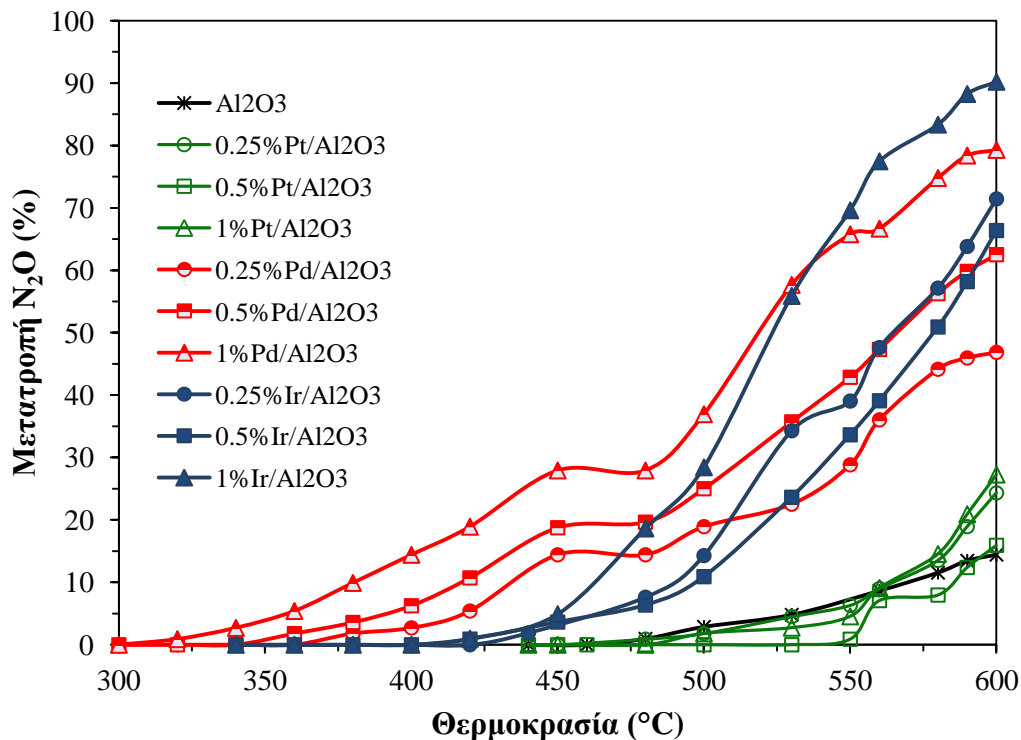
## Κεφάλαιο πέμπτο

για όλους τους καταλύτες, δηλαδή τους καταλύτες Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Σε όλες τις περιπτώσεις η φόρτιση σε ευγενές μέταλλο είναι 0.25% κ.β., 0.5% κ.β. και 1.0% κ.β.



**Σχήμα 5.9:** Επίδραση της φύσης και φόρτισης του μετάλλου στην διάσπαση του N<sub>2</sub>O απουσία O<sub>2</sub>. Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N<sub>2</sub>O, F<sub>T</sub>=150cc/min, W<sub>cat</sub>=0.1 gr.

Από το Σχήμα 5.9 είναι εμφανές ότι οι καταλύτες Pt εμφανίζουν υποδεέστερη συμπεριφορά σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες ευγενών μετάλλων, καθώς η μέγιστη μετατροπή του N<sub>2</sub>O δεν ξεπερνά το 30%. Η διάσπαση του N<sub>2</sub>O ενισχύεται σημαντικά με τους καταλύτες Pd, ενώ διαπιστώνεται ότι οι καταλύτες Ir παρουσιάζουν την μέγιστη απόδοση στη διάσπαση του N<sub>2</sub>O απουσία O<sub>2</sub> και ότι η υπεροχή των καταλυτών Ir αποδεικνύεται και από την μέγιστη συμπεριφορά του. Μάλιστα, ο καταλύτης 1%κ.β.Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> φαίνεται να είναι ο δραστηκότερος όλων καθώς επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή του N<sub>2</sub>O στους 600°C. Επίσης παρατηρείται ότι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (<450°C) οι καταλύτες Pd εμφανίζουν πιο ομαλή μετατροπή απ' ότι οι καταλύτες Ir. Χαρακτηριστική είναι και η συμπεριφορά του φορέα γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, που συνεισφέρει ελάχιστα στη διάσπαση του N<sub>2</sub>O.



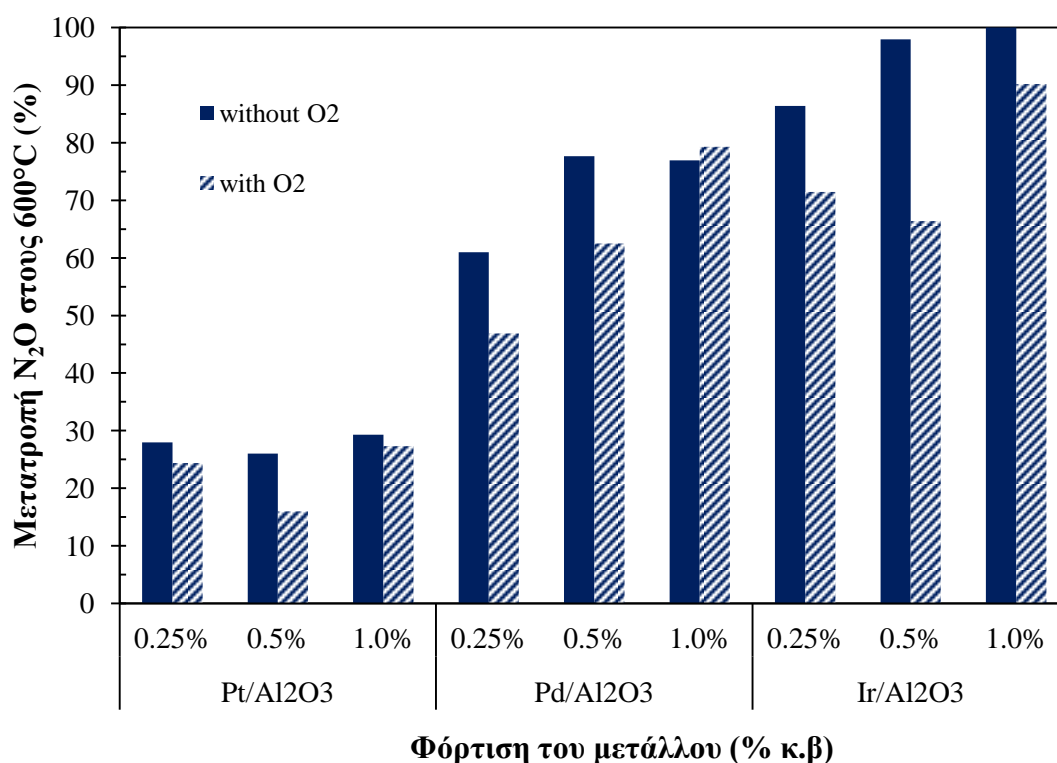
**Σχήμα 5.10:** Επίδραση της φύσης και φόρτισης του μετάλλου στην διάσπαση του N<sub>2</sub>O παρουσία O<sub>2</sub>. Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N<sub>2</sub>O, 2% O<sub>2</sub>, F<sub>T</sub>=150cc/min, W<sub>cat</sub>=0.1 gr.

