



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ»

«Συνέργια της επιφανειακής και της επαγόμενης μέσω φορέα προώθησης κατά την αντίδραση αναγωγής των οξειδίων του αζώτου (NO_x) από μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και υδρογόνο (H_2) σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου (O_2) με καταλύτες $\text{Pd(K)}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ »

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Υποβληθείσα στο
Γενικό Τμήμα
Του Πολυτεχνείου Κρήτης

Βροντάκη Μαγδαληνή

Μεταπτυχιακή Διατριβή

«Συνέργια της επιφανειακής και της επαγόμενης μέσω φορέα προώθησης κατά την αντίδραση αναγωγής των οξειδίων του αζώτου (NO_x) από μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και υδρογόνο (H_2) σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου (O_2) με καταλύτες $\text{Pd(K)/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ »

Βροντάκη Μαγδαληνή

Γενικό Τμήμα
Πολυτεχνείο Κρήτης

Τριμελής επιτροπή:

- Ιωάννης Γεντεκάκης
Αναπληρωτής Καθηγητής, Γενικό Τμήμα, Πολυτεχνείο Κρήτης
(επιβλέπων καθηγητής)
- Νικόλαος Καλλίθρακας – Κόντος
Καθηγητής, Γενικό Τμήμα, Πολυτεχνείο Κρήτης
- Μιχαήλ Κονσολάκης
Λέκτορας, Γενικό Τμήμα, Πολυτεχνείο Κρήτης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον διευθυντή του παραπάνω εργαστηρίου, κ. Ιωάννη Γεντεκάκη, Αναπληρωτή Καθηγητή του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου την παρούσα ερευνητική μεταπτυχιακή εργασία, καθώς και για την επίβλεψη και καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησής της.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Μιχαήλ Κονσολάκη, Λέκτορα του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης για την πολύτιμη βοήθειά του τόσο κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων, όσο και κατά τη συγγραφή της παρούσας εργασίας. Ευχαριστώ ακόμα τον Καθηγητή του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης κ. Νικόλαο Καλλίθρακα-Κόντο που δέχτηκε να γίνει μέλος της τριμελούς μου επιτροπής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης για την άριστη συνεργασία τους κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής της παρούσας εργασίας, καθώς και την οικογένεια μου και τον Π. Ρωμανό για τη συμπαράστασή τους κατά τη διάρκεια του μεταπτυχιακού μου.

Μαγδαληνή Βροντάκη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετάται η καταλυτική αναγωγή των οξειδίων του αζώτου (NO_x), κάτω από συνθήκες περίσσιας οξυγόνου (lean-burn conditions), χρησιμοποιώντας ως αναγωγικά μέσα το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και το υδρογόνο (H_2). Ο βασικός καταλύτης που χρησιμοποιείται για τον σκοπό αυτό είναι Παλλάδιο (Pd) υποστηριγμένο σε φορέα Al_2O_3 .

Προκειμένου να ενισχύσουμε τις καταλυτικές ιδιότητες του Pd, δυο διαφορετικές μέθοδοι προώθησης εφαρμόζονται τόσο ξεχωριστά όσο και εν συνεργεία: η πρώτη αφορά την επαγόμενη, μέσω τροποποίησης του φορέα Al_2O_3 με 10% κ.β. TiO_2 , ενίσχυση των καταλυτικών ιδιοτήτων του Pd, ενώ η δεύτερη την άμεση ενίσχυση της καταλυτικής συμπεριφοράς του Pd μέσω της προσθήκης ενός ηλεκτροθετικού προωθητή, όπως είναι το Κάλιο (K).

Τα αποτελέσματα κατά την εφαρμογή των δυο μεθόδων ενίσχυσης ξεχωριστά υποδεικνύουν ότι η τροποποίηση του φορέα Al_2O_3 από TiO_2 , οδηγεί σε σημαντική αύξηση της μετατροπής των NO_x από ~35% στον μη ενισχυμένο καταλύτη Pd/ Al_2O_3 σε ~ 85%. Ωστόσο, αυτή η αύξηση της μετατροπής των NO_x συνοδεύεται από ανάλογη αύξηση του ρυθμού παραγωγής υποξειδίου του αζώτου (N_2O), με αποτέλεσμα η εκλεκτικότητα του συστήματος ως προς N_2 να κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα (20-70%), παρόμοια με αυτά που παρατηρούνται στο μη-ενισχυμένο καταλύτη Pd/ Al_2O_3 .

Από την άλλη πλευρά, η εφαρμογή της επιφανειακής προώθησης μέσω της προσθήκης αλκαλίου, οδηγεί σε ενδιάμεση αύξηση της μετατροπής των οξειδίων του αζώτου (~60%), η οποία όμως συνοδεύεται από σημαντική προσαύξηση της εκλεκτικότητας προς N_2 κατά περίπου 20 ποσοστιαίες μονάδες, προσεγγίζοντας έτσι το 90%.

Κατά την ταυτόχρονη εφαρμογή των δυο μεθόδων ενίσχυσης το τελικό αποτέλεσμα είναι η ανάπτυξη ενός καταλυτικού συστήματος εξαιρετικά ενεργού και εκλεκτικού κάτω από τις παρούσες συνθήκες: η μετατροπή των NO_x κυμαίνεται σε υψηλά ποσοστά της τάξεως του 80-85% σε ένα ευρύ θερμοκρασιακό φάσμα (100-400 °C), ενώ και η εκλεκτικότητα προσεγγίζει εξαιρετικά υψηλές τιμές (90%).

Φασματοσκοπική μελέτη του συστήματος με την τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy) υποδεικνύει ότι η υψηλή

ενεργότητα των ενισχυμένων, μέσω τροποποίησης του φορέα (Al_2O_3) από TiO_2 καταλυτών, πρέπει να αποδοθεί στην επί τόπια (*in situ*) δημιουργία ροφημένων ειδών NH_3 και NH_4^+ . Τα ροφημένα αυτά είδη λόγω της ισχυρής αναγωγικής δράσης τους μπορούν να οδηγήσουν στην απομάκρυνση των NO_x .

Η υψηλή εκλεκτικότητα των ενισχυμένων με Κάλιο καταλυτών, μπορεί να γίνει κατανοητή επί τη βάση της επίδρασης των ηλεκτροθετικών προωθητών στους δεσμούς χημορόφησης των αντιδρώντων ειδών.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή	1
2. Θεωρητικό Μέρος	4
2.1 Ατμοσφαιρική Ρύπανση	4
2.2 Οξειδία του αζώτου	7
2.3 Καταλυτικοί Μετατροπείς	8
2.4 Κινητήρες Lean Burn	12
2.5 Εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO _x	13
Α) Ζεόλιθοι	14
Β) Καταλύτες ευγενών μετάλλων	15
2.6 Προώθηση στην κατάλυση	23
2.6.1. Επιφανειακή προώθηση	23
2.6.2. Μηχανισμός της επιφανειακής προώθησης	26
3. Πειραματικό Μέρος	28
4. Αποτελέσματα	33
α) Εφαρμογή της προώθησης μέσω τροποποίησης του φορέα με TiO ₂	33
β) Εφαρμογή της επιφανειακής προώθησης με προσθήκη K	34
γ) Ταυτόχρονη δράση των δύο μεθόδων προώθησης	36
δ) Επίδραση εναπομείναντος Cl στη συμπεριφορά του συστήματος	39
5. Συζήτηση Αποτελεσμάτων	61
6. Συμπεράσματα	66
Βιβλιογραφία	67

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένα από τα μεγαλύτερα και πιο πολυσυζητημένα προβλήματα που απασχολούν την ανθρωπότητα τις τελευταίες δεκαετίες είναι η μόλυνση και η υποβάθμιση του φυσικού περιβάλλοντος. Πολλές διεθνείς συνδιασκέψεις έχουν πραγματοποιηθεί με σκοπό την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος και μια σειρά μέτρων έχουν ληφθεί. Τα περισσότερα μέτρα αφορούν στην πρόληψη ή στη μείωση της ρύπανσης, τόσο με τον καθορισμό μέγιστων επιτρεπόμενων ορίων στις συγκεντρώσεις των ρυπογόνων ουσιών που καταλήγουν στο περιβάλλον, όσο και με ανάπτυξη νέων, πιο φιλικών για το περιβάλλον, μεθόδων και τεχνολογιών.

Μέρος του όλου προβλήματος αποτελεί και η μόλυνση της ατμόσφαιρας από διάφορους αέριους ρύπους, με γνωστές σε όλους μας συνέπειες για τον πλανήτη μας (δημιουργία του φωτοχημικού νέφους, της όξινης βροχής, της τρύπας του όζοντος και του φαινομένου του θερμοκηπίου). Οι αέριοι ρύποι που συντελούν στη δημιουργία αυτών των προβλημάτων βρίσκονται κυρίως στα καυσαέρια των βιομηχανιών αλλά και των οχημάτων (και μάλιστα αυτά συνεισφέρουν στο μεγαλύτερο ποσοστό). Προκειμένου να περιοριστεί η ρύπανση της ατμόσφαιρας έχουν θεσπιστεί ανώτατα όρια επιτρεπόμενων εκπομπών αερίων ρύπων, τα οποία γίνονται ολοένα και πιο αυστηρά, έχει ενισχυθεί σημαντικά η έρευνα για την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών λιγότερο ρυπογόνων και έχει στραφεί το ενδιαφέρον σε εναλλακτικές μορφές ενέργειας.

Όσον αφορά στους κινητήρες των οχημάτων, ο περιορισμός των εκπομπών των επιβλαβών για την ατμόσφαιρα ουσιών μέχρι στιγμής συντελείται με τους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς. Όμως, η απαίτηση για εξοικονόμηση ενέργειας, καθώς και για περαιτέρω μείωση των εκπομπών, στρέφουν το ενδιαφέρον σε κινητήρες νέας τεχνολογίας, όπως οι κινητήρες lean burn. Οι κινητήρες αυτοί λειτουργούν σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου, είναι ιδιαίτερα αποδοτικοί και εξασφαλίζουν οικονομία στην κατανάλωση καυσίμου, καθώς και μείωση στην ποσότητα του εκπεμπόμενου CO₂. Δυστυχώς, όμως, η περίσσεια O₂ καθιστά την απομάκρυνση των NO_x από τα καυσαέρια ιδιαίτερα δύσκολη.

Οι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς (TWC) παρόλο που είναι ικανοποιητικοί για τον έλεγχο των καυσαερίων σε κινητήρες που λειτουργούν στο στοιχειομετρικό σημείο, δεν μπορούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά τα NO_x σε

χαμηλές θερμοκρασίες ή σε συνθήκες περίσσειας O_2 (κινητήρες lean burn). Από την άλλη, σε σταθερές πηγές και χημικές βιομηχανίες, η καλύτερη επιλογή μέχρι στιγμής είναι η εκλεκτική αναγωγή των NO_x από NH_3 . Η μέθοδος αυτή αν και είναι πολύ αποτελεσματική, δεν μπορεί εύκολα να εφαρμοστεί σε κινητές πηγές (οχήματα), καθώς εμφανίζει προβλήματα σε σχέση με την αποθήκευση της NH_3 και με πιθανή διαφυγή της στην ατμόσφαιρα [4]. Έτσι, δημιουργείται η ανάγκη ανάπτυξης ενός νέου καταλυτικού συστήματος που θα είναι ικανό να απομακρύνει τα NO_x σε συνθήκες περίσσειας O_2 , χρησιμοποιώντας ως αναγωγικά τα αέρια που ήδη υπάρχουν στα καυσαέρια (π.χ. υδρογονάνθρακες, υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα).

Έχουν γίνει σημαντικές ερευνητικές προσπάθειες παγκοσμίως για την ανάπτυξη ενός καταλυτικού συστήματος που θα ανταποκρίνεται στις απαιτητικές συνθήκες λειτουργίας των κινητήρων lean burn, με ιδιαίτερη έμφαση στη χρήση υδρογονανθράκων ως αναγωγικό. Οι καταλύτες Pt φαίνεται να είναι οι πιο ενεργοί, εμφανίζοντας υψηλή σταθερότητα και αντοχή. Όμως, εμφανίζουν και δύο σημαντικά μειονεκτήματα, έχουν αρκετά στενό παράθυρο λειτουργίας σε χαμηλές θερμοκρασίες και σχηματίζουν σημαντικές ποσότητες του ανεπιθύμητου N_2O , το οποίο συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου [4]. Ωστόσο, η απόδοση των καταλυτών Pt στην καταλυτική αναγωγή των NO_x από υδρογονάνθρακες μπορεί να βελτιωθεί μέσω της ηλεκτροθετικής επιφανειακής προώθησης με αλκάλια ή αλκαλικές γαίες [21-25].

Εκτός από τους υδρογονάνθρακες, το υδρογόνο είναι ένα ακόμα αέριο που βρίσκεται στα καυσαέρια των οχημάτων και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως αναγωγικό. Τα τελευταία χρόνια μάλιστα έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον για τη χρήση του H_2 ως αναγωγικό στην καταλυτική αναγωγή των NO_x [9-20]. Οι περισσότερες έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί με καταλύτες Pt και βρέθηκε ότι επιτυγχάνουν καλή απόδοση ως προς την αναγωγή των NO_x με εκλεκτικότητες προς N_2 μεταξύ 20-60% σε χαμηλές θερμοκρασίες [9-13]. Όμως, σε υψηλές θερμοκρασίες η αναγωγή των NO_x μειώνεται καθώς κυριαρχεί η αντίδραση του H_2 με το O_2 προς σχηματισμό H_2O . Ένα ακόμα σημαντικό μειονέκτημα που εμφανίζουν οι καταλύτες Pt όταν χρησιμοποιείται H_2 ως αναγωγικό, είναι ότι το CO που επίσης υπάρχει στα καυσαέρια προκαλεί αναστολή της αναγωγής των NO_x [18].

Η ερευνητική ομάδα του Lambert ήταν οι πρώτοι που έδειξαν ότι σε αντίθεση με το Pt, οι καταλύτες Pd δεν δηλητηριάζονται από την παρουσία CO και εμφανίζουν καλές μετατροπές NO_x με μίγματα H_2 και CO [15-19]. Επιπλέον, έδειξαν ότι η ενεργότητα του Pd εξαρτάται σημαντικά από τη φύση του φορέα. Συγκεκριμένα,

έδειξαν ότι οι καταλύτες Pd σε φορέα Al_2O_3 τροποποιημένο με TiO_2 επιτυγχάνουν σημαντικά υψηλότερη απόδοση σε σχέση με τους καταλύτες Pd/ Al_2O_3 . Αυτή η συνέργεια μεταξύ Al_2O_3 και TiO_2 μεγιστοποιείται σε ποσοστό περίπου 10% TiO_2 [19]. Ωστόσο, το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο παρατηρείται υψηλή μετατροπή NO_x και εκλεκτικότητα προς N_2 είναι πολύ στενό (150-200 °C).

Με βάση τις μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε σχέση με την προωθητική δράση των αλκαλίων στην καταλυτική αναγωγή των NO_x σε καταλύτες ευγενών μετάλλων [21-25], καθώς και τις πρόσφατες μελέτες της ομάδας του Lambert σε σχέση με την προωθητική επίδραση του τροποποιημένου φορέα στην καταλυτική αναγωγή των NO_x σε καταλύτες Pd [15-19], στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η καταλυτική αναγωγή των NO_x από $\text{H}_2 + \text{CO}$, σε συνθήκες περίσσειας O_2 , με διπλά προωθημένους καταλύτες Pd(K)/ Al_2O_3 -(10% TiO_2). Για λόγους σύγκρισης, μελετήθηκαν και οι προωθημένοι με κάθε μέθοδο χωριστά καταλύτες, δηλαδή καταλύτες προωθημένοι μόνο με τροποποίηση του φορέα [Pd/ Al_2O_3 -(10% TiO_2)] και καταλύτες μόνο επιφανειακά προωθημένοι με προσθήκη K [Pd(K)/ Al_2O_3]. Η συνεργιστική δράση των δύο αυτών μεθόδων προώθησης στα χαρακτηριστικά της αντίδρασης $\text{NO} + \text{CO} + \text{H}_2 + \text{O}_2$ σε διπλά προωθημένους καταλύτες Pd μελετήθηκε σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και περιεκτικότητας επιφανειακού προωθητή.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Ατμοσφαιρική ρύπανση

Η ατμοσφαιρική ρύπανση μπορεί να οριστεί ως η προσθήκη κάθε υλικού, μοριακής ή σωματιδιακής φύσης, στην ατμόσφαιρα που μας περιβάλλει με αποτέλεσμα τη βραχυπρόθεσμη ή μακροπρόθεσμη δηλητηρίαση της ζωής πάνω στον πλανήτη. Το υλικό μπορεί να είναι ένα τοξικό αέριο με κάποια μακροχρόνια αποτελέσματα σε έναν οργανισμό, τα οποία δεν είναι κατ'ανάγκη άμεσα αντιληπτά. Μπορεί επίσης να είναι ένα μη ορατό ραδιενεργό υλικό, το οποίο έχει καταστρεπτικά αποτελέσματα στην εξέλιξη της ζωής. Ρύποι επίσης θεωρούνται όλα εκείνα τα υλικά που μπορεί να εισέλθουν στην ατμόσφαιρα και να έχουν έμμεσα αποτελέσματα, όπως η μείωση του οξυγόνου της ατμόσφαιρας ή κάποια άλλη αλλαγή στη σύσταση του αέρα [1].

