



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία

Μελέτη της επίδρασης δομικών ενισχυτών (Ce, La) και των συνθηκών αντίδρασης κατά τη διάσπαση του N₂O σε καταλύτες ευγενών μετάλλων (Pt, Pd, Ir) χαμηλής φόρτισης (0,5% w/w) υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃

ΕΥΓΕΝΙΑ ΤΣΟΥΜΑΝΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ

ΑΝ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΜΑΡΝΕΛΛΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΚΟΖΑΝΗ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2014

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

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

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου εργασίας κ. Γεώργιο Μαρνέλλο, για την καθοδήγησή του και την πολύτιμη συμβολή του σε κάθε φάση της δημιουργίας της. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Ελένη Πάπιστα για την εξαιρετική συνεργασία που είχαμε, για την κατανόηση που μου έδειξε σε όποιο ζήτημα προέκυπτε και για την προθυμία της και τη βοήθεια που ποτέ δε δίστασε να μου δώσει. Τέλος θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου, που όλα αυτά τα χρόνια μου συμπαραστέκεται ηθικά και οικονομικά και διαμορφώνουν γύρω μου ένα άνετο περιβάλλον, μέσα στο οποίο μπορώ να εργαστώ και να επεκτείνω τις γνώσεις 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 αυτού του στόχου, σημαντικό ρόλο θα διαδραματίσει η μείωση των εκπομπών του N_2O στα απαέρια των βιομηχανικών μονάδων καθώς και στα 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 ενεργότητά τους κατά την καταλυτική διάσπαση του N_2O , υποστηριγμένων αρχικά σε ενεργό φορέα $\gamma-Al_2O_3$ και έπειτα σε ενισχυμένους με σπάνιες γαίες (CeO_2 , La_2O_3). Ως ενεργή φάση επιλέχθηκαν τα μέταλλα Pt, Pd και Ir σε φόρτιση 0,5% κ.β. Η επίδραση της φύσης και της φόρτισης σε ευγενές μέταλλο στην αντίδραση διάσπασης του N_2O , διερευνήθηκε παρουσία και απουσία περίσσειας οξυγόνου (2% κ.ο.). Απουσία και παρουσία οξυγόνου βρέθηκε ότι δραστικότερο καταλυτικό σύστημα ήταν αυτό του Ir/AlCe. Επιπλέον πραγματοποιήθηκε έλεγχος της ενεργότητας των καταλυτών με χρήση προπυλενίου (C_3H_6) ως αναγωγικό μέσο. Επίσης, έγινε προσπάθεια αλληλοσυσχέτισης της ενεργότητας των καταλυτικών συστημάτων με τα αποτελέσματα του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού (BET, H_2 -TPR) καθώς και των μορφολογικών (TEM) και δομικών χαρακτηριστικών (XRD) των καταλυτικών συστημάτων.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1ο	11
1.1 Εισαγωγή.....	11
1.2 Δομή Διπλωματικής Εργασίας	15
Κεφάλαιο 2ο.....	16
2.1 Εισαγωγή.....	16
2.2 Πηγές και έλεγχος των εκπομπών N ₂ O.....	16
2.3 Επιπτώσεις στην υγεία	22
2.4 Επιπτώσεις στο φυσικό περιβάλλον	23
2.5 Συμβατικές μέθοδοι απομάκρυνσης NO _x	25
2.5.1 Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή (Selective Catalytic Reduction-SCR).....	26
2.5.2 Εκλεκτική Μη Καταλυτική Αναγωγή (Selective Noncatalytic Reduction-SNR)	27
2.5.3 Προσρόφηση.....	27
2.5.4 Υγρή Απορρόφηση.....	28
2.6 Αντιμετώπιση των εκπομπών N ₂ O	29
2.6.1 Απευθείας καταλυτική διάσπαση	29
2.6.2 Θερμική διάσπαση	30
2.6.3 Καταλυτική Αναγωγή των NO _x με τη Χρήση Υδρογονανθράκων (HC-SCR)....	31
Κεφάλαιο 3ο.....	33
3.1 Εισαγωγή.....	33
3.2 Καταλυτική διάσπαση του N ₂ O	35
3.2.1 Επίδραση του μετάλλου	35
3.2.2 Επίδραση του φορέα και των δομικών ενισχυτών	38
3.2.3 Επίδραση των επιφανειακών ενισχυτών.....	43
3.2.4 Επίδραση αναγωγικού μέσου	44
3.2.5 Επίδραση παρεμποδιστικών παραγόντων	50
Κεφάλαιο 4ο.....	58
Πειραματικό μέρος.....	58

4.1 Περιγραφή πειραματικής διάταξης.....	58
4.1.1 Σύστημα τροφοδοσίας και ρύθμισης αντιδρώντων αερίων	59
4.1.2 Σύστημα θέρμανσης του αντιδραστήρα	59
4.1.3 Καταλυτικός αντιδραστήρας σταθερής κλίνης	60
4.1.4 Σύστημα ανάλυσης	62
4.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας	63
4.3 Παρασκευή καταλυτών	65
4.4 Μέθοδοι χαρακτηρισμού των καταλυτών	65
4.4.1 Δομικός Χαρακτηρισμός (XRD)	65
4.4.2 Μορφολογικός χαρακτηρισμός (TEM)	66
4.4.3 Στοιχειακή ανάλυση (ICP)	66
4.4.4 Ειδική επιφάνεια (BET)	67
4.4.5 Redox χαρακτηρισμός (H ₂ -TPR)	67
Κεφάλαιο 5ο	69
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ	69
5.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των καταλυτών	69
5.1.1 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός (BET) και στοιχειακή ανάλυση (ICP) των καταλυτών	69
5.1.2 Χαρακτηρισμός της δομής των καταλυτών (XRD)	70
5.1.3 Μορφολογικός χαρακτηρισμός των καταλυτών (TEM)	71
5.1.4 Αποτελέσματα πειραμάτων θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με H ₂ (H ₂ -TPR)	72
5.2 Αποτελέσματα αξιολόγησης της ενεργότητας των καταλυτικών συστημάτων....	75
5.2.1 Επίδραση των δομικών ενισχυτών στην καταλυτική δράση απουσία και παρουσία οξυγόνου.....	75
5.2.2 Επίδραση της φύσης του μετάλλου στη διάσπαση του N ₂ O απουσία και παρουσία O ₂	78
5.2.3 Επίδραση του αναγωγικού μέσου (C ₃ H ₆) στη διάσπαση του N ₂ O	81
5.2.4 Επίδραση της πρόδρομης ένωσης στη διάσπαση του N ₂ O	85
5.2.5 Επίδραση της ωριαίας ταχύτητας χώρου (GHSV) στη διάσπαση του N ₂ O ...	87
Κεφάλαιο 6ο	89

6.1 Συμπεράσματα.....	89
6.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	90
Βιβλιογραφία	93

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1: Κατανάλωση ενέργειας ανά πηγή καυσίμου στις ΗΠΑ κατά τα έτη 1980-2030.....	11
Σχήμα 2.1: σχηματικά διαγράμματα της μείωσης του N ₂ O στην παραγωγή αδιπικού οξέος: α) θερμική καταστροφή και β) καταλυτική.....	21
Σχήμα 2.2: Πηγές εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου στην Ε.Ε.....	24
Σχήμα 4.1: Πειραματική διάταξη εκλεκτικής αναγωγής N ₂ O σε καταλυτικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης.....	58
Σχήμα 4.2: Θερμορυθμιστής (πάνω, τρέχουσα θεροκρασία, κάτω, επιθυμητή).....	60
Σχήμα 4.3: Καταλυτικός αντιδραστήρας σταθερής κλίνης.....	61
Σχήμα 4.4: Βασικά χαρακτηριστικά ενός συστήματος Αέριας Χρωματογραφίας.....	62
Σχήμα 4.5: Τυπικό χρωματογράφημα.....	64
Σχήμα 5.1: Ακτινογραφήματα XRD των μεικτών οξειδίων AlCe και AlCeLa.....	70
Σχήμα 5.2: Αντιπροσωπευτικές εικόνες TEM των καταλυτών (α) Ir/Al και (β) Ir/AlCeLa.....	71

Σχήμα 5.3: Καμπύλες αναγωγής των υποστηριγμένων καταλυτών α) Pt- β) Pd- και γ) Ir- σε απλό (Al_2O_3) και ενισχυμένο φορέα (AlCe και AlCeLa).....	74
Σχήμα 5.4: Μετατροπή N_2O συναρτήσει της θερμοκρασίας, απουσία ή παρουσία O_2 . Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N_2O , 2% O_2 , GHSV=40000 h^{-1}	76
Σχήμα 5.5: Επίδραση της φόρτισης του μετάλλου Pd στη διάσπαση του N_2O απουσία και παρουσία οξυγόνου.....	77
Σχήμα 5.6: Επίδραση της φόρτισης του μετάλλου Ir στη διάσπαση του N_2O απουσία και παρουσία οξυγόνου.....	78
Σχήμα 5.7: Επίδραση της φύσης του μετάλλου στη διάσπαση του N_2O απουσία O_2	79
Σχήμα 5.8: Επίδραση της φύσης και φόρτισης του μετάλλου στη διάσπαση του N_2O παρουσία O_2	80
Σχήμα 5.9: Επίδραση του προπυλενίου στη διάσπαση του N_2O παρουσία O_2 για τον καταλύτη 0,5% κ.β. Pt/AlCe.....	82
Σχήμα 5.10: Επίδραση του προπυλενίου στη διάσπαση του N_2O παρουσία O_2 για τον καταλύτη 0,5% κ.β. Pd/AlCe.....	83
Σχήμα 5.11: Επίδραση του προπυλενίου στη διάσπαση του N_2O παρουσία O_2 για τον καταλύτη 0,5% κ.β. Ir/AlCe.....	84

Σχήμα 5.12: Επίδραση της πρόδρομης ένωσης στη διάσπαση του N_2O παρουσία και απουσία O_286
Σχήμα 5.13: Επίδραση της ογκομετρικής ωριαίας ταχύτητας χώρου (GHSV) στη διάσπαση του N_2O88

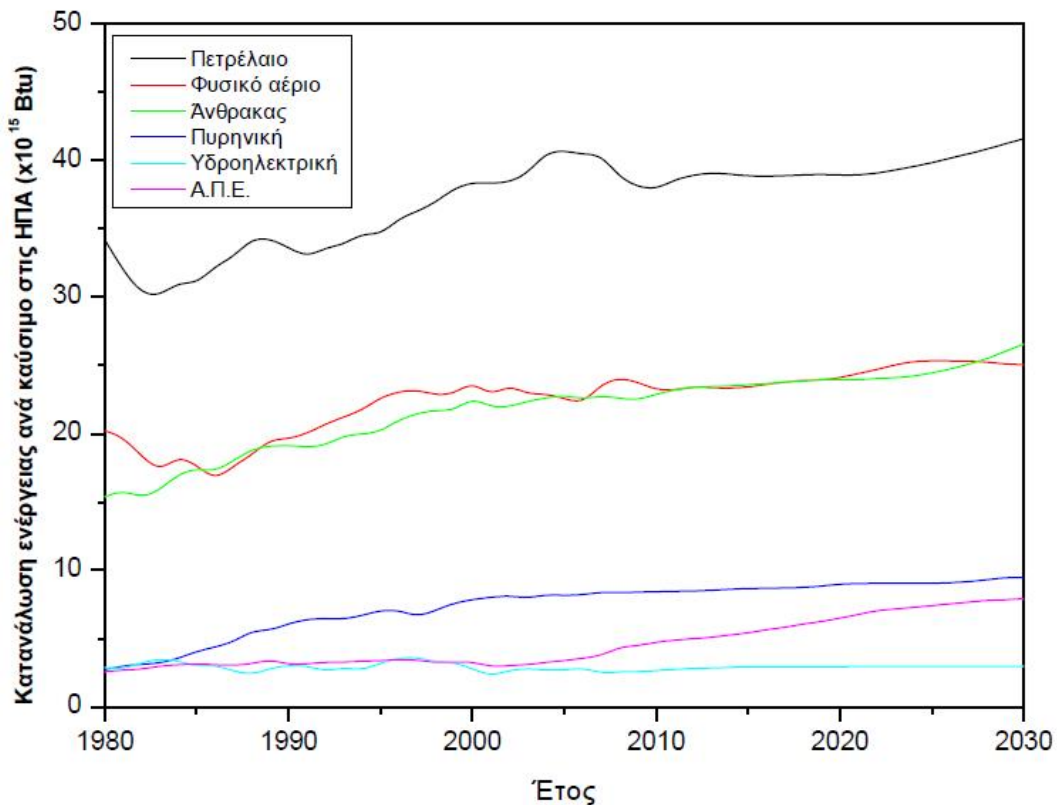
Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1: Κυριότερες ανθρωπογενείς εκπομπές N ₂ O.....	17
Πίνακας 2.2: Εκπομπές N ₂ O στην Ευρωπαϊκή Ένωση το 1994 (kton).....	18
Πίνακας 4.1: Στοιχεία θερμοστοιχείου....	60
Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα ICP και BET των καταλυτικών δειγμάτων.....	70
Πίνακας 5.2: Χαρακτηριστικά των θερμοκρασιών αναγωγής των καταλυτών.....	72

Κεφάλαιο 1ο

1.1 Εισαγωγή

Οι απαιτήσεις σε ενέργεια σε παγκόσμιο επίπεδο έχουν οδηγήσει σε μια ανεξέλεγκτη κατανάλωση ορυκτών καυσίμων όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Τα ορυκτά καύσιμα κατέχουν και θα συνεχίσουν να κατέχουν το μεγαλύτερο κομμάτι της κατανάλωσης ενέργειας τουλάχιστον για το άμεσο μέλλον παρά τις συνεχείς προσπάθειες των τελευταίων ετών για αντικατάστασή τους από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας [1].



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

Η υποβάθμιση του περιβάλλοντος και κατ' επέκταση της ποιότητας της ανθρώπινης ζωής από τους επιβλαβείς ρύπους που εκπέμπονται κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων σε διεργασίες παραγωγής και χρήσης ενέργειας είναι ο λόγος που έχουν

θεσπιστεί κάποιος άξονες Ευρωπαϊκής Ενεργειακής και Περιβαλλοντικής πολιτικής που σκοπό έχουν την ένταξη των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας στο παγκόσμιο ενεργειακό ισοζύγιο.

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

Τα επτά οξειδία του αζώτου που εκπέμπονται από την καύση των ορυκτών καυσίμων είναι τα εξής: NO, NO₂, N₂O, N₂O₃, N₂O₄ και N₂O₅. Τα σπουδαιότερα εξ' αυτών είναι το NO και το N₂O γιατί εκπέμπονται σε μεγαλύτερες ποσότητες. Οι διεργασίες καύσης από την αλληλεπίδραση σε υψηλές θερμοκρασίες του N₂ και του O₂ που περιέχονται στον ατμοσφαιρικό αέρα αλλά και η οξείδωση των αζωτούχων ενώσεων που αποτελούν συστατικά των ορυκτών καυσίμων είναι υπεύθυνες για το σχηματισμό των οξειδίων του αζώτου και συγκεκριμένα του N₂O [2].

Ο περιορισμός των εκπομπών των οξειδίων του αζώτου αποτελεί πλέον έναν από τους κυριότερους σκοπούς των Ευρωπαϊκών και διεθνών οργανισμών όσον αφορά στην προστασία του περιβάλλοντος. Το Πρωτόκολλο του Κυότο αλλά και άλλες αντίστοιχες συνδιασκέψεις που ακολούθησαν αποτελούν τη μεγαλύτερη απόδειξη της προσπάθειας των αρμόδιων εθνικών και υπερεθνικών φορέων και οργανισμών για την προστασία του παγκόσμιου κλίματος [3].

Το N₂O θεωρούνταν για αρκετά χρόνια ένα σχετικά αβλαβές αέριο. Την τελευταία εικοσαετία όμως, λόγω της εκτενούς μελέτης της αντίδρασης διάσπασής του αναγνωρίστηκε ως σημαντικός περιβαλλοντικός ρύπος. Επίσης, λόγω της θερμοχωρητικότητάς του που είναι 310 φορές μεγαλύτερη από του CO₂ και 21 φορές μεγαλύτερη από της CH₄, και του χρόνου παραμονής του στην ατμόσφαιρα (μεγαλύτερος από 150 έτη) θεωρείται ένας αέριος ρύπος με σημαντική συνεισφορά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου [3]. Συνεισφέρει επίσης άμεσα ή έμμεσα (μέσω της οξείδωσής του προς NO) στο φαινόμενο της όξινης βροχής και στη δημιουργία του φωτοχημικού νέφους [4, 5].

Από μελέτες ερευνητών έχει προκύψει ότι πριν από τη βιομηχανική επανάσταση η συγκέντρωση του N₂O ήταν σταθερά ίση με 287 ppb για 900 περίπου χρόνια, ενώ

κατά τον εικοστό αιώνα σημείωσε μεγάλη αύξηση, ίση με 9,4% [6]. Πλέον η ετήσια συγκέντρωση N_2O αυξάνεται ετησίως με ρυθμό 0,37% [3]. Σύμφωνα με το Πρωτόκολλο του Κυότο, 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 και των λοιπών επιβλαβών συνεπειών [6, 7].

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, τη χρήση λιπασμάτων σε αγροτικές καλλιέργειες, καθώς και τη 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 ρυπογόνες ενώσεις.

Προκειμένου να επιτευχθεί μείωση του N_2O στα απαέρια βιομηχανικών διεργασιών έχουν εφαρμοστεί διάφορες τεχνικές. Οι τεχνικές αυτές επικεντρώνονται είτε σε τροποποιήσεις στις διεργασίες καύσης ώστε να παράγεται λιγότερο N_2O , είτε στην επεξεργασία του N_2O και των υπολοίπων απαερίων μετά την καύση. Για τη δεύτερη περίπτωση, οι ερευνητικές προσπάθειες έχουν επικεντρωθεί κυρίως σε τεχνικές επεξεργασίας των καυσαερίων όπως η θερμική διάσπαση, η απευθείας καταλυτική διάσπαση, η καταλυτική αναγωγή του N_2O με χρήση αναγωγικού μέσου, η τεχνολογία πλάσματος και η εκλεκτική απορρόφηση. Τα πλεονεκτήματα των καταλυτικών τεχνολογιών είναι αυτά που τις κάνουν να ξεχωρίζουν από τις υπόλοιπες μεθόδους καθώς έχουν σημαντικά χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις και χαμηλό κόστος. Η βασική ιδέα στην οποία στηρίζονται οι τεχνολογίες αυτές είναι η καταλυτική ή μη καταλυτική αναγωγή του N_2O σε αδρανές αέριο, δηλαδή άζωτο, με χρήση αναγωγικού μέσου. Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι στα απαέρια των διεργασιών καύσης περιέχονται και άκαυστοι υδρογονάνθρακες. Οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες είναι μεν πολύ επιβλαβείς για την ατμόσφαιρα, με τη χρήση τους όμως για την αναγωγή του N_2O επιτυγχάνεται η ταυτόχρονη απομάκρυνση των ρυπογόνων αυτών αερίων μέσω της οξειδωσής τους με το

οξυγόνο που προέρχεται από τη διάσπαση του N_2O ή από το οξυγόνο που βρίσκεται σε περίσσεια στον αέρα καύσης [8, 9].

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, 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 N_2O . 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 N_2O χρησιμοποιώντας ως αναγωγικά μέσα CO και HCs, καθώς έχει αποδειχθεί ότι η παρουσία αναγωγικού μέσου διευκολύνει την απομάκρυνση των ροφημένων ατόμων οξυγόνου, επιτυγχάνοντας παράλληλα τη μετατροπή αυτών των ρύπων προς CO_2 και H_2O .

Προς αυτή την κατεύθυνση κινήθηκε και η παρούσα διπλωματική εργασία σκοπός της οποίας είναι η ανάπτυξη καινοτόμων καταλυτικών υλικών χαμηλού κόστους, για την αντιμετώπιση των εκπομπών N_2O . Για την επίτευξη του παραπάνω σκοπού χρησιμοποιήθηκαν καταλύτες βασισμένοι σε ευγενές μέταλλο από Pt, Pd και Ir σε χαμηλές φορτίσεις 0,5% κ.β. εναποτιθέμενοι σε φορείς. Ο φορέας που αρχικά χρησιμοποιήθηκε ήταν ο $\gamma-Al_2O_3$ και στην πορεία ενισχύθηκε με τις σπάνιες γαίες, Ce και La. Η επίδραση της φύσης του φορέα σε ευγενές μέταλλο, στην αντίδραση διάσπασης του N_2O , διερευνήθηκε παρουσία και απουσία περίσσειας O_2 , αλλά και με χρήση προπυλενίου (C_3H_6) ως αναγωγικό μέσο. Επίσης μελετήθηκε και το πώς επιδρά η χρήση των πρόδρομων ενώσεων (H_2PtCl_6 και $(NH_3)_2NO_2$) στη διάσπαση του N_2O . Τέλος, εξετάσθηκε με ποιον τρόπο επιδρά στη διάσπαση του N_2O η ογκομετρική ωριαία ταχύτητα χώρου (GHSV). Σκοπός ήταν η ανάδειξη του βέλτιστου καταλυτικού συστήματος. Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των καταλυτών έγινε με τις μεθόδους μέτρησης ειδικής επιφάνειας (BET), στοιχειακής

ανάλυσης (ICP), δομικού χαρακτηρισμού (XRD), μορφολογικού χαρακτηρισμού (TEM) και Redox χαρακτηρισμού (H_2 -TPR).

1.2 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), ο δομικός χαρακτηρισμός (XRD), ο μορφολογικός χαρακτηρισμός (TEM) και ο Redox χαρακτηρισμός (H_2 -TPR). 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 φόρτιση 0,5% κ.β. εναποτεθειμένων σε φορείς γ - Al_2O_3 , AlCe και AlCeLa. Το κεφάλαιο κλείνει με την συγκέντρωση και παρουσίαση των κύριων συμπερασμάτων που εξήχθησαν, καθώς και με προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Κεφάλαιο 2ο

2.1 Εισαγωγή

Σε ευρωπαϊκό και παγκόσμιο επίπεδο οι αρμόδιες υπηρεσίες προστασίας του περιβάλλοντος είναι υπεύθυνες για τη θέσπιση ορίων, που καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα ρυπογόνων χημικών ενώσεων, με στόχο τον περιορισμό των αρνητικών επιπτώσεων στην υγεία και το περιβάλλον.

Τα νομοθετικά πλαίσια επιβάλλουν ολοένα και πιο αυστηρά όρια των εκπομπών αυτών ώστε να ανταπεξέλθουν στις συνεχώς αυξανόμενες απαιτήσεις για καθαρότερο περιβάλλον και μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου (NO_x) και υποξειδίου του αζώτου (N_2O) θεωρούνται ιδιαίτερα επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία και για την ατμόσφαιρα αφού σχετίζονται με περιβαλλοντικά προβλήματα όπως το φαινόμενο του θερμοκηπίου και η αιθαλομίχλη.

Προκειμένου να επιτευχθεί μια αποτελεσματική μείωση των επικίνδυνων ρυπαντών, αναπτύχθηκε η τεχνολογία ελέγχου καυσαερίων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς στους διάφορους τύπους οχημάτων (Σχήμα 2.1), με τους οποίους έχει επιτευχθεί σε ικανοποιητικό βαθμό η ταυτόχρονη μείωση των εκπομπών NO_x και N_2O , των υδρογονανθράκων (HCs) και του μονοξειδίου του άνθρακα (CO). Με ανάλογο τρόπο επιτυγχάνεται η απομάκρυνση του N_2O στις βιομηχανικές μονάδες καύσης, όπου μετατρέπεται σε μοριακό άζωτο παρουσία καταλύτη [3, 11].

2.2 Πηγές και έλεγχος των εκπομπών N_2O

Οι εκπομπές του N_2O στην ατμόσφαιρα που οφείλονται σε ανθρωπογενείς

διεργασίες υπολογίζονται περίπου σε 4,7-7 εκατομμύρια τόνους ανά έτος και αντιπροσωπεύουν το 30 έως 40% των συνολικών εκπομπών, συμπεριλαμβανομένων και των εκπομπών από φυσικές πηγές [3, 11]. Οι κυριότερες φυσικές πηγές του υποξειδίου του αζώτου είναι οι μικροβιολογικές δράσεις στο έδαφος και στους ωκεανούς, οι ανεπιθύμητες πυρκαγιές δασών και η ατμοσφαιρική οξείδωση της αμμωνίας. Οι κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής N₂O σε παγκόσμιο επίπεδο, είναι η παραγωγή αδιπικού οξέος, οι μονάδες παραγωγής νιτρικού οξέος, οι καύσεις, οι γεωργικές καλλιέργειες και τα λιπάσματα (Πίνακας 2.1). Άλλες εφαρμογές που αποτελούν σημαντικές πηγές εκπομπής N₂O, είναι οι ιατρικοί χώροι όπου χρησιμοποιείται ως αναισθητικό αέριο καθώς και οι μονάδες παραγωγής αναπνευστικού μίγματος για τους αστροναύτες.