Τα αντίστοιχα αποτελέσματα που αφορούν στην επίδραση της προσθήκης 2% O<sub>2</sub> στη διάσπαση του N<sub>2</sub>O παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.10. Όπως γίνεται αντιληπτό, η παρουσία περίσσειας O<sub>2</sub> στην τροφοδοσία παρεμποδίζει τη διάσπαση του N<sub>2</sub>O, μετατοπίζοντας τις καμπύλες μετατροπής N<sub>2</sub>O σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η απόδοση των καταλυτών Ir μειώνεται σημαντικά, ωστόσο είναι φανερό ότι υπερέχουν σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες, επιτυγχάνοντας 90% μέγιστη μετατροπή του N<sub>2</sub>O στους 600°C. Η δραστηριότητα του καταλύτη 1%κ.β.Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι φανερό ότι ελαττώνεται, καθώς η θερμοκρασία ενεργοποίησης (T<sub>50%</sub>) αυξάνεται παρουσία O<sub>2</sub> κατά 85°C (520°C). Χαρακτηριστική είναι η συμπεριφορά των καταλυτικών συστημάτων Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, οι οποίοι φαίνεται να ανθίστανται περισσότερο σε σύγκριση με τους υπόλοιπους καταλύτες ευγενών μετάλλων στην παρουσία περίσσειας O<sub>2</sub>. Μάλιστα ο καταλύτης 0.5%κ.β.Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι καλύτερος σε σχέση με τον καταλύτη Ir στην ίδια φόρτιση. Επίσης στο θερμοκρασιακό εύρος 450-500°C οι καταλύτες Pd εμφανίζουν ένα μικρό πλατό, κρατώντας σταθερή τη μετατροπή του N<sub>2</sub>O. Και σ' αυτό το διάγραμμα, όπως και στο προηγούμενο είναι εμφανές ότι οι καταλύτες Pt

## Κεφάλαιο πέμπτο

εμφανίζουν υποδεέστερη συμπεριφορά σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες ευγενών μετάλλων.

Η συνδυαστική επίδραση τόσο της φύσης και φόρτισης του καταλύτη όσο και των συνθηκών αντίδρασης στην de-N<sub>2</sub>O καταλυτική συμπεριφορά είναι περισσότερο εμφανής στο Σχήμα 5.11, το οποίο απεικονίζει συγκριτικά την μετατροπή N<sub>2</sub>O που επιτυγχάνεται στους 600°C συναρτήσει της φόρτισης του μετάλλου σε συνθήκες απουσίας ή παρουσίας O<sub>2</sub>. Η καταλυτική απόδοση φαίνεται ότι ενισχύεται με την αύξηση της φόρτισης σε ευγενές μέταλλο, ενώ παράλληλα διαπιστώνεται η ανωτερότητα των καταλυτών Ir ακόμη και σε φόρτιση 0.25% κ.β. Αντίθετα, οι καταλύτες Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, παρά την υψηλή διασπορά του Pt στο υπόστρωμα της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (βλ. Σχήμα 5.1), παρουσιάζουν σημαντικά υποδεέστερη καταλυτική συμπεριφορά, ή οποία μπορεί αν αποδοθεί στην έντονη δηλητηρίαση των ενεργών κέντρων Pt από το O<sub>2</sub> που προέρχεται από την διάσπαση του N<sub>2</sub>O, σε σχέση με τα υπόλοιπα μέταλλα.

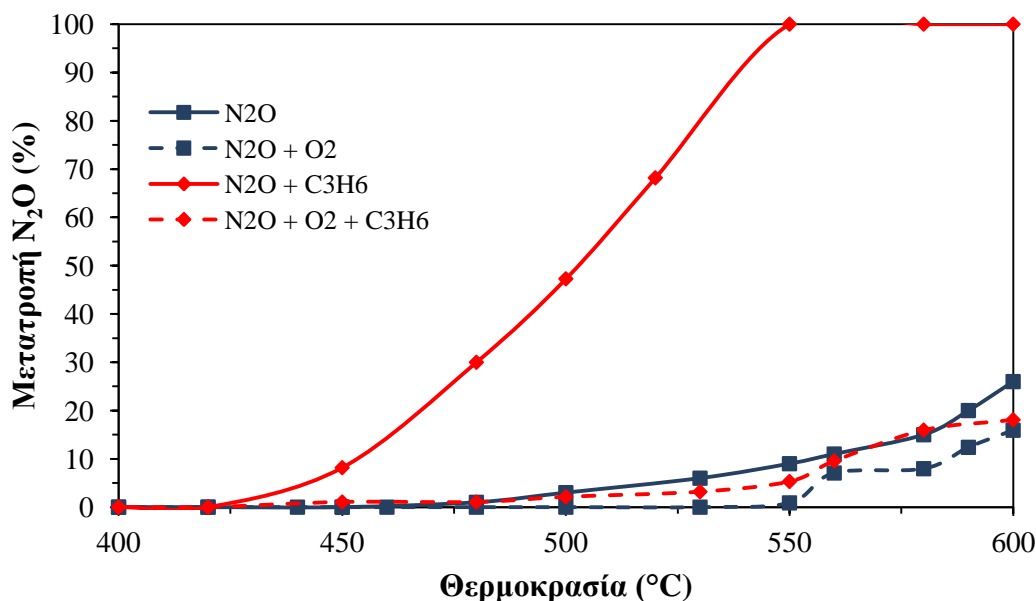


**Σχήμα 5.11:** Επίδραση της φύσης και φόρτισης του μετάλλου στην διάσπαση του N<sub>2</sub>O απουσία και παρουσία O<sub>2</sub>. Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N<sub>2</sub>O, 2% O<sub>2</sub>, F<sub>i</sub>=150cc/min, W<sub>cat</sub>=0.1 gr.

Από τα Σχήματα 5.9 έως 5.11 γίνεται σαφές ότι στα καταλυτικά συστήματα με φόρτιση σε μέταλλο 0.5% κ.β. η μετατροπή του  $N_2O$  προσεγγίζει ένα άνω φράγμα, όπου το καταλυτικό σύστημα δεν επιδέχεται περαιτέρω βελτίωση. Ακόμη, όπως γίνεται αντιληπτό οι καταλύτες 0.5%κ.β.Pt/ $Al_2O_3$  και 0.5%κ.β.Ir/ $Al_2O_3$  παρεμποδίζονται λιγότερο από την προσθήκη περίσσειας  $O_2$  στην αέρια φάση, σε σχέση με τις υπόλοιπες φορτίσεις. Σύμφωνα με τις παραπάνω παρατηρήσεις και λαμβάνοντας υπόψη την υψηλή αξία του ευγενούς μετάλλου, η πλέον ιδανική φόρτιση σε μέταλλο είναι η 0.5% κ.β.

### **5.2.4 Επίδραση του αναγωγικού μέσου ( $C_3H_6$ ) στη διάσπαση του $N_2O$**

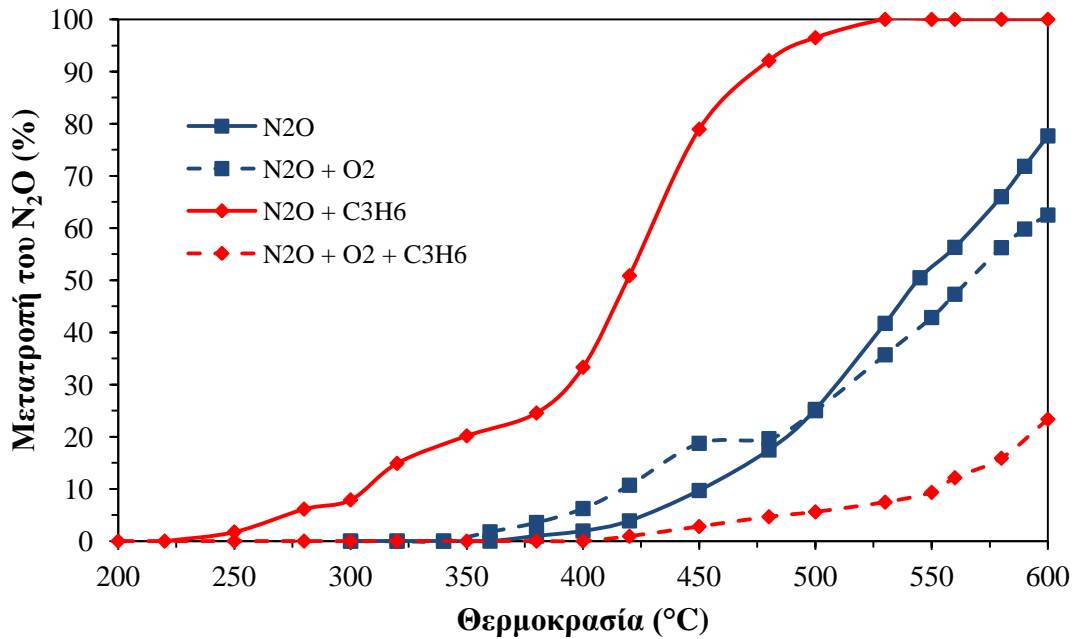
Στα σχήματα 5.12, 5.13 και 5.14 παρουσιάζεται η επίδραση του προπυλενίου στη διάσπαση του  $N_2O$  τόσο παρουσία όσο και απουσία  $O_2$  για τα καταλυτικά συστήματα 0.5%κ.β.Pt/ $Al_2O_3$ , 0.5%κ.β.Pd/ $Al_2O_3$  και 0.5%κ.β.Ir/ $Al_2O_3$ , αντίστοιχα. Είναι εμφανές ότι απουσία  $O_2$ , η καταλυτική διάσπαση του  $N_2O$  βελτιώνεται σημαντικά από την προσθήκη του αναγωγικού μέσου. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.12 η παρουσία αναγωγικού μέσου στην περίπτωση του καταλυτικού συστήματος 0.5%κ.β.Pt/ $Al_2O_3$  επιταχύνει την απομάκρυνση των ροφημένων ειδών οξυγόνου που προέρχονται από την διάσπαση του  $N_2O$ , με αποτέλεσμα να αυξάνεται σημαντικά η καταλυτική ενεργότητα και να μετατοπίζονται οι καμπύλες μετατροπής σε μικρότερες θερμοκρασίες. Παρουσία περίσσειας οξυγόνου, παρατηρείται ότι το διασπαστικά ροφημένο  $O_2$  της αέριας φάσης δεν απομακρύνεται με την προσθήκη  $C_3H_6$ .