Οι κυριότεροι τομείς της ανθρώπινης δραστηριότητας που συντελλούν στη ρύπανση της ατμόσφαιρας είναι:

- τα μέσα μεταφοράς
- η οικιακή θέρμανση
- οι διεργασίες παραγωγής ενέργειας
- οι βιομηχανίες

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1, οι μηχανές εσωτερικής καύσης συνεισφέρουν, κατά μια χονδρική προσέγγιση, κατά 60% στη συνολική εκπομπή μολυσματικών παραγόντων, ενώ οι βιομηχανίες παραγωγής ενέργειας ευθύνονται για το 10-15%, η οικιακή θέρμανση για το 10% και οι υπόλοιπες βιομηχανίες για το 20% [1].

Οι κυριότεροι ρύποι που εκπέμπονται από τις παραπάνω πηγές είναι:

- Μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα (CO και CO₂)

Το CO σε μικρές συγκεντρώσεις δρα προσθετικά και ευνοεί τη δημιουργία ενός λιπαρού στρώματος στα αιμοφόρα αγγεία, προκαλώντας καρδιακά προβλήματα. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις προκαλεί ακαριαίο θάνατο, καθώς δεσμεύεται στην αιμοσφαιρίνη του αίματος και εμποδίζει τη μεταφορά του οξυγόνου στους διάφορους ιστούς. Το CO₂ αν και είναι φυσικό συστατικό της ατμόσφαιρας, θεωρείται ρύπος

καθώς έχει αυξηθεί επικίνδυνα το ποσοστό του στην ατμόσφαιρα και συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

- Οξειδία του θείου και ενώσεις που περιέχουν θείο (SO_2 , SO_3 , OCS , CH_3SCH_3 κλπ)

Προκαλούν σοβαρά αναπνευστικά προβλήματα και συμβάλλουν στο σχηματισμό της όξινης βροχής.

- Οξειδία του αζώτου (N_2O και NO_x : NO και NO_2) και NH_3

Επιβαρύνουν το αναπνευστικό σύστημα και ερεθίζουν τα μάτια. Συμμετέχουν στο σχηματισμό του φωτοχημικού νέφους και της όξινης βροχής, ενώ το N_2O συμβάλλει και στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

- Οργανικές ενώσεις που περιέχουν άνθρακα (υδρογονάνθρακες, VOCs)

Πολλοί υδρογονάνθρακες είναι καρκινογόνοι.

- Σωματιδιακή ύλη

Προκαλεί βλάβες στο αναπνευστικό σύστημα

Στον πίνακα 1 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό μονοξειδίου του άνθρακα (CO), οξειδίων του αζώτου (NO και NO_2) και υδρογονανθράκων προέρχεται από τις μηχανές εσωτερικής καύσης. Οι βιομηχανίες και οι μονάδες παραγωγής ενέργειας ευθύνονται κυρίως για τις εκπομπές οξειδίων του θείου και σωματιδίων [1].

ΠΗΓΗ	ΡΥΠΟΣ (εκατομμύρια τόνοι/έτος)					
	CO	SO ₂ , SO ₃	NO, NO ₂	H/C	Σωματίδια	Σύνολο
ΜΕΤΑΦΟΡΕΣ						
Αυτοκίνητα	67.3	0.3	7.0	12.7	0.7	88.0
Άλλα	3.9	0.1	1.0	1.1	0.5	6.6
ΚΑΥΣΕΙΣ						
Παραγωγή Ηλ. Ενέργειας	0.1	14.0	3.5	-	2.3	19.9
Βιομηχανία	0.3	5.5	3.1	0.1	3.0	12.0
Οικιακή Θέρμανση	1.3	1.8	0.5	0.6	0.4	4.6
Άλλα	0.2	0.7	0.4	-	0.3	1.6
Σύνολο	1.9	22.0	7.5	0.7	6.0	38.1
Επεξεργασία	4.5	0.1	0.7	1.4	1.2	7.9
Στερ.Αποβλήτων						
Διάφορες	7.8	7.2	0.2	3.5	5.9	24.6
Κατεργασίες						
Διάφορα	1.2	0.6	0.2	4.2	0.4	6.6
Σύνολα	86.6	30.3	16.6	23.6	14.6	172.6

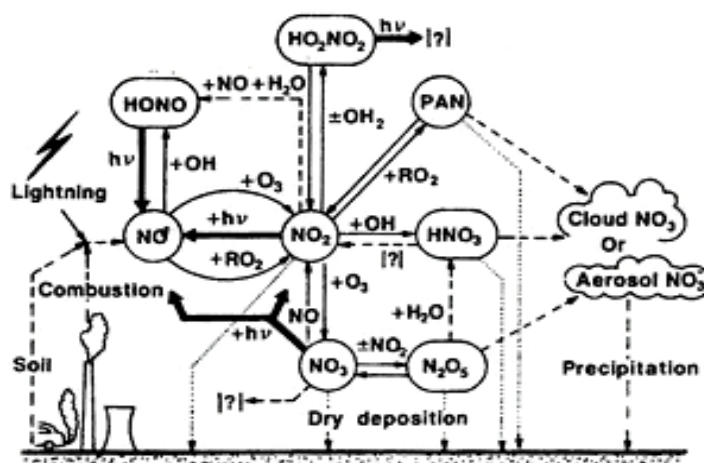
Πίνακας 1: Οι κυριότεροι ρύποι και οι πηγές τους [1]

2.2 Οξείδια του αζώτου

Οι αρνητικές επιπτώσεις των οξειδίων του αζώτου (NO_x) προέρχονται κυρίως από τη δράση του διοξειδίου του αζώτου (NO_2), το οποίο δημιουργείται από την ταχύτατη οξείδωση του μονοξειδίου του αζώτου (NO). Το NO_2 επιδρά στο αναπνευστικό σύστημα και μπορεί να προκαλέσει μεταβολές στην πνευμονική λειτουργία, οίδημα και σε κάποιες περιπτώσεις ακόμα και θάνατο. Εκτός από το αναπνευστικό σύστημα, το NO_2 επιδρά στο νευρικό σύστημα και προκαλεί αλλαγές στην αναπαραγωγή. Πέρα από τον ανθρώπινο οργανισμό, το NO_2 προκαλεί βλάβες και στη βλάστηση, μειώνοντας τη φυτική παραγωγή [1].

Τα οξείδια του αζώτου (NO_x) συμμετέχουν και στο φαινόμενο της όξινης βροχής, σε συνδυασμό με τα οξείδια του θείου (SO_x). Ο σχηματισμός όξινης βροχής πραγματοποιείται στα σύννεφα. Εκεί, τα NO_x και SO_x αντιδρούν με το νερό, το όζον, το οξυγόνο και άλλα οξειδωτικά και παράγουν νιτρικό και θειικό οξύ, τα οποία οξινίζουν τη βροχή, παρασύρονται μαζί με αυτή και καταλήγουν στους φυσικούς υδάτινους πόρους του πλανήτη και στην γλωρίδα. Έτσι μπορεί να προκληθεί βιολογικός θάνατος λιμνών και ποταμών και αποψίλωση δασών [1]

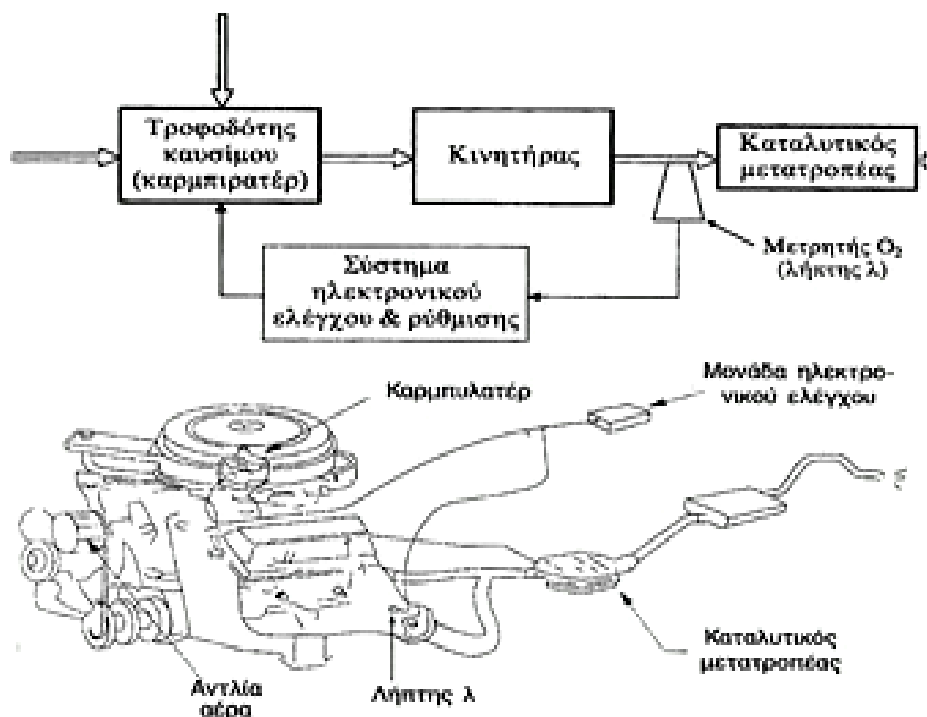
Τα οξείδια του αζώτου συμμετέχουν επίσης και σε φωτοχημικά φαινόμενα που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα. Μέσα από ένα κύκλο φωτοχημικών αντιδράσεων στις οποίες συμμετέχουν, προκαλούν την καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος (τρύπα του όζοντος). Στο σχήμα 1 φαίνονται οι φωτοχημικές μεταβολές των NO_x στην ατμόσφαιρα [1].



Σχήμα 1: Μετατροπές των οξειδίων του αζώτου στην ατμόσφαιρα

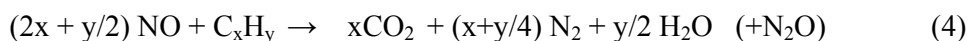
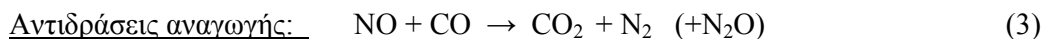
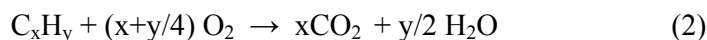
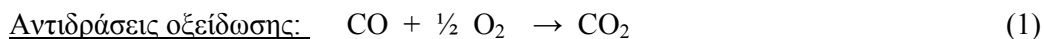
2.3 Καταλυτικοί μετατροπείς

Η πλέον αποτελεσματική μέθοδος, που έχει αναπτυχθεί έως σήμερα, για τον έλεγχο των εκπομπών καυσαερίων από τα αυτοκίνητα είναι η χρήση του καταλυτικού μετατροπέα. Ο καταλυτικός μετατροπέας είναι μια συσκευή, η οποία τοποθετείται στο σύστημα εξαγωγής των καυσαερίων των αυτοκινήτων και έχει ως σκοπό τη μετατροπή των εκπεμπόμενων ρύπων στα αβλαβή για την ατμόσφαιρα αέρια N_2 , H_2O και CO_2 . Το CO_2 θεωρείται ως αβλαβές επειδή δεν έχει τοξικές ιδιότητες, όμως είναι γνωστή η συμβολή του στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Στο σχήμα 2 απεικονίζεται το σύστημα του καταλυτικού μετατροπέα.



Σχήμα 2: Σύστημα καταλυτικού μετατροπέα

Οι καταλυτικοί μετατροπείς που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι οι τριοδικό καταλυτικοί μετατροπείς (Three Way Converters, TWC), οι οποίοι βασίζονται στις καταλυτικές ιδιότητες των τριών μετάλλων Pt, Pd και Rh για την ταυτόχρονη μετατροπή όλων των ρύπων (άκαυστοι υδρογονάνθρακες, CO και NO_x). Οι κυριότερες αντιδράσεις που επιτελούνται στα τρία αυτά μέταλλα, είναι οι παρακάτω:



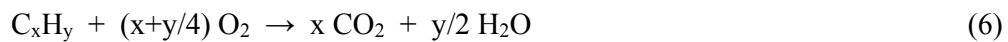
Το σύστημα του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα απεικονίζεται στο σχήμα 3 και όπως μπορούμε να δούμε, αυτός αποτελείται από τα εξής μέρη:

- Από ένα μεταλλικό εξωτερικό περίβλημα
- Από ένα κεραμικό (συνήθως) μονόλιθο με κυψελοειδή μορφή και διαμήκη κανάλια, μέσα από τα οποία διέρχονται τα καυσαέρια. Ο μονόλιθος είναι κατασκευασμένος από κορδιερίτη, ένα πολύ θερμοανθεκτικό υλικό, με μηδενικό σχεδόν συντελεστή θερμικής διαστολής.
- Από μια ενδιάμεση επίστρωση (wash coat), πάνω στην οποία είναι τοποθετημένες οι καταλυτικά ενεργές φάσεις. Ως ενδιάμεση επίστρωση επιλέγεται συνήθως η γ-Al₂O₃, υλικό που διαθέτει μεγάλη επιφάνεια (100-200 m²/g), έτσι ώστε να υποστηριχθούν πάνω της τα ενεργά μέταλλα με τη μέγιστη δυνατή διασπορά.
- Από τις καταλυτικά ενεργές φάσεις, οι οποίες στον τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα είναι τα μέταλλα Pt, Pd και Rh και εναποτίθενται πάνω στην ενδιάμεση επίστρωση (wash coat). Ο Pt είναι πολύ αποτελεσματικός καταλύτης για την οξείδωση του CO και των άκαυστων υδρογονανθράκων, αλλά εμφανίζει ελάχιστη δραστηριότητα για την αναγωγή των NO_x και πολύ χαμηλή N₂/N₂O εκλεκτικότητα. Το Pd καταλύει επαρκώς την οξείδωση του CO και ακόμα περισσότερο την οξείδωση των υδρογονανθράκων. Όσον αφορά στην καταλυτική του δράση για την αναγωγή των NO_x, είναι καλύτερη από του Pt, όμως δεν είναι επαρκής. Το Rh είναι εξαιρετικός καταλύτης για την αναγωγή των NO_x, καθώς πετυχαίνει σχεδόν την ολοκληρωτική διασπαστική ρόφηση του NO και πολύ καλή N₂/N₂O εκλεκτικότητα (κοντά στο 100%). Όμως το Rh είναι πολύ πιο σπάνιο στη φύση από τα άλλα ευγενή μέταλλα (Pt, Pd) και έτσι έχει πολύ

υψηλότερο κόστος [1]. Επίσης, σε υψηλές θερμοκρασίες (πάνω από 800-900 °C) και σε περίσσεια O₂ χάνει την καταλυτική του δράση, καθώς αντιδρά με το φορέα γ-Al₂O₃ σύμφωνα με την αντίδραση:



- Από τον δείκτη λάμδα (λ), που είναι ένας ηλεκτροχημικού τύπου αισθητήρας οξυγόνου, τοποθετείται στο σημείο εισόδου των καυσαερίων στο μετατροπέα και ελέγχει τη συγκέντρωση του οξυγόνου στα καυσαέρια. Σε συνδυασμό με ένα ηλεκτρονικό σύστημα, γίνεται αυτόματη ρύθμιση της αναλογίας καυσίμου προς αέρα στο σύστημα τροφοδοσίας του κινητήρα (καρμπυρατέρ). Έτσι, επιτυγχάνεται καλή καύση στον κινητήρα αλλά και βέλτιστη λειτουργία του μετατροπέα (κατάλληλη σύσταση καυσαερίων). Ο στοιχειομετρικός λόγος βάρους αέρα-καυσίμου υπολογίζεται με βάση την αντίδραση τέλει καύσης ενός υδρογονάνθρακα C_xH_y, ο οποίος θεωρούμε ότι αντιπροσωπεύει όλο το καύσιμο.