Πίνακας 2.1: Κυριότερες ανθρωπογενείς εκπομπές N₂O

Πηγή	kton/έτος	Αριθμός Πηγών	% Συνεισφορά
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 ⁸	4-15
Καύση βιομάζας	500-1000	-	10-20

Στον Πίνακα 2.2, αναφέρονται οι κυριότερες πηγές εκπομπής N₂O στην Ευρώπη. Όπως προκύπτει από τη σύγκριση με τα δεδομένα του Πίνακα 2.1 οι εκπομπές στην Ευρωπαϊκή ζώνη ακολουθούν τη γενική τάση των παγκόσμιων εκπομπών N₂O.

Πίνακας 2.2: Εκπομπές N₂O 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

Οι καταλληλότερες πηγές εφαρμογής καταλυτικών μεθόδων για την ελάττωση των εκπομπών του N₂O είναι οι μονάδες παραγωγής αδιπικού και νιτρικού οξέος και οι κινητές μονάδες καύσης. Από τους Πίνακες 2.1 και 2.2 προκύπτει ότι η πιο αποδοτική εφαρμογή μπορεί να είναι οι μονάδες αδιπικού οξέος, λόγω του μικρού αριθμού τους και της υψηλής συγκέντρωσης του N₂O στα καυσαέρια. Ωστόσο, μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο έλεγχος των εκπομπών του N₂O στα καυσαέρια των αυτοκινήτων, που αποτελούν την πιο διαδεδομένη πηγή.

Το νιτρικό οξύ χρησιμοποιείται για την παρασκευή εκρηκτικών υλών καθώς και λιπασμάτων, όπως το νιτρικό αμμώνιο. Η σύνθεση του νιτρικού οξέος γίνεται σύμφωνα με τις αντιδράσεις 2.1 έως 2.7, και περιλαμβάνει ως κύριο στάδιο την οξείδωση της αμμωνίας [11]:

Συνολική αντίδραση:



Οξείδωση αμμωνίας:

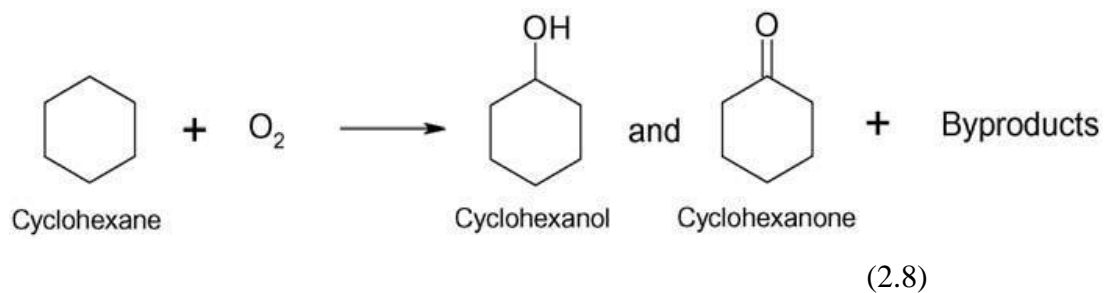


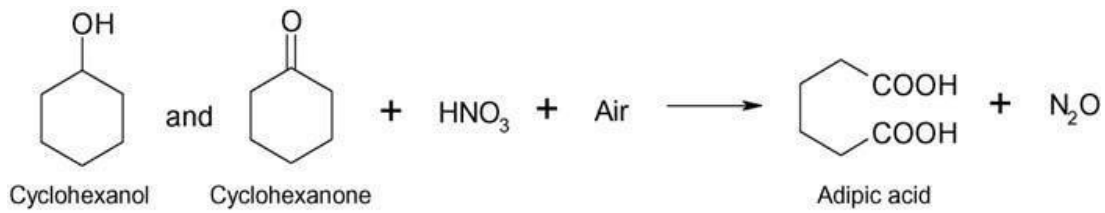
Απορρόφηση του NO_2 :



Όπως προκύπτει από τον παραπάνω μηχανισμό το N_2O παράγεται ως ανεπιθύμητο προϊόν κατά τα στάδια 2.5 και 2.6. Προκειμένου να περιοριστεί ο σχηματισμός του N_2O κατά τη σύνθεση του νιτρικού οξέος, έχουν αναπτυχθεί τρεις διαφορετικοί τύποι τεχνολογίας μείωσης N_2O : η πρωτοβάθμια, η δευτεροβάθμια και η τριτοβάθμια οι οποίες διαφοροποιούνται ως προς το στάδιο εφαρμογής τους στη διαδικασία.

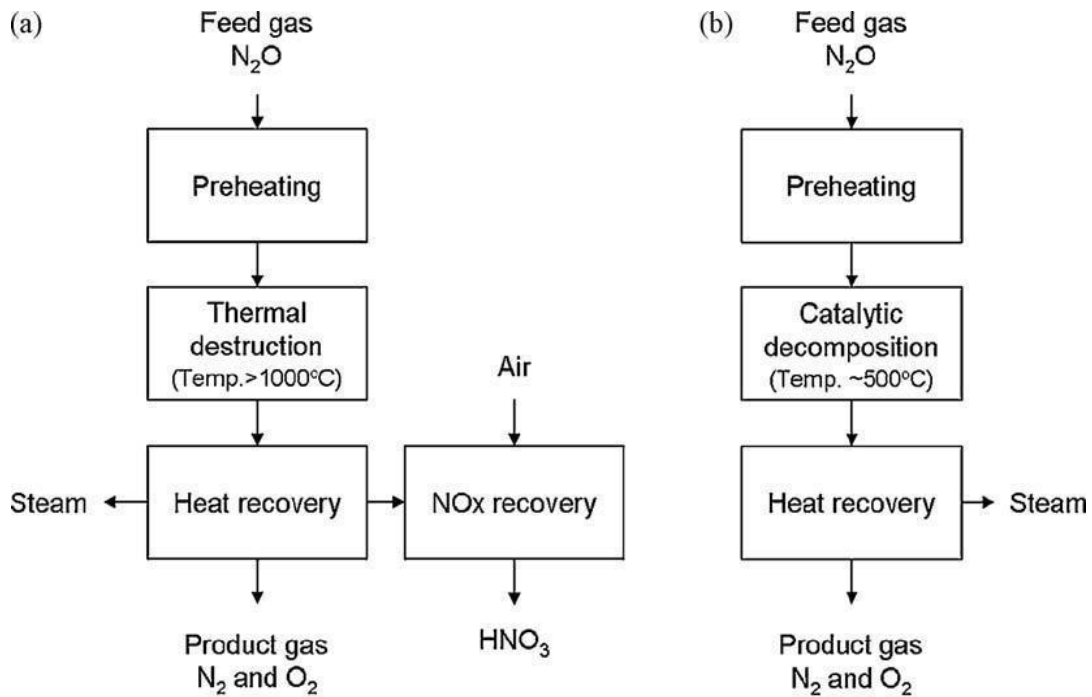
Όσον αφορά στο αδιπικό οξύ, χρησιμοποιείται κυρίως ως μονομερές για την παραγωγή του ναύλον. Το εμπορικό αδιπικό οξύ παράγεται κυρίως από κυκλοεξάνιο σύμφωνα με τις δύο ακόλουθες αντιδράσεις οξείδωσης [14]:





(2.9)

Το N_2O παράγεται κατά την αντίδραση της κυκλοενόλης με την κυκλοεξανόνη με νιτρικό οξύ μέσω της εξίσωσης (2.9). Δυο είναι οι διαδικασίες μείωσης του N_2O κατά την διαδικασία παραγωγής αδιπικού οξέος που έχουν εφαρμοστεί στα προγράμματα CDM: η θερμική καταστροφή και καταλυτική διάσπαση. Όπως το N_2O εξωθερμικώς αποσυντίθεται σε N_2 και O_2 , η θερμική καταστροφή του N_2O 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°C . Το μείζον πλεονέκτημα της θερμικής καταστροφής είναι ότι τα NO_x που παράγονται κατά τη διάρκεια της θερμικής καταστροφής σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να ανακτηθούν ως μια πηγή νιτρικού οξέος (Σχήμα 2.1, α). Από την άλλη πλευρά, η καταλυτική διάσπαση απαιτεί σχετικά χαμηλότερες θερμοκρασίες, δηλαδή περίπου 500°C μικρότερη από εκείνη που απαιτείται 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 N_2O [13].



Σχήμα 2.1: σχηματικά διαγράμματα της μείωσης του N_2O στην παραγωγή αδιτικού 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 από διάφορες εφαρμογές που αποσκοπούν στον έλεγχο εκπομπών άλλων ρύπων. Καταλύτες πολύτιμων και βασικών μετάλλων, που είναι δραστικοί στον έλεγχο των εκπομπών των καυσαερίων των αυτοκινήτων, ελαττώνουν δηλαδή τις εκπομπές NO_x , CO και υδρογονανθράκων, εμφανίζουν ένα θερμοκρασιακό παράθυρο μέσα στο οποίο το NO μετατρέπεται (κάτω από αναγωγικές συνθήκες), κυρίως σε N_2O αντί για N_2 . Σε υψηλότερες θερμοκρασίες το άζωτο αποτελεί το βασικό προϊόν. Οι τριοδικόι καταλυτικοί μετατροπείς (TWCs) εμφανίζουν τη μέγιστη παραγωγή N_2O σε χαμηλές θερμοκρασίες κατά την “ψυχρή” εκκίνηση. Η παραγωγή N_2O όμως με την παρατεταμένη χρήση μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, μέσα στην περιοχή όπου λειτουργούν κυρίως οι καταλύτες αυτοί. Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη συνεχή παραγωγή N_2O .

Η συγκέντρωση του N_2O στα καυσαέρια των βενζινοκινητήρων είναι χαμηλή (περίπου 14 ppm) αλλά εξαρτάται σημαντικά από την αναλογία αέρα-καυσίμου (A/F) και από τον βαθμό απενεργοποίησης του καταλύτη [15]. Η βασική αντίδραση

στην οποία οφείλεται ο σχηματισμός του N₂O από τους τριοδικούς καταλύτες είναι:



Προκειμένου να επιτευχθεί σταθεροποίηση της συγκέντρωσης του υποξειδίου του αζώτου στην ατμόσφαιρα, είναι απαραίτητος ο περιορισμός των εκπομπών N₂O που προέρχονται από ανθρωπογενή δράση, κατά 70% έως 80%.

Επειδή ο σχηματισμός του N₂O είναι αναπόφευκτος σε πολλές εφαρμοσμένες διεργασίες, η κατάλυση προσφέρει την οδό για την ελάττωση των εκπομπών του N₂O, είτε βελτιώνοντας την εκλεκτικότητα των καταλυτών, είτε μέσω της απευθείας διάσπασης του N₂O σε N₂ και O₂.

2.3 Επιπτώσεις στην υγεία

Μέχρι σήμερα, έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες σε διάφορους τομείς τις επιστήμης της βιολογίας που αποκαλύπτουν τη σημασία του N₂O για την ανθρώπινη υγεία. Το N₂O είναι δηλητηριώδες για το αναπνευστικό σύστημα προκαλώντας τόσο νόσους του πνεύμονα, όσο και αναπνευστικές αλλεργίες. Η εικοσιτετράωρη έκθεση σε συγκεντρώσεις N₂O μεγαλύτερες από 0,05 ppm μπορεί να επιφέρει επικίνδυνες επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό [16, 17]. Η έκθεση μικρής διάρκειας, είναι πιθανό να οδηγήσει σε δυσλειτουργίες του αναπνευστικού και αύξηση των ποσοστών εμφάνισης νόσων, όπως το παιδικό άσθμα. Το 1974, ο σύνδεσμος ανιασθσιολόγων των ΗΠΑ, μελέτησε την επίδραση στην υγεία από τη χρόνια επαφή με το N₂O και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι συνδέεται με μια σειρά παρενεργειών και αρνητικών επιπτώσεων όπως αποβολή του εμβρύου σε αρχικά στάδια κύησης, εκ γενετής διαταραχές, προβλήματα νεφρών, καρκίνους, προβλήματα στο νευρικό σύστημα και άλλες διαταραχές, ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις του αερίου. Συνεπώς, η απομάκρυνσή του N₂O από τα χειρουργικά δωμάτια, αποτελεί σημαντικό ζήτημα για την προστασία του προσωπικού από τη χρόνια έκθεση στο N₂O [18]. Παρατεταμένη έκθεση προκαλεί

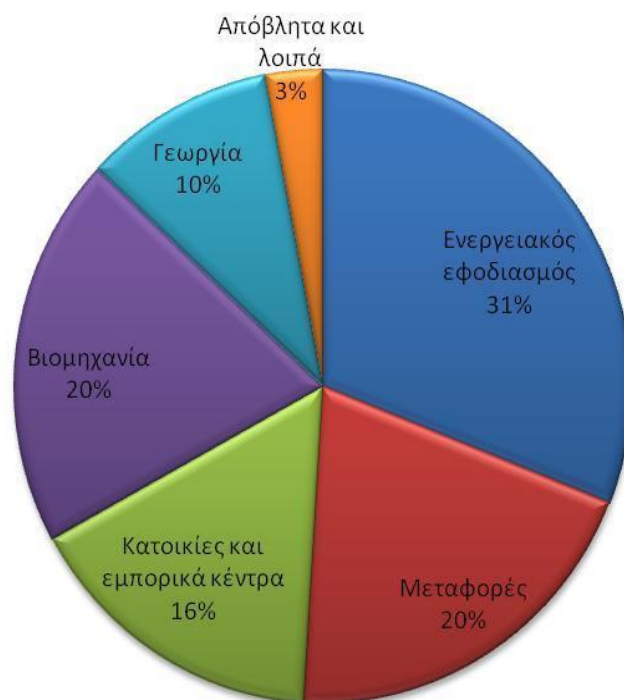
ευαισθησία του αναπνευστικού συστήματος και δύναται να οδηγήσει σε σοβαρές, μόνιμες αλλοιώσεις των πνευμόνων.

Η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος προτείνει η ανώτατη συγκέντρωση του N_2O 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_2O σε εργασιακό περιβάλλον έχουν ορισθεί στα περίπου 100 ppm για σύντομο χρονικό διάστημα [19].

2.4 Επιπτώσεις στο φυσικό περιβάλλον

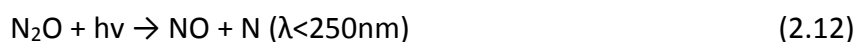
Τα οξείδια του αζώτου προκαλούν αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον, όπως οι σημαντικές αλλαγές στη σύσταση ορισμένων ειδών βλάστησης υδροβιοτόπων και χερσαίων εκτάσεων, η εμφάνιση της όξινης βροχής, η οξίνιση και ο ευτροφισμός των γλυκών υδάτων, η μειωμένη ορατότητα και η αύξηση των επιπέδων τοξινών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

Συμβάλλουν έμμεσα στη ρύπανση της ατμόσφαιρας, καθώς τα οξείδια του αζώτου είναι δραστικά αέρια και πραγματοποιούν εύκολα αντιδράσεις στο εσωτερικό της ατμόσφαιρας επηρεάζοντας τη σύστασή της με την παραγωγή ρύπων. Έτσι, τα οξείδια του αζώτου συνεισφέρουν στη 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 ορατότητα. 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.



Σχήμα 2.2: Πηγές εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου στην Ε.Ε.

Το υποξείδιο 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 N_2O καταστρέφεται κατά κύριο λόγο από τις προαναφερθείσες αντιδράσεις φωτοαποσύνθεσης. Ο βασικός λοιπόν κύκλος του N_2O 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 SO₂ στην ατμόσφαιρα, ευνοούν το σχηματισμό θειικού οξέος και σωματιδίων θείου.

2.5 Συμβατικές μέθοδοι απομάκρυνσης NO_x

Τα οξείδια του αζώτου (NO_x), καθώς και το υποοξείδιο του αζώτου (N₂O) σχηματίζονται κατά τις διεργασίες καύσης τόσο από την αλληλεπίδραση σε υψηλές θερμοκρασίες του N₂ και του O₂ που εμπριέχονται στον ατμοσφαιρικό αέρα (θερμικά NO_x), αλλά κυρίως μέσω της οξείδωσης των αζωτούχων ενώσεων που αποτελούν συστατικά των ορυκτών καυσίμων (καύσιμα NO_x) [8].

Η ελάττωση των εκπομπών αρχικά μπορεί να επιτευχθεί με δύο τρόπους, είτε ελαττώνοντας το σχηματισμό του N₂O 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 20ου 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_x ελαττώνονται, ευνοείται ο σχηματισμός

άλλων ρυπογόνων ενώσεων.

Η επεξεργασία απαερίων καύσης (flue gas treatment-FGT) για την απομάκρυνση των NO_x 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_x σε σταθερές πηγές αφορά στην εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (SCR) των NO_x προς αέριο N₂, με τη χρήση αναγωγικών μέσων (κυρίως NH₃ αλλά και H₂,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_x, 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 NH₃, η διάσπαση του N₂O πραγματοποιείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες από τις αντίστοιχες για την αναγωγή του NO.

Δυστυχώς όμως σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος η αμμωνία οξειδώνεται προς N από το οξυγόνο. Επιπλέον, η καταλληλότερη αναλογία NH_3/NO_x είναι αυτή που προκύπτει από την εξίσωση (2.15). Με τη ρύθμιση της βέλτιστης αναλογίας NH_3/NO_x ελαχιστοποιείται και η εκλυόμενη αμμωνία. Η υψηλή περίσσεια οξυγόνου ελαττώνει την εκλεκτικότητα σε άζωτο και ευνοεί το σχηματισμό N_2O ή ακόμα και την οξείδωση του NO σε NO_2 αν και ο σχηματισμός τους δεν ευνοείται θερμοδυναμικά [8].

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

Σε αυτήν την τεχνολογία επικρατούν συνθήκες υψηλότερων θερμοκρασιών (900-1000°C), προκειμένου η NH_3 να ανάγει τα NO_x προς N_2 απουσία καταλύτη. Σε γραμμομοριακούς λόγους NH_3/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 NH_3 με τα θερμά αέρια καύσης και στον πλημμελή έλεγχο της θερμοκρασίας (σε χαμηλή θερμοκρασία υπάρχει ο κίνδυνος διαρροών NH_3 που δεν έχει αντιδράσει, ενώ σε υψηλή θερμοκρασία η αμμωνία οξειδώνεται προς NO) [8].

2.5.3 Προσρόφηση

Αρκετές τεχνικές ξηρής ρόφησης έχουν προταθεί για τον ταυτόχρονο έλεγχο των NO_x και SO_x , κυρίως σε ενεργό άνθρακα, με την εισαγωγή NH_3 υπό πίεση, για την ταυτόχρονη αναγωγή των NO_x σε N_2 και την οξείδωση του SO_2 σε H_2SO_4 . Ο ενεργός άνθρακας λειτουργεί σε θερμοκρασίες 220-230°C. Αυτός στη συνέχεια είτε υφίσταται πλύση για την απομάκρυνση του H_2SO_4 ή θερμική αναγέννηση προς πυκνό ρεύμα 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 SO₂ προς σχηματισμό θειικού χαλκού. Το οξείδιο και ο θειικός χαλκός θεωρούνται αποδοτικοί καταλύτες για την εκλεκτική αναγωγή των NO_x με NH₃. Οι καταλυτικές κλίνες αναγεννώνται μέσω κατεργασίας με υδρογόνο, προς ρεύμα πλούσιο σε SO₂, το οποίο με περαιτέρω επεξεργασία οδηγεί σε παραγωγή H₂SO₄ [8].

2.5.4 Υγρή Απορρόφηση

Η μέθοδος της υγρής απορρόφησης ή και οι διεργασίες υγρού καθαρισμού για την ταυτόχρονη απομάκρυνση του SO₂ και των NO_x, εμφανίζουν το μειονέκτημα της χαμηλής διαλυτότητας του NO, το οποίο πρέπει αρχικά να οξειδωθεί προς NO₂, στα αέρια καύσης [8].

Οι Counce και Perona [20] δημοσίευσαν ένα λεπτομερές θεωρητικό μοντέλο με πειραματικά δεδομένα για να εξηγήσουν το σύστημα NO_x-HNO_x-H₂O. 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_x 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

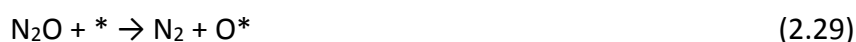
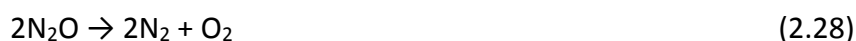
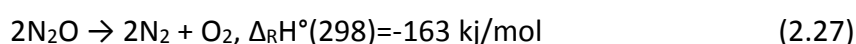


2.6 Αντιμετώπιση των εκπομπών N₂O

Προς την κατεύθυνση του περιορισμού των εκπομπών N₂O 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 N₂O (αντίδραση 2.27) 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 [3,21,22]. 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 N₂O μπορεί να οδηγήσουν σε μεταβατικά μέτωπα αντίδρασης με έντονα hot spots σε αντιδραστήρες σταθερής κλίσης 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 2.29-2.31) [3].

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 (2.32-2.34) [23,24,25]:



Συμβατικές διεργασίες αποτέφρωσης, στις οποίες η περιεκτικότητα των απαερίων σε N_2O 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 NO_x , πρέπει κανείς να διασφαλίσει ότι υπάρχει επαρκή περίσσεια καυσίμου για να μειώσει εντελώς τέτοιους πρόσθετους

ρυπαντές. Όταν το αέριο που περιέχει N_2O 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 N_2O . Αυτή η επιλογή, όμως, είναι μια ειδική λύση προσαρμοσμένη σε μία ενιαία διαδικασία και γίνεται οικονομικά εφικτή μόνο εάν τα κατάλληλα επίπεδα θερμοκρασίας 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 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 N_2O , ενώ αφήνει τα χρήσιμα συστατικά ανέπαφα [26].

2.6.3 Καταλυτική Αναγωγή των NO_x με τη Χρήση Υδρογονανθράκων (HC-SCR)

Η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των 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 NO_x και HCs από τα απαέρια τόσο κινητών όσο και σταθερών πηγών ρύπανσης [27, 28]. Η μέθοδος αυτή μελετήθηκε αρχικά με χρήση ζεολιθικών καταλυτών σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου, οι οποίοι εμφάνισαν ικανοποιητική απόδοση σε ένα ευρύ θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας [29, 30]. 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 [28, 29, 31]. Οξείδια μετάλλων έχουν επίσης μελετηθεί για την διεργασία HC-SCR, επιδεικνύοντας υψηλή

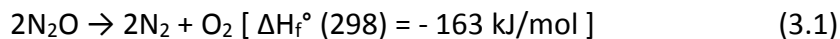
ενεργότητα και υδροθερμική σταθερότητα [31, 32] εμφανίζοντας όμως ισχυρή δηλητηρίαση από την παρουσία άλλων συστατικών στα απαέρια και κυρίως από το SO₂ [30, 31]. Ανάμεσα στους καταλύτες που έχουν μελετηθεί για την HC-SCR, τα υποστηριγμένα ευγενή μέταλλα αποτελούν την πλέον υποσχόμενη κατηγορία υλικών, αφού παρουσιάζουν ικανοποιητική καταλυτική απόδοση και σχετικά ικανοποιητική αντίσταση στην δηλητηρίαση από H₂O και SO₂ [28, 31]. Οι καταλύτες Rh εμφανίζονται ως οι πλέον αποτελεσματικοί για την εν λόγω διεργασία, επιτυγχάνοντας παράλληλα υψηλή εκλεκτικότητα προς N₂ αντί του ανεπιθύμητου παραπροϊόντος N₂O [35]. 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 [36-44].

Τέλος, πολύ σημαντικό είναι η ανάπτυξη μεθόδων για την ταυτόχρονη μείωση των NO_x και του N₂O. 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 [42, 51-57].

Κεφάλαιο 3ο

3.1 Εισαγωγή

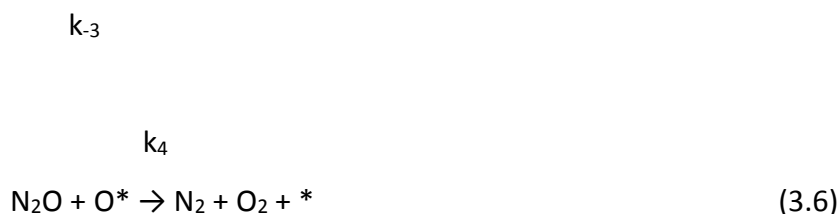
Η καταλυτική διάσπαση του N₂O προς τα στοιχεία του, άζωτο και οξυγόνο πραγματοποιείται από διάφορους καταλύτες. Η ενεργότητα των καταλυτικών συστημάτων στην αντίδραση διάσπασης του N₂O επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους. Τέτοιες παράμετροι είναι η συγκέντρωση του μετάλλου, ο τρόπος παρασκευής του καταλύτη και τα δομικά του χαρακτηριστικά. Η διάσπαση του N₂O γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση:



Η καταλυτική δράση και ο ρυθμός των αντιδράσεων ενισχύονται με την καλύτερη επαφή μεταξύ του N₂O 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 [3]. 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 (TWCs). Η βασική αντίδραση στην οποία οφείλεται ο σχηματισμός του N₂O από τους τριοδικούς καταλύτες είναι η εξής [58]:



Για την αντίδραση της απευθείας καταλυτικής διάσπασης του N_2O έχουν προταθεί πολλοί μηχανισμοί, στους οποίους έχει μελετηθεί η διάσπαση του N_2O σε επιμέρους καταλυτικά συστήματα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσης. Σύμφωνα λοιπόν μ' αυτά, στην πιο απλή μορφή της, η αντίδραση περιγράφεται από την προσρόφηση του N_2O στα ενεργά κέντρα, που ακολουθείται από την διάσπαση του οδηγώντας σε σχηματισμό αζώτου (N_2) και σε επιφανειακό οξυγόνο (O_2). Αυτό το επιφανειακό οξυγόνο, μπορεί να 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 αντιδρώντας με ένα αναγωγικό μέσο.