**Σχήμα 5.12:** Επίδραση του προπυλενίου στη διάσπαση του N<sub>2</sub>O απουσία και παρουσία O<sub>2</sub> για τον καταλύτη 0.5%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N<sub>2</sub>O, 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 2% O<sub>2</sub>, F<sub>T</sub>=150cc/min, W<sub>cat</sub>=0.1 gr.

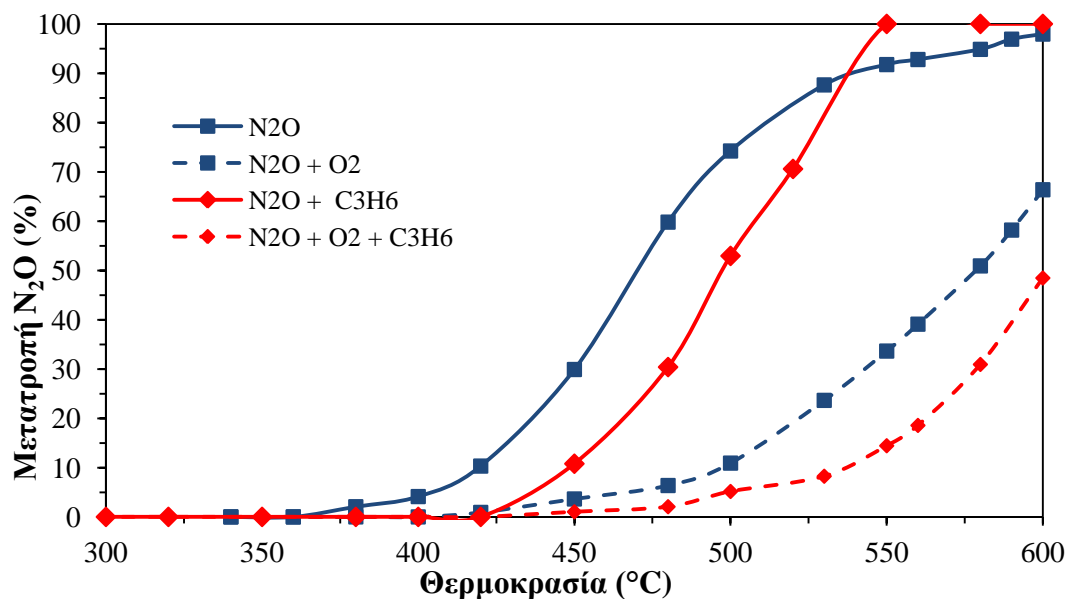
Το σχήμα 5.13 απεικονίζει την επίδραση του προπυλενίου στη διάσπαση του N<sub>2</sub>O τόσο παρουσία όσο και απουσία O<sub>2</sub> για το καταλυτικό σύστημα 0.5%κ.β.Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Είναι εμφανές ότι απουσία O<sub>2</sub>, η καταλυτική διάσπαση του N<sub>2</sub>O βελτιώνεται σημαντικά από την προσθήκη του υδρογονάνθρακα. Συγκεκριμένα, παρουσία προπυλενίου επιτυγχάνεται 100% μετατροπή του N<sub>2</sub>O στους 500°C, ενώ απουσία O<sub>2</sub> και αναγωγικού μέσου η μετατροπή του N<sub>2</sub>O που επιτυγχάνεται στην ίδια θερμοκρασία, είναι μόλις 25%. Ωστόσο παρουσία O<sub>2</sub>, η προσθήκη υδρογονάνθρακα έχει αρνητική επίδραση οδηγώντας σε μετατόπιση του προφίλ μετατροπής N<sub>2</sub>O σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι παρατηρήσεις αυτές έρχονται σε πλήρη συμφωνία με το μηχανισμό διάσπασης του N<sub>2</sub>O, ο οποίος περιλαμβάνει ως κύριο βήμα τη διασπαστική ρόφηση του N<sub>2</sub>O σε N<sub>2</sub>(g) και O<sub>ads</sub>, με την απομάκρυνση όμως του O<sub>ads</sub> να είναι εξίσου κρίσιμη για την αναγέννηση των ενεργών κέντρων. Με βάση το παραπάνω μηχανιστικό σχήμα η ευεργετική επίδραση του υδρογονάνθρακα αποδίδεται στον καθαρισμό της επιφάνειας από O<sub>ads</sub> και κατά συνέπεια στην αύξηση των ενεργών κέντρων για ρόφηση και διάσπαση του N<sub>2</sub>O. Ωστόσο, παρουσία περίσσειας O<sub>2</sub>, η ευεργετική δράση του υδρογονάνθρακα περιορίζεται δραματικά εξαιτίας της οξειδωσης του σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, τυπικά χαμηλότερες από 250°C.





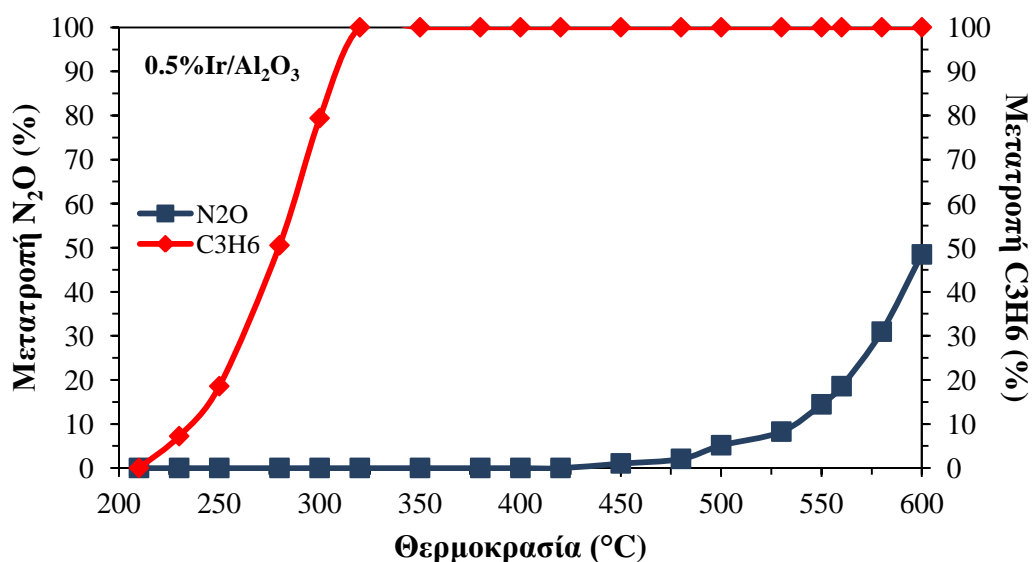
**Σχήμα 5.13:** Επίδραση του προπυλενίου στη διάσπαση του  $N_2O$  απουσία και παρουσία  $O_2$  για τον καταλύτη  $0.5\%Pd/Al_2O_3$ . Συνθήκες αντίδρασης:  $1000\text{ppm } N_2O$ ,  $1000\text{ ppm } C_3H_6$ ,  $2\% O_2$ ,  $F_t=150\text{cc/min}$ ,  $W_{cat}=0.1\text{ gr}$ .