Έτσι, ο στοιχειομετρικός λόγος αέρα προς καύσιμο είναι:

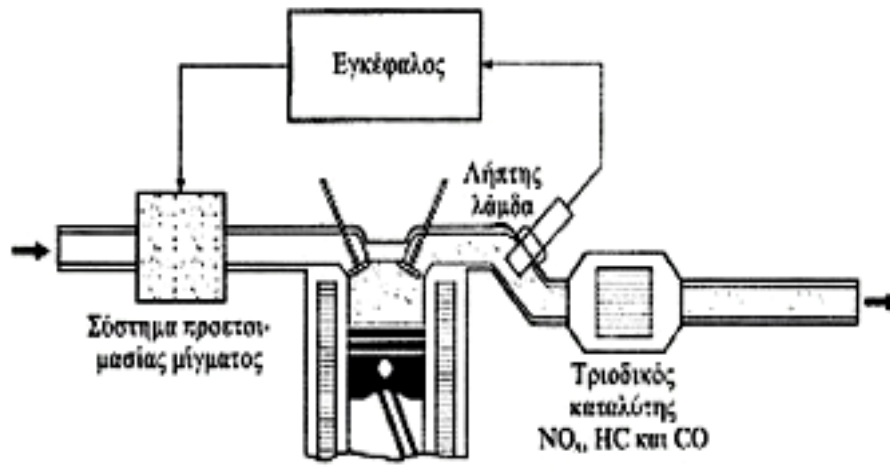
$$(\text{αέρας/καύσιμο})_{\text{στοιχ}} = (A/F)_{\text{στοιχ}} = \frac{28.9(100/21)(x + y/4)}{12x + y} = 34.41 \frac{4(x/y) + 1}{12(x/y) + 1}$$

Το πηλίκο της πραγματικής προς τη στοιχειομετρική αναλογία αέρα-καυσίμου

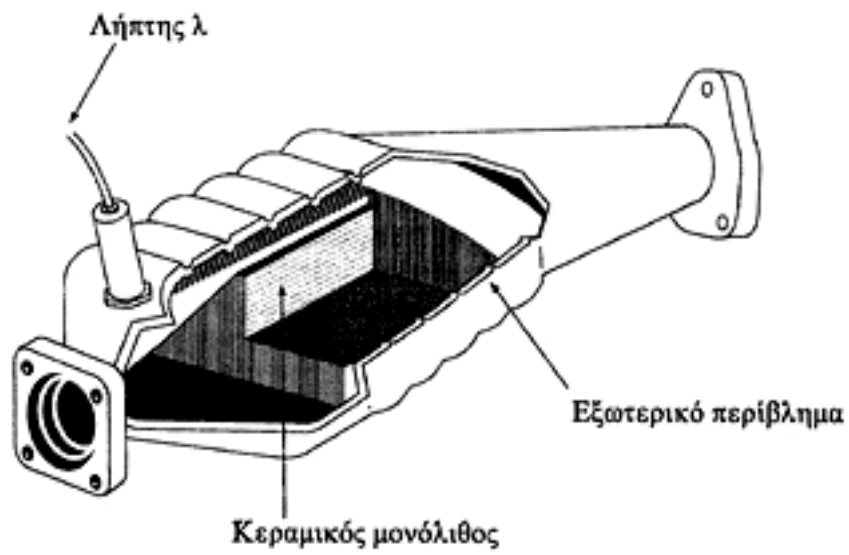
ονομάζεται δείκτης λάμδα (λ):

$$\lambda = \frac{(A/F)_{\text{πραγ}}}{(A/F)_{\text{στοιχ}}}$$

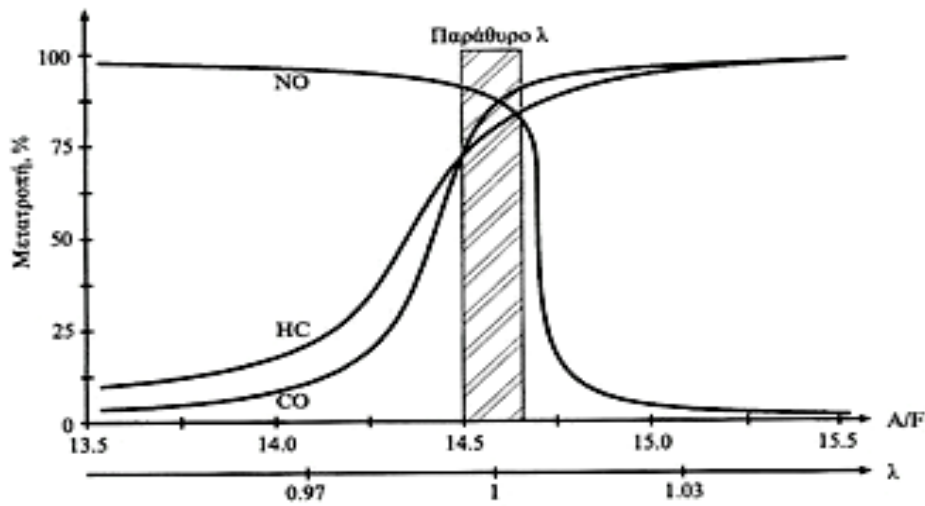
Για λ>1 το μίγμα χαρακτηρίζεται φτωχό σε καύσιμο, ενώ για λ<1 πλούσιο. Για λ>>1 επικρατούν συνθήκες περίσσειας O₂ (lean burn conditions), ενώ για λ<1 επικρατούν αναγωγικές συνθήκες. Υπό οξειδωτικές συνθήκες ευνοείται η μετατροπή του CO και των ακαυστών υδρογονανθράκων, αλλά δεν ευνοείται η αναγωγή του NO. Αντίθετα, σε αναγωγικές συνθήκες ευνοείται η αναγωγή του NO, αλλά όχι η απομάκρυνση του CO και των άκαυστων υδρογονανθράκων. Για αυτό οι τριοδικόι καταλυτικοί μετατροπέες ρυθμίζονται να λειτουργούν σε μια στενή περιοχή τιμών του λόγου λ (παράθυρο λ), όπου επιτυγχάνεται ικανοποιητική μετατροπή και των τριών ρύπων (σχήμα 4) [1]. Παρά το γεγονός ότι στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπέες (TWC) μετατρέπονται ταυτόχρονα και οι τρεις ρύποι σε μη τοξικά αέρια, παράγονται μεγάλα ποσά CO₂ και έτσι εντείνεται το πρόβλημα του φαινομένου του θερμοκηπίου [3].



(β) Τριοδικός καταλύτης



Σχήμα 3: Ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας και τα βασικά του μέρη



Σχήμα 4: Ταυτόχρονη μετατροπή HC, CO και NO_x σε TWC συναρτήσει της αναλογίας αέρα/καύσιμο

2.4 Κινητήρες Lean Burn

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, τα τελευταία χρόνια ο έλεγχος της ρύπανσης από τα αυτοκίνητα πραγματοποιείται με τους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς (TWC). Εξαιτίας όμως του γεγονότος ότι η νομοθεσία για τις εκπομπές αερίων ρύπων γίνεται ολοένα και πιο αυστηρή, ότι απαιτείται η μείωση της κατανάλωσης καυσίμων (λόγω του ενεργειακού προβλήματος του πλανήτη), καθώς και η μείωση εκπομπών CO₂, είναι επείγουσα ανάγκη να βελτιωθούν τα καταλυτικά συστήματα επεξεργασίας καυσαερίων.

Σα μια πιθανή λύση για την επίτευξη των παραπάνω στόχων, φαίνεται να είναι οι κινητήρες "lean-burn", δηλαδή κινητήρες που λειτουργούν κάτω από συνθήκες περίσσειας O₂. Η λειτουργία των κινητήρων αυτών (βενζινοκινητήρων και πετρελαιοκινητήρων) οδηγεί σε μεγαλύτερη ενεργειακή απόδοση ανά ποσότητα καυσίμου (οικονομία σε καύσιμο ≈ 10%) καθώς και σε μειωμένη εκπομπή ρύπων και

CO₂. Το μειονέκτημα των κινητήρων αυτών είναι η απομάκρυνση των NO_x. Κάτω από αυτές τις εντόνα οξειδωτικές συνθήκες, οι TWC δεν μπορούν να αντιμετωπίσουν το πρόβλημα, καθώς προωθούν την αντίδραση ανάμεσα στην περιορισμένη ποσότητα του αναγωγικού με την περίσσεια O₂ (οξείδωση του αναγωγικού) που υπάρχει στα καυσαέρια και έτσι δεν πετυχαίνουν την αναγωγή των NO_x.

Μια πιθανή και πολλά υποσχόμενη λύση για την απόμακρυνση των NO_x σε περισσειά οξυγόνου (συνθήκες lean burn), είναι η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO_x από διάφορα αναγωγικά αντιδραστήρια (π.χ. C_xH_y, CO, H₂). Έτσι, η έρευνα έχει στραφεί στην ανάπτυξη ενός νέου καταλυτικού συστήματος για την αναγωγή των NO_x κάτω από lean-burn συνθήκες.

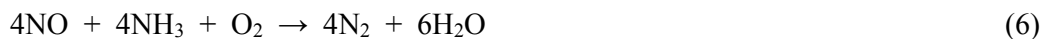
Το καταλυτικό αυτό σύστημα θα πρέπει να έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

- α) Υψηλή εκλεκτική μετατροπή των NO_x σε N₂ (και όχι σε N₂O)
- β) Θερμική σταθερότητα και αντοχή στο H₂O και στο θείο.
- γ) Χαμηλή θερμοκρασία έναυσης
- δ) Μεγάλο εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας (μεγάλο παράθυρο λειτουργίας)
- ε) Υψηλή ενεργότητα για ταυτόχρονη μετατροπή των NO_x, CO και C_xH_y.

Μέχρι στιγμής δεν έχει αναπτυχθεί κάποιο καταλυτικό σύστημα που να διαθέτει όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά.

2.5 Εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO_x

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος επεξεργασίας καυσαερίων σε στάσιμες πηγές είναι η εκλεκτική αναγωγή του NO από NH₃, σύμφωνα με την αντίδραση:



Η NH₃ ως αναγωγικό παρουσιάζει πλεονεκτήματα, όπως η υψηλή εκλεκτικότητα προς την αντίδραση με NO παρουσία O₂ και η προωθητική επίδραση του O₂ στο ρυθμό της αντίδρασης μεταξύ NO-NH₃.

Κατά τη βιομηχανική εκλεκτική αναγωγή του NO από NH₃ σε καταλυτικά συστήματα V₂O₅-WO₃-TiO₂, πρέπει να επιτυγχάνεται η στοιχειομετρική αναλογία στην ποσότητα της NH₃, ώστε να αποφεύγεται η εκπομπή NH₃ που δεν αντέδρασε στα καυσαέρια. Δύο επιπρόσθετα προβλήματα είναι η αποθήκευση και μεταφορά της NH₃, καθώς και η τοξικότητα του βαναδίου [4].

Η τεχνολογία της εκλεκτικής αναγωγής του NO από NH₃ δεν είναι πρακτική για εφαρμογή της σε κινητές πηγές (οχήματα), καθώς η NH₃ δεν υπάρχει στα καυσαέρια των οχημάτων και έτσι απαιτείται η προσθήκη μιας χωριστής δεξαμενής αμμωνίας και ενός συστήματος εισαγωγής της στα καυσαέρια.

Επίσης, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, τα ευγενή μέταλλα (Pt, Pd,Rh) τα οποία χρησιμοποιούνται σε κινητές πηγές (π.χ. βενζινοκινητήρες) για τη στοιχειομετρική αναγωγή των NO_x από CO και υδρογονάνθρακες (TWC), δεν είναι αποτελεσματικά για την αναγωγή των NO_x σε κινητήρες lean-burn (όπως οι πετρελαιοκινητήρες). Έτσι, η έρευνα έχει στραφεί στην αναζήτηση ενός καταλυτικού συστήματος που να είναι αποδοτικό στις συνθήκες περίσσειας O₂. Ανάμεσα στα συστήματα που έχουν εκτενώς μελετηθεί είναι οι ζεόλιθοι και τα ευγενή μέταλλα.

A) Ζεόλιθοι

Η ερευνητική ομάδα του Iwamoto et al. ήταν οι πρώτοι που παρατήρησαν ότι το NO μπορεί να αναχθεί εκλεκτικτικά σε Cu-ZSM-5 παρουσία O₂ από διάφορους υδρογονάνθρακες, όπως C₂H₄, C₃H₆ και C₃H₈, από τους οποίους φάνηκε ότι οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες είναι καλύτερα αναγωγικά από τους κορεσμένους. Από τότε μελετήθηκαν και πολλά άλλα μέταλλα ως ιόντα ανταλλαγής σε ζεόλιθους (πχ Co-ZSM-5, Fe-ZSM-5, Pt-ZSM-5, Rh-ZSM-5), τα οποία βρέθηκαν να αυξάνουν την ενεργότητά τους. Επίσης, μελετήθηκαν και άλλοι ζεόλιθοι ως φορείς, εκτός από τον ZSM-5. Παρ'όλο που ο ZSM-5 είναι από τους πιο ενεργούς ζεόλιθους, παρουσιάζει μειονεκτήματα που κάνουν μη πρακτική την εφαρμογή του ως καταλύτη για την εκλεκτική αναγωγή του NO. Τα κυριότερα από αυτά είναι η απενεργοποίησή του από την παρουσία H₂O και SO₂, καθώς και η απενεργοποίησή του στις υψηλές θερμοκρασίες, εξαιτίας της οξειδωσης του αναγωγικού αντιδραστηρίου από το O₂ [4].

Ο Pt-ZSM-5 από την άλλη, βρέθηκε να είναι πιο ενεργός σε χαμηλές θερμοκρασίες και πιο σταθερός παρουσία H₂O και SO₂, όμως εμφανίζει ένα άλλο σοβαρό μειονέκτημα, δεν είναι αρκετά εκλεκτικός προς N₂, με αποτέλεσμα να παράγονται μεγάλες ποσότητες του ανεπιθύμητου N₂O [5].

B) Καταλύτες ευγενών μετάλλων

Το 1991 η ερευνητική ομάδα του Hamada et al. μελέτησαν πρώτοι την αναγωγή του NO από προπάνιο και προπυλένιο σε καταλύτη Pt/Al₂O₃ σε συνθήκες περίσσειας O₂ [6] και από τα αποτελέσματά τους βρέθηκε ότι πρόκειται για έναν ενεργό καταλύτη σε χαμηλές θερμοκρασίες. Στην ίδια έρευνα μελετήθηκαν και οι καταλύτες Rh/Al₂O₃ και Pd/Al₂O₃, οι οποίοι βρέθηκαν λιγότερο ενεργοί από τον Pt/Al₂O₃. Επιπλέον, παρατήρησαν ότι η μέγιστη μετατροπή του NO αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του Pt, ενώ αντίστοιχα η θερμοκρασία στην οποία αυτή πραγματοποιείται μειώνεται. [4].

Παρόμοια αποτελέσματα βρήκαν και οι Burch et al. [7] οι οποίοι αναφέρουν ότι ο καταλύτης Pt/Al₂O₃ που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ενεργότητα για την αναγωγή του NO, εμφανίζει και τη χαμηλότερη θερμοκρασία μέγιστης μετατροπής. Στην προσπάθειά τους να εξηγήσουν το παραπάνω, πρότειναν ότι η διασπαστική ρόφηση του NO είναι το ρυθμορυθμιστικό βήμα και ανταγωνίζεται με τη διασπαστική ρόφηση του O₂ για την κάλυψη των ενεργών κέντρων του ανηγμένου Pt. Ενώ η πρώτη ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, η δεύτερη γίνεται επικρατέστερη σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αυτό φαίνεται να εξηγεί γιατί οι καταλύτες Pt είναι πιο ενεργοί σε χαμηλές θερμοκρασίες και γιατί περισσότερο N₂O σχηματίζεται σε καταλύτες που επιδεικνύουν χαμηλότερες θερμοκρασίες μέγιστης μετατροπής. Οι ίδιοι ερευνητές μελέτησαν επίσης την επίδραση της διασποράς του Pt στην ενεργότητα διαφόρων καταλυτών Pt/Al₂O₃. Βρέθηκε ότι οι καταλύτες με εξαιρετικά υψηλή διασπορά (~100%) ήταν λιγότερο ενεργοί από άλλους με διασπορά από 40%-70%. Αντίθετα, η διασπορά δε φάνηκε να επηρεάζει την εκλεκτικότητα προς N₂O.

Συγκριτικές μελέτες διαφόρων ευγενών μετάλλων υποστηριγμένων σε φορέα Al₂O₃ έχουν διεξαχθεί και από πολλές άλλες ερευνητικές ομάδες. Σε όλες τις περιπτώσεις ο Pt βρέθηκε ο πιο ενεργός καταλύτης και ο πιο ανθεκτικός στην παρουσία H₂O και SO₂. Αντίθετα, ο καταλύτης Rh/Al₂O₃ είναι ο πιο εκλεκτικός προς σχηματισμό N₂ σε σχέση με N₂O [4].

Η φύση του χρησιμοποιούμενου φορέα παίζει σημαντικό ρόλο στην ενεργότητα των καταλυτών ευγενών μετάλλων. Για παράδειγμα, η αντικατάσταση του Al₂O₃ από SiO₂ φάνηκε ότι μειώνει πολύ την ενεργότητα των καταλυτών Pt. [6]. Σημαντικό επίσης ρόλο παίζει και η φύση του αναγωγικού μέσου. Οι Burch et al. [8] μελέτησαν την αναγωγή του NO από C₃H₆ και C₃H₈ σε συνθήκες περίσσειας O₂ και από τα

αποτελέσματά τους συμπέραναν ότι το προπυλένιο είναι πιο ενεργό και πιο αποτελεσματικό από το προπάνιο και ενεργεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Στην προσπάθεια να βρεθεί ένα αποτελεσματικό καταλυτικό σύστημα για την αναγωγή των NO_x σε συνθήκες lean burn, πολλοί ερευνητές μελέτησαν τη χρήση και άλλων αναγωγικών μέσων σε καταλύτες ευγενών μετάλλων, μεταξύ αυτών και του H_2 . Οι Yokota et al. [9] ανέφεραν υψηλή μετατροπή των NO_x (μέχρι 80%) για την αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ σε καταλύτη Pt/ζεόλιθος με εκλεκτικότητα 50% προς N_2 στη θερμοκρασία μέγιστης μετατροπής (~120 °C). Επίσης, παρασκεύασαν έναν καταλύτη Pt-Mo-Na/SiO₂ ο οποίος παρά το ότι απαιτεί υψηλότερη θερμοκρασία αντίδρασης και εμφανίζει χαμηλότερη μέγιστη μετατροπή των NO_x , είναι ενεργός σε μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος και επιδεικνύει καλύτερη εκλεκτικότητα προς N_2 (80% στη θερμοκρασία μέγιστης μετατροπής).

Οι Burch και Coleman [10] μελέτησαν την αναγωγή του NO από H_2 σε συνθήκες lean burn σε καταλύτες των ευγενών μετάλλων Pt, Pd, Rh και Ir υποστηριγμένων στους φορείς Al_2O_3 και SiO_2 . Οι καταλύτες των μετάλλων Pd, Rh και Ir βρέθηκαν όλοι ανενεργοί για την αναγωγή του NO, καθώς απλά το μετέτρεπαν σε NO_2 (πιθανώς επειδή τα μέταλλα αυτά βρίσκονται στην οξειδωμένη μορφή τους υπό τις συνθήκες της αντίδρασης). Ο καταλύτης Pt/SiO₂ είναι ενεργός σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και επιτυγχάνει μεγαλύτερη μετατροπή (75 % στους 90 °C) από ότι ο Pt/ Al_2O_3 (50% στους 140 °C). Η εκλεκτικότητα προς N_2 , παρόλο που δεν εξαρτάται από την επιλογή του φορέα, εξαρτάται από τη θερμοκρασία και συγκεκριμένα αυξάνεται με αύξηση αυτής. Για τον καταλύτη Pt/ Al_2O_3 η εκλεκτικότητα βρέθηκε περίπου 55% στη θερμοκρασία μέγιστης μετατροπής. Επίσης, η παρουσία H_2O έχει αρνητική επίδραση τόσο στην μέγιστη μετατροπή των NO_x , όσο και στην εκλεκτικότητα προς N_2 .