Τα στάδια (3.3) και (3.5) είναι αντιστρεπτά, ενώ τα βήματα (3.4) και (3.6) είναι μη αντιστρεπτά. Πολλές μελέτες αναφέρουν την προσρόφηση του N_2O στον καταλύτη [59], στα αρχικά στάδια τα οποία μπορούν εύκολα να μελετηθούν σε όλα τα συστήματα. Επιπλέον, μία μελέτη κινητικής που πραγματοποιήθηκε στον καταλύτη MgO_2 [60], έδειξε ότι το προσροφημένο N_2O δεν συμμετέχει στην αντίδραση, πράγμα που σημαίνει ότι όλες οι θέσεις προσρόφησης 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 υψηλό σθένος (>1) και επίσης τα F-κέντρα που συμβολίζουν τις 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^- [61, 62].

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 εμπλοτισμό ευγενών μετάλλων και οξειδίων μετάλλων πάνω σε διάφορους καταλυτικούς φορείς. Στους καταλύτες μετάλλων στους οποίους περιλαμβάνονται κυρίως ευγενή μέταλλα, όπως Pt, Pd, Ag, Au, Rh και Ge η διάσπαση λαμβάνει χώρα γενικά κάτω από τους 650 K. Οι τελευταίες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στον Pt ο οποίος μελετήθηκε περισσότερο από κάθε άλλο μέταλλο. Ο ρυθμός της αντίδρασής του είναι ανάλογος της μερικής πίεσης του N_2O όμως το O_2 δρα ως σημαντικά παρεμποδιστικός παράγοντας.

Όσον αφορά στα καθαρά οξειδία, τη μεγαλύτερη δραστηριότητα 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 . Υψηλή ενεργότητα ανά μονάδα επιφάνειας παρουσιάζουν και τα CaO , SrO , V_2O_3 και HfO_2 .

Μικρότερες τιμές ενεργότητας έχουν τα στοιχεία των ομάδων III-VII (Mn, Ce, Th, Sn, Cr) και της ομάδας II (Mg, Zn, Cd). Σημαντικές ερευνητικές προσπάθειες έχουν επικεντρωθεί στα καταλυτικά συστήματα μικτών οξειδίων, όπως τα ενισχυμένα οξείδια, τα στερεά διαλύματα (solid solutions), οι περοβσκίτες και οι υδροταλκίτες. Σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης εναποτεθειμένων σε οξείδια, 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 εκρόφηση του O_2 , προκύπτει το συμπέρασμα ότι το απομονωμένο ιόν, ελαττώνει την ενέργεια του δεσμού του εκροφημένου O_2 με την επιφάνεια, ελαττώνοντας 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 παρουσία O_2 τα ενεργά κέντρα του καταλύτη οξειδώνονται σε μεγαλύτερο βαθμό.

Οι Yamashita et. al. μελέτησαν τη διάσπαση του N_2O σε καταλύτες οξειδίων του μαγγανίου και κατέληξαν στο συμπέρασμα το τρισθενές μαγγάνιο (Mn_2O_3) σε σχέση με τα υπόλοιπα οξείδια του μαγγανίου, είναι η βέλτιστη οξειδωτική κατάσταση και είναι το μόνο που παρουσιάζει σταθερή συμπεριφορά. Στην περίπτωση του βαναδίου το V_2O_3 είναι πολύ δραστικότερο από το σχεδόν ανενεργό V_2O_5 [63].

Για το Ni, σε συγκριτική μελέτη των Cimino et. al. με καταλύτες Co και Cr [66, 67] παρατηρήθηκε 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 οξείδια. Η έκθεση σε N_2O όμως 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.

Αργότερα, οι παραπάνω προτάσεις επιβεβαιώθηκαν από τους Cimino και Stone [68], οι οποίοι πραγματοποίησαν συστηματικές μελέτες σχετικά με την επίδραση της συγκέντρωσης μεταβατικών μετάλλων σε οξειδία όπως MgO , Al_2O_3 και $MgAl_2O_4$, στη διάσπαση του N_2O . Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τη μεγαλύτερη ενεργότητα ανά ιόν μεταβατικού στοιχείου παρουσιάζουν τα περισσότερο αραιωμένα συστήματα. Οι Cimino et. al. [66] κατέλειξαν 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 αραιώσης 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 Drago, Jurczyk και Kob [70], μελέτησαν τη διάσπαση του N_2O σε διάφορα οξειδία μετάλλων και παρασκεύασαν ένα σύστημα CoO/MgO , το οποίο ήταν πολύ πιο δραστικό απ' ό τι τα επιμέρους συστατικά του.

Οι E. Ghione et. al. [69], 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 .

Αργότερα, Οι DuPont και UOP [71], ανέπτυξαν τη καταλυτική διεργασία $CoO-NiO/ZrO_2$ 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 η οποία παραγόταν. Σημειώθηκε 98% μετατροπή του N_2O σε N_2 . Όμως ο καταλύτης αυτός απαιτεί θερμοκρασίες πάνω από $550^\circ C$ για την λειτουργία

του.

Οι Boissel et. al. [72] 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 και των δομικών ενισχυτών

Ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν την ενεργότητα των ευγενών μετάλλων είναι ο φορέας πάνω στον οποίο εναποτίθενται. Τα υποστηριγμένα οξείδια 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 . [73].

Ο ρόλος και ο σκοπός του υποστρώματος για την καταλυτική συνιστώσα στους καταλύτες για εξατμίσεις αυτοκινήτων έχουν αποτελέσει αντικείμενο μιας μοναδικής τεχνολογίας. Όπως σε όλη την ετερογενή κατάλυση, το υπόστρωμα ή εναλλακτικά ο φορέας χρησιμοποιείται για τη σταθεροποίηση του καταλυτικού συστατικού, αυξάνει την ειδική επιφάνεια του καταλύτη και ενισχύει το βαθμό διασποράς του καταλυτικού συστατικού. Ο ρόλος ενός σταθεροποιητή και η αύξηση της ειδικής επιφάνειας του καταλύτη είναι πιο εμφανείς 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 δε διατηρούν αυτή τη χαμηλής θερμοκρασίας δραστηριότητα μετά από παρατεταμένη έκθεση στην υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας του μετατροπέα. Επιπλέον, το επίπεδο εγγενούς δραστηριότητας του καταλύτη και οι υψηλές θερμοκρασίες

λειτουργίας των μετατροπέων οδηγούν σε σοβαρούς περιορισμούς στη διάχυση, γεγονός που επιβάλλει την ύπαρξη ενός υποστρώματος 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 ώστε να αποφεύγεται η αυξημένη πτώση πίεσης στο εσωτερικό της καταλυτικής κλίνης. Τέλος, το υπόστρωμα πρέπει να είναι τέτοιο ώστε ο καταλύτης να εμφανίζει υψηλή μηχανική αντοχή στις παραχώδεις συνθήκες λειτουργίας που προκαλούνται από την τυρβώδη ροή του αερίου και τις δονήσεις που σημειώνονται κατά τη λειτουργία του οχήματος στο δρόμο. Αυτή η ανθεκτικότητα του καταλύτη, θα πρέπει να διατηρείται εφόσον υποβληθεί σε διαδοχικά 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 οξείδωσή του κατά τη χρήση του. Το καταλυτικό υπόστρωμα μπορεί να χάσει επίσης εμβαδόν, 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 η 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 [73].

Όπως παρατηρήθηκε από την Π. Παναγιωτοπούλου, η καταλυτική συμπεριφορά τόσο του Pt όσο και του Ru επηρεάζεται σημαντικά από τη φύση του φορέα στον οποίο διασπείρονται, καθώς ο φορέας επηρεάζει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης διάσπασης του N_2O . Συγκεκριμένα, η καταλυτική ενεργότητα ενισχύεται όταν τα μέταλλα διασπείρονται σε οξειδία που είτε είναι αναγωγίμια είτε χαρακτηρίζονται από ευκινησία των ατόμων οξυγόνου στο πλέγμα τους (TiO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , YSZ , MnO), σε σχέση με την περίπτωση που διασπείρονται σε μη αναγωγίμους ή αδρανείς φορείς (Al_2O_3 , MgO , SiO_2). Βέλτιστη συμπεριφορά παρουσιάζει ο καταλύτης Pt/ TiO_2 , ο οποίος παρουσιάζει ικανοποιητική ενεργότητα

σε θερμοκρασίες πρακτικού ενδιαφέροντος (<250 °C) [74].

Όπως έχει διαπιστωθεί από διάφορες μελέτες [75-84], οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν υψηλή απόδοση στην αντίδραση διάσπασης του N_2O , ακόμη και σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 600°C. Τόσο η οξύτητα όσο και η καταλυτική ενεργότητα των ζεόλιθων μπορεί να ενισχυθεί μέσω της ισόμορφης υποκατάστασης των αργιλίων και των πυριτίων των τετραέδρων τους από άλλα μέταλλα όπως *B*, *Ga*, *Fe*, *Cr*, *Ge* καθώς και μέσω της εισαγωγής συγκεκριμένων κατιόντων (με ιοντοανταλλαγή) ή στοιχείων όπως είναι το *S*, *Te* και το *Se* ή και μετάλλων όπως είναι το *Pt* στο εσωτερικό της δομής τους [85].

Ο R. da Cruz και οι 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 οξυγόνου ή υδρατμών. Η βελτιωμένη αντοχή του συγκεκριμένου καταλυτικού συστήματος στους υδρατμούς, πρέπει να σχετίζεται με τη σταθερότητα των απομονωμένων οκταεδρικών ιόντων Co^{2+} , στην ενυδάτωση [86].

Η τάξη της ενεργότητας για τον ίδιο τύπο ζεόλιθου προκύπτει και από την ενεργότητα των αντίστοιχων καθαρών οξειδίων.

Οι περοβσκίτες χαρακτηρίζονται από τη σταθερή δομή τους και τη θερμική σταθερότητά τους η οποία οφείλεται στις υψηλές θερμοκρασίες που εφαρμόζονται κατά την παρασκευή τους. Αυτό έχει σαν συνέπεια αυτά τα υλικά να έχουν μικρή ειδική επιφάνεια. Ο αυστηρός έλεγχος της δομής τους καθιστά τους περοβσκίτες ενώσεις μοντέλα για τη μελέτη της σχέσης της χημείας της στερεάς κατάστασης με την καταλυτική ενεργότητα, συμπεριλαμβανομένης και της αντίδρασης αυτοδιάσπασης του N_2O [87].

Οι J.P. Dacquín et. al. [89], μελέτησαν την καταλυτική διάσπαση του N_2O με καταλύτες ευγενών μετάλλων (Pd) και υποστήριξαν ότι το Pd και ο περοβσκίτης έχουν μια συνεργιστική επίδραση στη συνολική δραστηριότητα της διάσπασης του N_2O λόγω της δημιουργίας νέων δραστικών θέσεων στην επιφάνεια μετάλλου και υποστρώματος.

Τέλος, Οι J.N. Armor et. al. [90], μελέτησαν πυρωμένους υδροταλκίτες για την

καταλυτική διάσπαση του N_2O σε προσομοιωμένα ρεύματα διαδικασίας. Δοκίμασαν αρκετούς καταλύτες με βάση διάφορους υδροταλκίτες στα πειράματα για την 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.

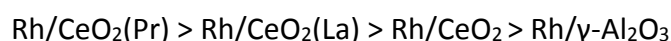
Σε μια συγκριτική μελέτη εναπόθεσης του Pd σε φορείς Al_2O_3 και $LaCoO_3$, οι ερευνητές [88] οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι σε κάθε περίπτωση η εναπόθεση του παλλαδίου σε αναγωγίμα υποστρώματα, όπως $LaCoO_3$, οδηγεί σε υψηλότερη δραστηριότητα σε σύγκριση με τα συμβατικά υποστρώματα όπως αλουμίνα. Αυτό 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 διερευνήθηκε εκτενώς από τους S. Parres-Esclapez et. al., ο οποίος μελέτησαν τους καταλύτες Rh υποστηριγμένους σε φορείς $SrAl_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$, $MgAl_2O_3$ και $\alpha-Al_2O_3$ [88, 92]. Το συμπέρασμα στο οποίο κατέληξαν είναι ότι η προσθήκη Sr ενισχύει την ευεργετική επίδραση του Rh στην αντίδραση διάσπασης του N_2O . Η δραστηριότητα των καταλυτικών συστημάτων ακολουθεί την εξής σειρά $Rh/SrAl_2O_3 > Rh/\gamma-Al_2O_3 \geq Rh/MgAl_2O_3 > Rh/\alpha-Al_2O_3$ 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. [91] οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα μέσω διαγραμμάτων XRD ότι η δραστηριότητα του $Rh/CeO_2(Pr)/-Al_2O_3$ είναι χαμηλότερη από εκείνη του $Rh/CeO_2(Pr)$. Αυτή η διαφορά μπορεί να αποδοθεί στην αλληλεπίδραση μεταξύ του $CeO_2(Pr)$ και της Al_2O_3 , η οποία με τη σειρά της επηρεάζει την αλληλεπίδραση του Rh με $CeO_2(Pr)$ και μειώνει την καταλυτική δραστηριότητα. Επίσης, συμπέραναν ότι ο σχηματισμός των εύκολα αναγωγίμων και άκρως ενεργών φορέων Rh-Ce-Pr εν μέρει παρεμποδίζονται από την αλουμίνα.

Η Parres-Esclapez μελέτησε την καταλυτική διάσπαση του N_2O σε N_2 και O_2 χρησιμοποιώντας Rh, Pd, και Pt υποστηριγμένα σε φορείς $\gamma-Al_2O_3$, CeO_2 και CeO_2

ενισχυμένο με La ή Pr. Κατέληξε στο συμπέρασμα ότι το Rh είναι το πιο ενεργό ευγενές μέταλλο μεταξύ των υπολοίπων που δοκιμάστηκαν για τη διάσπαση του N_2O . Παρατηρήθηκε επίσης ότι η ενίσχυση του φορέα είχε σημαντική επίδραση επί της καταλυτικής δραστηριότητας του ευγενούς μετάλλου. Το Rh υποστηριγμένο σε καθαρό ή ενισχυμένο CeO_2 είναι περισσότερο ενεργό απ' ό,τι το Rh υποστηριγμένο σε $\gamma-Al_2O_3$. Αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι το CeO_2 έχει ενεργό ρόλο στο μηχανισμό διάσπασης του N_2O [93].

Στο ίδιο συμπέρασμα, ότι δηλαδή το Rh είναι το πιο ενεργό ευγενές μέταλλο από αυτά που εξετάστηκαν (Pd, Pt) κατέληξαν και οι S. Parres-Esclapez et al. [88]. Συγκεκριμένα, αρχικά μελέτησαν την καταλυτική δραστηριότητα των φορέων CeO_2 , $CeO_2(La)$, $CeO_2(Pr)$, $\gamma-Al_2O_3$ χωρίς την παρουσία ευγενών μετάλλων και ύστερα με τα ευγενή μέταλλα υποστηριγμένα σε αυτούς τους φορείς. Διαπίστωσαν ότι η καταλυτική δραστηριότητα αυξάνεται κατά πολύ για τα δείγματα που περιέχουν ευγενή μέταλλα σε σύγκριση με αυτά που δεν περιέχουν και ότι το Rh είναι το πιο ενεργό ευγενές μέταλλο. Οι καταλύτες Rh επιτυγχάνουν διάσπαση N_2O σε θερμοκρασίες από 200 έως 250°C ανάλογα με το φορέα στον οποίο υποστηρίζονται και η πλήρης διάσπαση επιτυγχάνεται σε θερμοκρασίες της τάξης των 300-400°C. Η ενεργότητα των καταλυτών Rh για τη διάσπαση του N_2O ακολουθεί αυτή τη σειρά:



Και η ενισχυμένη αλλά και η μη ενισχυμένη δημητρία βελτιώνουν την καταλυτική ενεργότητα του Rh σε σύγκριση με αυτή της $\gamma-Al_2O_3$ υποστηριγμένης σε Rh. Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα μεγέθη των σωματιδίων Rh είναι παρόμοια σε όλους τους καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν, η αλληλουχία στη δραστηριότητα που παρατηρήθηκε οφείλεται στις χημικές αλληλεπιδράσεις του μετάλλου. Η βελτιωμένη καταλυτική δράση του Rh όταν υποστηρίζεται σε φορέα οξειδίου του δημητρίου θα μπορούσε να σχετίζεται με τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των οξειδίων αυτών. Η χαμηλότερη δράση του καταλύτη $Rh/\gamma-Al_2O_3$, μεταξύ εκείνων με Rh, θα μπορούσε να είναι συνέπεια της μη αγωγιμότητας της αλουμίνας υπό συνθήκες αντίδρασης. Αυτή η υπόθεση επιβεβαιώνεται και από τα συμπεράσματα προηγούμενης μελέτης [88, 34], όπου προέκυψε μια γραμμική σχέση μεταξύ της καταλυτικής δραστηριότητας για τη διάσπαση του N_2O και της αναγωγής της

επιφάνειας στήριξης για ένα σύνολο δειγμάτων Rh υποστηριγμένων σε φορείς δημητριάς στην οποία εκφράστηκε ότι όσο πιο εύκολη ήταν η αναγωγή, τόσο υψηλότερη ήταν η δραστηριότητα. Αυτή η σχέση αποδείχθηκε δοκιμάζοντας εννέα διαφορετικά δείγματα δημητριάς, ενισχυμένα και μη ενισχυμένα, με πολύ διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες.

Σε μία μελέτη των M. Konsolakis et al [94], εξήχθη το συμπέρασμα ότι η επίδραση των προσθέτων CeO_2 και La_2O_3 σαν ενισχυτές στο $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ κατά τη διάρκεια της διάσπασης/αναγωγής του N_2O είναι πολύ έντονη. Διαπιστώθηκε ότι η καταλυτική απόδοση του $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ μπορεί να ενισχυθεί αξιοσημείωτα με την ενίσχυση του φορέα Al_2O_3 με σπάνιες γαίες με αποτέλεσμα την πλήρη διάσπαση του N_2O σε θερμοκρασίες χαμηλές έως και 450°C , ακόμη και υπό την παρουσία O_2 . Υπό συνθήκες αναγωγής, η μετατροπή του N_2O ενισχύεται έντονα από την παρουσία του C_3H_6 και από του CO , αφού τα αναγωγικά μέσα διευκολύνουν την απομάκρυνση των μορίων οξυγόνου. Όμως, υπό συνθήκες περίσσειας οξυγόνου προκαλείται μια μικρή παρεμπόδιση από τα αναγωγικά μέσα εξαιτίας της προσρόφησης των αντιδρώντων. Οι παραπάνω ερευνητές κατέληξαν στο ότι η ανώτερη καταλυτική απόδοση των καταλυτικών δειγμάτων μπορεί να αποδοθεί κατά κύριο λόγο στην αύξηση της διαθέσιμης επιφάνειας του μετάλλου καθώς και στην ανάπτυξη νέων θέσεων Pt με εξαιρετική πυκνότητα ηλεκτρονίων, που βρίσκονται στη διεπιφανειακή περιοχή του μετάλλου και του φορέα.

3.2.3 Επίδραση των επιφανειακών ενισχυτών

Πολλοί μελετητές έχουν αναγνωρίσει τη θετική επίδραση των αλκαλίων στην αντίδραση διάσπασης του N_2O . Η προωθητική δράση των επιφανειακών ενισχυτών οφείλεται στην ηλεκτρονιοακού τύπου επίδραση των ουσιών αυτών στους δεσμούς χημειορρόφησης των αντιδρώντων ή των ενδιάμεσων προϊόντων της αντίδρασης. Οι Haber et. al. [95], μελέτησαν την καταλυτική διάσπαση του N_2O χρησιμοποιώντας τον καταλύτη $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, ενισχυμένο με διαφορετικές ποσότητες κατιόντων Li, Na, K και Cs. Παρατήρησαν ότι για υψηλή συγκέντρωση Na, η δραστηριότητα του καταλύτη ήταν φτωχή. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε

και στην περίπτωση του καταλύτη ενισχυμένου με Li. Στην περίπτωση των δειγμάτων ενισχυμένων με K και Cs αρχικά η δραστηριότητα αυξάνει με την ποσότητα του ενισχυτικού και στη συνέχεια σταθεροποιείται. Επίσης έφτασαν στο συμπέρασμα ότι η αλουμίνα ως υπόστρωμα έχει την ίδια αξία για όλα τα δείγματα και δεν επηρεάζεται από τον εμποτισμό. Κατέληξαν λοιπόν στο συμπέρασμα ότι η διασπορά του Rh επηρεάζεται από την εισαγωγή των αλκαλικών μετάλλων και αυτή η τροποποίηση είναι υπεύθυνη για τις αλλαγές που παρατηρούνται στην καταλυτική δραστηριότητα. Σε μία μελέτη τους οι Goncalves et. al. [96], μελέτησαν την ταυτόχρονη μείωση του N_2O και του NO με καταλύτες K/Ni υποστηριζόμενους 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 πιο μεγάλη 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. Από τους Zhu και Lu [97] μελετήθηκε η μετατροπή του N_2O σε N_2 πάνω από υποστηριγμένο καταλύτη K σε ενεργοποιημένο άνθρακα και συγκρίθηκε με άλλους καταλύτες στην ίδια φόρτιση. Συμπέραναν 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 αναγωγικού μέσου

Στη συνέχεια η πολλά υποσχόμενη τεχνολογία της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής των NO_x με την χρήση ως αναγωγικών μέσων υδρογονανθράκων με σκοπό την αντικατάσταση της τοξικής NH_3 , χρησιμοποιήθηκε και στην περίπτωση της καταλυτικής διάσπασης του N_2O . Οι Cristoforou et. al. [98], πραγματοποίησαν ελέγχους ενεργότητας για μια σειρά μετάλλων, Rh-, Ru-, Pd-, In-, Fe-, Cu-, Co-, εναποτεθειμένων σε φορέα $\gamma-Al_2O_3$ με C_3H_6 ως αναγωγικό μέσο. Η σειρά κατάταξης από άποψη ενεργότητας αναφορικά με την αναγωγή του N_2O ήταν η ακόλουθη:

Rh≥Ru≥Fe≥Pd≥In≥Co. Επειδή η πλήρης οξείδωση του C₃H₆ λάμβανε χώρα σε θερμοκρασίες σημαντικά χαμηλότερες σε σχέση με την πλήρη διάσπαση του N₂O, οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο μηχανισμός αναγωγής του N₂O είναι ουσιαστικά ένας μηχανισμός καταλυτικής διάσπασης. Μελετώντας ειδικότερα τους καταλύτες Rh και Ru παρατήρησαν ότι στην περίπτωση του Rh το N₂O και το O₂ 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 C₃H₆ στην περίπτωση του Ru η ενεργότητα του συστήματος ως προς τη διάσπαση του N₂O μειώθηκε ενώ ενισχύθηκε στην περίπτωση του Rh. Κατά συνέπεια η προσθήκη 5% O₂ στο μίγμα τροφοδοσίας βελτίωσε την διάσπαση του N₂O αφού εκτός της ενίσχυσης οξείδωσης του C₃H₆, συμβάλλει και στην διατήρηση της οξειδωτικής κατάστασης του Ru σε υψηλότερη στάθμη. Ο μηχανισμός διάσπασης του N₂O με το C₃H₆ είναι:



και περιγράφεται από τις αντιδράσεις 3.3, 3.4, 3.5 και 3.6. Στη περίπτωση απουσίας O₂, το C₃H₆ χρησιμοποιείται για την αφαίρεση του επιφανειακού οξυγόνου που σχηματίζεται από τη διάσπαση του N₂O, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις



Οι Komnokin et. al. [99], μελέτησαν και αυτοί στον καταλύτη Ru/γ-Al₂O₃ τη μετατροπή του N₂O παρουσία C₃H₆. Το C₃H₆ ως αναγωγικό μέσο και είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της μετατροπής του N₂O. Αυτή η συμπεριφορά του C₃H₆, όταν χρησιμοποιείται ως αναγωγικό για τη μετατροπή των οξειδίων του αζώτου, δηλαδή καταστέλλοντας την μετατροπή σε απουσία O₂, έχει διαπιστωθεί και σε άλλο καταλύτη, τον Pt/Al₂O₃, αλλά στο καταλύτη Rh/Al₂O₃ με τη προσθήκη του C₃H₆ υπάρχει ενίσχυση της δραστηριότητάς του. Παρατήρησαν ότι η πολύ χαμηλή

μετατροπή του N_2O συνοδευόταν και από χαμηλή μετατροπή του C_3H_6 , γιατί το C_3H_6 δεν συμμετέχει στην αντίδραση μετατροπής του N_2O και επιπλέον μπλοκάρει τις ενεργές θέσεις του Ru πάνω στις οποίες θα μπορούσε να συμβεί η καταλυτική διάσπαση του N_2O . Η προσθήκη του O_2 οδήγησε σε αξιοσημείωτη βελτίωση στη δραστηριότητα. Η βελτίωση αυτή αποδόθηκε στην κατανάλωση/οξείδωση του C_3H_6 με το O_2 σε CO_2 με το υπόλοιπο O_2 , που ενεργεί ως αναστολέας στην αντίδραση της καταλυτικής διάσπασης του N_2O .