Το σχήμα 5.14 απεικονίζει την επίδραση του προπυλενίου στη διάσπαση του  $N_2O$  τόσο παρουσία όσο και απουσία  $O_2$  για το καταλυτικό σύστημα  $0.5\%κ.β.Ir/Al_2O_3$ . Απουσία  $O_2$ , η καταλυτική διάσπαση του  $N_2O$  βελτιώνεται από την προσθήκη του προπυλενίου μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες ( $>520^\circ\text{C}$ ), επιτυγχάνεται δηλαδή  $100\%$  μετατροπή του  $N_2O$  στους  $550^\circ\text{C}$ . Η παραπάνω συμπεριφορά πιθανόν να οφείλεται στην δηλητηρίαση των ενεργών κέντρων της επιφάνειας του καταλύτη από το  $C_3H_6$ , που έχει την ικανότητα να προσροφάται έντονα. Παρουσία  $O_2$ , η προσθήκη υδρογονάνθρακα έχει αρνητική επίδραση οδηγώντας σε μετατόπιση του προφίλ μετατροπής  $N_2O$  σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Έτσι, η μετατροπή του  $N_2O$  που επιτυγχάνεται στους  $600^\circ\text{C}$  παρουσία  $O_2$  είναι σχεδόν  $50\%$ , ενώ απουσία οξυγόνου η μετατροπή φτάνει το  $70\%$ .



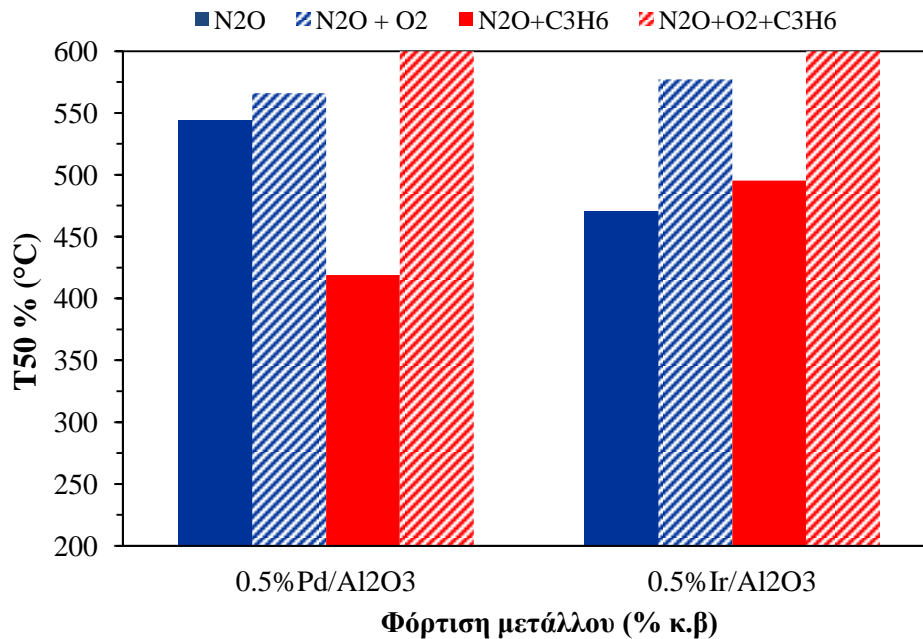
**Σχήμα 5.14:** Επίδραση του προπυλενίου στη διάσπαση του  $N_2O$  απουσία και παρουσία  $O_2$  για τον καταλύτη  $0.5\%Ir/Al_2O_3$ . Συνθήκες αντίδρασης:  $1000\text{ppm } N_2O$ ,  $1000\text{ ppm } C_3H_6$ ,  $2\%$   $O_2$ ,  $F_t=150\text{cc/min}$ ,  $W_{cat}=0.1\text{ gr}$ .

Το Σχήμα 5.15 απεικονίζει την οξείδωση του προπυλενίου συναρτήσει της μετατροπή του  $N_2O$ . Η οξείδωση του προπυλενίου αρχίζει από του  $200^\circ C$  και μέχρι τους  $320^\circ C$  επιτυγχάνεται η πλήρης μετατροπή του. Τα αποτελέσματα δείχνουν επίσης την ενδεχόμενη χρήση του καταλύτη, ως εναλλακτικό υλικό για μειώσεις των εκπομπών CO και πτητικών οργανικών ενώσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες.



**Σχήμα 5.15:** Οξείδωση του  $C_3H_6$  σε συνάρτηση με τη μετατροπή του  $N_2O$ . Συνθήκες αντίδρασης:  $1000\text{ppm } N_2O$ ,  $1000\text{ ppm } C_3H_6$ ,  $F_t=150\text{cc/min}$ ,  $W_{cat}=0.1\text{ gr}$ .

5.2.5 Επίδραση της φύσης του μετάλλου στην θερμοκρασία έναυσης του καταλύτη



**Σχήμα 5.16:** Επίδραση της φύσης του μετάλλου στην θερμοκρασία έναυσης του καταλύτη. Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N<sub>2</sub>O, 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 2% O<sub>2</sub>, F<sub>T</sub>=150cc/min, W<sub>cat</sub>=0.1 gr.

Στο σχήμα 5.16 φαίνεται η θερμοκρασία στην οποία επιτυγχάνεται 50% μετατροπή του N<sub>2</sub>O για τα καταλυτικά συστήματα 0.5%κ.β.Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.5%κ.β.Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 0.5%κ.β.Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Είναι εμφανές ότι παρουσία προπυλενίου επιτυγχάνεται αυτή η μετατροπή σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ιδιαίτερα για τους καταλύτες 0.5%κ.β.Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 0.5%κ.β.Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, με αυτή του Pd να είναι χαμηλότερη, κοντά στους 420°C. Η παρουσία O<sub>2</sub> και προπυλενίου έχει την ίδια αρνητική επίδραση για όλους τους καταλύτες. Απουσία προπυλενίου, οι καταλύτες εμφανίζουν να έχουν καλύτερη συμπεριφορά, ιδιαίτερα απουσία O<sub>2</sub>, με τον καταλύτη 0.5%κ.β.Ir να είναι ο καλύτερος, επιτυγχάνοντας 50% μετατροπή του N<sub>2</sub>O στους 480°C απ' ότι με τη παρουσία προπυλενίου που επιτυγχάνεται στους 500°C.



## Κεφάλαιο 6°

### 6.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση της φύσης και της φόρτισης του μετάλλου στην καταλυτική διάσπαση του N<sub>2</sub>O απουσία και παρουσία οξυγόνου ή/και αναγωγικού μέσου (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>). Τα καταλυτικά συστήματα που αξιολογήθηκαν ήταν βασισμένα σε ένα μόνο μέταλλο Pt, Pd και Ir σε χαμηλές τυπικά φορτίσεις 0.25% κ.β., 0.5% κ.β. και 1.0% κ.β., εναποτιθέμεων σε ενεργό φορέα γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Όπως διαπιστώθηκε από τα πειράματα ενεργότητας που διενεργήθηκαν στο σύνολο των καταλυτικών συστημάτων, η φύση του μετάλλου έχει σημαντική επίδραση στην δραστικότητα του καταλύτη στην αντίδραση διάσπασης του N<sub>2</sub>O. Οι καταλύτες Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εμφάνισαν μακράν υποδεέστερη συμπεριφορά σε σχέση με τα υπόλοιπα καταλυτικά συστήματα. Η διάσπαση του N<sub>2</sub>O ενισχύθηκε σημαντικά με τους καταλύτες Pd, ενώ την υψηλότερη καταλυτική δραστικότητα απουσία οξυγόνου επέδειξαν οι καταλύτες Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε όλες τις φορτίσεις. Ο βέλτιστος καταλύτης ήταν ο 1%κ.β.Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Όσον αφορά την πρόδρομη ένωση, η ικανότητα του Pt να διασπά το N<sub>2</sub>O δεν φαίνεται να ενισχύεται με την χρήση διαφορετικής πρόδρομης ένωσης.