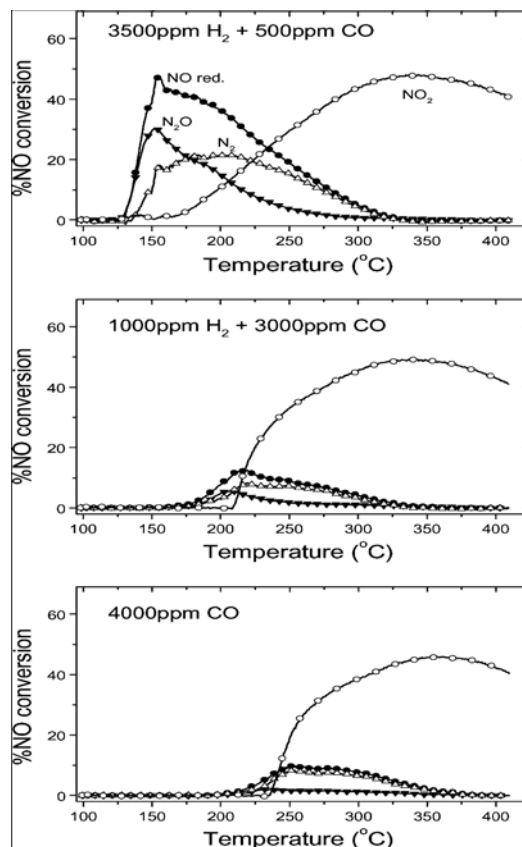
Οι Ueda et al. [11,12] μελέτησαν τη συμπεριφορά καταλυτών Pt και Pd σε διάφορους φορείς κατά την αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ σε συνθήκες lean burn παρουσία 10% H_2O . Ο καταλύτης Pt/ Al_2O_3 παρουσίασε τη μεγαλύτερη μετατροπή (62% στους 100 °C). Οι καταλύτες Pd εμφάνισαν όλοι δύο διακριτά μέγιστα στη μετατροπή του NO, ένα στους 100 °C και ένα στους 300 °C. Το μέγιστο στις χαμηλές θερμοκρασίες αποδόθηκε στην αντίδραση μεταξύ H_2 και NO, ενώ εκείνο των υψηλών θερμοκρασιών αποδόθηκε στην αντίδραση μεταξύ του H_2 και του παραγόμενου NO_2 . Η μέγιστη μετατροπή των NO_x που λαμβάνεται μέσω και των δύο μηχανισμών βρέθηκε ότι διαφέρει σημαντικά ανάλογα με την επιλογή του φορέα και την

καλύτερη απόδοση παρουσιάζει ο καταλύτης Pd/TiO₂. Ο καταλύτης Pd/Al₂O₃ εμφανίζει συνολική μετατροπή NO_x που παραμένει κάτω από 10% και στις δύο περιπτώσεις.

Οι Lambert et al. [13] μελέτησαν τους καταλύτες Pd/Al₂O₃ και Pd/TiO₂ για την αντίδραση NO/H₂/O₂ σε συνθήκες lean burn. Σύμφωνα με τα αποτελέσματά τους ο καταλύτης Pd/TiO₂ επιτυγχάνει πολύ υψηλή μετατροπή NO_x (70-80%) και καλή εκλεκτικότητα σε N₂ (~70%), σε αντίθεση με τον Pd/Al₂O₃ που βρέθηκε ελάχιστα ενεργός για αυτή την αντίδραση (μετατροπή ~10%). Ο καταλύτης Pd/TiO₂ εμφανίζει δύο χωριστούς μηχανισμούς αντίδρασης, οι οποίοι συμβαίνουν σε διαφορετικές θερμοκρασίες, διευρύνοντας έτσι το εύρος θερμοκρασιών στο οποίο ο καταλύτης είναι ενεργός για την αναγωγή των NO_x. Ο μηχανισμός της αντίδρασης στις χαμηλές θερμοκρασίες (~100 °C) περιλαμβάνει τη ρόφηση και την ακόλουθη διάσπαση του NO στο ανηγμένο Pd. Η χαμηλή ενεργότητα του Pd/Al₂O₃ είναι συνέπεια του γεγονότος ότι το Pd παραμένει στην οξειδωμένη του μορφή στις συνθήκες της αντίδρασης, πιθανώς λόγω ισχυρής αλληλεπίδρασης του Pd με το Al₂O₃, η οποία σταθεροποιεί την οξειδωμένη μορφή του μετάλλου. Ο μηχανισμός της αντίδρασης στις υψηλές θερμοκρασίες (~240 °C) που παρατηρείται με τον καταλύτη Pd/TiO₂ προχωρά μέσω του σχηματισμού ενδιάμεσων NH_x. Η ακόλουθη αντίδραση αυτών με τα NO_x σχηματίζει και N₂ και N₂O. Οι ίδιοι ερευνητές σε επόμενη μελέτη τους, παρασκεύασαν έναν καταλύτη Pd/V₂O₅/Al₂O₃, ο οποίος επιτυγχάνει πολύ υψηλή μετατροπή NO_x (>90%) και πολύ καλή εκλεκτικότητα προς N₂ (~80%) κατά την αντίδραση NO/H₂/O₂ σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου. Η υψηλή ενεργότητα σχετίζεται με την παραγωγή ενδιάμεσων NH_x, ο σχηματισμός των οποίων συμβαίνει στο V₂O₅ και δεν περιλαμβάνει συμμετοχή του ευγενούς μετάλλου. Τα ενδιάμεσα αυτά αντιδρούν με το NO που βρίσκεται ροφημένο στο Pd.

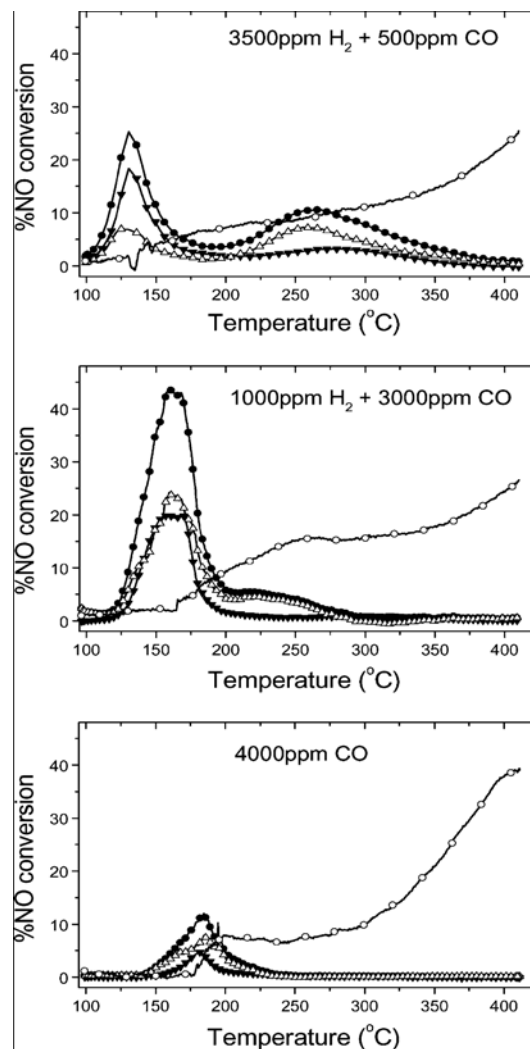
Από τα παραπάνω φάνηκε ότι το H₂ είναι ένα καλό αναγωγικό των NO_x σε συνθήκες lean burn όταν χρησιμοποιείται με καταλύτες Pt. Οι μέγιστες μετατροπές NO_x που επιτυγχάνονται είναι γενικά υψηλότερες από εκείνες που παρατηρούνται με υδρογονένθρακες, όπως το προπυλένιο, σε αντίστοιχες οξειδωτικές συνθήκες. Το H₂ έχει επιπλέον το πλεονέκτημα ότι είναι ενεργό σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (90-150 °C). Ωστόσο, το περιεχόμενο των καυσαερίων σε H₂ είναι στενά συνδεδεμένο με τη συγκέντρωση του CO, με μια τυπική αναλογία H₂:CO περίπου 1:3. Επίσης, είναι γνωστό ότι η παρουσία ισχυρά συνδεδεμένου CO έχει σημαντικά αρνητική επίδραση στην οξείδωση του H₂ και από το NO και από το O₂ σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Τα παραπάνω οδήγησαν τους Macleod και Lambert [15] να μελετήσουν την καταλυτική συμπεριφορά καταλυτών Pt/Al₂O₃ και Pd/Al₂O₃ στην αναγωγή του NO από μίγματα H₂ και CO σε συνθήκες lean burn. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 5 η αναγωγή των NO_x από το H₂ σε καταλύτη Pt/Al₂O₃ δηλητηριάζεται από την παρουσία CO. Όταν το αέριο τροφοδοσίας αποτελείται μόνο από H₂ (4000 ppm) η μέγιστη μετατροπή είναι 80% στους ~120 °C, όταν η τροφοδοσία αποτελείται από 3500 ppm H₂ + 500 ppm CO η μετατροπή είναι ~43% στους 155-165 °C, για αναλογία H₂:CO 1:3 (1000 ppm H₂ + 3000 ppm CO) η μετατροπή μειώνεται στο 12%, ενώ όταν το αναγωγικό είναι το CO μόνο του (4000 ppm) η μετατροπή είναι μόνο 9%. Όσον αφορά την εκλεκτικότητα προς N₂, φάνηκε και εδώ ότι η θερμοκρασία αντίδρασης είναι ο καθοριστικότερος παράγοντας (η εκλεκτικότητα αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας), ενώ η σύσταση του μίγματος παίζει μικρό ρόλο.



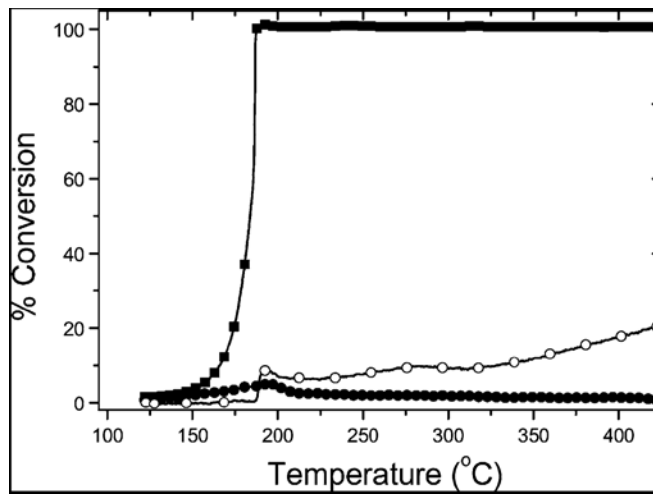
Σχήμα 5: Επίδραση της σύστασης του αναγωγικού στη μετατροπή του NO σε 0.5 wt.% Pt/Al₂O₃ (αναγωγή NO_x (●), οξείδωση NO (○), N₂O (▼) και N₂ (Δ)). [NO]=500 ppm, [O₂]=5%.

Αντίθετα, η παρουσία του CO έχει σημαντικά ευνοϊκή επίδραση στην περίπτωση του Pd/Al₂O₃. Παρόλο που το H₂ μόνο του και το CO μόνο του δεν είναι αποτελεσματικά για την αναγωγή των NO_x σε συνθήκες lean burn (πετυχαίνουν μετατροπή ~10%), τα μίγματα H₂/CO είναι πολύ αποτελεσματικά. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 6, όταν η σύσταση τροφοδοσίας περιέχει 3500 ppm H₂ + 500 ppm CO η μετατροπή βελτιώνεται αρκετά, φτάνοντας το ~25% στους 130 °C. Η επιπλέον αύξηση της αναλογίας H₂:CO έχει σαν αποτέλεσμα μια ακόμα μεγαλύτερη αύξηση στην αναγωγή των NO_x και για μίγμα 1000 ppm H₂ + 3000 ppm CO η μέγιστη μετατροπή φτάνει στο 45% στους 160 °C.



Σχήμα 6: Επίδραση σύστασης του αναγωγικού στη μετατροπή του NO σε 0.5 wt.% Pd/Al₂O₃ (αναγωγή NO_x (●), οξείδωση NO (○), N₂O (▼) και N₂ (Δ)). [NO]=500 ppm, [O₂]=5%.

Προκειμένου να απαντήσουν στο ερώτημα αν για την ευνοϊκή επίδραση του CO στον καταλύτη Pd/Al₂O₃ ευθύνονται μόνο τα σωματίδια του μετάλλου ή συμμετέχει και ο φορέας, οι ίδιοι ερευνητές μελέτησαν και τον καταλύτη Pd/SiO₂. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 7, για αναλογία H₂:CO 1:3 η μέγιστη μετατροπή με αυτόν τον καταλύτη είναι μικρότερη από 5%. Είναι επομένως προφανές ότι η επιλογή του φορέα είναι καθοριστική. Αυτό αποδόθηκε στο σχηματισμό NH₃ ως ενδιάμεσου στην περίπτωση του καταλύτη Pd/Al₂O₃, η οποία δε σχηματίζεται στον καταλύτη Pd/SiO₂.



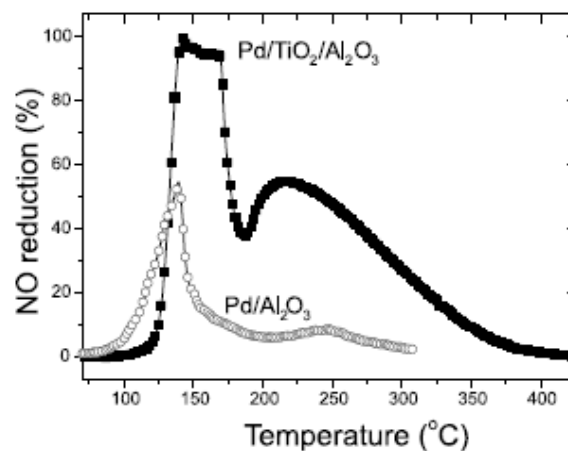
Σχήμα 7: Αναγωγή NO_x με 1000 ppm H₂ + 3000 ppm CO σε Pd/SiO₂ (οξείδωση CO (■), αναγωγή NO_x (●), οξείδωση NO (○)). [NO]=500 ppm, [O₂]=5%.

Σε επόμενες έρευνές τους [16,17] οι ίδιοι επιστήμονες μελέτησαν με φασματοσκοπία FTIR το μηχανισμό της αντίδρασης NO/H₂/CO/O₂ σε καταλύτες Pt/Al₂O₃ και Pd/Al₂O₃ και διαπίστωσαν ότι στο δεύτερο σχηματίζονται ενδιάμεσα NCO τα οποία υδρολύονται αμέσως σε NH₃ που είναι εξαιρετικό αναγωγικό των NO_x σε lean burn συνθήκες, ενώ στον πρώτο δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός τους. Επίσης, βρήκαν ότι δεν παρατηρείται σχηματισμός NH₃ όταν δεν υπάρχει CO στο αέριο τροφοδοσίας. Ο μηχανισμός που πρότειναν είναι ο παρακάτω:



Η αμμωνία που σχηματίζεται οφείλεται για την βελτιωμένη μετατροπή των NO_x που παρατηρείται σε καταλύτες Pd/Al₂O₃ παρουσία H₂ + CO. Ο ρόλος του H₂ δεν είναι απλά ο σχηματισμός H₂O για την υδρόλυση των NCO, αλλά πιθανώς βοηθά και τη διάσπαση του NO.

Η ίδια ερευνητική ομάδα, συνδυάζοντας τα παραπάνω αποτελέσματά τους με προηγούμενα, τα οποία έδειχναν ότι ο φορέας έχει σημαντική επίδραση στη συμπεριφορά του καταλύτη, ερεύνησαν τις καταλυτικές ιδιότητες ενός καταλύτη Pd/TiO₂/Al₂O₃ κατά την αναγωγή των NO_x από H₂ + CO σε συνθήκες lean burn (καλύτερη συμπεριφορά επέδειξε ο καταλύτης με 10% TiO₂, γι' αυτό μελετήθηκε ο συγκεκριμένος). Όπως φαίνεται και στο σχήμα 8, η προσθήκη TiO₂ στο φορέα Al₂O₃ έχει ισχυρά προωθητική επίδραση στην παρατηρούμενη μετατροπή. Ωστόσο, η μελέτη ενός καταλύτη Pd/TiO₂ έδειξε ότι απουσία Al₂O₃ ο καταλύτης δηλητηριάζεται από την παρουσία CO. Αυτό δηλώνει ξεκάθαρα ότι η αποτελεσματικότητα του καταλύτη με το μίγμα των δυο οξειδίων παρουσία H₂ + CO εξαρτάται από τη συνέργια μεταξύ του TiO₂ και Al₂O₃. Όσον αφορά την εκλεκτικότητα προς N₂, αυτή παραμένει πάνω από 50% στο μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος, ενώ στις θερμοκρασίες που η μετατροπή πλησιάζει στο 100% έχει τιμές 60-80%.



Σχήμα 8: Συνολική αναγωγή NO_x σε σχέση με τη θερμοκρασία για καταλύτες 0.5 wt% Pd/TiO₂/Al₂O₃ και 0.5 wt% Pd/Al₂O₃. Τροφοδοσία: 3000 ppm H₂, 1000 ppm CO και 5% O₂.

Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματά τους για τη μετατροπή των NO_x και την εκλεκτικότητα προς N₂ συναρτήσει της αναλογίας H₂:CO στο μίγμα τροφοδοσίας και της θερμοκρασίας. Είναι προφανές ότι με μίγματα H₂ + CO ο καταλύτης εμφανίζει καλύτερη απόδοση και ότι υψηλές μετατροπές NO_x εμφανίζονται σε σχετικά μεγάλο εύρος αναλογιών H₂:CO. Γενικά, η αύξηση στη συγκέντρωση του CO επιφέρει αύξηση στη θερμοκρασία μέγιστης μετατροπής και μια μικρή μείωση στην εκλεκτικότητα προς N₂. Το συγκεκριμένο καταλυτικό σύστημα εμφανίζει τη βέλτιστη λειτουργία του σε σχετικά πλούσιες σε H₂ συνθήκες,

ενώ τα καυσαέρια των lean burn βενζινοκινητήρων και των πετρελαιοκινητήρων έχουν σύσταση με αναλογία $H_2:CO$ περίπου 1:3. Παρά ταύτα, ακόμα και με αυτή την πιο ρεαλιστική αναλογία, ο καταλύτης με φορέα το μίγμα των δύο οξειδίων πετυχαίνει μετατροπή έως και 70%, η οποία είναι αισθητά υψηλότερη από εκείνη που παρατηρείται με το Pd/Al_2O_3 ή το Pd/TiO_2 .

$H_2:CO$	130 °C	140 °C	155 °C	170 °C
4000:0	47 (57)	29 (71)	24 (75)	16 (89)
3000:1000	41 (54)	98 (69)	99 (74)	76 (85)
2000:2000	20 (53)	72 (67)	84 (73)	90 (82)
1000:3000	10 (50)	35 (65)	51 (70)	65 (78)
0:4000	3 (-)	6 (66)	11 (70)	32 (73)

*Numbers in parenthesis indicate N_2 selectivity, % S_{N_2} .

Πίνακας 2: Επίδραση της αναλογίας $H_2:CO$ και της θερμοκρασίας στην % αναγωγή των NO_x και την αντίστοιχη εκλεκτικότητα σε N_2

Μετά από την παραπάνω μελέτη τους οι Macleod και Lambert [19] ερεύνησαν εκτενέστερα τη συνέργια των TiO_2 και Al_2O_3 κατά την αναγωγή των NO_x σε καταλύτη $Pd/TiO_2/Al_2O_3$ με διάφορες τεχνικές (DRIFTS, XPS, HREM, XRD), ώστε να εξηγήσουν το μηχανισμό της αντίδρασης και το ρόλο κάθενος από τα δύο συστατικά του φορέα. Από τα αποτελέσματά τους κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι κατά τη διάρκεια της αντίδρασης παράγεται NH_3 . Σε χαμηλές θερμοκρασίες αυτή παράγεται από το σχηματισμό και την ακόλουθη υδρόλυση NCO , ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες σχηματίζεται από την απευθείας αντίδραση του H_2 με το NO . Τέλος, η παρατηρούμενη συνέργια μεταξύ TiO_2 και Al_2O_3 προκύπτει από την χημεία της επιφάνειας κάθε οξειδίου χωριστά και όχι από το σχηματισμό του μίγματος. Έτσι, το συστατικό TiO_2 είναι ενεργό για το σχηματισμό των NCO , ενώ το Al_2O_3 προωθεί την υδρόλυση των NCO σε NH_3 .

Σε μια πρόσφατη μελέτη τους οι Lee και Gulari [20] αναφέρουν ότι παρασκεύασαν έναν καταλύτη Pd/Al_2O_3 ο οποίος πετυχαίνει πολύ υψηλή μετατροπή NO_x (έως 95% στους 150 °C) κατά την αντίδραση $NO/H_2/CO/O_2$. Για την παρασκευή του καταλύτη αυτού χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομη ένωση του Pd το άλας $PdCl_2$. Έτσι, οι παραπάνω ερευνητές απέδωσαν την πολύ καλύτερη απόδοση του καταλύτη τους, σε σχέση με εκείνη που πέτυχε ο αντίστοιχος καταλύτης των Lambert et al. (~10% μετατροπή), στην επίδραση του ενεπομείναντος χλωρίου.

2.6 Προώθηση στην κατάλυση

Η βελτίωση των καταλυτικών ιδιοτήτων (ενεργότητα, εκλεκτικότητα, σταθερότητα) των διαφόρων καταλυτικών συστημάτων, έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών ερευνών. Οι ενέργειες που γίνονται με σκοπό τη βελτίωση αυτή, ονομάζονται προώθηση (ή ενίσχυση) των καταλυτών. Η προώθηση μπορεί να πραγματοποιηθεί με έναν από τους παρακάτω τρόπους:

α) Με δημιουργία κράματος αδρανούς μετάλλου με ενεργό μεταλλικό καταλύτη, που έχει ως αποτέλεσμα την τροποποίηση της ηλεκτρονιακής κατάστασης της ενεργής φάσης και έτσι και των χημορροφητικών ιδιοτήτων της.

β) Με αλληλεπιδράσεις μεταξύ μεταλλικού καταλύτη και φορέα (MSI: Metal Support Interactions και SMSI: Strong Metal Support Interactions). Η προώθηση σε αυτήν την περίπτωση βασίζεται στο ότι οι φορείς που χρησιμοποιούνται για τη διασπορά της ενεργής φάσης μπορεί να προκαλέσουν αλλαγές στις καταλυτικές της ιδιότητες, λόγω γεωμετρικών ή/και ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων.

γ) Με αλληλεπιδράσεις μεταξύ μεταλλικού καταλύτη και τροποποιημένου φορέα (DMSI: Dopant Induced Metal Support). Σε αυτό τον τύπο προώθησης τροποποιούνται έμμεσα τα χαρακτηριστικά του φορέα πάνω στον οποίο είναι υποστηριγμένη η ενεργή φάση. Η τροποποίηση οφείλεται και σε αυτήν την περίπτωση κυρίως σε ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις.

δ) Με επιφανειακή προώθηση (ή προώθηση), δηλαδή με προσθήκη ουσιών οι οποίες έρχονται σε άμεση επαφή με την καταλυτικά ενεργή φάση και έτσι τροποποιούν τις ιδιότητές της. Στην περίπτωση αυτή ανήκει και η Ηλεκτροχημική προώθηση ή φαινόμενο NEMCA.

2.6.1 Επιφανειακή Προώθηση

Τα ηλεκτροθετικά μέταλλα, όπως τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες, είναι ιδιαίτερα σημαντικά στην επιφανειακή προώθηση λόγω των αλλαγών που προκαλούν στα μέταλλα με τα οποία αλληλεπιδρούν. Η σημαντικότερη από αυτές τις αλλαγές είναι η μείωση στο έργο εξόδου του μετάλλου. Επίσης, φαινόμενα όπως η μεταφορά φορτίων από και προς τη μεταλλική επιφάνεια και η μεταβολή στην ενέργεια σύνδεσης των μορίων που αλληλεπιδρούν με αυτή οφείλονται στη δράση των προωθητών. Όλα τα παραπάνω φαινόμενα ευθύνονται για τις διαφοροποιημένες ιδιότητες των προωθημένων καταλυτών.

Η επιφανειακή προώθηση διαφόρων καταλυτικών συστημάτων από αλκάλια και αλκαλικές γαίες έχει γίνει αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνητικών ομάδων. Παρακάτω αναφέρονται ενδεικτικά κάποιες από αυτές.

Οι Yentekakis et al. [21] μελέτησαν την επίδραση του προωθητή Na κατά την αναγωγή του NO από προπυλένιο σε καταλύτη Pd/YSZ. Από τα αποτελέσματά τους βρέθηκε ότι το Na προωθεί ισχυρά αυτή την αντίδραση στο θερμοκρασιακό εύρος 520-720 K. Ο ρυθμός αυξήθηκε κατά μια τάξη μεγέθους, ενώ η εκλεκτικότητα προς N₂ αυξάνεται από ~75% (στον μη προωθημένο καταλύτη) σε >95% για τον καταλύτη με τη βέλτιστη φόρτιση σε Na (0.068% Na). Η προώθηση οφείλεται στην επαγόμενη από το Na αύξηση της ισχύος της ρόφησης του NO σε σχέση με το προπυλένιο. Αυτό συνοδεύεται από εξασθένηση του δεσμού N-O, διευκολύνοντας έτσι τη διάσπαση του NO, η οποία είναι το αρχικό στάδιο της αντίδρασης.

Σε επόμενη έρευνά τους οι Yentekakis et al [22] μελέτησαν την επίδραση του Na κατά την αναγωγή του NO από προπυλένιο σε καταλύτη Pt/γ-Al₂O₃. Η καταλυτική ενεργότητα και η εκλεκτικότητα προωθείται ισχυρά στο θερμοκρασιακό εύρος 470-770 K. Ο ρυθμός της αντίδρασης βρέθηκε να αυξάνεται κατά δύο τάξεις μεγέθους, ενώ η εκλεκτικότητα προς N₂ αυξάνεται από ~20% (στο μη προωθημένο καταλύτη) σε >95% στον βέλτιστο προωθημένο καταλύτη (περιεκτικότητας 4.18% σε Na). Και εδώ η ισχυρή προώθηση αποδίδεται στην επαγόμενη από το Na αύξηση της ισχύος της ρόφησης Pt-NO σε σχέση με τη ρόφηση του προπυλενίου, στην καταλυτική επιφάνεια που προηγουμένως ήταν καλυμμένη από το προπυλένιο και τα προϊόντα διάσπασής του. Αυτό συνοδεύεται από εξασθένηση του δεσμού N-O διευκολύνοντας έτσι τη τη διάσπαση του NO, η οποία θεωρείται ότι είναι το αρχικό στάδιο της αντίδρασης.

Η επίδραση του Na στην καταλυτική συμπεριφορά του Pt/γ-Al₂O₃ σε συνθήκες που προσομοιώνουν τη σύσταση των καυσαερίων (στοιχειομετρικό σημείο) μελετήθηκε από την ίδια ερευνητική ομάδα [23]. Η βέλτιστη συγκέντρωση προωθητή σε αυτή την περίπτωση βρέθηκε ότι είναι 4.18% Na, χωρίς ωστόσο να παρατηρείται αντίθετο αποτέλεσμα για τον καταλύτη με περισσότερη περιεκτικότητα σε Na (10.4%). Η παρουσία Na προωθεί αισθητά τη μετατροπή των NO, CO και προπυλενίου. Για το βέλτιστο καταλύτη επιτυγχάνεται σημαντική βελτίωση και στη μετατροπή και στην εκλεκτικότητα. Στους 400 °C η μετατροπή είναι σχεδόν 100%, ενώ η εκλεκτικότητα αυξάνεται από ~75% (για το μη προωθημένο) σε >95% στον βέλτιστο προωθημένο καταλύτη. Επίσης, η θερμοκρασία για την 100% μετατροπή

των NO_x μειώνεται κατά ~ 100 °C στην περίπτωση του βέλτιστα προωθημένου καταλύτη, σε σχέση με το μη προωθημένο. Και σε αυτή την περίπτωση η προώθηση αποδόθηκε στην επίδραση του Na στην ισχύ της ρόφησης και διάσπασης των αντιδρώντων.

Οι Yentekakis et al. μελέτησαν την προώθηση του Na σε καταλύτη Pt/ γ - Al_2O_3 για την αντίδραση $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{NO} + \text{O}_2$ σε lean burn συνθήκες. Βρέθηκε ότι το Na προωθεί σημαντικά την αντίδραση για περιεκτικότητες σε Na μέχρι 2.6%, ενώ από εκεί και πάνω παρουσιάζεται δηλητηρίαση του καταλύτη. Για το βέλτιστα προωθημένο καταλύτη (2.6% Na) παρατηρείται διεύρυνση του θερμοκρασιακού παραθύρου της αντίδρασης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες κατά ~ 50 °C και αύξηση της εκλεκτικότητας σε N_2 κατά $\sim 40\%$. Η επίδραση του Na μπορεί να εξηγηθεί σύμφωνα με την επαγόμενη από τα αλκάλια αναστολή ή ενίσχυση της ρόφησης των μορίων που δρουν ως δότες ηλεκτρονίων (C_3H_6) και των μορίων που δρουν ως δέκτες ηλεκτρονίων (NO και O_2), αντίστοιχα. Έτσι, το ίδιο μοντέλο προώθησης από αλκάλια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εξηγηθεί η συμπεριφορά και υπό συνθήκες lean burn και σε στοιχειομετρικές συνθήκες.

Οι Burch και Coleman [25] μελέτησαν την επίδραση των προωθητών MoO_3 και Na_2O σε καταλύτες Pt/ Al_2O_3 και Pt/ SiO_2 κατά την αναγωγή του NO σε συνθήκες lean burn. Η ενεργότητα και η εκλεκτικότητα και των δύο καταλυτών μπορεί να αυξηθεί σημαντικά από την προσθήκη MoO_3 και Na_2O . Η προσθήκη του δεύτερου σε μικρές ποσότητες βρέθηκε να αυξάνει τη μετατροπή του NO , όμως σε μεγαλύτερες ποσότητες δηλητηριάζει τον καταλύτη. Επιπλέον, η εκλεκτικότητα σε N_2 παρέμεινε ανεπηρέαστη σε χαμηλές θερμοκρασίες για όλες τις ποσότητες Na_2O που μελετήθηκαν, ενώ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες παρατηρήθηκε αρνητική επίδραση. Το MoO_3 αυξάνει σημαντικά και την ενεργότητα και την εκλεκτικότητα για όλες τις περιεκτικότητες του προωθητή. Ο βέλτιστος καταλύτης ήταν ο 1% Pt/19% MoO_3 /0.27% $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Η τροποποίηση με MoO_3 βρέθηκε ότι προκαλεί αύξηση στη συγκέντρωση των επιφανειακών ειδών που οδηγούν στην παραγωγή N_2 , αυξάνοντας έτσι την εκλεκτικότητα.

2.6.2 Μηχανισμός της επιφανειακής προώθησης

Από τις μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για τη δράση των προωθητών στις καταλυτικές ιδιότητες των ευγενών μετάλλων, οι ερευνητές κατέληξαν στην εξαγωγή ενός μηχανισμού δράσης των προωθητών στο μηχανισμό των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στις επιφάνειες των μετάλλων.

Οι αντιδράσεις ακολουθούν μηχανισμό Langmuir-Hinshelwood, δηλαδή συμβαίνει ανταγωνιστική ρόφηση των αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη. Επίσης, οι προωθητές που αναφέρθηκαν παραπάνω είναι όλοι ηλεκτροθετικοί, δηλαδή μεταφέρουν ηλεκτρόνια στην καταλυτική επιφάνεια. Έτσι, το ηλεκτραρνητικό μόριο NO ροφάται εντονότερα στην επιφάνεια του μετάλλου, αυξάνεται δηλαδή η ισχύς του δεσμού μέταλλο-N, ενώ ταυτόχρονα εξασθενεί ο δεσμός N-O. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη κάλυψη της καταλυτικής επιφάνειας από NO και τη διάσπασή του σε μεγαλύτερο βαθμό.

Τα αναγωγικά προπυλένιο και CO απουσία προωθητή ροφώνται στην επιφάνεια του μετάλλου ισχυρότερα από το NO. Επομένως, η προσθήκη του προωθητή εξισορροπεί τις καλύψεις των αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη και έτσι αυξάνεται η ενεργότητα και η εκλεκτικότητα.

Όταν στα αντιδρώντα υπάρχει και O₂ διακρίνονται δύο περιπτώσεις, το στοιχειομετρικό σημείο και η περίσσεια O₂. Όπως προαναφέρθηκε, η προσθήκη προωθητή ευνοεί τη ρόφηση ηλεκτραρνητικών μορίων (NO, CO, O₂) και παρεμποδίζει τη ρόφηση των ηλεκτροθετικών μορίων (προπυλένιο). Έτσι, αυξάνεται η κάλυψη της καταλυτικής επιφάνειας, που πριν ήταν καλυμμένη σχεδόν απόκλειστικά από το προπυλένιο και τα προϊόντα διάσπασής του, σε ηλεκτόφιλα μόρια και στα προϊόντα διάσπασής τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να ευνοείται η οξειδωση του CO και του προπυλενίου και ταυτόχρονα η διάσπαση του NO. Στην περίπτωση περίσσειας O₂, η ρόφηση του O₂ είναι πολύ έντονη και δρα παρεμποδιστικά. Έτσι η προώθηση είναι πιο έντονη στο στοιχειομετρικό σημείο, από ότι σε συνθήκες περίσσειας O₂.

Ο παραπάνω μηχανισμός μπορεί να παρασταθεί από τις επόμενες αντιδράσεις:



Οι δύο πρώτες αντιδράσεις ευνοούνται από την παρουσία ηλεκτροθετικών προωθητών στην επιφάνεια του καταλύτη. Δηλαδή οι προωθητές αυτοί ευνοούν τη ρόφηση του NO και τη διάσπασή του. Αυτός ο μηχανισμός διασπαστικής ρόφησης του NO ισχύει σε όλες τις περιπτώσεις που αναφέρθηκαν προηγουμένως.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Οι βασικοί καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν Pd υψηλά διεσπαρμένο σε φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ή σε τροποποιημένο φορέα 10% $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, ενισχυμένοι με προωθητή K. Επίσης, από κάθε είδος φορέα παρασκευάστηκε και ένας καταλύτης ενισχυμένος με Cl, ώστε να ελεγχθεί η επίδραση τυχόν εναπομείναντος Cl στη δράση των καταλυτών. Για την παρασκευή των καταλυτών η κύρια μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι ο υγρός εμποτισμός και η διαδικασία που ακολουθείται περιγράφεται παρακάτω.