Οι Tzitzios et. al. [100], μελέτησαν τη μείωση των εκπομπών N_2O χρησιμοποιώντας διμεταλλικό καταλύτη Ag-Rh/ Al_2O_3 , με C_3H_6 παρουσία 5% O_2 και οδηγήθηκαν σε αξιολογικά αποτελέσματα. Συμπέραναν ότι η οξείδωση του C_3H_6 με τον διμεταλλικό καταλύτη έφθανε σχεδόν στο 100% στο τέλος του, σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία της τάξης των $525^\circ C$. Επίσης το C_3H_6 μετατρέπεται σε CO_2 , κυρίως μέσω της οξείδωσης με μοριακό οξυγόνο και όχι μέσω της επιλεκτικής μείωσης του N_2O .

Σε άλλη έρευνα οι G. Pekridis et. al. [101], μελέτησαν τη συμπεριφορά του καταλύτη Pd/ Al_2O_3 για τη μείωση του N_2O με C_3H_6 . Επικεντρώθηκαν στην επίδραση του K στη μείωση του N_2O με υδρογονάνθρακες σε Pd/ Al_2O_3 καταλύτη. Διαπίστωσαν ότι το K ενισχύει σημαντικά την μείωση του N_2O με C_3H_6 αποδίδοντας σημαντικά το 50% της μετατροπής του N_2O σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ($100^\circ C$) σε σύγκριση με μη ενισχυμένους καταλύτες.

Οι Yamada et. al. [102] συνέκριναν τα καταλυτικά συστήματα Fe/ZSM-5 και Cu/ZSM-5. Η προσθήκη C_3H_6 ως αναγωγικού μέσου ενίσχυσε την καταλυτική διάσπαση του N_2O στην περίπτωση του Fe/ZSM-5, ενώ στην περίπτωση του Cu/ZSM-5 μειώθηκε. Ο καταλύτης Cu/ZSM-5 υπερτερούσε σε σχέση με την οξείδωση του C_3H_6 προς CO_2 και H_2O . Η ευεργετική δράση του C_3H_6 αποδόθηκε στην ρόφηση του στην καταλυτική επιφάνεια και στην εκλεκτική αλληλεπίδραση με το O_2 . Ο προτεινόμενος μηχανισμός απεικονίζεται στο Σχήμα 3.1.

Αμέσως μετά την δημοσίευση των Yamada et. al., ακολούθησαν οι C. Porphal et. al. [103], που μελέτησαν την καταλυτική διάσπαση και την επιλεκτική μείωση του N_2O με C_3H_6 χρησιμοποιώντας και αυτοί ζεολιθικούς καταλύτες Fe-MFI και Cu-MFI. Η καταλυτική δραστηριότητα εκτιμήθηκε από τη μετατροπή του N_2O σε N_2 . Τα αποτελέσματα που πήραν με την προσθήκη C_3H_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 C_3H_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 C_3H_6 και των δύο διαφορετικών μεταλλικών ιόντων.

Για την αναγωγή του N_2O 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. [104], 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. [105], παρατήρησαν μείωση της καταλυτικής ενεργότητας λόγω της παρουσίας του O_2 .

Και οι Komvokis et. al. [106] χρησιμοποίησαν το CO ως αναγωγικό μέσο για τον καταλύτη Ru/ γ - Al_2O_3 . Παρατήρησαν ότι η δραστηριότητα της διάσπασης του Ru/ γ - 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 .

Οι Tzitzios et. al. [107, 108] μελέτησαν την αναγωγή N_2O παρουσία CO σε διμεταλλικούς καταλύτες $Ag-Rh/Al_2O_3$ και $Ag-Pd/Al_2O_3$. παρατήρησαν και στις δύο περιπτώσεις ότι η προσθήκη μικρών ποσοτήτων Rh και Pd αντίστοιχα, αύξησε την καταλυτική ενεργότητα ενώ επιπλέον η ανθεκτικότητα των συστημάτων ως προς την παρεμποδιστική δράση του O_2 απεδέχθη ιδιαίτερα ικανοποιητική.

Επίσης και το CH_4 έχει χρησιμοποιηθεί ως αναγωγικό μέσο. Οι Tzitzios et. al. [100], 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. [104], 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 υπερέφερε 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. [109], 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 ίδια καταλυτικά συστήματα 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. Pekridis et. al. [101] 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°C σε έναν μη ενισχυμένο καταλύτη στους 355°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 Pekridis et. al. [110], 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 .

3.2.5 Επίδραση παρεμποδιστικών παραγόντων

3.2.5.1 Επίδραση O₂

Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αλληλεπίδραση του μοριακού O₂ με την καταλυτική επιφάνεια. Έτσι η παρεμπόδιση από το O₂ μπορεί να εξηγηθεί απλά από την αντιστρεπτή χημειοδιασπαστική προσρόφηση του οξυγόνου που γίνεται είτε απευθείας (βλ. αντίδραση 3.5), είτε μέσω προσρόφησης μοριακού O₂ (βλ. αντίδραση 3.8) στην επιφάνεια των μετάλλων [111, 112].



Στα οξειδία μετάλλων, η μοριακή αυτή προσρόφηση καταλήγει στο σχηματισμό [90], το οποίο μπορεί να αντιδράσει προς με τη συνεισφορά [112, 113]. Η έκταση ενός δευτέρου ηλεκτρονίου. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, τα δραστικά είδη μπορούν να μετασχηματιστούν σε πιο σταθερό δεσμό, σε αυτού του μετασχηματισμού εξαρτάται άμεσα από τη θερμοκρασία, τη μετάπτωση των ιόντων, την συγκέντρωση του στην επιφάνεια και την κινητικότητα του O₂. Πράγματι, έχουν αναφερθεί πολλοί τέτοιοι δεσμοί. Ο Winter [22, 114, 115] 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 N₂O. Για τους περοβσκίτες επίσης έχουν βρεθεί παρόμοιες σχέσεις [116]. Γενικά αυτό που προτείνεται είναι ότι η κρίσιμη παράμετρος στην εκρόφηση του O₂ είναι η απόσταση του δεσμού O–O στην επιφάνεια. Οι παραπάνω συσχετίσεις ισχύουν μόνο στην περίπτωση που η εκρόφηση του O₂ 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 [115] συνέκρινε την ενέργεια 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 οι Yamashita και Vannice [115] μελέτησαν τη διάσπαση του N_2O σε καταλύτες οξειδίων του μαγγανίου (Mn_2O_3) και 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 .

Ο Satsuma και οι συνεργάτες του [117] 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 .

Αργότερα, οι Chie Ohnishi et. al. [118], 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. [92], 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 γ -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 Komnokis et. al. [99], 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. Dacquin et. al. [89], μελέτησαν την καταλυτική διάσπαση του N_2O με καταλύτη $Pd/LaCoO_3$ παρουσία O_2 και συμπέραναν την μείωση της δραστηριότητάς του. Επίσης, οι Giescko et. al. [119], 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 ($750^\circ C$). Σε μία άλλη έρευνα οι J.N. Armor et. al. [90], μελέτησαν αρκετούς 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 [120, 121], ενώ στην περίπτωση του Cu, η αρνητική δράση του O_2 εξαρτιόταν από τη θερμοκρασία [7, 121], η οποία αποδίδεται στο σχηματισμό συμπλεγμάτων οξειδωμένων σωματιδίων Cu [120, 123], 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 [122, 124], 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. [10], χρησιμοποίησαν Fe-ζεόλιθους και οι Melián-Cabrera et. al. [125], χρησιμοποίησαν Fe-φερριερίτες και κατέληξαν ότι οι καταλύτες δείχνουν μια υψηλή μετατροπή του N_2O με την παρουσία O_2 .

Ο R. da Cruz [86] 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. [126], 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.

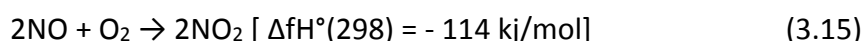
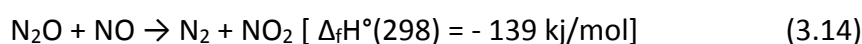
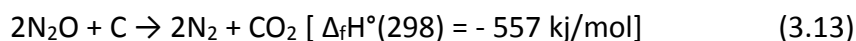
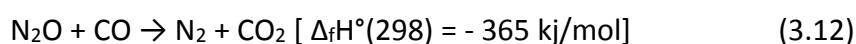
Η μη-παρεμποδιστική δράση του O_2 έχει εξηγηθεί υποθέτοντας ότι τα στάδια (3.6) και (3.7) περιγράφουν τον καταλυτικό κύκλο [77, 127, 128]. Σε αυτή την περίπτωση το N_2O δρα τόσο ως οξειδωτικός όσο και ως αναγωγικός παράγοντας. Η άποψη αυτή υποστηρίζεται από την γρήγορη ανταλλαγή O_2 μεταξύ του N_2O και 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) [123].

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 [7, 79, 80]. 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 [7]. Ο ρυθμός της διάσπασης του N_2O σε αυτές τις περιπτώσεις είναι ανάλογος της μερικής πίεσης, που υποδηλώνει ένα μοντέλο χημειοδιασπαστικής προσρόφησης. Το ίδιο παρατήρησε και ο Kawii με τους συνεργάτες του [129], 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 N₂O πάνω σε Fe δεν υφίσταται παρεμπόδιση από το O₂, πάνω σε Ni εμφανίζεται μια ασθενής παρεμπόδιση ενώ σε συστήματα Co η παρεμπόδιση από το O₂ είναι πολύ ισχυρή. Επίσης, από τα δεδομένα όλων των παραπάνω αναφορών, προκύπτει ότι τον πρώτο λόγο για τη διάσπαση του N₂O έχουν τα συστήματα του Co και του Cu λόγω της πολύ υψηλής δραστηριότητας 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 δραστηριότητα πάντως δεν είναι ο μοναδικός παράγοντας που καθορίζει την επιλογή του εκάστοτε καταλυτικού συστήματος.

3.2.5.2. Επίδραση άλλων αερίων

Η παρουσία άλλων αερίων στο μίγμα της αντίδρασης που περιέχει το N₂O, μπορεί να επηρεάσει το ρυθμό 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 (H₂O) και του διοξειδίου του θείου (SO₂). Η επίδρασή τους έχει κυρίως σημασία για πρακτικές εφαρμογές, αλλά οι μελέτες γύρω από τέτοια συστήματα είναι πολύ λιγότερες από ότι οι αντίστοιχες της αντίδρασης διάσπασης του N₂O.



Η παρουσία του H_2O στο αντιδρών μίγμα τροφοδοσίας μπορεί να επιδράσει με διάφορους τρόπους. Συνήθως παρεμποδίζει την αντίδραση διάσπασης του N_2O , υπάρχουν όμως και περιπτώσεις εργασιών στις οποίες διαπιστώθηκε ότι το H_2O δεν επηρεάζει τον καταλυτικό ρυθμό. Η επίδραση του H_2O είναι συνήθως αντιστρεπτή, εκτός βέβαια από τις περιπτώσεις στις οποίες προκαλείται μόνιμη αλλοίωση στη δομή του καταλυτικού συστήματος. 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 Komnokis et. al. [120]. Το γεγονός ότι το νερό έχει επιβλαβή επίδραση στη διάσπαση του N_2O συμπέραναν και οι Konsolakis et. al. [94], οι οποίοι μελετώντας τη διάσπαση του N_2O σε φορέα Pt/Al_2O_3 κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η επιβλαβής αυτή επίδραση αποδίδεται στη μόνιμη και μη αναστρέψιμη οξείδωση του Pt .

Το SO_2 είναι δηλητήριο για τους οξειδωτικούς καταλύτες που οφείλεται στο σχηματισμό θειικών αλάτων στην επιφάνεια. Όσον αφορά στις εφαρμογές καταλυτών στη διάσπαση του N_2O οι πιο πολλές μελέτες δείχνουν ότι η παρουσία SO_2 στην τροφοδοσία μειώνει την ενεργότητα του καταλύτη. Οι Marnellos et. al. [130] 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 υδρογονάνθρακα στην τροφοδοσία θα μπορούσε να ενισχύσει την ενεργότητα αλλά και τη σταθερότητα του συστήματος, αποτρέποντας τη δημιουργία θειικών ειδών. Στην περίπτωση του καταλύτη $Fe/ZSM-5$ η παρουσία του SO_2 αύξησε την ενεργότητα ως προς τη διάσπαση του N_2O . Τέλος, είναι λίγα τα καταλυτικά συστήματα που εμφανίζουν καλή συμπεριφορά στο SO_2 , όπως το $Co/ZSM-5$ και συστήματα με κυρίως δραστική φάση το Rh_2O_3 .

Ένας σημαντικός στόχος στην ανάπτυξη των καταλυτών είναι η αντοχή τους σε SO_2 . αυτό έχει μελετηθεί στους περοβσκίτες, για την περίπτωση των οξειδωτικών αντιδράσεων. Η προσθήκη στοιχείων που έχουν τάση να μη σχηματίζουν εύκολα θειικά άλατα (Ti , Zr) αυξάνουν την αντοχή του καταλύτη στη δηλητηρίαση του SO_2 .

μέχρι σήμερα τα καταλυτικά συστήματα που εμφανίζουν καλή συμπεριφορά είναι λίγα, όπως το Co-ZSM-5 και συστήματα στα οποία κυρίως δραστική φάση είναι το Rh₂O₃. Αυτά τα συστήματα έχει αναφερθεί ότι παρουσιάζουν αντοχή και στη δηλητηρίαση από τα αλογόνα [100].

Κεφάλαιο 4ο

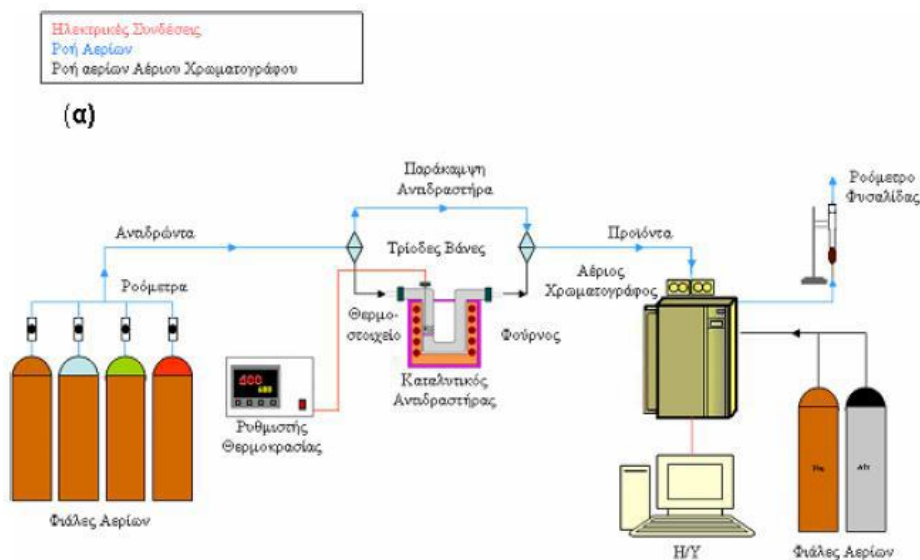
Πειραματικό μέρος

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 την ανάλυση των αντιδρώντων και προϊόντων αερίων.



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

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 O₂ (2%), το N₂O (0,1%) και το C₃H₆ (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 $\pm 0,75$ °C, 400-1250 °C
Θερμοηλεκτρική ικανότητα	41 $\mu\text{V/K}$

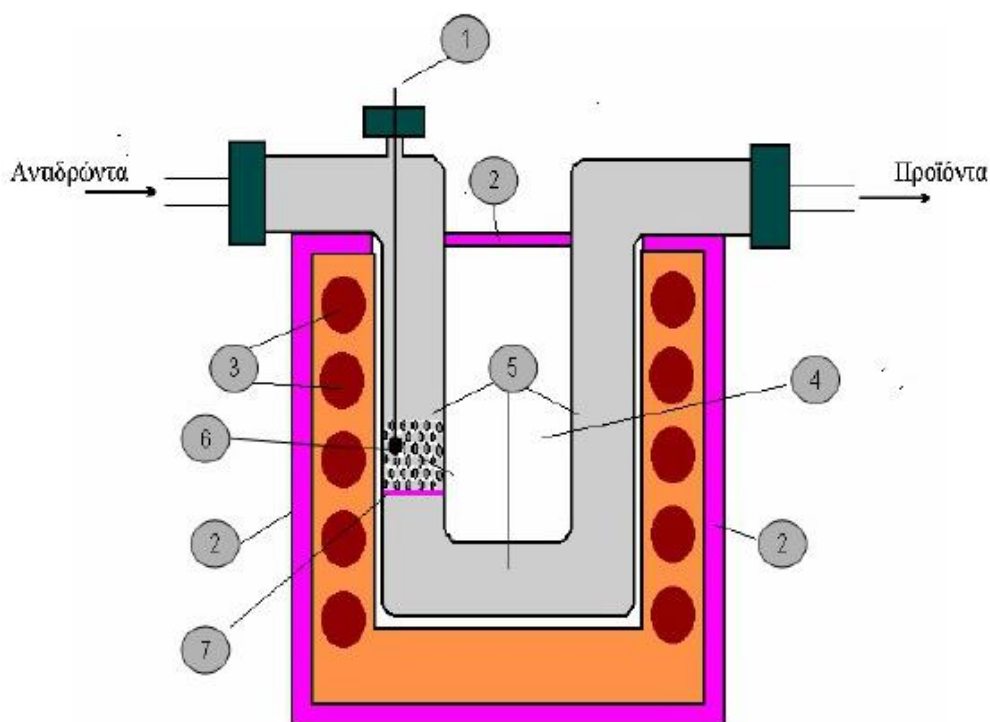


Σχήμα 4.2: Θερμορυθμιστής (πάνω, τρέχουσα θεροκρασία, κάτω, επιθυμητή)

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 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 τη φρίτα εναποτίθονταν ένα λεπτό στρώμα (0.05 gr) από κόκκους χαλαζία (quartz).

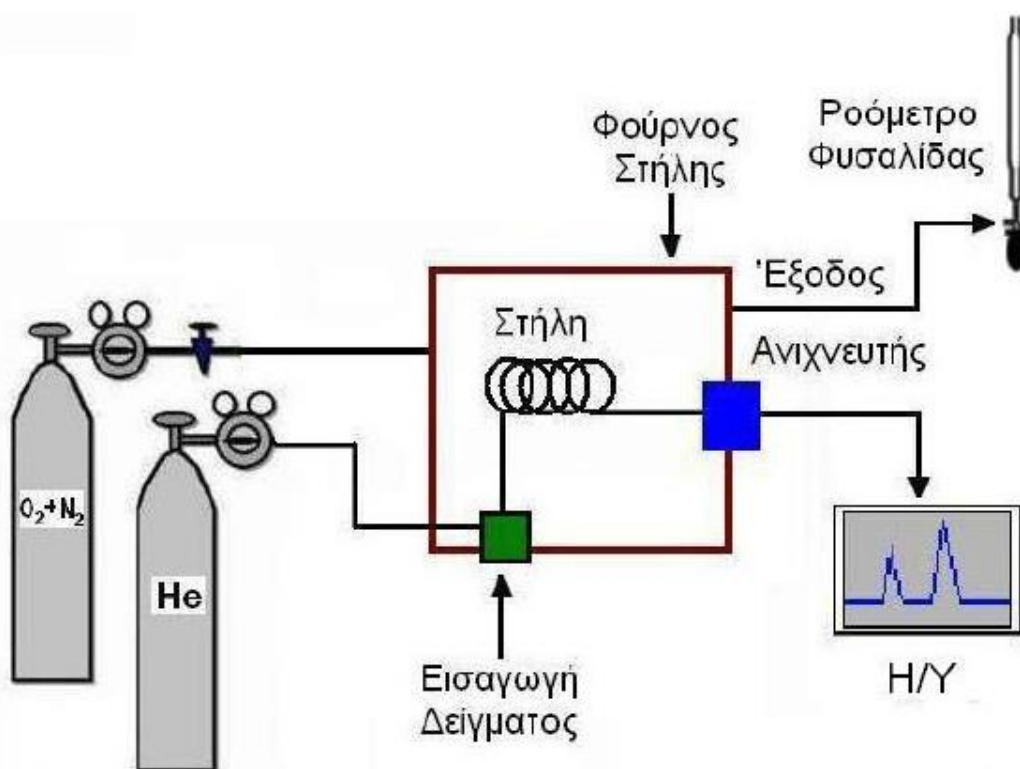


Σχήμα 4.3: Καταλυτικός αντιδραστήρας σταθερής κλίνης. Σχηματική απεικόνιση:.

(1: θερμοστοιχείο, 2: θερμική μόνωση, 3: θερμικές αντιστάσεις, 4: θάλαμος ελεγχόμενης 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 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 και 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.

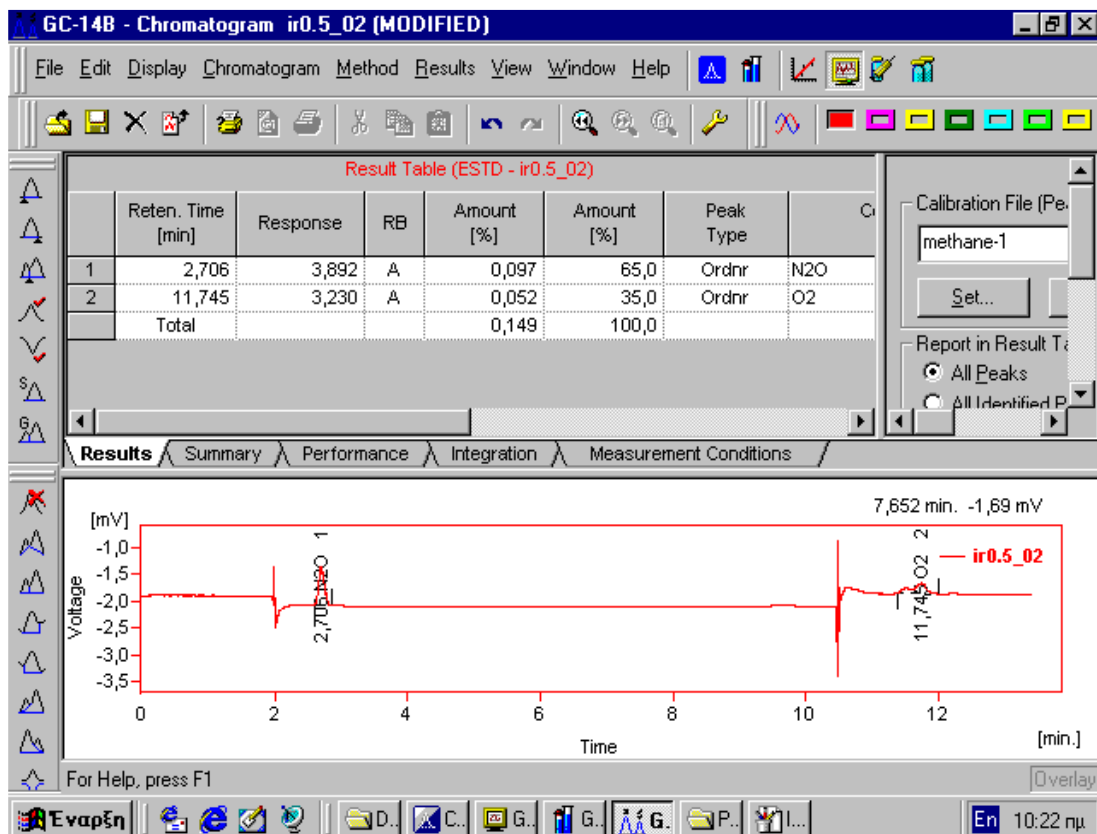
Στην παρούσα διπλωματική μελέτη χρησιμοποιήθηκε ο αέριος χρωματογράφος Shimadzu (GC-14B), ο οποίος ήταν εξοπλισμένος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και δύο χρωματογραφικές στήλες πλήρωσης, μία στήλη Porapak QS, για την ανάλυση των CO₂, N₂O, H₂O, C₃H₆ και μία στήλη Molecular Sieve 13X, για την ανάλυση των αερίων H₂, CO, NO, CH₄, O₂ και N₂. Ο ποσοτικός προσδιορισμός του ποσοστού των συστατικών γίνεται με βάση το συνολικό βάρος τους και σύμφωνα με το μέγεθος του ηλεκτρικού σήματος που προκύπτει με αριθμητική ολοκλήρωση της κορυφής σχήματος Λ για το κάθε συστατικό. Οι δύο στήλες ήταν συνδεδεμένες σε σειρά με δύο 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 N₂O, 1000 ppm C₃H₆ και 2% O₂, 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 N₂O παρουσία καταλύτη: Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των τελικών προϊόντων της αντίδρασης διάσπασης του N₂O γίνεται με λήψη χρωματογραφημάτων ανά 20 °C στο θερμοκρασιακό εύρος 200-600°C.