Η φόρτιση σε μέταλλο παρατηρήθηκε ότι δεν παίζει σημαντικό ρόλο στην συμπεριφορά του καταλύτη. Συγκεκριμένα στους 5 καταλύτες Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, η αύξηση της φόρτισης δεν οδήγησε σε ενίσχυση της διάσπασης του N<sub>2</sub>O, ενώ στους καταλύτες Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ο βαθμός μετατροπής του N<sub>2</sub>O σε N<sub>2</sub> παρέμεινε σταθερός ακόμη και όταν η φόρτιση διπλασιάστηκε από 0.5% σε 1.0% κ.β. Οι παρατηρήσεις αυτές σε συνδυασμό με την υψηλή αξία του ευγενούς μετάλλου, οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η πλέον ιδανική φόρτιση σε μέταλλο είναι η 0.5% κ.β.

Η παρουσία περίσσειας O<sub>2</sub> στην τροφοδοσία αποδείχθηκε ότι παρεμποδίζει τη διάσπαση του N<sub>2</sub>O, μετατοπίζοντας τις καμπύλες μετατροπής N<sub>2</sub>O σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η παρεμπόδιση αυτή επιβεβαιώνεται από διάφορες ερευνητικές μελέτες που έχουν δημοσιευθεί στο παρελθόν.(5,11,19,72,74,75,81,83,84,88-109). Η αρνητική επίδραση του O<sub>2</sub> στην δραστικότητα των καταλυτών οφείλεται στην

## **Κεφάλαιο έκτο**

---

διασπαστική ρόφηση του  $O_2$  που προέρχεται από την αέρια φάση και η οποία συντελεί στην αύξηση της κάλυψης των ενεργών θέσεων του καταλύτη από ισχυρά χημειοροφημένα είδη οξυγόνου. Οι καταλύτες  $Pd/Al_2O_3$  έδειξαν να ανθίστανται περισσότερο σε σύγκριση με τους υπόλοιπους καταλύτες ευγενών μετάλλων στην παρουσία περίσσειας  $O_2$ , ενώ παρά την σημαντική μείωση της απόδοσης των καταλυτών  $Ir$  η υπεροχή τους σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες διατηρήθηκε.

Όσον αφορά στην επίδραση του αναγωγικού μέσου ( $C_3H_6$ ), μελετήθηκαν παρουσία όσο και απουσία  $O_2$  τα καταλυτικά συστήματα 0.5%κ.β. $Pt/Al_2O_3$ , 0.5%κ.β. $Pd/Al_2O_3$ , 0.5%κ.β. $Ir/Al_2O_3$  και βρέθηκε ότι η προσθήκη  $C_3H_6$  είχε θετική επίδραση μετατοπίζοντας τις καμπύλες μετατροπής σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες και οδηγώντας σε πλήρη διάσπαση του  $N_2O$  στους  $600^\circ C$ . Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε πλήρη συμφωνία με το μηχανισμό διάσπασης του  $N_2O$ , ο οποίος περιλαμβάνει ως κύριο βήμα τη διασπαστική ρόφηση του  $N_2O$  σε  $N_2(g)$  και  $O_{ads}$ , με την απομάκρυνση όμως του  $O_{ads}$  να είναι εξίσου κρίσιμη για την αναγέννηση των ενεργών κέντρων. Η ευεργετική επίδραση του υδρογονάνθρακα αποδίδεται στον καθαρισμό της επιφάνειας από  $O_{ads}$  και κατά συνέπεια στην αύξηση των ενεργών κέντρων για ρόφηση και διάσπαση του  $N_2O$ . Ωστόσο, παρουσία περίσσειας  $O_2$ , η ευεργετική δράση του υδρογονάνθρακα περιορίζεται δραματικά εξαιτίας της οξειδωσης του σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, τυπικά χαμηλότερες από  $250^\circ C$ . Ωστόσο αυτή η τάση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι καταλύτες αυτοί θα ήταν ιδιαίτερα χρήσιμοι σε τεχνολογίες αντιρρύπανσης για την οξείδωση ρύπων (υδρογονάνθρακες και πτητικές οργανικές ενώσεις-VOCs) των οποίων η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα ρυθμίζεται από θεσπισμένα μέτρα. Καλύτερη δραστηριότητα επέδειξε ο καταλύτης 0.5%κ.β. $Pd/Al_2O_3$ .

Οι επιδράσεις στην επιφανειακή χημεία των καταλυτών αποτιμήθηκαν με βάση την φασματοσκοπία DRIFT, χρησιμοποιώντας το  $CO$  ως μόριο ιχνηλάτη. Μελετήθηκαν οι καταλύτες  $Pt/Al_2O_3$ ,  $Pd/Al_2O_3$  και  $Ir/Al_2O_3$  με φόρτιση μετάλλου 0.5% κ.β. Η σύγκριση των τριών φασμάτων ανέδειξε την ύπαρξη μιας σημαντικής διαφοράς, η οποία αντανάκλα την επίδραση της φύσης του μετάλλου στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των καταλυτών. Όπως διαπιστώθηκε, η ρόφηση  $CO$  στον καταλύτη  $Pt/Al_2O_3$  οδήγησε σε σημαντικά υψηλότερη ένταση των γραμμικά ροφημένων ειδών  $CO$  σε σύγκριση με τον καταλύτη  $Pd/Al_2O_3$ , ενώ στον καταλύτη  $Ir/Al_2O_3$  δεν εμφανίστηκε καμία κορυφή. Η παρατήρηση αυτή συνδέεται άμεσα με

τον υψηλότερο πληθυσμό επιφανειακών κέντρων Pt στον καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, υποδηλώνοντας αυξημένη διασπορά του Pt.

### 6.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Βασιζόμενοι στα συμπεράσματα που προέκυψαν κατά την διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας, οι όποιες μελλοντικές ερευνητικές προσπάθειες, στο πεδίο της αντιμετώπισης και του περιορισμού των εκπομπών του N<sub>2</sub>O σε σταθερές και κινητές εφαρμογές, είναι δυνατό να εστιαστούν στους παρακάτω άξονες:

#### – Σύνθεσης και βελτιστοποίησης των καταλυτικών συστημάτων

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των καταλυτικών συστημάτων ήταν αυτή του ξηρού εμποτισμού. Συνεπώς, θα ήταν ενδιαφέρον να εξεταστεί η εφαρμογή προηγμένων τεχνικών όπως της ιοντοανταλλαγής που αναμένεται να επηρεάσει τα δομικά (καλύτερη διασπορά του μετάλλου) χαρακτηριστικά του καταλύτη. Επιπλέον θα ήταν δυνατό να δοθεί έμφαση στις αλληλεπιδράσεις και συνέργειες που μπορεί να προκύψουν μεταξύ μετάλλου-φορέα στην προοπτική χρήσης διαφορετικών υποστρωμάτων και παρασκευής του φορέα γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αντί της χρήσης του εμπορικού προϊόντος, το οποίο διαθέτει χαμηλότερη ειδική επιφάνεια. Η βελτιστοποίηση των καταλυτικών συστημάτων θα ήταν δυνατό να πραγματοποιηθεί με την προσθήκη ενός δεύτερου μετάλλου (διμεταλλικοί καταλύτες) με στόχο τη βελτίωση της καταλυτικής ενεργότητας και ανθεκτικότητας σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης. Τέλος, ενδιαφέρουσα θα ήταν και η προοπτική της χρήσης προωθητών, όπως τα αλκάλια, η οποία ανάλογα με το αντιδρών μίγμα και το είδος της εφαρμογής θα βελτιστοποιούσε τις καταλυτικές ιδιότητες των μελετώμενων συστημάτων.