Ο φορέας $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ παρασκευάστηκε με τη μέθοδο sol-gel ως εξής: η πρόδρομη ένωση $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ διαλύεται σε απεσταγμένο νερό θερμοκρασίας $80\text{ }^\circ\text{C}$ υπό ανάδευση και διατηρείται σε αυτή τη θερμοκρασία για 1h. Στη συνέχεια προστίθεται η NH_3 (υδατικό δ/μα 25%v/v NH_3) και πραγματοποιείται η ζελατινοποίηση (gelation). Η σχετική μοριακή αναλογία του μίγματος σε $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, απεσταγμένο νερό και αμμωνία είναι 1:33:3 αντίστοιχα. Το gel που σχηματίστηκε, ξηραίνεται στους $110\text{ }^\circ\text{C}$ για 24h και μετά γίνεται calcination στον αέρα στους $600\text{ }^\circ\text{C}$ για 2h. Η ειδική επιφάνεια της παραγόμενης με αυτή τη μέθοδο Al_2O_3 προσδιορίστηκε με ρόφηση N_2 στους $-196\text{ }^\circ\text{C}$ και βρέθηκε ίση με $173\text{ m}^2/\text{g}$. Για να παρασκευαστεί ο τροποποιημένος με TiO_2 φορέας (10% $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), ποσότητα από την Al_2O_3 που παρασκευάστηκε παραπάνω προστίθεται σε διάλυμα $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ και ισοπροπανόλης (αναλογία όγκων $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$:2-προπανόλη = 1:10) στους $70\text{ }^\circ\text{C}$ υπό συνεχή ανάδευση για 6 h. Μετά την εξάτμιση του διαλύτη, το gel που παραμένει ξηραίνεται στους $110\text{ }^\circ\text{C}$ για 12h και ακολουθεί calcination στους $500\text{ }^\circ\text{C}$ για 6h.

Έπειτα, οι φορείς $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ή 10% $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ εμποτίζονται με κατάλληλη ποσότητα πρόδρομης ένωσης $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ώστε να προκύψει καταλύτης με περιεκτικότητα 0.5% wt σε Pd. Ακολουθεί ξήρανση με θέρμανση στους $110\text{ }^\circ\text{C}$ για 12h και στη συνέχεια γίνεται εμποτισμός με διάφορες ποσότητες υδατικού διαλύματος KNO_3 , ώστε να προκύψουν καταλύτες με ποσότητα προωθητή από 0% ως 3% wt. Οι καταλύτες που προκύπτουν ξηραίνονται σε θερμοκρασία $110\text{ }^\circ\text{C}$ για 12h και οξειδώνονται υπό ροή αέρα (calcination) στους $500\text{ }^\circ\text{C}$ για 6h. Ακολουθεί αναγωγή των καταλυτών υπό ροή H_2 (15% H_2 σε He) στους $200\text{ }^\circ\text{C}$ για 1h. Στον πίνακα 3 φαίνονται όλοι οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Κωδικός Καταλύτη	Σύσταση καταλύτη
Al-K 0	0.5% Pd (0 % K) / Al ₂ O ₃ -0% TiO ₂
Al-K 0.25	0.5% Pd (0.25 % K) / Al ₂ O ₃ -0% TiO ₂
Al-K 0.5	0.5% Pd (0.5 % K) / Al ₂ O ₃ -0% TiO ₂
Al-K 1.0	0.5% Pd (1.0 % K) / Al ₂ O ₃ -0% TiO ₂
AlTi-K 0	0.5% Pd (0 % K) / Al ₂ O ₃ -10% TiO ₂
AlTi-K 0.1	0.5% Pd (0.1 % K) / Al ₂ O ₃ -10% TiO ₂
AlTi-K 0.25	0.5% Pd (0.25 % K) / Al ₂ O ₃ -10% TiO ₂
AlTi-K 0.5	0.5% Pd (0.5 % K) / Al ₂ O ₃ -10% TiO ₂
AlTi-K 1.0	0.5% Pd (1.0 % K) / Al ₂ O ₃ -10% TiO ₂
AlTi-K 3.0	0.5% Pd (3.0 % K) / Al ₂ O ₃ -10% TiO ₂
Al-Cl 0.25	0.5% Pd (0.25 % Cl) / Al ₂ O ₃ -0% TiO ₂
AlTi-Cl 0.25	0.5% Pd (0.25 % Cl) / Al ₂ O ₃ -10% TiO ₂

Πίνακας 3: Οι καταλύτες 0.5% Pd σε φορέα γ-Al₂O₃ ή σε τροποποιημένο φορέα 10% TiO₂-Al₂O₃ που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων φαίνεται στο σχήμα 9. Η διάταξη περιλαμβάνει τη μονάδα τροφοδοσίας, τη μονάδα του αντιδραστήρα και τη μονάδα ανάλυσης.

Η μονάδα τροφοδοσίας αποτελείται από φιάλες αερίων υψηλής πίεσης με περιεκτικότητες:

- 7.83% NO σε He
- 10.1% CO σε He
- 20% H₂ σε He
- 20.7% O₂ σε He
- Καθαρό He (99.9999 %) ως αραιωτικό

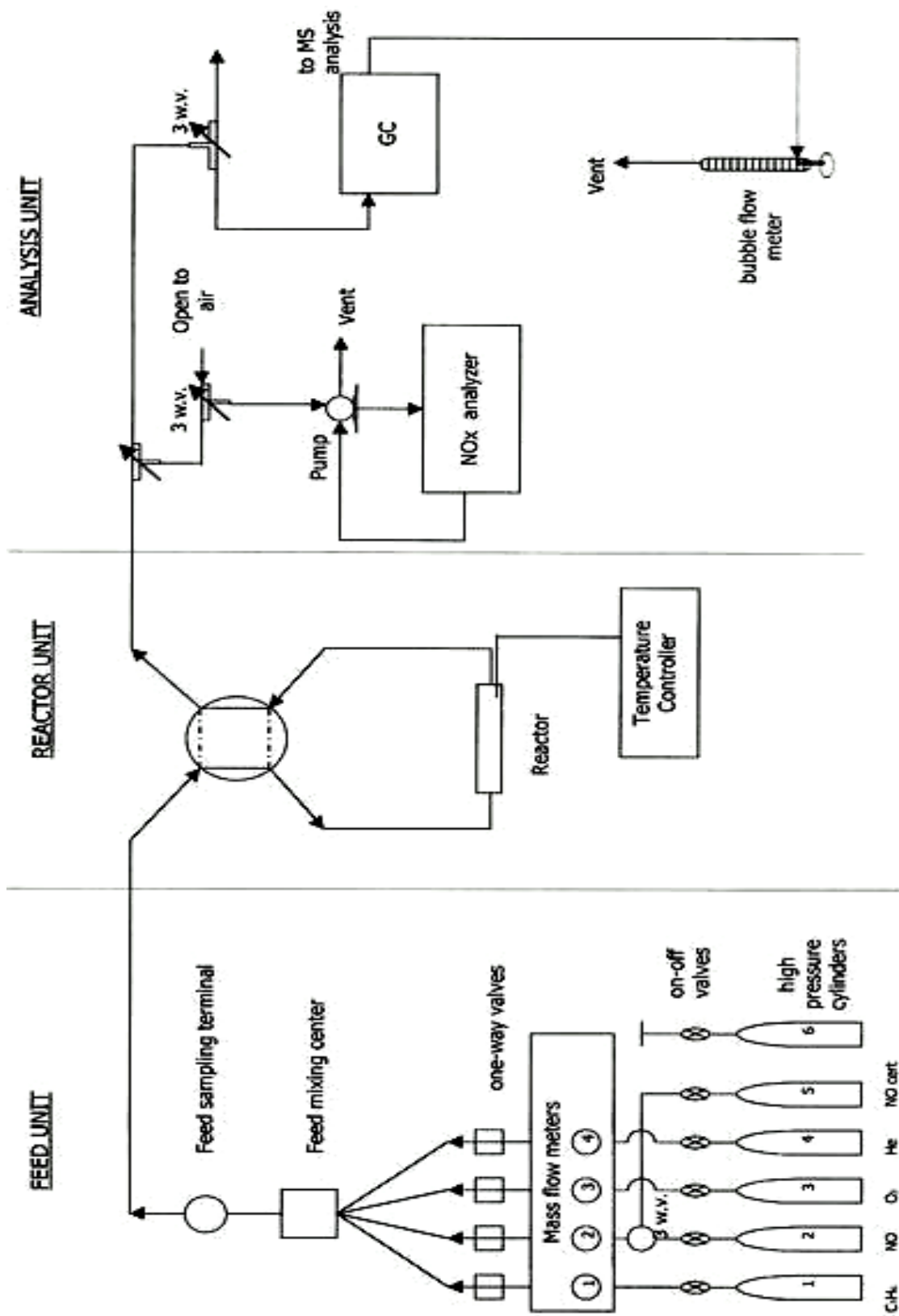
Τα αέρια οδηγούνται σε ροόμετρα μάζας (MKS Instruments type 247) με τα οποία ρυθμίζεται η παροχή και η επιθυμητή σύσταση του αντιδρώντος μίγματος. Στη συνέχεια οδηγούνται μέσω μιας τετράπορτης βαλβίδας (4PV) στο υπόλοιπο κύκλωμα. Η βαλβίδα αυτή παρέχει τη δυνατότητα παράκαμψης του αντιδραστήρα, ώστε να παρακάμπτεται κατ'επιλογήν η ανάλυση της σύστασης τροφοδοσίας (ανάλυση αντιδρώντων) αλλά και της σύστασης των αερίων της εξόδου του αντιδραστήρα (ανάλυση προϊόντων). Η συνολική ροή στην έξοδο του συστήματος ελέγχεται με ροόμετρο φουσαλίδας.

Ο αντιδραστήρας είναι κατασκευασμένος από κυλινδρικό σωλήνα quartz με εσωτερική διάμετρο 0.4 cm. Είναι εμβολικής ροής και στο κέντρο του είναι τοποθετημένη η καταλυτική κλίνη με τη μορφή στερεάς κλίνης. Για τη συγκράτηση της καταλυτικής κλόνης χρησιμοποιείται χαλαζιακός υαλοβάμβακας. Η καταλυτική κλίνη έχει τυπική φόρτιση 70 mg καταλύτη. Η θέρμανση του αντιδραστήρα γίνεται με φούρνο από quartz, η θερμοκρασία του οποίου ρυθμίζεται με αναλογικό ρυθμιστή, ενώ η μέτρηση της θερμοκρασίας γίνεται με θερμοστοιχείο τύπου K που βρίσκεται σε επαφή με την καταλυτική κλίνη.

Η ανάλυση των αερίων γίνεται με on-line αέρια χρωματογραφία. Ο αέριος χρωματογράφος είναι Shimadzu GC-14B. Ο διαχωρισμός H₂, O₂, N₂ και CO γίνεται σε στήλη Molecular Sieve 5A και ο διαχωρισμός CO₂, N₂O με στήλη Porapak N. Η θερμοκρασία και των δύο στηλών ήταν 80 °C. Η ανάλυση NO_x γίνεται με αναλυτή οξειδίων του αζώτου (High Level Chemiluminescence NO-NO₂-NO_x analyzer, model 42C, Thermo Environmental Instruments), η λειτουργία του οποίου βασίζεται στο φαινόμενο της χημειοφωταύγειας.

Η διεξαγωγή των πειραμάτων περιελάμβανε μετρήσεις μετατροπής των αντιδρώντων (NO_x , CO και H_2) με μεταβολή της θερμοκρασίας ($30\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$) σε σταθερές συνθήκες εισόδου (1000 ppm NO_x , 2500 ppm CO , 7500 ppm H_2 , $6\% \text{ O}_2$) που προσομοιώνουν τις συνθήκες καυσαερίων φτωχών σε καύσιμο κινητήρων (κινητήρες lean burn).

Οι καταλύτες μελετήθηκαν επίσης με πειράματα DRIFTS σε συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης ($1000\text{ ppm NO}_x + 2500\text{ ppm CO} + 7500\text{ ppm H}_2 + 6\% \text{ O}_2$ σε He , $T=200\text{ }^\circ\text{C}$ και συνολική ροή $60\text{ cm}^3/\text{min}$). Τα φάσματα ελήφθησαν με φασματόμετρο Excalibur FTS 3000, εξοπλισμένο με ανιχνευτή Υδραργύρου-Καδμίου-Τελλουρίου (MCT) ψυχόμενο από υγρό άζωτο και κελί IR (Specac, Environmental chamber DRIFT model). Το κελί έχει γραμμές εισόδου και εξόδου της αέριας ροής και ένα θερμοκρασιακά ελεγχόμενο σύστημα θέρμανσης (μεταξύ $25\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$). Τα IR φάσματα λαμβάνονται με διαχωρισμό 2 cm^{-1} και σάρωση 64 scans . Στο κελί IR τοποθετήθηκε περίπου 80 mg δείγματος καταλύτη σε μορφή πούδρας.



Σχήμα 9: Πειραματική διάταξη

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

α) Εφαρμογή της προώθησης μέσω τροποποίησης του φορέα (support mediated promotion) με προσθήκη TiO₂

Στο πρώτο σετ πειραμάτων συγκρίνεται η μετατροπή των αντιδρώντων (NO_x, CO και H₂) καθώς και η εκλεκτικότητα σε N₂ με μεταβολή της θερμοκρασίας από τους 30-400 °C σε σταθερές συνθήκες εισόδου (1000 ppm NO_x, 2500 ppm CO, 7500 ppm H₂, 6% O₂) για τους καταλύτες Pd/Al₂O₃ (Al – K 0) και Pd/10% TiO₂-Al₂O₃ (AlTi – K 0).

Σε χαμηλές θερμοκρασίες (<130 °C) πραγματοποιείται μικρή μετατροπή (~15%) του NO σε NO₂, μέσω μιας αντίδρασης αέριας φάσης μεταξύ του NO και του O₂. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε να υπολογίζεται η μετατροπή των NO_x αντί για τη μετατροπή του NO ώστε να προσδιοριστεί η ενεργότητα των καταλυτών. Η μετατροπή των NO_x προσδιορίζεται ως εξής:

$$\text{μετατροπή NO}_x (\%) = \frac{([\text{NO}] + [\text{NO}_2])_{\text{εισοδου}} - ([\text{NO}] + [\text{NO}_2])_{\text{εξοδου}}}{([\text{NO}] + [\text{NO}_2])_{\text{εισοδου}}}$$

Στο σχήμα 10 φαίνεται η μετατροπή των NO_x για τους δύο καταλύτες συναρτήσει της θερμοκρασίας. Είναι φανερό ότι ο καταλύτης Pd/Al₂O₃ δεν εμφανίζει καλή καταλυτική συμπεριφορά για την αναγωγή των NO_x (κάτι που συμφωνεί και με τα βιβλιογραφικά δεδομένα [15-17]), αφού η μέγιστη τιμή της συνολικής μετατροπής είναι μόλις 35%. Σε αντίθεση, ο προωθημένος καταλύτης Pd/10%TiO₂-Al₂O₃ εμφανίζεται πολύ πιο ενεργός σε όλο το εύρος θερμοκρασιών, πετυχαίνοντας μέγιστη μετατροπή NO_x περίπου 86%.

Όμως, πρέπει να εξετάσουμε σε τι μετατρέπονται τα NO_x που αντιδρούν, αφού το μόνο επιθυμητό προϊόν είναι το N₂. Για το λόγο αυτό, προσδιορίζεται η εκλεκτικότητα των καταλυτών σε N₂ με τη βοήθεια της παρακάτω σχέσης:

$$\text{εκλεκτικότητα σε N}_2 (\%) = \frac{[\text{N}_2]}{[\text{N}_2] + [\text{N}_2\text{O}]} \times 100$$

Λόγω της μεγάλης περίσσειας οξυγόνου στο αντιδρόν μίγμα (~6%), ο διαχωρισμός του N₂ και του O₂ από τον αέριο χρωματογράφο είναι πολύ δύσκολος. Γι' αυτό, αλλά και για να έχουν περισσότερη ακρίβεια οι υπολογισμοί μας, δεν

προσδιορίζεται το παραγόμενο N_2 από το χρωματογράφημα, αλλά από το ισοζύγιο μάζας του αζώτου, μέσω της σχέσης:

$$N_2 (ppm) = \frac{[NO_x]_{\text{εισοδου}} - [NO_x]_{\text{εξοδου}} - 2[N_2O]_{\text{εξοδου}}}{2}$$

Οι συγκεντρώσεις των NO_x και N_2O προσδιορίζονται με καλή ακρίβεια με το μετρητή οξειδίων του αζώτου και τον αέριο χρωματογράφο.

Στο σχήμα 11 φαίνεται η εκλεκτικότητα σε N_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους δύο καταλύτες. Η εκλεκτικότητα που πετυχαίνουν και οι δύο καταλύτες είναι παρόμοια, δηλαδή κυμαίνεται μεταξύ 20 % και 70 % για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 100 °C.

Στα σχήματα 12 και 13 φαίνονται οι μετατροπές των δύο αναγωγικών H_2 και CO αντίστοιχα, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τους δύο καταλύτες. Είναι ξεκάθαρο ότι η τροποποίηση του φορέα με προσθήκη TiO_2 επηρεάζει θετικά τη συμπεριφορά του καταλύτη, μετατοπίζοντας το προφίλ της μετατροπής τόσο του H_2 , όσο και του CO , σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ο μη προωθημένος καταλύτης Pd/Al_2O_3 επιτυγχάνει 100% μετατροπή των H_2 και CO στους ~205 °C, ενώ ο προωθημένος καταλύτης $Pd/10\%TiO_2-Al_2O_3$ μετατοπίζει τη θερμοκρασία ~30 °C χαμηλότερα.

β) Εφαρμογή της επιφανειακής προώθησης (surface induced promotion) στον καταλύτη Pd/Al_2O_3 με προσθήκη ηλεκτροθετικού προωθητή K.