Σχήμα 4.5: Εικόνα τυπικού χρωματογραφήματος

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

1. 1000 ppm N₂O/He
2. 1000 ppm N₂O/He + 2% O₂/He
3. 1000 ppm N₂O/He + 1000 ppm C₃H₆/He + 2% O₂/He

4.3 Παρασκευή καταλυτών

Οι στηριζόμενοι καταλύτες ευγενών μετάλλων παρασκευάστηκαν με την τεχνική του ξηρού εμποτισμού. Ως φορείς χρησιμοποιήθηκαν μεικτά οξείδια AlCe και AlCeLa, τα οποία και παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της καταβύθισης με χρήση υδατικών διαλυμάτων των αντίστοιχων πρόδρομων ενώσεων, του Al ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), του Ce ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) και του La ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Οπότε ακολουθεί ανάμιξη των διαλυμάτων των πρόδρομων ενώσεων και προσθήκη NH_3 (~25%) υπό ανάδευση. Η προσθήκη NH_3 (~25%) πραγματοποιείται με γρήγορο ρυθμό, ούτως ώστε το pH να φτάσει γρήγορα στο ~9-10 και να επιτευχθεί ταυτόχρονη καταβύθιση (το Al καταβυθίζεται σε pH~4, το Ce σε pH~6 και το La σε pH~9). Κατόπιν παρακολουθείται το pH το οποίο και διατηρείται στο 10 (για 3 hrs) προσθέτοντας NH_3 . Στην συνέχεια ακολουθεί φιλτράρισμα του πηκτώματος μέσω φίλτρων διήθησης. Και τέλος, ακολουθεί ξήρανση στους 110°C για 12 hrs και πύρωση στους 600°C για 2 hrs σε οξειδωτική ατμόσφαιρα. Για την ενσωμάτωση των ευγενών μετάλλων Pt, Ir και Pd με την τεχνική του εμποτισμού χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα των πρόδρομων αλάτων $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ και $\text{PdNO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, αντίστοιχα, σε κατάλληλη συγκέντρωση, ώστε να επιτευχθεί 0.5% κ.β. μεταλλική φόρτιση Pt, Ir ή Pd στο τελικό προϊόν. Ακολούθησε ολονύκτια ξήρανση των καταλυτικών δειγμάτων (100°C/12hr), και πύρωση στους 600°C για 3 hrs για τους καταλύτες Ir και Pt, ενώ για τους καταλύτες Pd για 6 hrs, σε οξειδωτική ατμόσφαιρα.

4.4 Μέθοδοι χαρακτηρισμού των καταλυτών

4.4.1 Δομικός Χαρακτηρισμός (XRD)

Η κρυσταλλική δομή των καταλυτών προσδιορίστηκε μέσω της μεθόδου XRD σε περιθλασίμετρο Siemens D 500 στα 40 kV και 30 mA με Cu και ακτινοβολία K_α ($\lambda=0,154$ nm). Καταγράφηκαν ακτινογραφήματα XRD σε εύρος γωνίας περίθλασης

$2\theta=2-80^\circ$ με ρυθμό σάρωσης της τάξης των 0.02° ανά 2s. Χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Scherrer για να προσδιοριστεί το μέγεθος των κρυσταλλιτών των διαφόρων φάσεων με βάση την ένταση των οξύτερων κορυφών περίθλασής τους.

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 Μορφολογικός χαρακτηρισμός (TEM)

Τα δείγματα για το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (TEM) παρασκευάστηκαν με ήπια λείανση των καταλυτικών κόνεων σε υψηλής καθαρότητας αιθανόλη χρησιμοποιώντας αχάτινο γουδί. Μια σταγόνα του διαλύματος εναποτίθεται σε μία μεμβράνη υποστηριγμένη σε πλέγμα Cu και αφήνεται να εξατμιστεί υπό συνθήκες περιβάλλοντος. Τα πειράματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διεξήχθησαν σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο υψηλής ανάλυσης JEOL 2011 (HRTEM), που λειτουργεί σε 200 kV, με σημείο ανάλυσης 0,23 nm. Η στοιχειακή ανάλυση διεξήχθη με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας ακτινών X ενεργειακής διασποράς (EDS), χρησιμοποιώντας έναν ανιχνευτή Oxford Instruments INCAx ψυχόμενο με υγρό άζωτο με υπέρλεπτο παράθυρο.

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

4.4.3 Στοιχειακή ανάλυση (ICP)

Η τεχνική ICP-AES είναι μία φασματοφωτομετρική τεχνική που εκμεταλλεύεται το γεγονός ότι τα διεγερμένα ηλεκτρόνια εκπέμπουν ενέργεια, σε συγκεκριμένο μήκος κύματος, όταν επιστρέφουν στη βασική κατάσταση. Η ένταση της ενέργειας που εκπέμπεται είναι ανάλογη της ποσότητας (συγκέντρωσης) του στοιχείου αυτού στο υπό ανάλυση δείγμα. Έτσι, προσδιορίζοντας ποια μήκη κύματος εκπέμπονται από ένα δείγμα και τις αντίστοιχες εντάσεις είναι δυνατή η εύρεση της στοιχειακής

σύστασης ενός δείγματος. Η διέγερση των ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται με Επαγωγικά Συζευγμένο πλάσμα (Inductively Coupled Plasma, ICP) που παράγεται σε αέριο Ar σε ατμοσφαιρική πίεση και διατηρείται με παροχή ενέργειας επαγωγικής σύζευξης από πεδίο υψηλής συχνότητας που δημιουργείται από επαγωγικό πηνίο εναλλασσόμενου ρεύματος ~30MHz και ισχύος ~1000-2000W. Η θερμοκρασία του πλάσματος είναι τέτοια (7000-10000 K) ώστε να είναι κατάλληλη για την ατμοποίηση, διέγερση και ιονισμό των στοιχείων του δείγματος (Σχήμα 7).

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

4.4.4 Ειδική επιφάνεια (BET)

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των παρασκευασμένων καταλυτών προσδιορίστηκαν με ισόθερμες καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης σε θερμοκρασία -196 °C χρησιμοποιώντας τη συσκευή Nova 2200e (Quantachrome). Η ειδική επιφάνεια BET των καταλυτικών δειγμάτων προέκυψε σύμφωνα με τη μέθοδο Brunauer–Emmett–Teller (BET) σε σχετική πίεση εύρους 0,05-0,30. Ο συνολικός όγκος των πόρων υπολογίστηκε με βάση τον όγκο του αζώτου στην υψηλότερη σχετική πίεση, ενώ η μέση διάμετρος πόρου προσδιορίστηκε μέσω της μεθόδου BJH. Πριν τις μετρήσεις έγινε απαερίωση των δειγμάτων στους 350 °C για 5 ώρες υπό συνθήκες κενού

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

4.4.5 Redox χαρακτηρισμός (H₂-TPR)

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με υδρογόνο στα μικτά οξείδια πριν την διαδικασία του εμποτισμού των μετάλλων. Αρχικά, έγινε μια προκατεργασία (treatment), το οποίο περιελάμβανε θέρμανση

μέχρι τους 300°C , με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ και παραμονή για 1h , υπό ροή He ($50\text{ cc}/\text{min}$). Στη συνέχεια έλαβε χώρα η αναγωγή, με μίγμα αερίων H_2/He 5%, με ροή $50\text{ cc}/\text{min}$. Ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας ήταν $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ και η θερμοκρασία έφτασε στους 900°C . Η τελική θερμοκρασία στο στάδιο της αναγωγής των πειραμάτων με υπόστρωμα την αλουμίνα ήταν 600°C , ενώ στην περίπτωση των μικτών οξειδίων AlCe και AlCeLa (μη εμποτισμένων) αυξήθηκε στους 900°C , γιατί οι φάσεις των οξειδίων Ce που σχηματίζονται, έχουν ως θερμοκρασιακή περιοχή αναγωγής: $\sim 320\text{-}1000^{\circ}\text{C}$.

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

Κεφάλαιο 5ο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

5.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των καταλυτών

5.1.1 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός (BET) και στοιχειακή ανάλυση (ICP) των καταλυτών

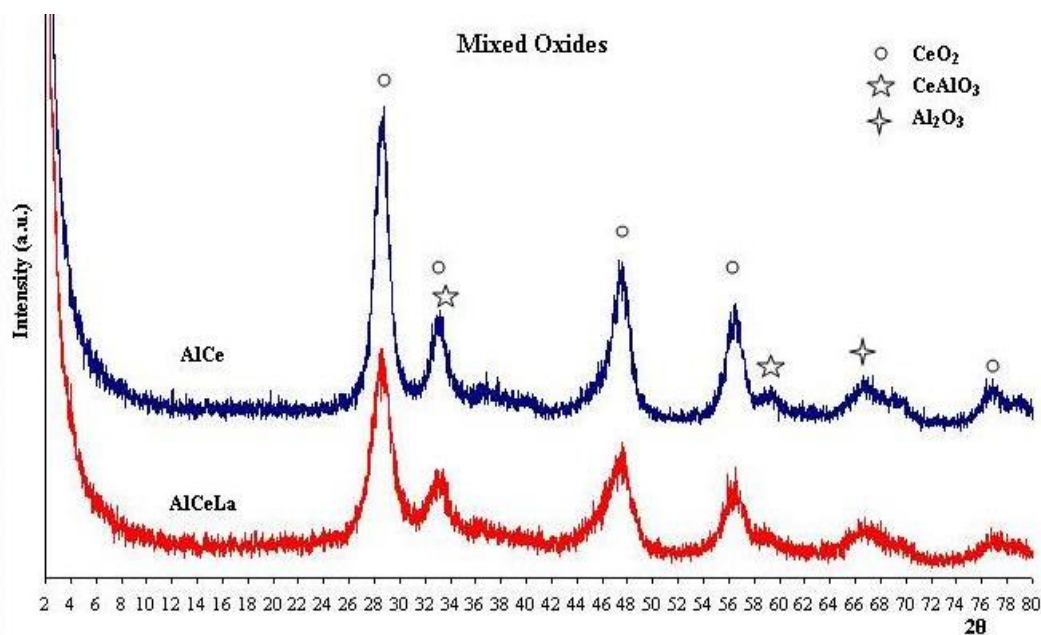
Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους της συγκαταβύθισης και του ξηρού εμποτισμού, οι οποίες περιγράφονται αναλυτικά στην ενότητα 4.3. Ως υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν τα μίκτα οξειδία: 80% Al_2O_3 -20% CeO_2 (AlCe) και 80% Al_2O_3 -20% $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (AlCeLa) στα οποία έγινε εναπόθεση των πολύτιμων μετάλλων Ir, Pd και Pt σε ποσοστό 0.5% κ.β. με τη μέθοδο του ξηρού εμποτισμού. Το ποσοστό εμποτισμού του μετάλλου καθώς και η ειδική επιφάνεια των καταλυτών προσδιορίστηκαν με τις τεχνικές ICP και BET και συνοψίζονται στον Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα ICP και BET των καταλυτικών δειγμάτων

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΠΡΟΔΡΟΜΗ ΕΝΩΣΗ	ΦΟΡΤΙΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥ (%wt)	ICP ΑΝΑΛΥΣΗ (ppm)	ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (m ² /g)
AlCe_support	-	-	-	206.57
Ir/ AlCe	IrCl ₃ ·H ₂ O	0.5	-	170.64
AlCe_support	-	-	-	204.63
Pd/ AlCe	Pd(NO ₃) ₂ ·xH ₂ O	0.5	4586	179.99
AlCe_support	-	-	-	190.37
Pt/ AlCe	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	0.5	4212	169.57
AlCeLa_support	-	-	-	196.206
Ir/ AlCeLa	IrCl ₃ ·H ₂ O	0.5	-	Υπό εξέλιξη
AlCeLa_support	-	-	-	196.811
Pd/ AlCeLa	Pd(NO ₃) ₂ ·xH ₂ O	0.5	4978	178.911
AlCeLa_support	-	-	-	196.15
Pt/ AlCeLa	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	0.5	5190	Υπό εξέλιξη

5.1.2 Χαρακτηρισμός της δομής των καταλυτών (XRD)

Τα XRD ακτινογραφήματα των μεικτών οξειδίων AlCe και AlCeLa που χρησιμοποιήθηκαν ως φορείς για την εναπόθεση των πολύτιμων μετάλλων Pt, Pd και Ir, παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.1.

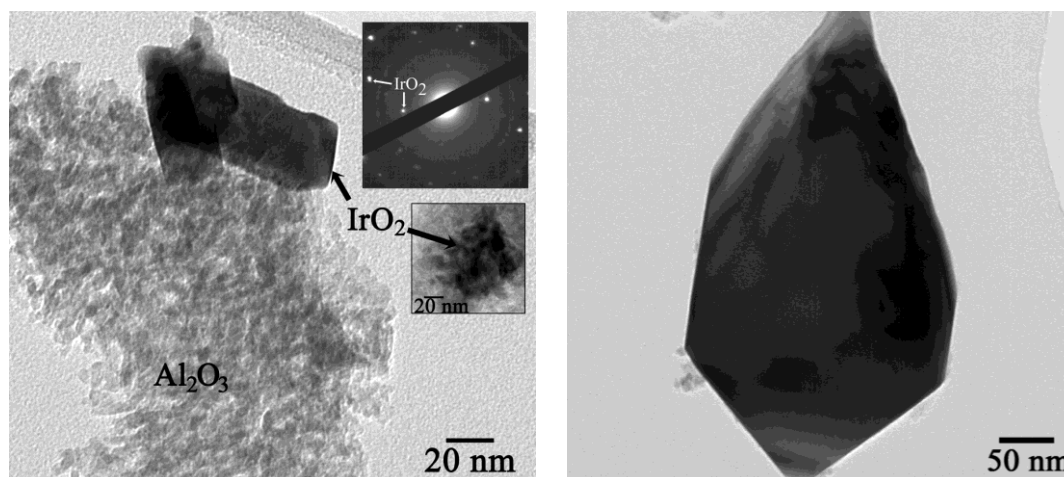


Σχήμα 5.1: Ακτινογραφήματα XRD των μεικτών οξειδίων AlCe και AlCeLa

Όπως διαπιστώνεται από το παραπάνω σχήμα, το υπόστρωμα AlCe εμφανίζει χαρακτηριστικές κορυφές σε γωνίες περίθλασης $2\theta=28.5^\circ$, 33.3° , 47.5° , 56.4° και 76.5° [1, 2], ενώ οι μικρής έντασης κορυφές CeAlO_3 ($2\theta=33.5^\circ$ και 60°) [1] μπορούν να αποδοθούν σε μικρού μεγέθους κρυσταλλίτες με χαρακτηριστική δομή περοβσκιτών [3]. Αντιθέτως, στην περίπτωση του AlCeLa υποστρώματος δεν παρατηρήθηκαν κορυφές περίθλασης που να συνδέονται με κρυσταλλικές φάσεις La_2O_3 ή LaAlO_3 , πιθανόν λόγω της υψηλής διασποράς του La στην επιφάνεια του υποστρώματος AlCe [4, 5]. Εμμέσως, η παρουσία του La είναι εμφανής μέσω των διαφορών που υπάρχουν στις εντάσεις των κορυφών των CeO_2 παρουσία και απουσία λανθανίου. Συγκεκριμένα, παρουσία λανθανίου η ένταση των κορυφών του CeO_2 ελαττώνεται [2].

5.1.3 Μορφολογικός χαρακτηρισμός των καταλυτών (TEM)

Αντιπροσωπευτικές εικόνες TEM του μη προωθημένου καταλύτη Ir/Al και του ενισχυμένου καταλύτη (Ir/AlCeLa) με ταυτόχρονη ενσωμάτωση CeO_2 και La_2O_3 στον φορέα AlO_3 , παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.2.



Σχήμα 5.2: Αντιπροσωπευτικές εικόνες TEM των καταλυτών (α) Ir/Al και (β) Ir/AlCeLa

Η μορφολογία του μη προωθημένου καταλύτη απεικονίζεται στο Σχήμα 5.2α, όπου διακρίνεται το μεγάλο μέγεθος των καταλυτικών σωματιδίων IrO_2 , τα οποία διαθέτουν απλή τετραγωνική κρυσταλλική μορφολογία, με μέγεθος γύρω στα 70 nm ή και μικρότερα σωματίδια που τείνουν να σχηματίζουν πυκνά συσσωματώματα

στην επιφάνεια του φορέα Al₂O₃.

Τα αποτελέσματα της μορφολογικής ανάλυσης στον ενισχυμένο καταλύτη Ir/AlCeLa (Σχήμα 5.2β), υποδηλώνουν το σχηματισμό μεγαλύτερου μεγέθους κρυσταλλιτών IrO₂. Έτσι παρόλο που η φόρτιση σε Ir παραμένει ίδια και στους δύο καταλύτες (Ir/Al και Ir/AlCeLa), το μέσο μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται περίπου στα 500 nm στον καταλύτη Ir/AlCeLa.

5.1.4 Αποτελέσματα πειραμάτων θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με H₂ (H₂-TPR)

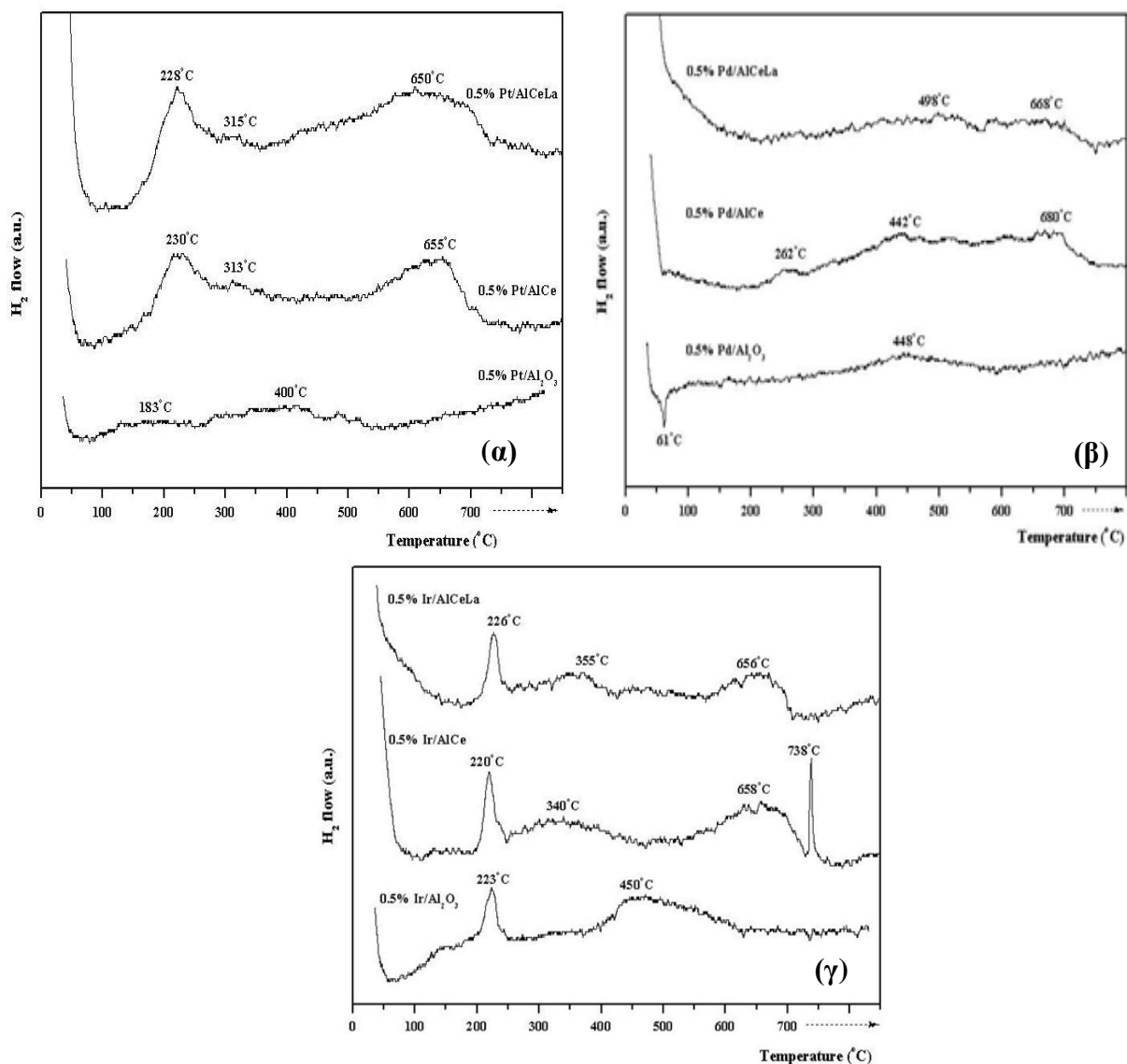
Οι H₂-TPR καμπύλες των Pt-, Pd- και Ir- υποστηριγμένων καταλυτών στα μεικτά οξείδια AlCe και AlCeLa, παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.3. Οι συνολικές ποσότητες κατανάλωσης H₂ (μmol/g καταλύτη) καθώς και η θερμοκρασία που αντιστοιχεί σε κάθε κορυφή αναγωγής συνοψίζονται στον Πίνακα 5.2.

Πίνακας 5.2: Χαρακτηριστικά των θερμοκρασιών αναγωγής των καταλυτών

Sample	T _{reduction} (°C)				H ₂ consumption (μmol/g catalyst)			
	1 st peak	2 nd peak	3 rd peak	4 th peak	1 st peak	2 nd peak	3 rd peak	4 th peak
Ir (0.5%)/ Al ₂ O ₃	223	450	-	-	19,60	97,14	-	-
Ir (0.5%)/ AlCe	220	340	658	738	25,54	59,59	72,36	10,20
Ir (0.5%)/AlCeLa	226	355	656	-	22,76	29,68	37,05	-
Pd (0.5%)/ Al ₂ O ₃	61	448	-	-	8,53	48,24	-	-
Pd (0.5%)/ AlCe	262	442	680	-	5,52	21,24	8,41	-
Pd (0.5%)/AlCeLa	-	498	668	-	-	46,00	38,16	-
Pt (0.5%)/ Al ₂ O ₃	183	400	-	-	119,43		-	-
Pt (0.5%)/ AlCe	230	313	655	-	29,74	4,25	71,51	-
Pt (0.5%)/AlCeLa	228	315	650	-	32,60	5,64	93,27	-
AlCe	-	366	573	813	-	6,81	11,49	18,3
AlCeLa	-	-	570	813	-	-	20,41	19,15

Όπως διαπιστώνεται από τη συγκριτική μελέτη των καμπυλών αναγωγής όλων των καταλυτικών δειγμάτων (Σχήμα 5.3), οι υποστηριγμένοι καταλύτες Pt- (Σχήμα 5.3α) έδωσαν καλύτερες κορυφές στα μικτά οξειδία (AlCe και AlCeLa) απ' ό τι στο υπόστρωμα Al₂O₃ λόγω των καλύτερων ποσοστών εμποτισμού της πλατίνας στα μικτά οξειδία. Η πρώτη κορυφή αναγωγής αποδίδεται στην αναγωγή των οξειδίων πλατίνας (PtO₂), τα οποία σύμφωνα με την βιβλιογραφία, ανάγονται σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από 450°C [131] και ειδικότερα στους 110°C [132] καθώς και στους 220-250°C [133]. Εκτός από την αναγωγή των οξειδίων PtO₂, η κορυφή αναγωγής στους 227°C αποδίδεται στην αναγωγή των ειδών της μορφής PtCl_xO_y, εξαιτίας της ένωσης H₂PtCl₆·6H₂O που χρησιμοποιείται ως πρόδρομο άλας. Στην συνέχεια όσον αφορά στους καταλύτες Pd- (Σχήμα 5.3β), υπήρξε μια δυσκολία στην διάκριση της ακριβής θερμοκρασίας αναγωγής των φάσεων που σχηματίστηκαν, λόγω της χαμηλής έντασης των κορυφών, που είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση έντονου «θορύβου» στα διαγράμματα (κυρίως στα υποστρώματα AlCe & AlCeLa). Γενικότερα μέσω του χαρακτηρισμού TPR δεν ταυτοποιήθηκαν κορυφές οξειδίων Pd, λόγω της αναγωγής τους σε θερμοκρασίες μικρότερες των 25°C.

Αναφορικά με τους καταλύτες Ir- (Σχήμα 5.3γ) παρουσίασαν την ίδια κορυφή αναγωγής και στα τρία υποστρώματα σε θερμοκρασία περίπου 218-226°C (Πίνακας 5.2), η οποία σύμφωνα με βιβλιογραφικές μελέτες οφείλεται στην αναγωγή των κρυσταλλιτών IrO₂ [134].