#### – Ενδεδειγμένη ανάλυση του μηχανισμού των καταλυτικών δράσεων

Η μελέτη που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας για τον χαρακτηρισμό των καταλυτικών συστημάτων, θα ήταν δυνατό να ενισχυθεί με χρήση προηγμένων τεχνικών φυσικοχημικού χαρακτηρισμού (π.χ. TEM, XPS) των καταλυτών πριν και μετά από την χρήση τους, για να διαπιστωθούν μεταβολές στην

δομή και στην σύστασή τους. Επίσης, η ταυτόχρονη χρήση της τεχνικής FTIR και φασματογραφίας μάζας, θα παρείχε σημαντικές δυνατότητες για τον όσο το δυνατό πλήρες προσδιορισμό του μηχανισμού καθώς και για το είδος και πλήθος των ενεργών ενδιάμεσων χημικών ειδών. Ενδιαφέρουσα θα ήταν η προοπτική τα βέλτιστα ενισχυμένα καταλυτικά υλικά να εναποτεθούν σε κεραμικούς μονόλιθους και να μελετηθούν κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των πραγματικών διεργασιών απορρύπανσης. Η προσέγγιση αυτή θα επιτρέψει να προσομοιαστούν στο μέγιστο δυνατό βαθμό οι συνθήκες (π.χ. ταχύτητες ροής) που επικρατούν σε πραγματικές διεργασίες.

– **Κλιμάκωσης των μεθόδων σε πρακτικές εφαρμογές (σταθερές και κινητές)**

Ένας από τους περιορισμούς που αντιμετωπίζονται στην επιστήμη της περιβαλλοντικής κατάλυσης αφορά στο γεγονός ότι οι όποιες τεχνικές αναπτύχθούν θα πρέπει να βρίσκουν εφαρμογή άμεσα στην “πηγή” του προβλήματος. Συνεπώς, η προτεινόμενη μέθοδος θα πρέπει να επιτυγχάνει υψηλές αποδόσεις στις συνθήκες αντίδρασης που διέπουν την κύρια διεργασία (η οποία παράγει την ρύπανση), δηλαδή σε συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών, σύστασης του αερίου μίγματος και παρουσία τυχόν παραμποδιστικών παραγόντων. Για να θεωρηθεί επιτυχημένη μία τεχνική θα πρέπει να μπορεί, με εύκολο τρόπο και χωρίς να μειώνεται η αποτελεσματικότητά της, να κλιμακωθεί και να χρησιμοποιηθεί σε πρακτικές εφαρμογές. Συνεπώς, σε ένα μεταγενέστερο επίπεδο θα ήταν δυνατό να προταθεί η μελέτη των συγκεκριμένων αντιδράσεων από κοινού (για την ταυτόχρονη απομάκρυνση τόσο των NO<sub>x</sub> και του NO<sub>2</sub>) σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης. Αυτό πιθανά θα ήταν δυνατό να πραγματοποιηθεί είτε σε μία ή σε διπλή καταλυτική κλίνη.



## **Βιβλιογραφία**

- [1] [www.eia.doe.gov](http://www.eia.doe.gov)
- [2] I.B. Γεντεκάκης, Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Επιπτώσεις, Έλεγχος & Εναλλακτικές Τεχνολογίες, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη (2003)
- [3] Houghton, J.T., Ding, Y., Griggs, D.J., Noguer, M., van der Linden, P.J., Dai, X., Maskell, K., Johnson, C.A., 2001. Climate Change 2001: The Scientific Basis. Third Assessment Report of the IPCC.
- [4] Centi, G., Perathoner, S., Vazzana, F., 1999. Catalytic control of non CO<sub>2</sub> greenhouse gases. CHEMTECH 29 (12), 48–55.
- [5] Y. Li and J.N. Armor, Appl. Catal. B, 1 (1992) 221
- [6] M.A.K. Khalil, R. A. Rasmussen, M. J. Shearer, Chemosphere, 47 (2002) 807
- [7] C.D. Cooper, F.C. Alley, Έλεγχος Αέριας Ρύπανσης, Σχεδιασμός Αντιρρυπαντικής Τεχνολογίας, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη (2004)
- [8] H. Bosch, F. Janssen, Catal. Today 2 (1988) 369
- [9] F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B 9 (1996) 25.
- [10] K. Krawczyk, M. Mlotck, Appl. Catal. B: Environ. 30 (2001) 233
- [11] Perez-Ramirez, J., Kapteijn, F., Schøffel, K., Moulijn, J.A., 2003. Formation and control of N<sub>2</sub>O in nitric acid production: Where do we stand today? Applied Catalysis B: Environmental 44 (2003), 117–151
- [12] Shimizu, A., Tanaka, K., Fujimori, M., 2000. Abatement technologies for N<sub>2</sub>O emissions in the adipic acid industry. Chemosphere—Global Change Science 2 (2000), 425–434
- [13] Seung-Jae Leea, In-Soo Ryua, Byung-Moon Kimb, Seung-Hyun Moona, International Journal of Greenhouse Gas Control 5 (2011), 167-176
- [14] S. Snyder and D. Bredt, Pour la Science (1992) 70
- [15] A. Fritz and V. Pitchon, Applied Catal. B 13 (1997) 1
- [16] <http://www.chemist.gr/2009/09/1816/>
- [17] R.M. Counce, and J.J. Perona. Americ. Instit. Chem Engin.29 (1983) 26  
Alternative control techniques document-“Nitric and Adipic acid manufacturing plants”, U.S. Environmental Protection Agency, EPA-450/3 91-026

- [18] Turek, T. (1996). Kinetics of nitrous oxide decomposition over Cu-ZSM-5. *Applied Catalysis B: Environmental*, 9, 201-210
- [19] E.R.S. Winter, *J. Catal.*, 19 (1970) 32
- [20] Bamford, C. H., & Tipper, C. F. H. (1972). Reactions of non-metallic inorganic compounds, Vol. 6 (pp. 65-75). Amsterdam: Elsevier
- [21] Dindi, H., Tsai, H., & Branch, M. C. (1991). Combustion mechanism of carbon monoxide-nitrous oxide flames. *Combustion and Flame*, 87, 13
- [22] Miller, J. A., & Bowman, C. T. (1989). Mechanism and modelling of nitrogen chemistry in combustion. *Progress in Energy Combustion Science*, 15, 287
- [23] M. Galle, D. W. Agar, O. Watzenberger, *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 1587-1595
- [24] S. Roy, M.S. Hedge, G. Madras, “Catalysis for NO<sub>x</sub> abatement”, *Applied Energy* 86 (2009) 2283
- [25] V.I. Parvulescu, P. Grange, B. Delmon, “Catalytic removal of NO”, *Catalysis Today* 46 (1998) 233
- [26] M. Iwamoto, H. Furukawa, Y. Mine, F. Uemura, S. Mikuriya, S. Kagawa, “Copper(II) ion-exchanged ZSM-5 zeolites as highly active catalysts for direct and continuous decomposition of nitrogen monoxide”, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 16 (1986) 1272
- [27] D.E. Sparks, P.M. Patterson, G. Jacobs, N. Dogimont, A. Tackett, M. Crocker, “Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the selective reduction of NO with hydrocarbons in lean conditions”, *Applied Catalysis B: Environmental* 65 (2006) 44
- [28] R. Burch, J.P. Breen, F.C. Meunier, “A review of the selective reduction of NO<sub>x</sub> with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental* 39 (2002) 283
- [29] M.C. Kung, P.W. Park, D.W. Kim, H.H. Kung, “Lean NO<sub>x</sub> Catalysis over Sn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts”, *Journal of Catalysis* 181 (1999) 1
- [30] F.C. Meunier, R. Ukropec, C. Stapleton, J.R.H. Ross, “Effect of the silver loading and some other experimental parameters on the selective reduction of NO with C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>-based catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental* 30 (2001) 163