Στο δεύτερο σετ πειραμάτων συγκρίνεται η μετατροπή των αντιδρώντων (NO_x , CO και H_2) καθώς και η εκλεκτικότητα σε N_2 με μεταβολή της θερμοκρασίας από τους 30-400 °C σε σταθερές συνθήκες εισόδου (1000 ppm NO_x , 2500 ppm CO , 7500 ppm H_2 , 6% O_2) για τους καταλύτες Pd/Al_2O_3 με 0 % K (μη προωθημένος, Al – K 0), με 0.25% K (Al – K 0.25), με 0.5% K (Al – K 0.5) και με 1% K (Al – K 1.0).

Στο σχήμα 14 φαίνεται η μετατροπή των NO_x για τους τέσσερις καταλύτες συναρτήσει της θερμοκρασίας. Παρατηρούμε ότι η προσθήκη 0.25% K δρα ευνοϊκά, καθώς αυξάνει τη μέγιστη μετατροπή των NO_x από 35% που αντιστοιχεί στο μη προωθημένο, σε ~65%. Επίσης, παρατηρούμε ότι περαιτέρω προσθήκη K (0.5% ή

1%) δρα παρεμποδιστικά και οι καταλύτες πετυχαίνουν ελαφρώς μικρότερη μετατροπή από ότι ο μη προωθημένος.

Στο σχήμα 15 παριστάνεται η εκλεκτικότητα προς N_2 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τους τέσσερις καταλύτες. Όπως φαίνεται η ενίσχυση με K αυξάνει την εκλεκτικότητα προς N_2 και για τους τρεις ενισχυμένους καταλύτες. Η εκλεκτικότητα του μη προωθημένου κυμαίνεται από 60–70 % για θερμοκρασίες πάνω από 200 °C, ενώ η εκλεκτικότητα των ενισχυμένων με K καταλυτών παίρνει τιμές από 70-80 % σε αυτές τις θερμοκρασίες. Επίσης, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (>100 °C) παρατηρείται αυξημένη εκλεκτικότητα των ενισχυμένων καταλυτών σε σχέση με το μη προωθημένο. Τέλος, θα πρέπει να παρατηρήσουμε ότι και ως προς την εκλεκτικότητα, την καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζει ο καταλύτης με περιεκτικότητα 0.25% σε K. Ωστόσο, σε αντίθεση με την μετατροπή των NO_x , εδώ και οι καταλύτες με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε K επιδρούν θετικά στην εκλεκτικότητα.

Στα σχήματα 16 και 17 φαίνονται οι μετατροπές των δύο αναγωγικών H_2 και CO αντίστοιχα, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τους τέσσερις καταλύτες. Είναι ξεκάθαρο ότι η προσθήκη μετατοπίζει το προφίλ της μετατροπής τόσο του H_2 , όσο και του CO, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ο μη προωθημένος καταλύτης Pd/ Al_2O_3 επιτυγχάνει 100% μετατροπή των H_2 και CO στους ~205 °C, ενώ ο καταλύτης με 0.25% K σε θερμοκρασία κατά ~30 °C χαμηλότερη, ο καταλύτης με 0.5% K σε θερμοκρασία κατά ~15 °C χαμηλότερη, ενώ ο καταλύτης με 1% K έχει ελάχιστη επίδραση (~5 °C). Πάλι την καλύτερη συμπεριφορά επιδεικνύει ο καταλύτης με περιεκτικότητα 0.25% σε K.

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα, ο βέλτιστος επιφανειακά προωθημένος καταλύτης (Al-K 0.25) εμφανίζει χαμηλότερη συνολική μετατροπή NO_x από τον προωθημένο μέσω τροποποίησης του φορέα καταλύτη (AlTi – K 0), όμως παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερη εκλεκτικότητα προς N_2 . Συνοψίζοντας λοιπόν τα δεδομένα που προκύπτουν από την εφαρμογή κάθε μεθόδου προώθησης χωριστά, μπορούμε να παρατηρήσουμε τα εξής:

α) Η προώθηση μέσω τροποποίησης του φορέα προσφέρει μια σημαντική βελτίωση στην ενεργότητα του Pd ως προς τη μετατροπή των NO_x , αλλά όχι στην εκλεκτικότητα προς N_2 .

β) Από την άλλη μεριά, η επιφανειακή προώθηση (με προσθήκη K) προσφέρει μια μέτρια βελτίωση στην ενεργότητα του Pd ως προς τη μετατροπή των NO_x, αλλά μια σημαντική βελτίωση στην εκλεκτικότητα προς N₂.

γ) Ταυτόχρονη δράση των δύο τρόπων προώθησης στη de-NO_x καταλυτική συμπεριφορά του συστήματος Pd/NO+CO+H₂+O₂

Στο τρίτο σετ πειραμάτων συγκρίνεται η μετατροπή των αντιδρώντων (NO_x, CO και H₂) καθώς και η εκλεκτικότητα σε N₂ με μεταβολή της θερμοκρασίας από τους 30-400 °C σε σταθερές συνθήκες εισόδου (1000 ppm NO_x, 2500 ppm CO, 7500 ppm H₂, 6% O₂) για τους καταλύτες Pd/10%TiO₂-Al₂O₃ με 0 % K (μη προωθημένος, AlTi-K 0), με 0.1% K (AlTi-K 0.1), με 0.25% K (AlTi-K 0.25), με 0.5% K (AlTi-K 0.5), με 1% K (AlTi-K 1.0) και με 3% K (AlTi-K 3.0%).

Το σχήμα 18 παριστάνει τη μετατροπή των NO_x σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τους έξι καταλύτες. Είναι προφανές ότι μικρές περιεκτικότητες σε K (0.1-0.5%) προκαλούν μια πολύ μικρή μείωση στη μετατροπή των NO_x, έχουν ωστόσο ευνοϊκή επίδραση στο προφίλ της μετατροπής μετατοπίζοντάς το σε χαμηλότερες θερμοκρασίες κατά ~30 °C. Σε αντίθεση, μεγάλες περιεκτικότητες σε K (>0.5%) προκαλούν πολύ αρνητική επίδραση στο προφίλ της μετατροπής των NO_x, η οποία γίνεται εντονότερη καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε K.

Παρ' όλα αυτά, το πιο σημαντικό αποτέλεσμα της προσθήκης K είναι η πολύ ευνοϊκή επίδραση στην εκλεκτικότητα του συστήματος προς N₂. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 19, η εκλεκτικότητα προς N₂ κατά την αντίδραση NO+CO+H₂+O₂ είναι πάντα ανώτερη για τους ενισχυμένους με K καταλύτες Pd/10%TiO₂-Al₂O₃ σε σχέση με το μη προωθημένο, ανεξάρτητα από το ποσοστό τους σε K. Συγκεκριμένα, για τους καταλύτες με 0.1% K και 0.25% K η εκλεκτικότητα σε N₂ αυξάνεται κατά περίπου 30% σε σχέση με το μη προωθημένο σε όλο το εύρος θερμοκρασιών που μελετήθηκε (100-400 °C). Έτσι, ενώ με το μη προωθημένο καταλύτη η εκλεκτικότητα έπαιρνε τιμές από 20% έως 70%, με τους δύο καταλύτες AlTi-K 0.1 και AlTi-K 0.25 η εκλεκτικότητα παίρνει τιμές από 55% έως 85%. Οι καταλύτες με περιεκτικότητα σε K μεγαλύτερη από 0.5% (AlTi-K 1.0 και AlTi-K 3.0), παρόλο που έδειξαν κατώτερη μετατροπή των NO_x από το μη προωθημένο, παρουσιάζουν

ανώτερη εκλεκτικότητα από αυτόν, αλλά η τιμή της δεν είναι τόσο υψηλή όσο με τους δύο προηγούμενους καταλύτες (AlTi-K 0.1 και AlTi-K 0.25).

Στα σχήματα 20 και 21 φαίνεται η μετατροπή των δύο αναγωγικών H_2 και CO αντίστοιχα συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους έξι καταλύτες. Οι καμπύλες έχουν παρόμοια μορφή με αυτές των σχημάτων 12, 13, 16 και 17, δηλαδή εμφανίζεται μια πολύ απότομη άνοδος καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, η οποία οδηγεί τη μετατροπή των H_2 και CO στο 100%. Είναι και εδώ φανερό ότι η προσθήκη K προκαλεί μείωση στην τιμή της θερμοκρασίας που απαιτείται για την 100% μετατροπή των H_2 και CO . Ο μη προωθημένος καταλύτης πετυχαίνει 100% μετατροπή στους ~ 194 °C, ενώ οι καταλύτες με 0.25% K και 0.5% K πετυχαίνουν την ίδια μετατροπή σε θερμοκρασία χαμηλότερη κατά ~ 25 °C.

Από την παρατήρηση όλων των παραπάνω αποτελεσμάτων προκύπτει ότι η προώθηση μέσω της τροποποίησης του φορέα Al_2O_3 με 10% TiO_2 προκαλεί αξιοσημείωτη βελτίωση στην ενεργότητα του Pd για τη μετατροπή των NO_x , αλλά όχι στην εκλεκτικότητά του προς N_2 , η οποία πρακτικά παραμένει παρόμοια με αυτή του μη προωθημένου καταλύτη Pd/ Al_2O_3 . Από την άλλη, η επιφανειακή προώθηση με προσθήκη ατόμων K στο Pd προκαλεί βελτίωση στην ενεργότητα του Pd για τη μετατροπή των NO_x (η οποία ωστόσο είναι κατώτερη από αυτή που επιτυγχάνεται με την προώθηση μέσω τροποποίησης του φορέα) και ευνοεί πολύ την εκλεκτικότητα προς N_2 , η οποία είναι πάντα ανώτερη από εκείνη που επιτυγχάνεται με την προώθηση μέσω τροποποίησης του φορέα. Όταν οι δύο μέθοδοι προώθησης εφαρμόζονται ταυτόχρονα, το καθαρό αποτέλεσμα του διπλά προωθημένου καταλύτη είναι ο συνδυασμός της καλύτερης απόδοσης στην ικανότητα μετατροπής των NO_x και στην εκλεκτικότητα προς N_2 , που προκύπτουν από κάθε μέθοδο προώθησης χωριστά. Έτσι, οι διπλά προωθημένοι καταλύτες είναι γενικά ανώτεροι στην καταλυτική τους συμπεριφορά από τους προωθημένους με κάθε μέθοδο χωριστά καταλύτες. Ο καλύτερος καταλύτης από όλους όσους μελετήθηκαν είναι ο Pd(0.25 wt % K)/10% $TiO_2-Al_2O_3$, ο οποίος εμφανίζει $\sim 85\%$ μετατροπή NO_x και $\sim 85\%$ εκλεκτικότητα σε N_2 σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών.

Στο σχήμα 30 φαίνονται τα φάσματα DRIFTS για τον μη προωθημένο καταλύτη Pd/ Al_2O_3 , για τον προωθημένο μόνο με τροποποίηση του φορέα καταλύτη Pd/10% $TiO_2-Al_2O_3$, για τον επιφανειακά μόνο προωθημένο καταλύτη Pd(0.25% K)/ Al_2O_3 και για τον διπλά προωθημένο καταλύτη Pd(0.25% K)/10% $TiO_2-Al_2O_3$. Οι συνθήκες τροφοδοσίας του κελιού IR ήταν 1000 ppm NO + 2500 ppm CO + 7500

ppm $\text{H}_2 + 6\% \text{O}_2$ σε He, με συνολική ροή $60 \text{ cm}^3/\text{min}$. Η θερμοκρασία αντίδρασης διατηρήθηκε σταθερή στους $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Όλα τα φάσματα ελήφθησαν 90 λεπτά μετά την εισαγωγή του αερίου μίγματος στο κελί.

Για όλα τα δείγματα παρατηρούνται διάφορες αλληλεπικαλυπτόμενες ταινίες στην περιοχή $1650\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$, οι οποίες αποδίδονται σε διάφορα νιτρώδη, νιτρικά, ανθρακικά και διανθρακικά είδη [17,19]. Η ταινία στα 1613 cm^{-1} , οι ταινίες στην περιοχή $1600\text{-}1540 \text{ cm}^{-1}$, καθώς και η κορυφή στα 1305 cm^{-1} αποδίδονται στις διάφορες δονήσεις των νιτρικών [19].

Υπό τις παρούσες συνθήκες, τα ανθρακικά και τα διανθρακικά είδη αναμένεται να συνεισφέρουν επίσης στην ένταση των ταινιών που παρατηρούνται στην περιοχή κάτω από τα 1650 cm^{-1} . Ωστόσο, είναι δύσκολος ο ακριβής προσδιορισμός αυτών των ειδών, εξαιτίας της αλληλεπικάλυψης των ταινιών που σχετίζονται με τα διάφορα ροφημένα είδη. Έτσι, οι ταινίες στα 1585 και 1394 cm^{-1} μπορεί επίσης να οφείλονται σε ροφημένα φορμικά. [17,19]. Επιπλέον, οι αλληλεπικαλυπτόμενες ταινίες στα 1613 και 1305 cm^{-1} , μπορούν να αποδοθούν στη ροφημένη NH_3 [19]. Αυτή η υπόθεση ενισχύεται επιπλέον από την εμφάνιση μιας πλατιάς ταινίας στα 3245 cm^{-1} , η οποία είναι χαρακτηριστική της δόνησης τάσης του δεσμού N-H [17,19]. Οι ταινίες στα 2823 και 1424 cm^{-1} συμφωνούν με την εμφάνιση ειδών NH_4^+ [19]. Οι αλληλεπικαλυπτόμενες ταινίες στη μεσσαία περιοχή ($2100\text{-}1900 \text{ cm}^{-1}$) μπορεί να αποδοθεί σε διάφορα καρβονυλικά είδη που είναι συνδεδεμένα με το Pd [17,19].

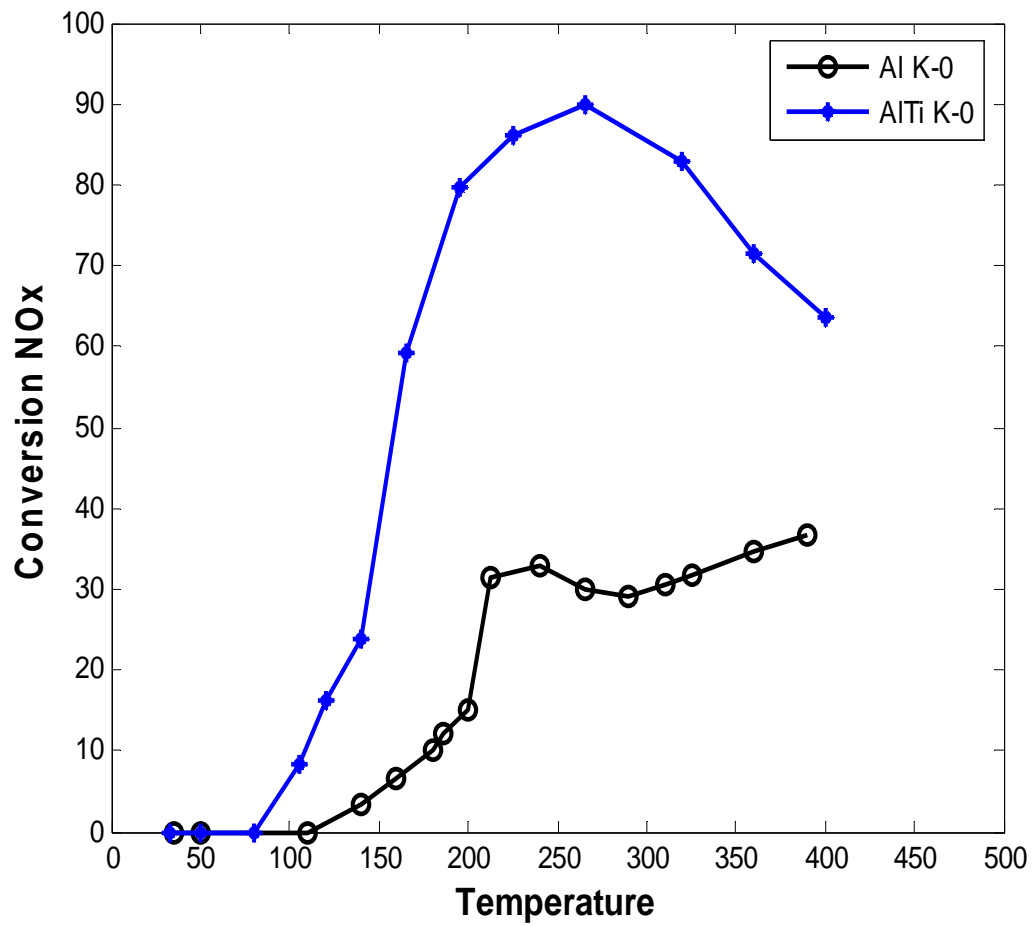
Βασιζόμενοι στα παραπάνω, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι σχηματίζεται NH_3 στην επιφάνεια όλων των δειγμάτων. Αξίζει, ωστόσο, να τονίσουμε ότι η πλατιά ταινία στα 3245 cm^{-1} (δόνηση τάση του N-H) είναι πιο έντονη στα δείγματα Pd/10% $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ και Pd (0.25% K)/10% $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, κάτι που υποδηλώνει ότι ο σχηματισμός NH_3 είναι πιο έντονος σε δείγματα που έχουν τροποποιηθεί με προσθήκη TiO_2 στο φορέα Al_2O_3 . Ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό που παρατηρείται σε όλα τα φάσματα είναι η απουσία ισοκυανικών ειδών (NCO), τα οποία θεωρούνται ως ενδιάμεσα στο σχηματισμό της NH_3 . Αυτό απλά δείχνει ότι τα NCO υδρολύονται πολύ γρήγορα από το σχηματιζόμενο H_2O ή τις ομάδες OH^- .