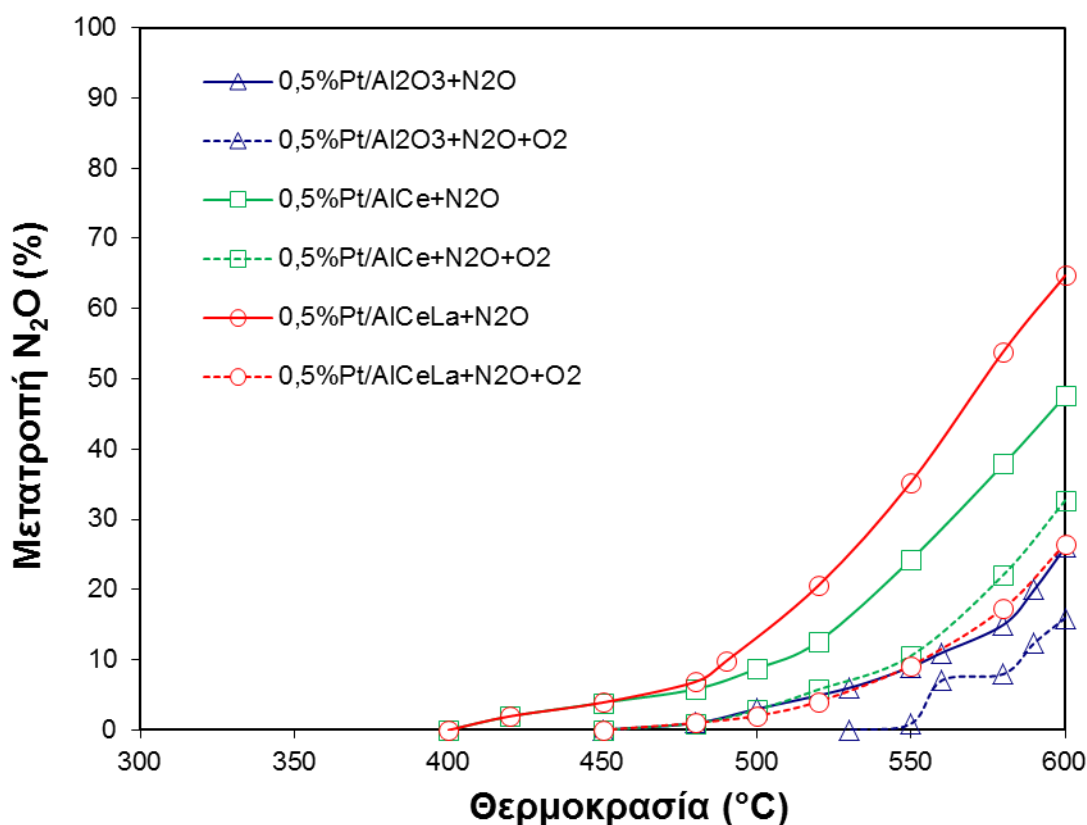
Σχήμα 5.3: Καμπύλες αναγωγής των υποστηριγμένων καταλυτών α) Pt- β) Pd- και γ) Ir- σε απλό (Al_2O_3) και ενισχυμένο φορέα (AlCe και AlCeLa)

Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι οι ευρείες κορυφές που παρατηρούνται στις καμπύλες των ενισχυμένων καταλυτών, στις θερμοκρασιακές ζώνες 320-550°C και 800-1000°C, σχετίζονται με την αναγωγή των επιφανειακών και εσωτερικών (bulk) κρυσταλλιτών CeO_2 . Αντίστοιχα στις καμπύλες των μη προωθημένων καταλυτικών συστημάτων, η ευρεία κορυφή που παρατηρείται στους 400-500°C συνδέεται με το υπόστρωμα της Al_2O_3 .

5.2 Αποτελέσματα αξιολόγησης της ενεργότητας των καταλυτικών συστημάτων

5.2.1 Επίδραση των δομικών ενισχυτών στην καταλυτική δράση απουσία και παρουσία οξυγόνου

Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζεται η μετατροπή του N_2O συναρτήσει της θερμοκρασίας για το μη ενισχυμένο καταλύτη (Pt/Al) καθώς και για τους δομικά ενισχυμένους με CeO_2 (AlCe) ή/και La_2O_3 (AlCeLa) καταλύτες. Είναι εμφανές ότι ο μη προωθημένος καταλύτης Pt/Al παρουσιάζει τη χειρότερη συμπεριφορά, με μέγιστη μετατροπή απουσία O_2 που δεν υπερβαίνει το 26%. Στους 600°C. Με την προσθήκη CeO_2 στον φορέα Al_2O_3 (AlCe) παρατηρείται σημαντική ενίσχυση της διάσπασης του N_2O , οδηγώντας σε 47,57%. Η αναβαθμισμένη αυτή καταλυτική συμπεριφορά ενισχύεται περαιτέρω από την ταυτόχρονη ενσωμάτωση των οξειδίων CeO_2 και La_2O_3 στον φορέα Al_2O_3 (καταλύτης AlCeLa). Όπως διαπιστώνεται από το Σχήμα 5.4, η παρουσία O_2 προκαλεί αρνητική επίδραση στην καταλυτική δράση του Pt, μετατοπίζοντας τις καμπύλες μετατροπής N_2O σε πιο υψηλές θερμοκρασίες. Παρόλο που με τον καταλύτη Pt/AlCeLa επιτυγχάνεται απουσία O_2 μέγιστη μετατροπή του N_2O (64,71% στους 600°C), ο καταλύτης Pt/AlCe φαίνεται να ανθίσταται περισσότερο στην προσθήκη O_2 .

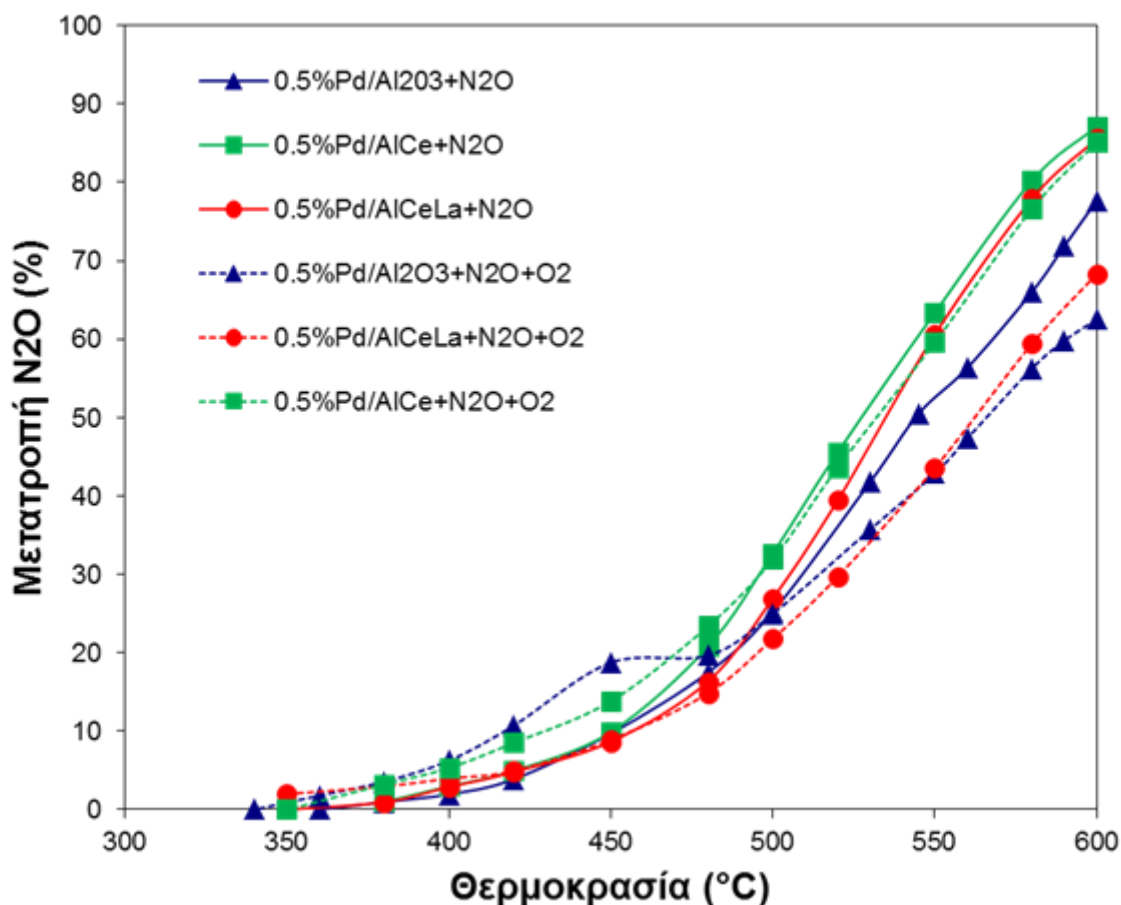


Σχήμα 5.4: Μετατροπή N₂O συναρτήσει της θερμοκρασίας, απουσία ή παρουσία O₂.

Συνθήκες αντίδρασης: 1000rpm N₂O, 2% O₂, GHSV=40000 h⁻¹

Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στη διάσπαση του N₂O παρουσία και απουσία οξυγόνου για το μη ενισχυμένο καταλύτη Pd/Al καθώς και για τους ενισχυμένους καταλύτες Pd/AlCe και Pd/AlCeLa με χαμηλή φόρτιση σε ευγενές μέταλλο Pd (0,5% κ.β.). Όπως διαπιστώνεται, ο μη προωθημένος καταλύτης Pd/Al παρουσιάζει την χειρότερη συμπεριφορά, καθώς στους 600°C επιτυγχάνεται 77,76% μετατροπή του N₂O. Με την προσθήκη του CeO₂ στον φορέα Al₂O₃ ενισχύεται η διάσπαση του N₂O (87,13% μετατροπή στους 600°C), ωστόσο η παραπάνω ενίσχυση δεν είναι αντίστοιχη με αυτήν που παρατηρείται στην περίπτωση του καταλύτη Pt/AlCe. Η περαιτέρω ενίσχυση του φορέα με την προσθήκη του La₂O₃ δεν οδηγεί σε βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς. Ιδιαίτερα αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι ο καταλύτης Pd/AlCe διατηρεί την ενεργότητα του ακόμη και σε οξειδωτικές συνθήκες, διατηρώντας την υπεροχή του

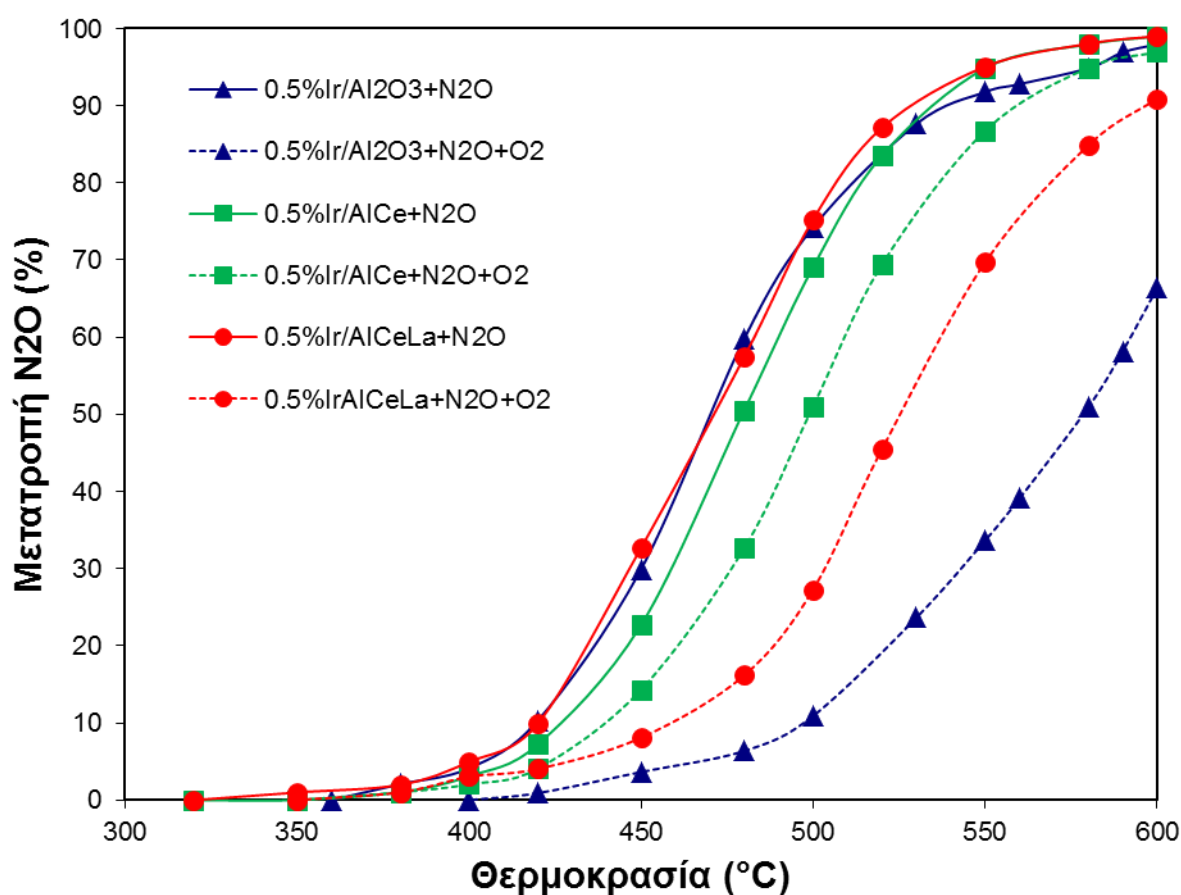
σε σχέση με τον διπλα τροποποιημένο φορέα AlCeLa.



Σχήμα 5.5: Επίδραση της φόρτισης του μετάλλου Pd στη διάσπαση του N₂O απουσία και παρουσία οξυγόνου. Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N₂O, 2% O₂, GHSV=40.000 h⁻¹.

Ανάλογα συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση των δομικών ενισχυτών, συνάγονται και στην περίπτωση του Ir. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.6, όπου παρουσιάζεται η μετατροπή του N₂O παρουσία και απουσία οξυγόνου, για τους καταλύτες Ir/Al, Ir/AlCe και Ir/AlCeLa, η ταυτόχρονη ενσωμάτωση των σπάνιων γαιών (CeO₂, La₂O₃) στον φορέα Al₂O₃ βελτιώνει ελάχιστα την απόδοση του καταλύτη οδηγώντας σε 99,01% μετατροπή του N₂O στους 600°C. Η αυξημένη ενεργότητα που εμφανίζει το μέταλλο Ir στην απευθείας διάσπαση του N₂O, είναι χαρακτηριστική τόσο στον μη προωθημένο καταλύτη (Ir/Al) όσο και στους δομικά ενισχυμένοι καταλύτες (Ir/AlCe και Ir/AlCeLa). Ωστόσο είναι εμφανές ότι η παρουσία 2% O₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας συντελεί σε σημαντική υποβάθμιση της

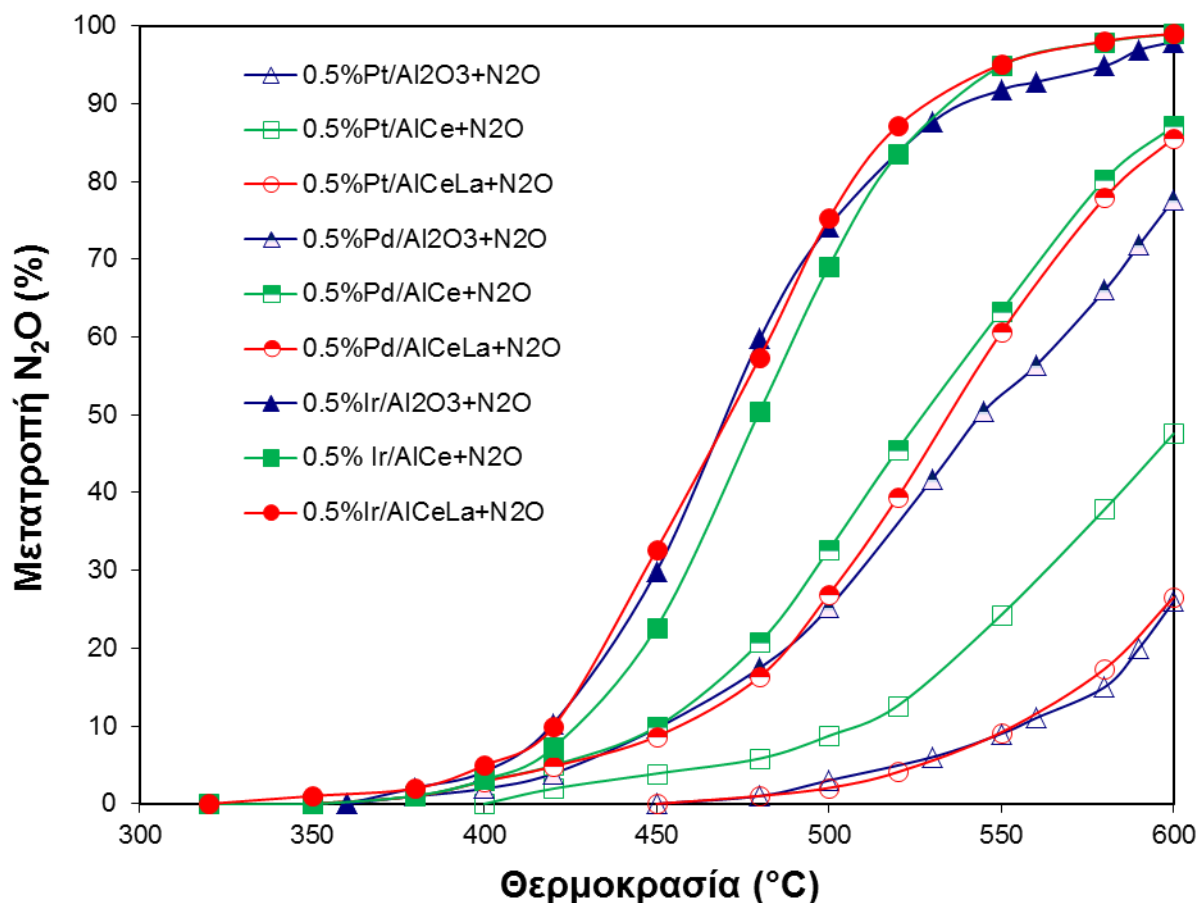
ενεργότητας του μη προωθημένου καταλύτη (Ir/AlCe), οδηγώντας σε 96,94% μετατροπή στους 600°C. Παρόλο που το O₂ αποδεικνύεται ότι παρεμποδίζει την αντίδραση διάσπασης του N₂O, από το παρακάτω σχήμα συμπεραίνεται ότι οι δομικά ενισχυμένοι καταλύτες διατηρούν τον υψηλό ρυθμό μετατροπής του N₂O κάτω από αυτές τις συνθήκες (αντίδραση N₂O+O₂) υποδηλώνοντας την ευεργετική επίδραση των σπάνιων γαιών στην εγγενή καταλυτική δραστηριότητα. Μάλιστα, ο καταλύτης Ir/AlCe φαίνεται να είναι πολύ αποδοτικός απουσία και παρουσία οξυγόνου σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες αφού οι βαθμοί μετατροπής N₂O στους 600°C είναι 98,7 και 96,94%, απουσία και παρουσία O₂ αντίστοιχα.



Σχήμα 5.6: Επίδραση της φόρτισης του μετάλλου Ir στη διάσπαση του N₂O απουσία και παρουσία οξυγόνου. Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N₂O, 2% O₂, GHSV=40.000 h⁻¹.

5.2.2 Επίδραση της φύσης του μετάλλου στη διάσπαση του N₂O απουσία και παρουσία O₂

Στα Σχήματα 5.7 και 5.8 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στη διάσπαση του N₂O απουσία και παρουσία O₂, για τους μη ενισχυμένους καθώς και για τους ενισχυμένους με CeO₂ ή/και La₂O₃ καταλύτες. Σε όλες τις περιπτώσεις η φόρτιση του ευγενούς μετάλλου είναι 0,5% κ.β.

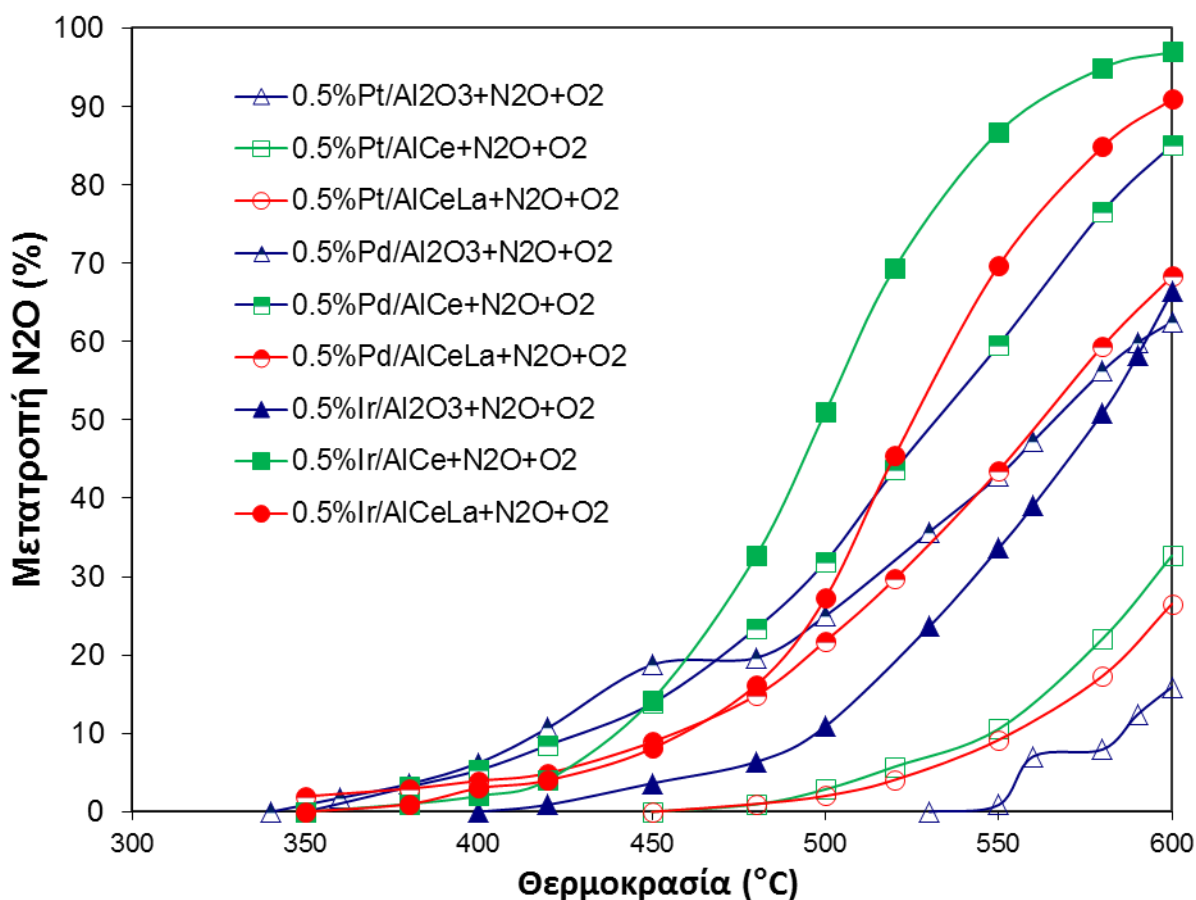


Σχήμα 5.7: Επίδραση της φύσης του μετάλλου στη διάσπαση του N₂O απουσία O₂.

Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N₂O, GHSV=40.000 h⁻¹.

Από το Σχήμα 5.7 είναι εμφανές ότι οι καταλύτες Pt παρουσιάζουν υποδεέστερη συμπεριφορά σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες ευγενών μετάλλων, καθώς η μέγιστη μετατροπή του N₂O είναι μόλις 47,5%. Η διάσπαση του N₂O ενισχύεται σημαντικά με τους καταλύτες Pd, ωστόσο διαπιστώνεται ότι οι καταλύτες Ir έχουν τη βέλτιστη καταλυτική δραστηριότητα σημειώνοντας την υψηλότερη απόδοση κατά την αντίδραση διάσπασης του N₂O ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες (T_{50%}=550°C). Η ενσωμάτωση των σπάνιων γαιών στον φορέα Al₂O₃ οδηγεί σε θεματική βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς του μη προωθημένου καταλύτη

Pt (Pt/Al), σε αντίθεση με τους υποστηριγμένους καταλύτες Pd- και Ir- στο τροποποιημένο υπόστρωμα της Al_2O_3 , των οποίων η ενεργότητα φαίνεται να επηρεάζεται λιγότερο από την ενίσχυση του φορέα. Χαρακτηριστική είναι η συμπεριφορά του φορέα AlCeLa, που συνεισφέρει ελάχιστα στην αναβάθμιση της δραστηριότητας του μη προωθημένου καταλύτη Ir/Al. Ωστόσο, ο καταλύτης Ir/AlCeLa φαίνεται να είναι ο δραστικότερος όλων αφού οδηγεί σε σχεδόν πλήρη μετατροπή του N_2O (99%) στους 600 °C.