- [31] A.A. Nikolopoulos, E.S. Stergioula, E.A. Efthmiadis, I.A. Vasalos, “Selective catalytic reduction of NO by propene in excess oxygen on Pt- and Rh-supported alumina catalysts”, *Catalysis Today* 54 (1999) 439
- [32] A. Kotsifa, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, “A comparative study of the selective catalytic reduction of NO by propylene over supported Pt and Rh catalysts “, *Applied Catalysis B: Environmental* 80 (2008) 260
- [33] I.V. Yentekakis, R.M. Lambert, M.S. Tikhov, M. Konsolakis and V. Kioussis, “Promotion by sodium in emission control catalysis: A kinetic and spectroscopic study of the Pd-catalyzed reduction of NO by propene”, *Journal of Catalysis* 176 (1998) 82
- [34] I.V. Yentekakis, R.M. Lambert, M. Konsolakis and V. Kioussis, “The effect of sodium on Pd-catalyzed reduction of NO by Methane”, *Applied Catalysis B: Environmental* 18 (1998) 293
- [35] I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, R.M. Lambert, N. Macleod and L. Nalbantian, “Extraordinary Effective Promotion by Sodium in Emission Control Catalysis: NO Reduction by Propene over Na-promoted Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *Applied Catalysis B: Environmental* 22 (1999) 123
- [36] Michalis Konsolakis, Norman Macleod, James Isaac, Ioannis V. Yentekakis and Richard Lambert, “Strong promotion by Na of Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts operated under simulated exhaust conditions”, *Journal of Catalysis* 193 (2000) 330
- [37] M. Konsolakis and I.V. Yentekakis, “Strong Promotional Effects of Li, K, Rb and Cs on the Pt-catalysed reduction of NO by propene”, *Applied Catalysis B: Environmental* 29 (2001) 103
- [38] Michalis Konsolakis and Ioannis V. Yentekakis, “The reduction of the NO by Propene over Ba promoted Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst”, *Journal of Catalysis* 198 (2001) 142
- [39] M. Konsolakis, I. V. Yentekakis, A. Palero, R.M. Lambert, “Optimal Promotion by Rubidium of the CO+NO reaction over Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental* 33 (2001) 293
- [40] M. Konsolakis, M. Vrontaki, G. Avgouropoulos, T. Ioannides and I.V. Yentekakis, “Novel doubly-promoted catalysts for the lean NO<sub>x</sub> reduction by H<sub>2</sub>+CO: Pd(K)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(TiO<sub>2</sub>)”, *Applied Catalysis B: Environmental* 68 (2006) 59

- [41] I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, I.A. Rapakousios, V. Matsouka, “Novel electropositively promoted monometallic (Pt-only) catalytic converters for automotive pollution control”, *Topics in Catalysis* 42-43 (2007) 393
- [42] G. Goula, P. Katzourakis, N. Vakakis, T. Papadam, M. Konsolakis, M. Tikhov, I.V. Yentekakis, “The effect of potassium on the Ir/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+NO+O<sub>2</sub> catalytic system”, *Catalysis Today* 127 (2007) 199
- [43] S. Koukiou, M. Konsolakis, R.M. Lambert and I.V. Yentekakis, “Spectroscopic evidence for the mode of action of alkali promoters in Pt-catalyzed de-NO<sub>x</sub> chemistry”, *Applied Catalysis B: Environmental* 76 (2007) 101
- [44] M. Konsolakis and I.V. Yentekakis, “NO Reduction by propene or CO over alkalipromoted Pd/YSZ catalysts”, *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 619
- [45] V. Matsouka, M. Konsolakis, R.M. Lambert and I.V. Yentekakis, “In situ DRIFT study of the effect of structure (CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and surface (Na) modifiers on the surface behaviour of Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst under simulated exhaust conditions”, *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 715
- [46] A. Papavasiliou, A. Tsetsekou, V. Matsouka, M. Konsolakis, I.V. Yentekakis and N. Boukos, “Development of Ce-Zr-La modified Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> TWCs’ washcoat: Effect of synthesis procedure on catalytic behavior and thermal durability”, *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 162
- [47] V. Matsouka, M. Konsolakis, I.V. Yentekakis, A. Papavasiliou and A. Tsetsekou, “Effect of CexZryLaz mixed oxides on the structural and catalytic behavior of monometallic catalytic converters under simulated exhaust conditions”, *Topics in Catalysis*, in press (2009)
- [48] M. Kögel, R. Mönnig, W. Schwieger, A. Tissler, T. Turek, “Simultaneous Catalytic Removal of NO and N<sub>2</sub>O using Fe-MFI”, *Journal of Catalysis* 182 (1999) 470
- [49] Y. Li & J.N. Armor “Catalytic combustion of methane over palladium exchanged zeolites” *Applied Catalysis B: Environmental* 3 (1993) 275-282
- [50] R. W. Van den Brink, S. Booneveld, M. J. F. M. Verhaak and F.A. de Bruijn “Selective catalytic reduction of N<sub>2</sub>O and NO<sub>x</sub> in a single reactor in the nitric acid industry” *Catalysis Today* 75 (2002) 227–232

- [51] F. Gonçalves, J.L. Figueiredo “Development of carbon supported metal catalysts for the simultaneous reduction of NO and N<sub>2</sub>O”, *Applied Catalysis B: Environmental* 50 (2004) 271–278
- [52] F. Goncalves, J.L. Figueiredo “Synergistic effect between Pt and K in the catalytic reduction of NO and N<sub>2</sub>O”, *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006) 181–192
- [53] Filomena Gonçalvesa, George E. Marnellosb, Evangelos A. Efthimiadis and José L. Figueiredoa “Simultaneous N<sub>2</sub>O and NO reduction over carbon supported catalysts”, *React.Kinet.Catal.Lett.* 80 (2003) 153-159
- [54] G.E. Marnellos, E.A. Efthimiadis, and I.A. Vasalos, “Simultaneous catalytic reduction of NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O in a In/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dual bed reactor in the presence of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O”, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (2004) 2413
- [55] W. Noel, D.E. Cant, D.C. Angove, C. Chambers, *Appl. Catal. B* 17 (1998) 63
- [56] G.I. Golodets, *Stud. Surf. Sci. Cat.*, 15 (1983) 200
- [57] H. Kobayashi and M. Kobayashi, *Cat. Rev. -Sci. Eng.*, 10 (1974) 139
- [58] F.S. Stone, *J. Solid State Chem.*, 12 (1975) 271
- [59] V. Indovina, D. Cord&hi, M. Occhiuzzi and A. Arieti, *J. Chem. Sot. Faraday Trans.* 175 (1979) 2177
- [60] A. Cimino, R. Bosco, V. Indovina, M. Schiavello, *J. Catal.*, 5 (1961) 271
- [61] A. Cimino, F. Pepe, V. Indovina, M. Schiavello, *J. Catal.*, 14 (1969) 49
- [62] A. Cimino, F. Pepe, *J. Catal.*, 25 (1972) 362
- [63] T. A. Egerton, F. S. Stone, J. C. Vickerman, *J. Catal.*, 33 (1974) 299
- [64] A. Cimino, F. Pepe, V. Indovina, F. S. Stone, *Gazz. Chim. Ital.*, 101 (1973) 935
- [65] E. Ghione, D. Mescia, D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, Design of Catalyst for the Decomposition of N<sub>2</sub>O
- [66] R. Drago, K. Jurczyk, N. Kob, *Appl. Catal. B: Environ.* 13 (1997) 69
- [67] DuPont and UOP, *J. Catal.*, 56 (1998) 56
- [68] V. Boissel, S. Tahir, C.A. Kob, *Appl. Catal. B* 64 (2006) 234
- [69] Francis G. Dwyer a a Mobil Research and Development Corp., Paulsboro, New Jersey 19 Dec 2006
- [70] G.I. Panov, V.I. Sobolev and AS. Kharitonov, *J. Mol. Catal.*, 61 (1990) 85
- [71] J. Leglise, J.O. Petunchi and W.K. Hall, *J. Catal.*, 86 (1984) 392