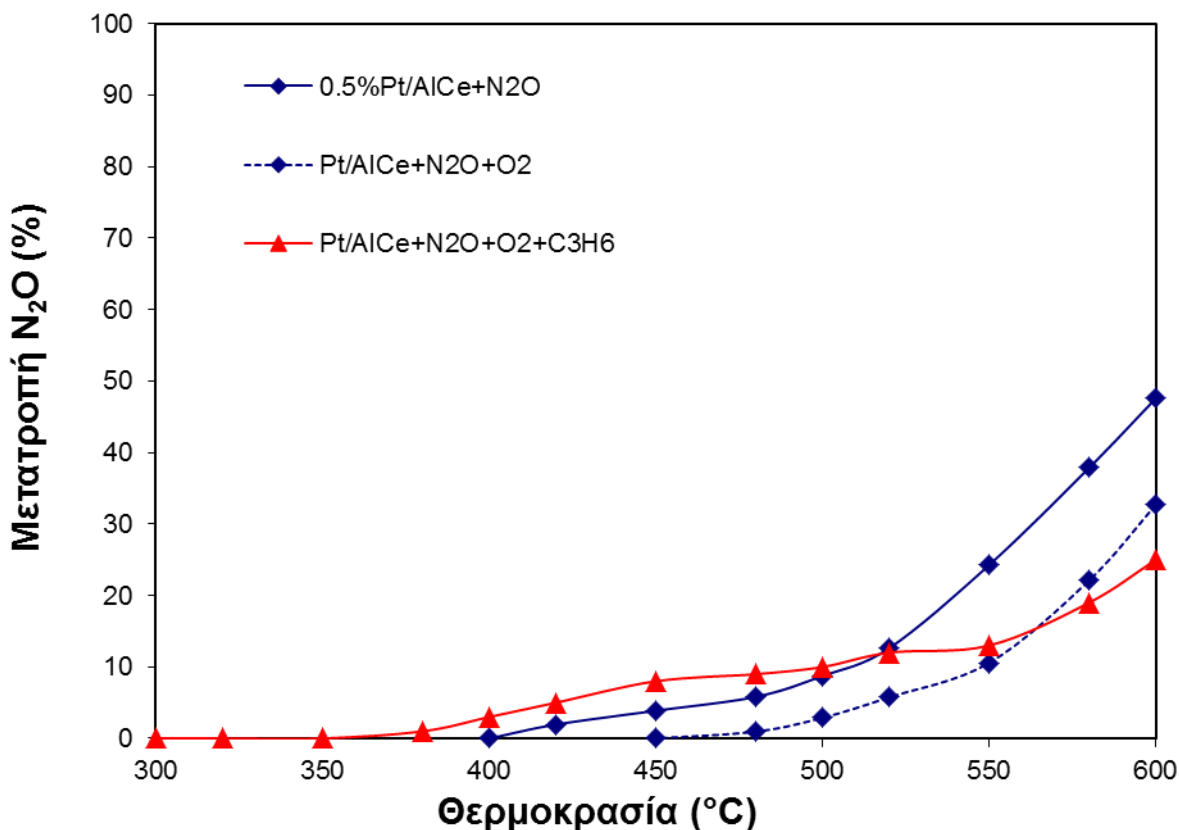
Σχήμα 5.8: Επίδραση της φύσης και φόρτισης του μετάλλου στη διάσπαση του N_2O παρουσία O_2 . Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N_2O , 2% O_2 , GHSV=40.000 h^{-1} .

Στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα που αφορούν στην επίδραση της προσθήκης O_2 στη διάσπαση του N_2O . Είναι ολοφάνερο πως η παρουσία περίσσειας O_2 στην τροφοδοσία επηρεάζει αρνητικά τη διάσπαση του N_2O στους μη ενισχυμένους καταλύτες, μετατοπίζοντας τις καμπύλες σε

υψηλότερες θερμοκρασίες. Ωστόσο, η παρεμποδιστική αυτή δράση του O_2 φαίνεται ότι μετριάζεται στην περίπτωση των ενισχυμένων καταλυτικών συστημάτων υποδηλώνοντας την ευεργετική επίδραση των δομικών ενισχυτών στην διάσπαση του N_2O . Η υπεροχή των καταλυτών Ir, συγκριτικά με τους υπόλοιπους καταλύτες ευγενών μετάλλων, είναι ξεκάθαρη ακόμη σε οξειδωτικές συνθήκες αντίδρασης. Συγκεκριμένα, ο καταλύτης Ir/AlCe επιτυγχάνει 97% μετατροπή του N_2O στους $600^\circ C$, μόλις 0,02% μικρότερη συγκριτικά με την αντίστοιχη μετατροπή του N_2O στους $600^\circ C$ απουσία O_2 . Οι ενισχυμένοι καταλύτες Pd (Pd/AlCe, Pd/AlCeLa) φαίνεται να ανθίστανται εξίσου σθεναρά στην παρεμπόδιση από το O_2 , ενώ οι καταλύτες Pt εξακολουθούν να παρουσιάζουν τη χειρότερη συμπεριφορά, με μέγιστη μετατροπή παρουσία O_2 που δεν υπερβαίνει το 32,7% στους $600^\circ C$.

5.2.3 Επίδραση του αναγωγικού μέσου (C_3H_6) στη διάσπαση του N_2O

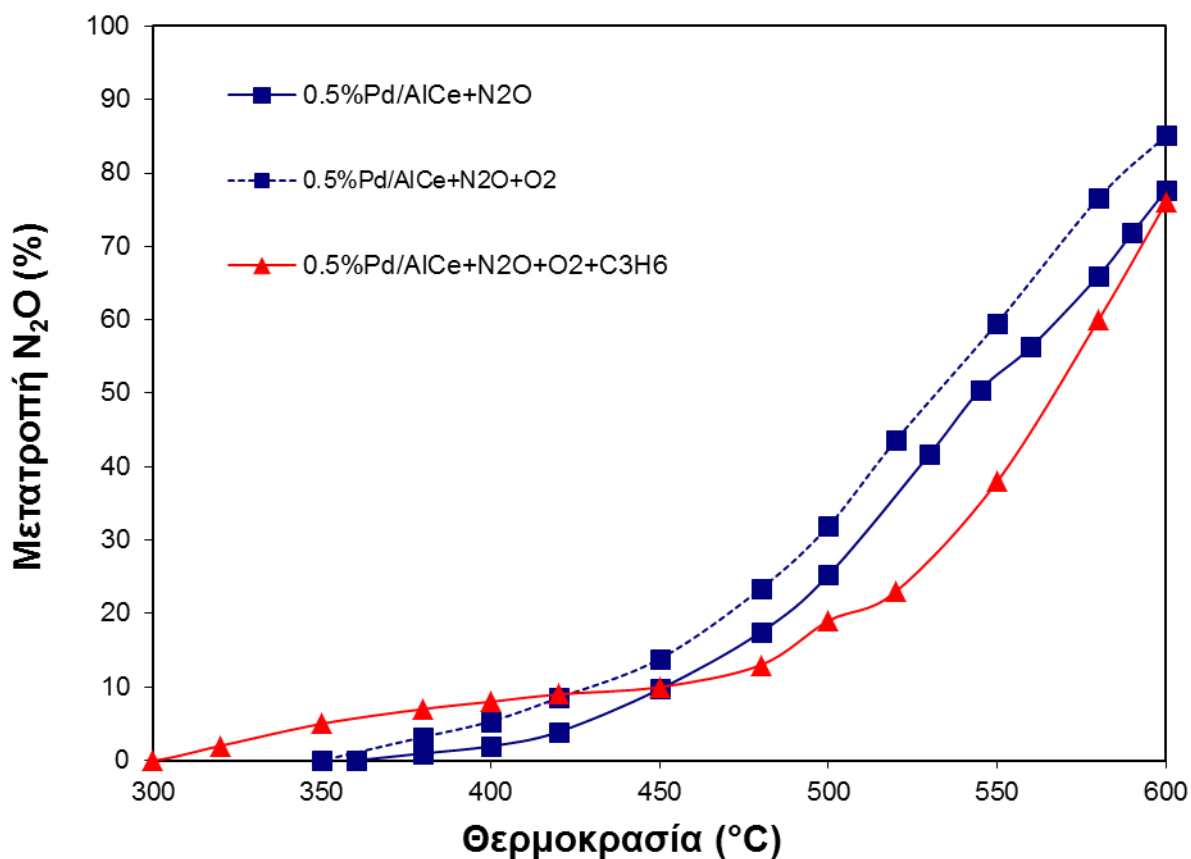
Τυπικά αποτελέσματα που αφορούν στην επίδραση των υδρογονανθράκων στη διάσπαση του N_2O , παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.9, 5.10 και 5.11 όπου απεικονίζεται η επίδραση του προπυλενίου (C_3H_6) στη διάσπαση του N_2O παρουσία O_2 στους βέλτιστα ενισχυμένους καταλύτες Pt/AlCe, Pd/AlCe και Ir/AlCe. Η φόρτιση σε ευγενές μέταλλο είναι 0.5% κ.β σε όλες τις περιπτώσεις.



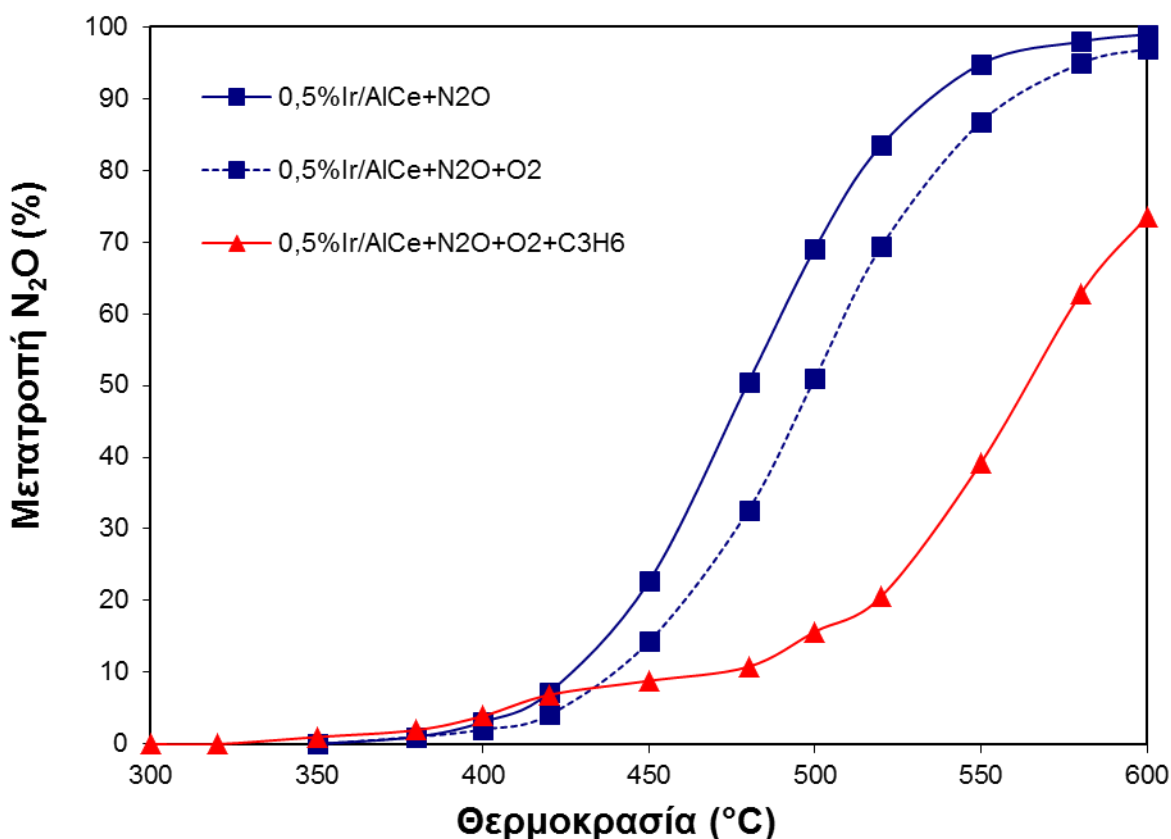
Σχήμα 5.9: Επίδραση του προπυλενίου στη διάσπαση του N_2O παρουσία O_2 για τον καταλύτη 0,5% κ.β. Pt/AlCe. Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N_2O , 1000 ppm C_3H_6 , 2% O_2 , GHSV=40.000 h^{-1} .

Προκειμένου να διερευνηθεί περαιτέρω ο ρόλος τόσο του O_2 όσο και του αναγωγικού μέσου (C_3H_6) στη διάσπαση του N_2O , η καταλυτική συμπεριφορά του ενισχυμένου καταλύτη Pt/AlCe εξετάστηκε περαιτέρω υπό τις ακόλουθες συνθήκες αντίδρασης: N_2O , N_2O+O_2 , $N_2O+O_2+C_3H_6$. Στα σχετικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο παραπάνω σχήμα (Σχήμα 5.9), γίνεται αντιληπτό ότι παρουσία O_2 ($N_2O+O_2+C_3H_6$), το C_3H_6 απομακρύνεται σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες από αυτές που απαιτούνται για τη διάσπαση του N_2O , υποδεικνύοντας ότι δεν υπάρχει κάποια απευθείας αλληλεπίδραση του N_2O με το αναγωγικό μέσο. Η υψηλή δραστηριότητα του καταλύτη προς την οξείδωση του υδρογονάνθρακα αντί για την διάσπαση του N_2O , οδηγεί σε πλήρη μετατροπή του αναγωγικού μέσου σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα η διάσπαση του N_2O να παρεμποδίζεται αντί να ενισχύεται. Η ίδια συμπεριφορά παρουσία αναγωγικού μέσου παρατηρείται και

στους καταλύτες Pd/AlCe (Σχήμα 5.10) και Ir/AlCe (Σχήμα 5.11). Είναι εμφανές ότι παρουσία O_2 , η προσθήκη αναγωγικού μέσου προκαλεί αρνητική επίδραση οδηγώντας σε μετατόπιση του προφίλ μετατροπής N_2O σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.11 η βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά του ενισχυμένου καταλύτη Ir/AlCe υποβαθμίζεται σημαντικά από την προσθήκη του C_3H_6 , οδηγώντας σε μετατροπή του N_2O της τάξεως το 73,53% στους 600°C.



Σχήμα 5.10: Επίδραση του προπυλενίου στη διάσπαση του N_2O παρουσία O_2 για τον καταλύτη 0,5% κ.β. Pd/AlCe. Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N_2O , 1000 ppm C_3H_6 , 2% O_2 , GHSV=40.000 h^{-1} .



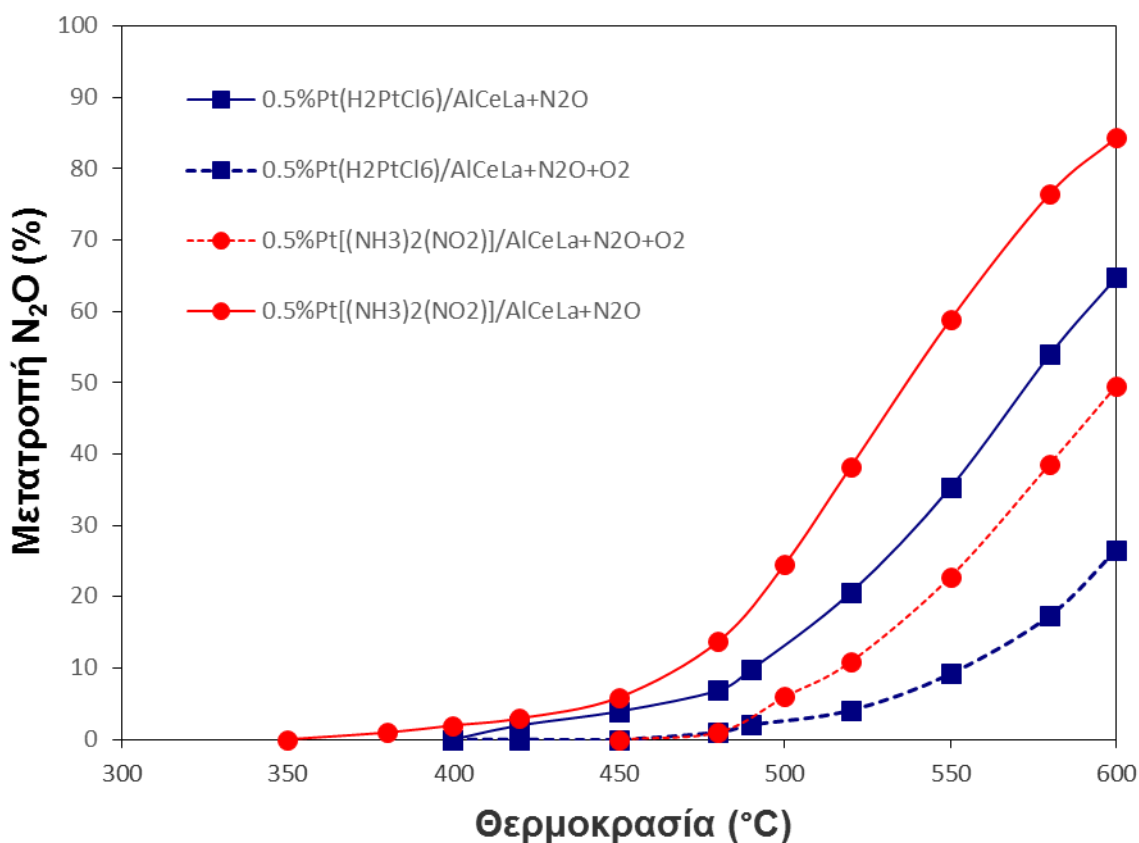
Σχήμα 5.11: Επίδραση του προπυλενίου στη διάσπαση του N_2O παρουσία O_2 για τον καταλύτη 0,5% κ.β. Ir/AlCe. Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N_2O , 1000 ppm C_3H_6 , 2% O_2 , GHSV=40.000 h^{-1} .

Οι παραπάνω παρατηρήσεις ουσιαστικά υποδεικνύουν ότι η αυτό-διάσπαση του N_2O , αποτελεί το κύριο μονοπάτι απομάκρυνσης του N_2O , ανεξαρτήτως της παρουσίας αναγωγικού μέσου και O_2 κι έρχονται σε συμφωνία με τον μηχανισμό διάσπασης του N_2O , ο οποίος περιλαμβάνει ως κύριο βήμα τη διασπαστική ρόφηση του N_2O σε $N_2(g)$ και O_{ads} . Όπως αποδεικνύεται από τις καμπύλες μετατροπής του N_2O παρουσία O_2 (αντίδραση $N_2O+O_2+C_3H_6$), το προπυλένιο έχει αρνητική επίδραση στη διάσπαση του N_2O , εξαιτίας της οξειδωσής του σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, τυπικά χαμηλότερες από 250°C. Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε να μελετηθεί η διάσπαση του N_2O σε οξειδωτικές συνθήκες, ώστε να προσομοιαστούν όσο γίνεται σε μεγαλύτερο βαθμό, οι πραγματικές συνθήκες που επικρατούν σε μια πηγή εκπομπής N_2O . Θα άξιζε βέβαια να μελετηθεί η διάσπαση του N_2O και σε αναγωγικές συνθήκες (αντίδραση $N_2O+C_3H_6$), ώστε να επαληθευτεί το παραπάνω

μηχανιστικό σχήμα και να προσδιοριστεί ο ρόλος των O_{ads} που προέρχονται από τη διάσπαση του N_2O . Όπως προκύπτει από τη βιβλιογραφική έρευνα, το προπυλένιο δρα ευεργετικά απουσία O_2 εξαιτίας του καθαρισμού της καταλυτικής επιφάνειας από O_{ads} και κατά συνέπεια στην αύξηση των ενεργών κέντρων για ρόφηση και διάσπαση του N_2O [94].

5.2.4 Επίδραση της πρόδρομης ένωσης στη διάσπαση του N_2O

Η επίδραση της πρόδρομης ένωσης που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των καταλυτών, συγκεκριμένα κατά την εναπόθεση του πολύτιμου μετάλλου στο φορέα, στην εγγενή καταλυτική δραστηριότητα του Pt, απεικονίζεται στο Σχήμα 5.9. Τόσο ο μη προωθημένος καταλύτης Pt/Al όσο και οι ενισχυμένοι καταλύτες Pt/AlCe και Pt/AlCeLa, που προέκυψαν με ενσωμάτωση των σπάνιων γαιών στο φορέα Al_2O_3 , παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση την ουσία $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$. Προκειμένου να προσδιοριστεί η επίδραση της πρόδρομης ένωσης του πολύτιμου μετάλλου στην καταλυτική συμπεριφορά, πραγματοποιήθηκε σύνθεση του αποδοτικότερου καταλύτη Pt/AlCeLa από την ένωση $Pt(NH)_3(NO_2)_2$.



Σχήμα 5.12: Επίδραση της πρόδρομης ένωσης στη διάσπαση του N₂O απουσία και παρουσία O₂. Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N₂O, 2% O₂, GHSV=40.000 h⁻¹.

Η σύγκριση των καμπυλών μετατροπής N₂O αναδεικνύει την ευεργετική επίδραση της πρόδρομης ένωσης Pt(NH)₃(NO₂)₂ στην διάσπαση του N₂O, οδηγώντας σε μετατροπή του N₂O της τάξεως του 84,31% στους 600°C, ενώ στην ίδια θερμοκρασία για τον καταλύτη από πρόδρομη ένωση H₂PtCl₆·6H₂O η μετατροπή N₂O ήταν μόλις 64,71%. Η παρατήρηση αυτή υποδηλώνει ουσιαστικά την τοξική δράση του Cl το οποίο φαίνεται ότι δεν απομακρύνεται ούτε με την έψηση του καταλυτικού δείγματος ούτε με την προκατεργασία με He στους 600°C. Η παρεμποδιστική του δράση, αν και δεν μπορεί να αποδειχθεί εμπράκτως μέσω κάποιας από τις χρησιμοποιούμενες τεχνικές χαρακτηρισμού, έγκειται στην άμεση αλληλεπίδραση του με τα σωματίδια Pt μέσω των ομοιοπολικών δεσμών που αναπτύσσονται, προκαλώντας είτε την δηλητηρίαση τους και καθιστώντας αδύνατη την προσρόφηση του N₂O είτε επιταχύνοντας το φαινόμενο της πυροσυσσωμάτωσης (sintering).

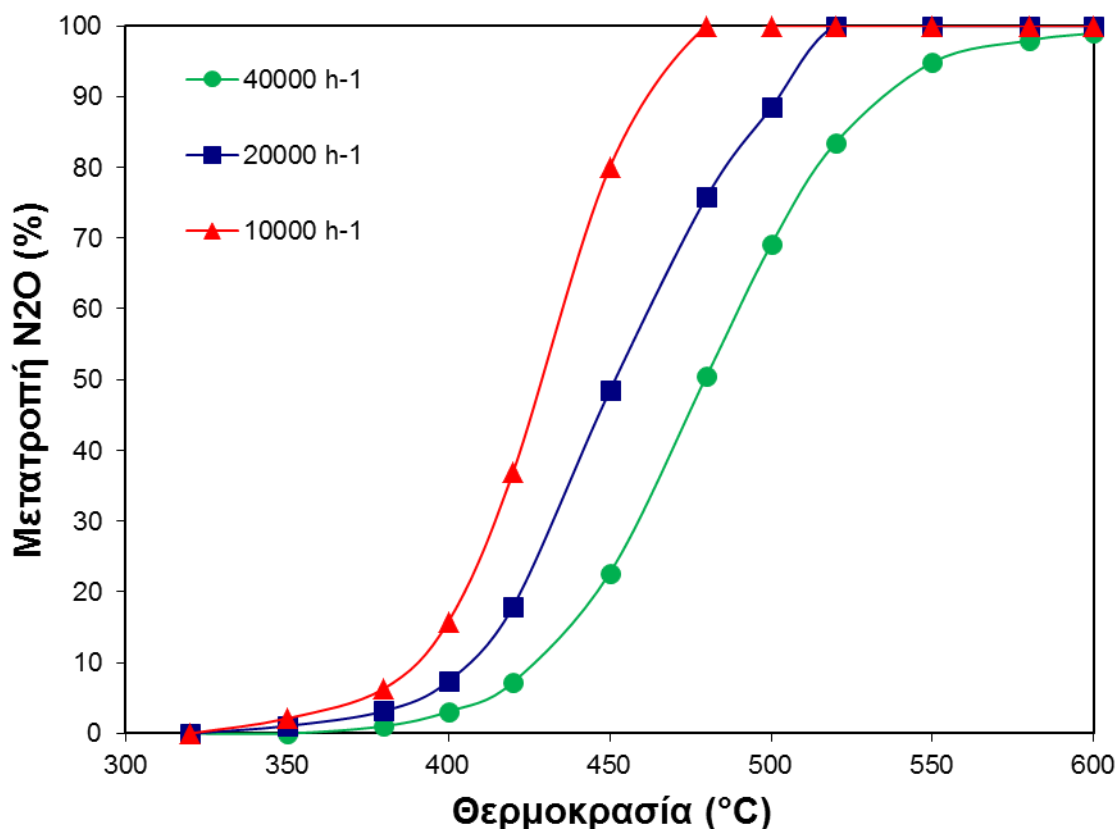
5.2.5 Επίδραση της ωριαίας ταχύτητας χώρου (GHSV) στη διάσπαση του N₂O

Ένας ακόμη παράγοντας που παίζει σημαντικό ρόλο στη διάσπαση του N₂O είναι ο μέσος χρόνος παραμονής (τ) του αέριου μίγματος στο εσωτερικό του αντιδραστήρα ή αλλιώς η ταχύτητα χώρου που δίνεται από τη σχέση $S = \frac{1}{\tau} = \frac{V}{Q}$. Για καταλυτικούς

αντιδραστήρας σταθερής κλίνης η ταχύτητα χώρου ονομάζεται διαφορετικά και ογκομετρική ωριαία ταχύτητα χώρου (Gas Hourly Space Velocity-GHSV) και ορίζεται με βάση την ογκομετρική παροχή (Q) και τη μάζα του καταλύτη (W) ως εξής:

$$GHSV = \frac{Q}{W}.$$

Προκειμένου να διερευνηθεί ο ρόλος της ογκομετρικής ωριαίας ταχύτητας χώρου (GHSV) στην διάσπαση του N₂O, η καταλυτική συμπεριφορά του βέλτιστα ενισχυμένου καταλύτη Ir/AlCe εξετάζεται περαιτέρω μεταβάλλοντας το GHSV από 40.000h⁻¹, σε 20.000h⁻¹ και 10.000h⁻¹, διπλασιάζοντας (200 mg) και τετραπλασιάζοντας (400 mg) αντίστοιχα την μάζα του καταλύτη. Να σημειωθεί ότι η αναλογία της ποσότητας του καταλύτη ως προς την μάζα του χαλαζία (quartz) παρέμεινε σταθερή και ίση με 2/1 σε όλες τις περιπτώσεις. Τα σχετικά αποτελέσματα απουσία O₂ παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.13.



Σχήμα 5.13: Επίδραση της ογκομετρικής ωριαίας ταχύτητας χώρου (GHSV) στη διάσπαση του N₂O. Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm N₂O.

Είναι φανερό ότι η ελάττωση του GHSV οδηγεί σε θεαματική βελτίωση της ήδη αναβαθμισμένης συμπεριφοράς του προωθημένου καταλύτη Pt/AlCe, οδηγώντας σε μετατόπιση του προφίλ μετατροπής N₂O σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ειδικότερα, στην περίπτωση όπου $GHSV=10000\text{ h}^{-1}$, επιτυγχάνεται πλήρης διάσπαση του N₂O ήδη από τους 475° C, ενώ αντίθετα στις συνθήκες αντίδρασης που πραγματοποιήθηκαν τα υπόλοιπα πειράματα ($GHSV=40000\text{ h}^{-1}$), η μετατροπή του N₂O στην ίδια θερμοκρασία δεν υπερβαίνει το 50%. Σύμφωνα με τις παραπάνω παρατηρήσεις προκύπτει το αναμενόμενο συμπέρασμα ότι αυξάνοντας τον χρόνο παραμονής του αντιδρώντος μίγματος στην καταλυτική κλίνη, ενισχύεται η διάσπαση του N₂O. Ωστόσο, η επιλογή των δεδομένων συνθηκών αντίδρασης ($GHSV=40.000\text{ h}^{-1}$) συνδέεται με την αναγκαιότητα κατανάλωσης όσο το δυνατόν μικρότερης ποσότητας καταλύτη, καθώς η χρησιμοποιούμενη ποσότητα πολύτιμου μετάλλου αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για το συνολικό κόστος της διεργασίας.

Κεφάλαιο 6ο

6.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η επίδραση της φύσης του μετάλλου στην καταλυτική διάσπαση του N_2O , απουσία και παρουσία οξυγόνου ή/και αναγωγικού μέσου (C_3H_6). Οι καταλύτες που αξιολογήθηκαν ήταν υποστηριγμένα ευγενή μέταλλα (Pt, Pd και Ir) χαμηλής φόρτισης 0.5% κ.β. σε ενεργό φορέα $\gamma-Al_2O_3$ ενισχυμένο με σπάνιες γαίες (CeO_2 και La_2O_3). Ακόμη μελετήθηκαν τόσο η επίδραση της φύσης της πρόδρομης ένωσης όσο και η επίδραση της ωριαίας ταχύτητας χώρου στην καταλυτική διάσπαση του N_2O .

Όπως διαπιστώθηκε από τα πειράματα ενεργότητας που διενεργήθηκαν στο σύνολο των καταλυτικών συστημάτων, η φύση του μετάλλου έχει σημαντική επίδραση στη δραστικότητα του καταλύτη στην αντίδραση διάσπασης του N_2O . Ο μη προωθημένος καταλύτης Pt/Al παρουσιάζει τη χειρότερη συμπεριφορά, ωστόσο με την προσθήκη CeO_2 στον φορέα Al_2O_3 (AlCe) παρατηρείται σημαντική ενίσχυση της διάσπασης του N_2O . Η αναβαθμισμένη αυτή καταλυτική συμπεριφορά ενισχύεται περαιτέρω από την ταυτόχρονη ενσωμάτωση των οξειδίων CeO_2 και La_2O_3 στον φορέα Al_2O_3 (καταλύτης AlCeLa).

Η παρουσία περίσσειας O_2 στην τροφοδοσία αποδείχτηκε ότι παρεμποδίζει τη διάσπαση του N_2O , μετατοπίζοντας τις καμπύλες μετατροπής του N_2O σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η αρνητική επίδραση του O_2 στη δραστικότητα των καταλυτών οφείλεται στη 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 χημειορροφημένα είδη οξυγόνου. Οι καταλύτες με Pt δείχνουν να ανθίστανται περισσότερο σε σύγκριση με τους υπόλοιπους καταλύτες ευγενών μετάλλων παρουσία περίσσειας O_2 , ενώ οι καταλύτες με Ir φαίνεται να

παρουσιάζουν την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά παρουσία οξυγόνου.

Όσον αφορά στην επίδραση του αναγωγικού μέσου (C_3H_6 βρέθηκε ότι η προσθήκη του C_3H_6 έχει αρνητική επίδραση στην διάσπαση του N_2O μετατοπίζοντας τις καμπύλες μετατροπής σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες και οδηγώντας σε πλήρη διάσπαση του N_2O στους $600^\circ C$. Παρουσία περίσσειας O_2 , η ευεργετική δράση του υδρογονάνθρακα περιορίζεται δραματικά εξαιτίας της οξείδωσης του σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, τυπικά χαμηλότερες από $250^\circ C$.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της πρόδρομης ένωσης που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των καταλυτών, συγκεκριμένα κατά την εναπόθεση του πολύτιμου μετάλλου στο φορέα, στην εγγενή καταλυτική δραστηριότητα του Pt εναποτιθέμενου σε φορέα AlCeLa. Η σύγκριση των καμπυλών μετατροπής N_2O αναδεικνύει την ευεργετική επίδραση της πρόδρομης ένωσης $Pt(NH)_3(NO_2)_2$ στην διάσπαση του N_2O . Η τοξική δράση του Cl είναι εμφανής και δεν απομακρύνεται ούτε με την έψηση του καταλυτικού δείγματος ούτε με την προκατεργασία με He στους $600^\circ C$.

Τέλος, διερευνήθηκε ο ρόλος της ογκομετρικής ωριαίας ταχύτητας χώρου (GHSV) στη διάσπαση του N_2O . Η ελάττωση του GHSV οδήγησε σε θεαματική βελτίωση της ήδη αναβαθμισμένης συμπεριφοράς του προωθημένου καταλύτη Pt/AlCe. Προέκυψε λοιπόν το συμπέρασμα ότι αυξάνοντας το χρόνο παραμονής του αντιδρώντος μίγματος στην καταλυτική κλίση, ενισχύεται η διάσπαση του N_2O .

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_2O 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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 αντιδρόν μίγμα και το είδος της εφαρμογής θα βελτιστοποιούσε τις καταλυτικές ιδιότητες των μελετώμενων συστημάτων.

- **Ενδελχούς ανάλυσης 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. XPS) των καταλυτών πριν και μετά από την χρήση τους, για να διαπιστωθούν μεταβολές στη 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 αναπτύχθουν 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_x και του NO_2) 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
- [2] Ι.Β. Γεντεκάκης, Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Επιπτώσεις, Έλεγχος & Εναλλακτικές Τεχνολογίες, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη (2003)
- [3] F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol and J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* 9 (1996) 25
- [4] 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.*
- [5] Centi, G., Perathoner, S., Vazzana, F., 1999. Catalytic control of non CO₂ greenhouse gases. *CHEMTECH* 29 (12), 48–55.
- [6] M.A.K. Khalil, R.A.Rasmussen, M.J. Shearer, *Chemosphere*, 47 (2002) 807
- [7] Y. Li and J.N. Armor, *Appl. Catal. B*, 1 (1992) 221
- [8] C.D. Cooper, F.C. Alley, Έλεγχος Αέριας Ρύπανσης, Σχεδιασμός Αντιρρυπαντικής Τεχνολογίας, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη (2004)
- [9] H. Bosch, F. Janssen, *Catal. Today* 2 (1988) 369
- [10] Perez-Ramirez, J., Kapteijn, F., Schøffel, K., Moulijn, J.A., 2003. Formation and control of N₂O in nitric acid production: Where do we stand today? *Applied Catalysis B: Environmental* 44 (2003), 117–151
- [11] K. Krawczyk, M.Mlotek, *Appl. Catal. B: Environ*, 30 (2001) 233.
- [12] Perez-Ramirez, J., Kapteijn, F., Schøffel, K., Moulijn, J.A., 2003. Formation and control of N₂O in nitric acid production: Where do we stand today? *Applied Catalysis B: Environmental* 44 (2003), 117–151
- [13] Shimizu, A., Tanaka, K., Fujimori, M., 2000. Abatement technologies for N₂O emissions in the adipic acid industry. *Chemosphere—Global Change Science* 2 (2000), 425–434
- [14] Seung-Jae Leea, In-Soo Ryua, Byung-Moon Kimb, Seung-Hyun Moona, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5 (2011), 167-176
- [15] W. Noel, D.E. Cant, D.C. Angove, C. Chambers, *Appl. Catal. B* 17 (1998) 63
- [16] S. Snyder and D. Bredt, *Pour la Science* (1992) 70

- [17] A. Fritz and V. Pitchon, *Applied Catal. B* 13 (1997) 1
- [18] K. Doi, Yun Yang Wu, R. Takeda, A. Matsunami, N. Arai, T. Tagawa, S. Goto, *Appl. Catal. B: Environ.* 35 (2001) 43.
- [19] <http://www.chemist.gr/2009/09/1816/>
- [20] 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
- [21] Turek, T. (1996). Kinetics of nitrous oxide decomposition over Cu-ZSM-5. *Applied Catalysis B: Environmental*, 9, 201-210
- [22] E.R.S. Winter, *J. Catal.*, 19 (1970) 32
- [23] Bamford, C. H., & Tipper, C. F. H. (1972). Reactions of non-metallic inorganic compounds, Vol. 6 (pp. 65-75). Amsterdam: Elsevier
- [24] Dindi, H., Tsai, H., & Branch, M. C. (1991). Combustion mechanism of carbon monoxide-nitrous oxide flames. *Combustion and Flame*, 87, 13
- [25] Miller, J. A., & Bowman, C. T. (1989). Mechanism and modelling of nitrogen chemistry in combustion. *Progress in Energy Combustion Science*, 15, 287
- [26] M. Galle, D. W. Agar, O. Watzenberger, *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 1587-1595
- [27] S. Roy, M.S. Hedge, G. Madras, “Catalysis for NO_x abatement”, *Applied Energy* 86 (2009) 2283
- [28] V.I. Parvulescu, P. Grange, B. Delmon, “Catalytic removal of NO”, *Catalysis Today* 46 (1998) 233
- [29] 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
- [30] D.E. Sparks, P.M. Patterson, G. Jacobs, N. Dogimont, A. Tackett, M. Crocker, “Bi₂O₃/Al₂O₃ catalysts for the selective reduction of NO with hydrocarbons in lean conditions”, *Applied Catalysis B: Environmental* 65 (2006) 44
- [31] R. Burch, J.P. Breen, F.C. Meunier, “A review of the selective reduction of

- NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental* 39 (2002) 283
- [32] M.C. Kung, P.W. Park, D.W. Kim, H.H. Kung, “Lean NO_x Catalysis over Sn/ γ -Al₂O₃ Catalysts”, *Journal of Catalysis* 181 (1999) 1
- [33] 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 C₃H₆ over Al₂O₃ and ZrO₂-based catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental* 30 (2001) 163
- [34] 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
- [35] 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
- [36] 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
- [37] 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
- [38] 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/ γ -Al₂O₃”, *Applied Catalysis B: Environmental* 22 (1999) 123
- [39] Michalis Konsolakis, Norman Macleod, James Isaac, Ioannis V. Yentekakis and Richard Lambert, “Strong promotion by Na of Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts operated under simulated exhaust conditions”, *Journal of Catalysis* 193 (2000) 330
- [40] 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
- [41] Michalis Konsolakis and Ioannis V. Yentekakis, “The reduction of the NO by Propene over Ba promoted Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst”, Journal of Catalysis 198 (2001) 142
- [42] M. Konsolakis, I. V. Yentekakis, A. Palero, R.M. Lambert, “Optimal Promotion by Rubidium of the CO+NO reaction over Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts”, Applied Catalysis B: Environmental 33 (2001) 293
- [43] M. Konsolakis, M. Vrontaki, G. Avgouropoulos, T. Ioannides and I.V. Yentekakis, “Novel doubly-promoted catalysts for the lean NO_x reduction by H₂+CO: Pd(K)/Al₂O₃-(TiO₂)”, Applied Catalysis B: Environmental 68 (2006) 59
- [44] 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
- [45] G. Goula, P. Katzourakis, N. Vakakis, T. Papadam, M. Konsolakis, M. Tikhov, I.V. Yentekakis, “The effect of potassium on the Ir/C₃H₆+NO+O₂ catalytic system”, Catalysis Today 127 (2007) 199
- [46] 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_x chemistry”, Applied Catalysis B: Environmental 76 (2007) 101
- [47] M. Konsolakis and I.V. Yentekakis, “NO Reduction by propene or CO over alkalipromoted Pd/YSZ catalysts”, Journal of Hazardous Materials 149 (2007) 619
- [48] V. Matsouka, M. Konsolakis, R.M. Lambert and I.V. Yentekakis, “In situ DRIFT study of the effect of structure (CeO₂-La₂O₃) and surface (Na) modifiers on the surface behaviour of Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst under simulated exhaust conditions”, Applied Catalysis B: Environmental 84 (2008) 715
- [49] A. Papavasiliou, A. Tsetsekou, V. Matsouka, M. Konsolakis, I.V. Yentekakis and N. Boukos, “Development of Ce-Zr-La modified Pt/ γ -Al₂O₃ TWCs’ washcoat: Effect of synthesis procedure on catalytic behavior and thermal durability”, Applied Catalysis B: Environmental 90 (2009) 162

- [50] 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)
- [51] M. Kögel, R. Mönnig, W. Schwieger, A. Tissler, T. Turek, "Simultaneous Catalytic Removal of NO and N₂O using Fe-MFI", *Journal of Catalysis* 182 (1999) 470
- [52] Y. Li & J.N. Armor "Catalytic combustion of methane over palladium exchanged zeolites" *Applied Catalysis B: Environmental* 3 (1993) 275-282
- [53] R. W. Van den Brink, S. Booneveld, M. J. F. M. Verhaak and F.A. de Bruijn "Selective catalytic reduction of N₂O and NO_x in a single reactor in the nitric acid industry" *Catalysis Today* 75 (2002) 227–232
- [54] F. Gonçalves, J.L. Figueiredo "Development of carbon supported metal catalysts for the simultaneous reduction of NO and N₂O", *Applied Catalysis B: Environmental* 50 (2004) 271–278
- [55] F. Goncalves, J.L. Figueiredo "Synergistic effect between Pt and K in the catalytic reduction of NO and N₂O", *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006) 181–192
- [56] Filomena Gonçalvesa, George E. Marnellosb, Evangelos A. Efthimiadis and José L. Figueiredoa "Simultaneous N₂O and NO reduction over carbon supported catalysts", *React.Kinet.Catal.Lett.* 80 (2003) 153-159
- [57] G.E. Marnellos, E.A. Efthimiadis, and I.A. Vasalos, "Simultaneous catalytic reduction of NO_x and N₂O in a In/Al₂O₃ – Ru/Al₂O₃ dual bed reactor in the presence of SO₂ and H₂O", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (2004) 2413
- [58] W. Noel, D.E. Cant, D.C. Angove, C. Chambers, *Appl. Catal. B* 17 (1998) 63
- [59] G.I. Golodets, *Stud. Surf. Sci. Cat.*, 15 (1983) 200
- [60] H. Kobayashi and M. Kobayashi, *Cat. Rev. -Sci. Eng.*, 10 (1974) 139
- [61] F.S. Stone, *J. Solid State Chem.*, 12 (1975) 271
- [62] V. Indovina, D. Cordahi, M. Occhiuzzi and A. Arieti, *J. Chem. Sot. Faraday Trans.* 175 (1979) 2177

- [63] T. Yamashita, A. Vannice, J. Catal. 161 (1996) 254
- [64] A. Cimino, R. Bosco, V. Indovina, M. Schiavello, J. Catal., 5 (1961) 271
- [65] A. Cimino, F. Pepe, V. Indovina, M. Schiavello, J. Catal., 14 (1969) 49
- [66] A. Cimino, F. Pepe, J. Catal., 25 (1972) 362
- [67] T. A. Egerton, F. S. Stone, J. C. Vickerman, J. Catal., 33 (1974) 299
- [68] A. Cimino, F. Pepe, V. Indovina, F. S. Stone, Gazz. Chim. Ital., 101 (1973) 935
- [69] E. Ghione, D. Mescia, D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, Design of Catalyst for the Decomposition of N₂O
- [70] R. Drago, K. Jurczyk, N. Kob, Appl. Catal. B: Environ. 13 (1997) 69
- [71] DuPont and UOP, J. Catal, 56 (1998) 56
- [72] V. Boissel, S. Tahir, C.A. Kob, Appl. Catal. B 64 (2006) 234
- [73] Francis G. Dwyer a a Mobil Research and Development Corp., Paulsboro, New Jersey 19 Dec 2006
- [74] Π. Παναγιωτοπούλου, Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός Καινοτόμων Καταλυτών Για Την Αντίδραση Μετατόπισης Του CO Με ATMO (WGS) Σε Χαμηλές Θερμοκρασίες Και Κινητική Μελέτη, Πατρα, 2006
- [75] G.I. Panov, V.I. Sobolev and A.S. Kharitonov, J. Mol. Catal., 61 (1990) 85
- [76] J. Leglise, J.O. Petunchi and W.K. Hall, J. Catal., 86 (1984) 392
- [77] C.M. Fu, V.N. Korchak and W.K. Hall, J. Catal., 68 (1981) 166
- [78] S. Akbar and R.W. Joyner, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 77 (1981) 803
- [79] Y.-F. Chang, J.G. McCarty, E.D. Wachsman and V.L. Wong, Appl. Catal. B, 4 (1994) 283
- [80] H. Dandl and G. Emig, in Proceedings of Environmental Catalysis: 1st World Conference, Pisa, Italy, (1995) 615
- [81] J. Valyon, W.S. Millman and W.K. Hall, Catal. Lett., 24 (1994) 215
- [82] V.I. Sobolev, G.I. Panov, A.S. Kharitonov, V.N. Romannikov, A.M. Volodin and K.G. Ione, J. Catal., 139 (1993) 435
- [83] 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.

- [84] A. Ates, A. Reitzmann, *Chem. Eng. J.*, 134,(2007) 218
- [85] A. Julbe, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 157, 135, (2005)
- [86] R.S. da Cruz, A.J.S. Mascarenhas, H.M.C. Andrade, *Appl. Catal. B: Environ.* 18 (1998) 223
- [87] L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro, "Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides", Marcel Dekker Inc. 1993
- [88] S. Parres-Esclapez, M.J. Illan-Gomez, C. Salinas-Martinez de Lecea, A. Bueno-Lopez, *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (2010) 370-378
- [89] J. P. Dacquin, C. Dujardin, P. Granger, *Catal. Today* 137 (2008) 390-396
- [90] 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
- [91] 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
- [92] S. Parres-Esclapez Z F. E. López-Suárez Z A. Bueno-López Z M. J. Illán-Gómez Z B. Ura Z J. Trawczynski, *Top Catal* 52 (2009) 1832–1836
- [93] S. Parres-Esclapez, N₂O decomposition rhodium/ceria catalysts: From principles to practical application, October 2011
- [94] M. Konsolakis, C. Drosou, I.V. Yentekakis, *Applied Catalysis B: Environmental* 123– 124 (2012) 405– 413
- [95] J. Haber, T. Machej, J. Janas, M. Nattich, *Catal Today* 90 (2004) 15-19
- [96] F. Goncalves, G. Marnellos, E. A. Efthimiadis, J. L. Figueiredo, *React. Kinet. Catal. Lett.* 80 (2003) 153-159
- [97] Z. H. Zhu and G. Q. Lu, *J. Catal.* 87(1999) 262
- [98] S.C. Christoforou, E. A. Efthimiadis and I. A. Vasalos, *Catal. Lett.* 79 (2002) 137
- [99] V. G. Komvokis, G. E. Marnellos, I. A. Vasalos, K. S. Triantafyllidis, *Appl. Catal. B*, In Press, 2009
- [100] V. K. Tzitzios, V. Georgakilas, T. N. Angelidis, *Journal of catal* 80 (2005) 699-704
- [101] G. Pekridis, V. Komvokis, E. Iliopoulou, K. Athanasiou, G. Marnellos

- [102] K. Yamada, S. Kondo and K. Segawa Appl. Catal. 35-36 (2000) 227
- [103] C. Pophal, T. Yogo, K. Tanabealk, S. Segawa Catalysis Letters 44 (1997) 271-274
- [104] G. Delay, M. Mauvezin, A. Guzmán-Vargas, B. Coq, Catal. Commun. 3 (2002) 385
- [105] T. Nobukawa, K. Sugawara, K. Okumura, K. Tomishige, K. Kunimori, Appl. Catal. B 70 (2007) 342
- [106] V. Komvokis, G. Marnellos, I. Vasalos, K. S. Triantafyllidis, App. Catal B: Environmental 89 (2009) 627-634
- [107] T. N. Angelidis, V. Tzitzios Appl. Catal. B 41 (2003) 357
- [108] V.K. Tzitzios, T.N. Georgakilas, Chemosphere 59 (2005) 8
- [109] T. Nobukawa, M. Yoshida, K. Okumura, K. Tomishige, K. Kunimori, J. Catal. 229 (2005) 374
- [110] G. Pekridis, C. Athanasiou, M. Konsolakis, I. V. Yentekakis and G. E. Marnellos, Top. Catal. 52 (2009) 1880
- [111] L. Riekert, D. Menzel and M. Staib, in Proceedings of 3rd International Congress on Catalysis, (1965) 387
- [112] G.K. Boreskov, in J.R. Anderson and M. Boudart (Editors), Catalysis: Science and Technology, Vol. 3, Springer-Verlag, Berlin, (1982) 39
- [113] D. Cordhi, V. Indovina, M. Occhuzzi and A. Arieti, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 75 (1979) 533
- [114] E.R.S. Winter, J. Catal., 15 (1969) 144
- [115] E.R.S. Winter, I. Catal., 34 (1974) 431
- [116] C.S. Swamy and J. Cristopher, Cat. Rev. -Sci. Eng., 34 (1992) 409
- [117] A. Satsuma, H. Macshima, K. Watanade, T. Hattori, En. Conr. & Manag. 42 (2001) 1297
- [118] C. Ohnishi, S. Iwamoto, M. Inoue, Chem. Engineering Science 63 (2008) 5076 – 5082
- [119] G. Giecko, T. Borowiecki, W. Gac, J. Kruk, Fe₂O₃/Al₂O₃ catalysis for the N₂O decomposition in the nitric acid industry, Catal Today 137 (2008) 403-409

- [120] G.I. Panov, V.I. Sobolev and A.S. Kharitonov, *J. Mol. Catal.*, 61 (1990) 85
- [121] J. Leglise, J.O. Petunchi and W.K. Hall, *J. Catal.*, 86 (1984) 392
- [122] 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.
- [123] G.D. Lei, B.J. Adelman, J. Sarkany and W.M.H. Sachtler, *Appl. Catal. B*, 5 (1995) 245
- [124] K. Ebitani, M. Morokuma and A. Morikawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 1501
- [125] M. Cabrera I. , Mentrut C., Pieterse J. A. Z., Van den Brink R. W., Mulg, Kapteijn F., Moulijn J. A., 2005, Highly active and stable ion-exchanged Fe-Ferrierite catalyst for N₂O decomposition under nitric acid tail gas conditions, *catalysis communications* 6, 301-305
- [126] T. Turck, *Appl. Catal. B: Environ.* 9 (1996) 201
- [127] J. Valyon and W.K. Hall, *J. Catal.*, 143 (1993) 520
- [128] J. Wang, H. Yasuda, K. Inumaru and M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68 (1995) 1226
- [129] S. Kawi, S. Y. Liu, S. C. Shen, *Catal Today* 68 (2001) 237
- [130] G. E. Marnellos, E. A. Efthimiadis, I. A. Vasalos, *Appl. Catal. B* 46 (2003) 523
- [131] Yu, J., Q. Ge, W. Fang, and H. Xu. 2011. Enhanced performance of Ca-doped Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst for cyclohexane dehydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy* 36: 11536-11544
- [132] Navarro, R.M., M.C. Alvarez-Galvan, M.C. Sanchez-Sanchez, F. Rosa, and J.L.G. Fierro. 2005. Production of hydrogen by oxidative reforming of ethanol over Pt catalysts supported on Al₂O₃ modified with Ce and La. *Applied Catalysis B: Environmental* 55: 229-241
- [133] Pasha, N., N. Lingaiah, P.S.S. Reddy, and P.S.S. Prasad. 2007. An investigation into the effect of Cs promotion on the catalytic activity of NiO in the direct decomposition of N₂O. *Catalysis Letter* 118: 64-68
- [134] Carnevillier, C., Epron, F. and P. Marecot. 2004. Controlled preparation and characterization of plurimetallic Pt-Sn and Pt-Ir-Sn/Al₂O₃ reforming catalysts.

Applied Catalysis A: General 275: 25-33

[135] P. Granger and G. Leclercq, J. Phys. Chem C 111 (2007) 9905