- [72] C.M. Fu, V.N. Korchak and W.K. Hall, *J. Catal.*, 68 (1981) 166
- [73] S. Akbar and R.W. Joyner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 77 (1981) 803
- [74] Y.-F. Chang, J.G. McCarty, E.D. Wachsman and V.L. Wong, *Appl. Catal. B*, 4 (1994) 283
- [75] H. Dandl and G. Emig, in *Proceedings of Environmental Catalysis: 1st World Conference, Pisa, Italy*, (1995) 615
- [76] J. Valyon, W.S. Millman and W.K. Hall, *Catal. Lett.*, 24 (1994) 215
- [77] V.I. Sobolev, G.I. Panov, A.S. Kharitonov, V.N. Romannikov, A.M. Volodin and K.G. Ione, *J. Catal.*, 139 (1993) 435
- [78] 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.
- [79] A. Ates, A. Reitzmann, *Chem. Eng. J.*, 134,(2007) 218
- [80] S. Parres-Esclapez, M.J. Illan-Gomez, C. Salinas-Martinez de Lecea, A. Bueno-Lopez, *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (2010) 370-378
- [81] S. Parres-Esclapez Z F. E. Lo´pez-Sua´rez Z A. Bueno-Lo´pez Z M. J. Illa´n-Go´mez Z B. Ura Z J. Trawczynski, *Top Catal* 52 (2009) 1832–1836
- [82] S. Parres-Esclapez, M.J. Illan-Gomez, C. Salinas-Martinez de Lecea, A. Bueno-Lopez, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 11 (2012) 251–261
- [83] J. P. Dacquin, C. Dujardin, P. Granger, *Catal. Today* 137 (2008) 390-396
- [84] J.N. Armor , T.A. Braymer, T.S. Farris, Y. Li, F.P. Petrocelli, E.L. Weist, S. Kannan, C.S. Swamy, *Applied Catalysis B: Environmental* 7 ( 1996) 397-406
- [85] J. Haber, T. Machej, J. Janas, M. Nattich, *Catal Today* 90 (2004) 15-19
- [86] F. Goncalves, G. Marnellos, E. A. Efthimiadis, J. L. Figueiredo, *React. Kinet. Catal. Lett.* 80 (2003) 153-159
- [87] Z. H. Zhu and G. Q. Lu, *J. Catal.* 87(1999) 262
- [88] L. Riekert, D. Menzel and M. Staib, in *Proceedings of 3rd International Congress on Catalysis*, (1965) 387
- [89] G.K. Boreskov, in J.R. Anderson and M. Boudart (Editors), *Catalysis: Science and Technology*, Vol. 3, Springer-Verlag, Berlin, (1982) 39
- [90] D. Cordahi, V. Indovina, M. Occhiuzzi and A. Arieti, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 75 (1979) 533
- [91] E.R.S. Winter, *J. Catal.*, 15 (1969) 144
- [92] E.R.S. Winter, *I. Catal.*, 34 (1974) 431
- [93] C.S. Swamy and J. Christopher, *Cat. Rev. -Sci. Eng.*, 34 (1992) 409

- [94] A. Satsuma, H. Macshima, K. Watanade, T. Hattori, *En. Conr. & Manag.* 42 (2001) 1297
- [95] T. Yamashita, A. Vannice, *J. Catal.* 161 (1996) 254
- [96] C. Ohnishi, S. Iwamoto, M. Inoue, *Chem. Engineering Science* 63 (2008) 5076 – 5082
- [97] V. G. Komvokis, G. E. Marnellos, I. A. Vasalos, K. S. Triantafyllidis, *Appl. Catal. B*, In Press, 2009
- [98] G. Giecko, T. Borowiecki, W. Gac, J. Kruk,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysis for the  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition in the nitric acid industry, *Catal Today* 137 (2008) 403-409
- [99] G.I. Panov, V.I. Sobolev and AS. Kharitonov, *J. Mol. Catal.*, 61 (1990) 85
- [100] J. Leglise, J.O. Petunchi and W.K. Hall, *J. Catal.*, 86 (1984) 392
- [101] F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, Cl. Mul, G. Marban and J.A. Moulijn, in J.W. Hightower and W.N. Delgass (Editors), *Proceedings 11 th Congress on Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, in press.
- [102] G.D. Lei, B.J. Adelman, J. Sarkany and W.M.H. Sachtler, *Appl. Catal. B*, 5 (1995) 245
- [103] K. Ebitani, M. Morokuma and A. Morikawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 1501
- [104] M. Cabrera I. , Mentrui C., Pieterse J. A. Z., Vad den Brink R. W., Mulg, Kapteijn F., Moulijn J. A., 2005, Higly active and stable ion-exchanged Fe-Ferrierite catalyst for  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition under nitric acid tail gas conditions, *catalysis ommunications* 6, 301-305
- [105] R. S. da Cruz, A. J. S. Mascarenhas, H. M. C. Andrade, *Appl. Catal. B: Environ.* 18 (1998) 223
- [106] T. Turck, *Appl. Catal. B: Environ.* 9 (1996) 201
- [107] J. Valyon and W.K. Hall, *J. Catal.*, 143 (1993) 520
- [108] J. Wang, H. Yasuda, K. Inumaru and M. Misono, *Bull. Chem. Sot. Jpn.*, 68 (1995) 1226
- [109] S. Kawi, S. Y. Liu, S. C. Shen, *Catal Today* 68 (2001) 237
- [110] S.C. Christoforou, E. A. Efthimiadis and I. A. Vasalos, *Catal. Lett.* 79 (2002) 137
- [111] V. K. Tzitzios, V. Georgakilas, T. N. Angelidis, *Journal of catal* 80 (2005) 699-704
- [112] G. Pekridis, V. Komvokis, E. Iliopoulou, K. Athanasiou, G. Marnellos

- [113] K. Yamada, S. Kondo and K. Segawa Appl. Catal. 35-36 (2000) 227
- [114] C. Pophal, T. Yogo, K. Tanabealk, S. Segawa Catalysis Letters 44 (1997) 271-274
- [115] G. Delay, M. Mauvezin, A. Guzmán-Vargas, B. Coq, Catal. Commun. 3 (2002) 385
- [116] T. Nobukawa, K. Sugawara, K. Okumura, K. Tomishige, K. Kunimori, Appl. Catal. B 70 (2007) 342
- [117] V. Komvokis, G. Marnellos, I. Vasalos, K. S. Triantafyllidis, App. Catal B: Environmental 89 (2009) 627-634
- [118] T. Nobukawa, M. Yoshida, K. Okumura, K. Tomishige, K. Kunimori, J. Catal. 229 (2005) 374
- [119] G. Pekridis, C. Athanasiou, M. Konsolakis, I. V. Yentekakis and G. E. Marnellos, Top. Catal. 52 (2009) 1880
- [120] V. Komvokis, G. Marnellos, K. Triantafyllidis
- [121] G. E. Marnellos, E. A. Efthimiadis, I. A. Vasalos, Appl. Catal. B 46 (2003) 523
- [122] C.A. Ponce de León, M. Bontes-Bayón, J.A. Caruso, Elemental Speciation by Chromatographic Separation with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Detection, J. Chromatography A 974 (2002) 1
- [123] J. Mora, S. Maestre, V. Hernandis, J. Todolí, Liquid-sample Introduction in Plasma Spectrometry, TrAC Trends in Analytical Chemistry 22 2003
- [124] S. Brunauer, P.H. Iemmett, and E. Teller J. Amer. Chem. Soc. 60 (1980)
- [125] A.A. Davydov, in: C.H. Rochester (ed.), Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides, Wiley, Chichester, 1990
- [126] G.R. Bamwenda, A. Ogata, A. Obuchi, J. Oi, K. Mizuno, and J. Skrzypek, Appl. Catal. B 6 (1995) 311
- [127] M. Haneda, H. Kintaichi, M. Inaba, H. Hamada, Proceedings of JECAT 1997
- [128] Y. Ukisu, S. Sato, A. Abe, and K. Yoshida, Appl. Catal. B 2 (1993) 147
- [129] F. Solymosi, and J. Sarkany, Appl. Surf. Sci. 3 (1979) 68
- [130] V. A. Matyshak, and O.V. Krylov, Catal. Today 25 (1995) 1
- [131] T. Chafik, A.M. Efstathiou, and X.E. Verykios, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 7968
- [132] Α. Σ. Λυκουργιώτης, Εισαγωγή στην Κατάλυση Επαφής, Πειραιάς, 1987