δ) Επίδραση εναπομείνοντος Cl στην καταλυτική συμπεριφορά του συστήματος Pd/NO+CO+H₂+O₂

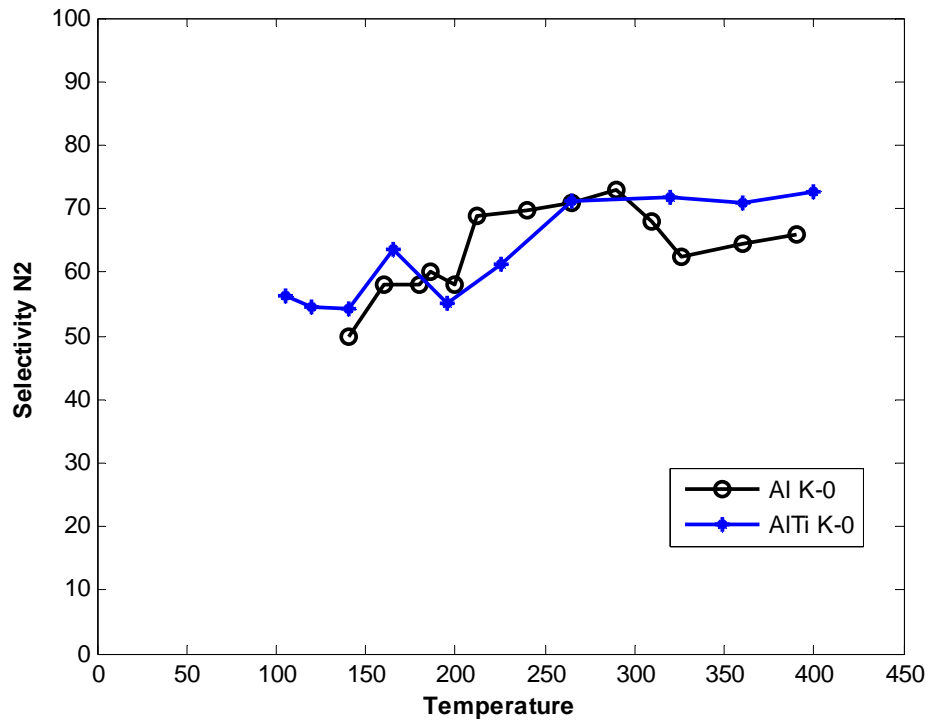
Στη βιβλιογραφία [20] είχε αναφερθεί ότι σε καταλύτη Pd/Al₂O₃ που παρασκευάστηκε από πρόδρομη ένωση του Pd που περιείχε Cl, παρατηρήθηκε σημαντική βελτίωση στην καταλυτική ενεργότητα του Pd/Al₂O₃. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι η μετατροπή φτάνει μέχρι 85% (για αναλογία H₂:CO = 3:1) και μάλιστα σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες (150-200 °C).

Όπως φαίνεται στα σχήματα 22 και 23, η προσθήκη Cl στον καταλύτη Pd/Al₂O₃ δεν προσφέρει καμία βελτίωση στις καταλυτικές του ιδιότητες. Αντίθετα, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 220 °C παρατηρείται μια ελαφρά μείωση της μετατροπής των NO_x. Όσον αφορά την εκλεκτικότητα σε N₂, φαίνεται ότι δεν επηρεάζεται καθόλου από την προσθήκη του Cl.

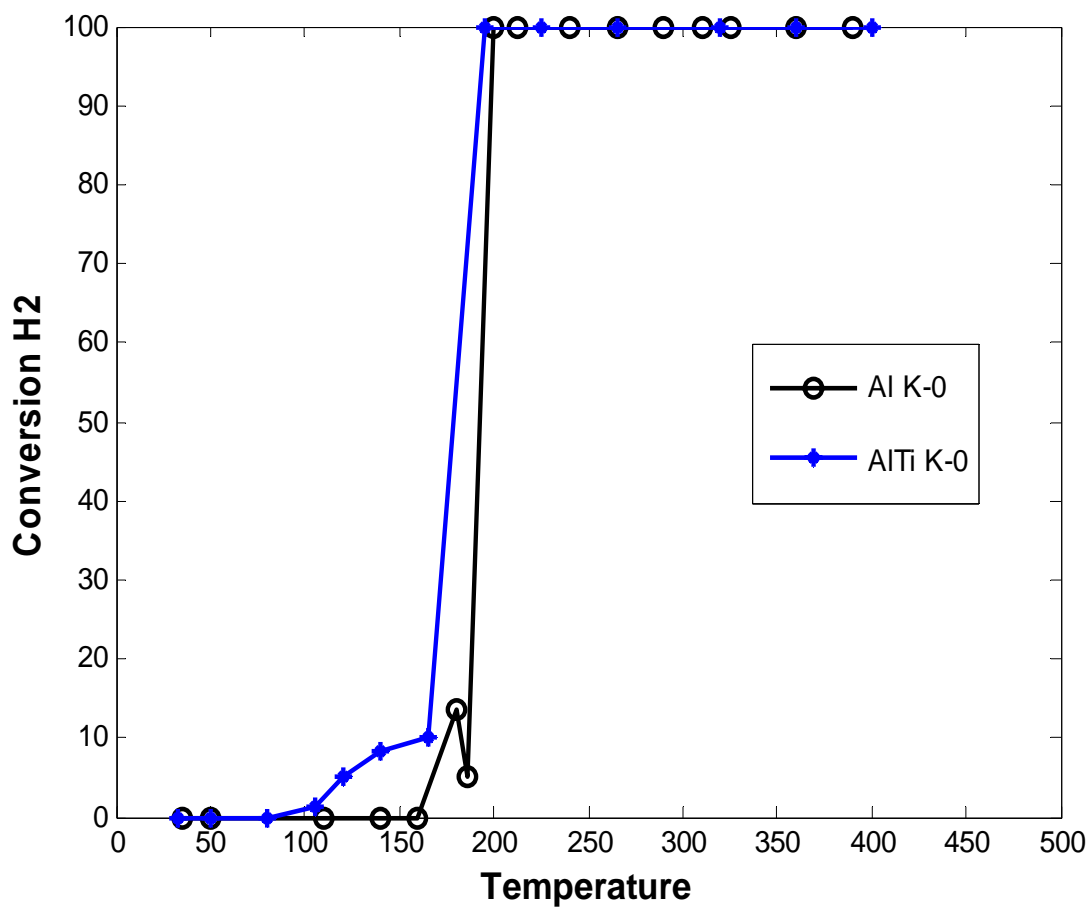
Παρόμοια συμπεράσματα προκύπτουν και για τον καταλύτη Pd/10%TiO₂-Al₂O₃ ενισχυμένο με Cl. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 26, η μετατροπή των NO_x είναι παραπλήσια με εκείνη που εμφανίζει ο καταλύτης Pd/10% TiO₂-Al₂O₃ χωρίς Cl. Μάλιστα, και εδώ φαίνεται ότι σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 220 °C παρατηρείται μικρή ελάττωση της μετατροπής των NO_x για τον καταλύτη με Cl. Η εκλεκτικότητα προς N₂, όπως και πριν δεν παρουσιάζει αξιόλογη μεταβολή.



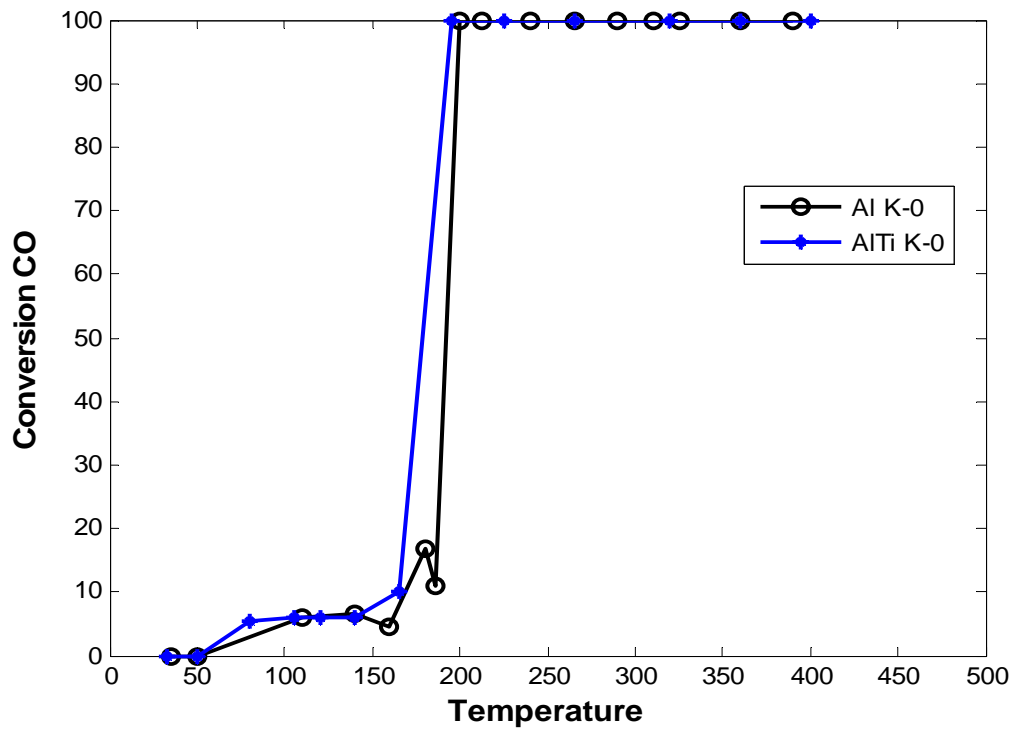
Σχήμα 10: Μετατροπή των NO_x συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Al K-0 και AlTi K-0 σε συνθήκες lean burn (1000 ppm NO_x, 2500 ppm CO, 7500 ppm H₂, 6% O₂)



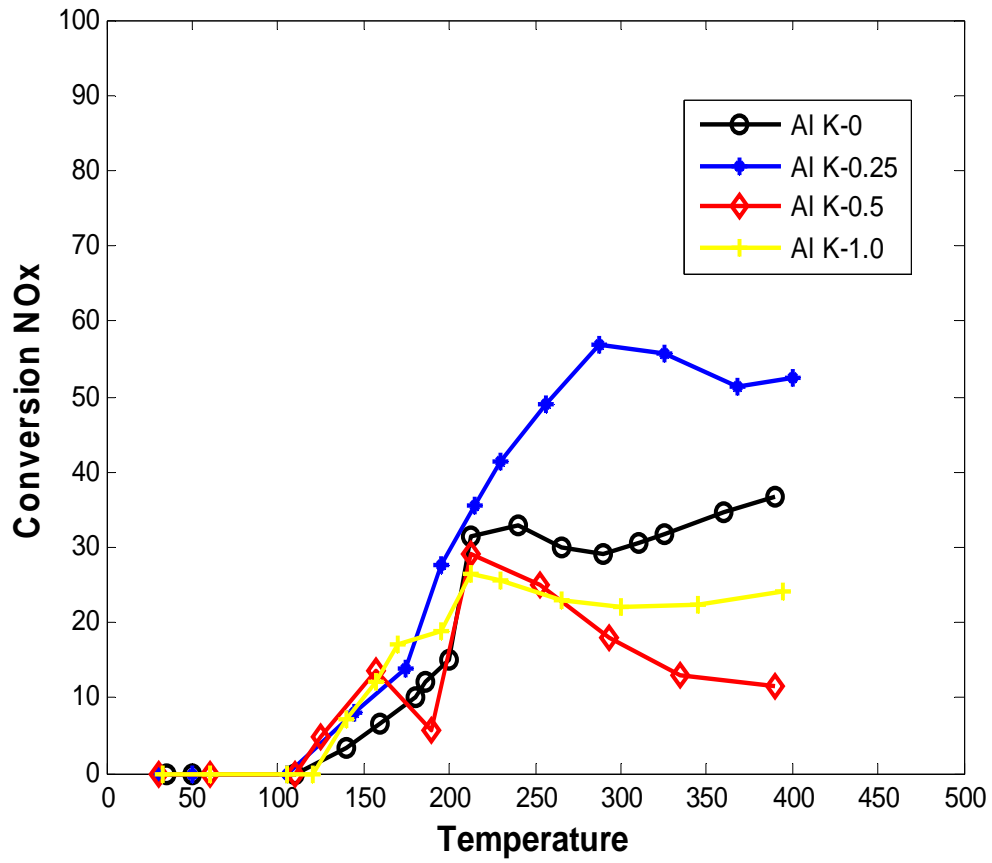
Σχήμα 11: Εκλεκτικότητα προς N₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Al K-0 και AlTi K-0 σε συνθήκες lean burn (1000 ppm NO_x, 2500 ppm CO, 7500 ppm H₂, 6% O₂)



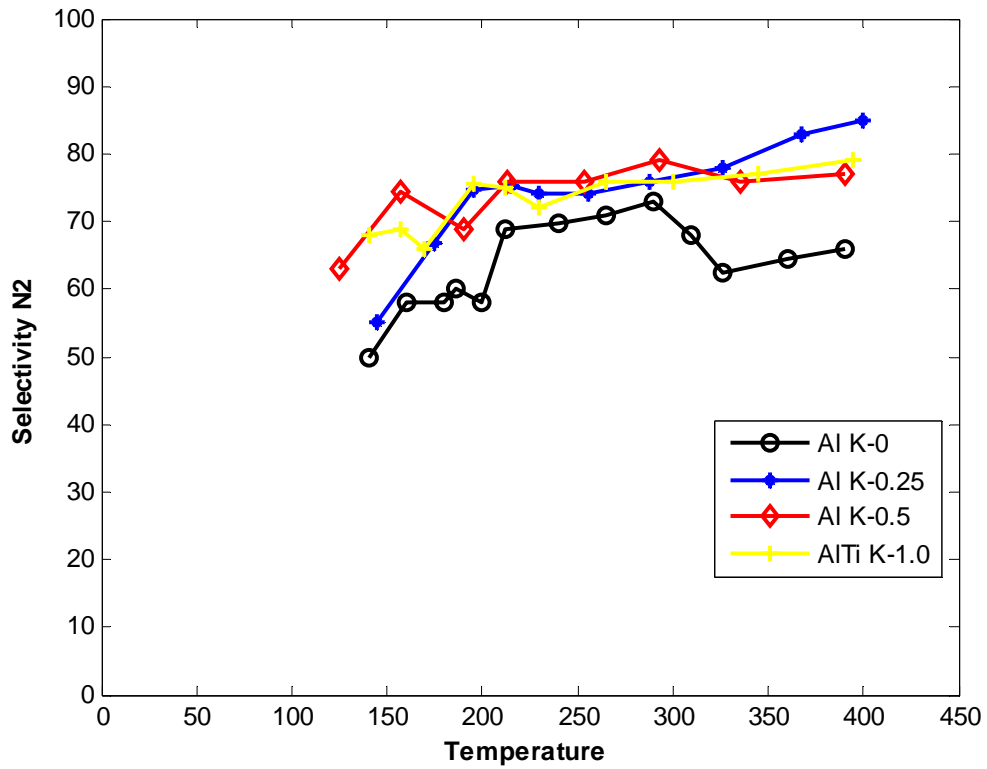
Σχήμα 12: Μετατροπή του H₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Al K-0 και AlTi K-0 σε συνθήκες lean burn (1000 ppm NO_x, 2500 ppm CO, 7500 ppm H₂, 6% O₂)



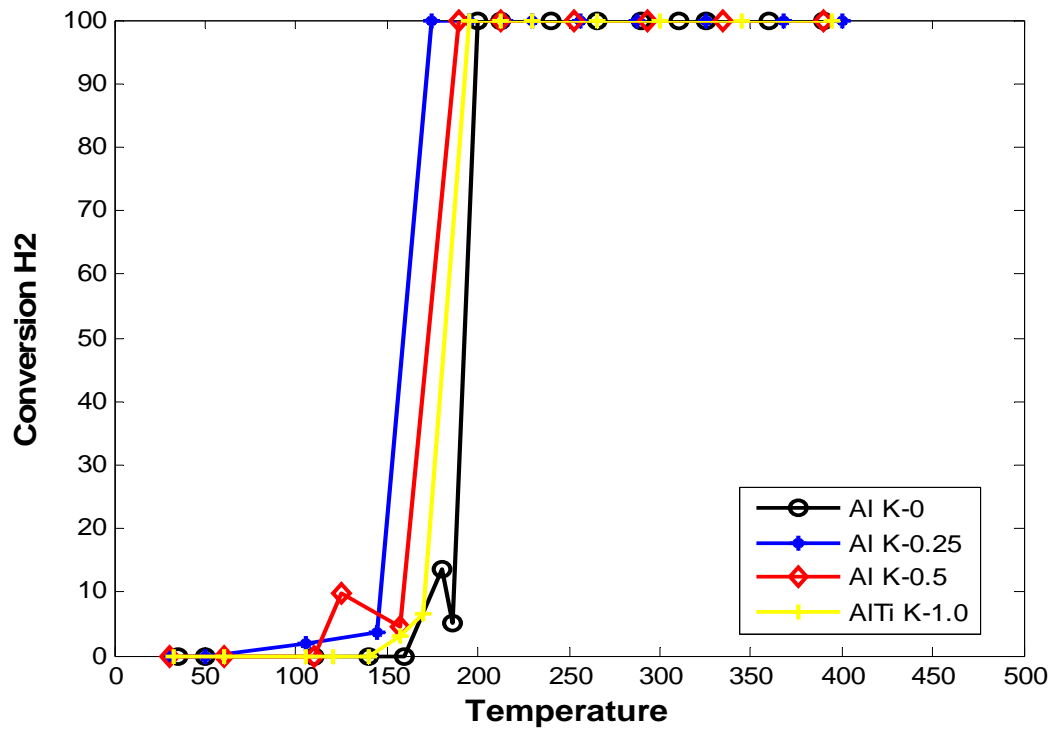
Σχήμα 13: Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Al K-0 και AlTi K-0 σε συνθήκες lean burn (1000 ppm NO_x, 2500 ppm CO, 7500 ppm H₂, 6% O₂)



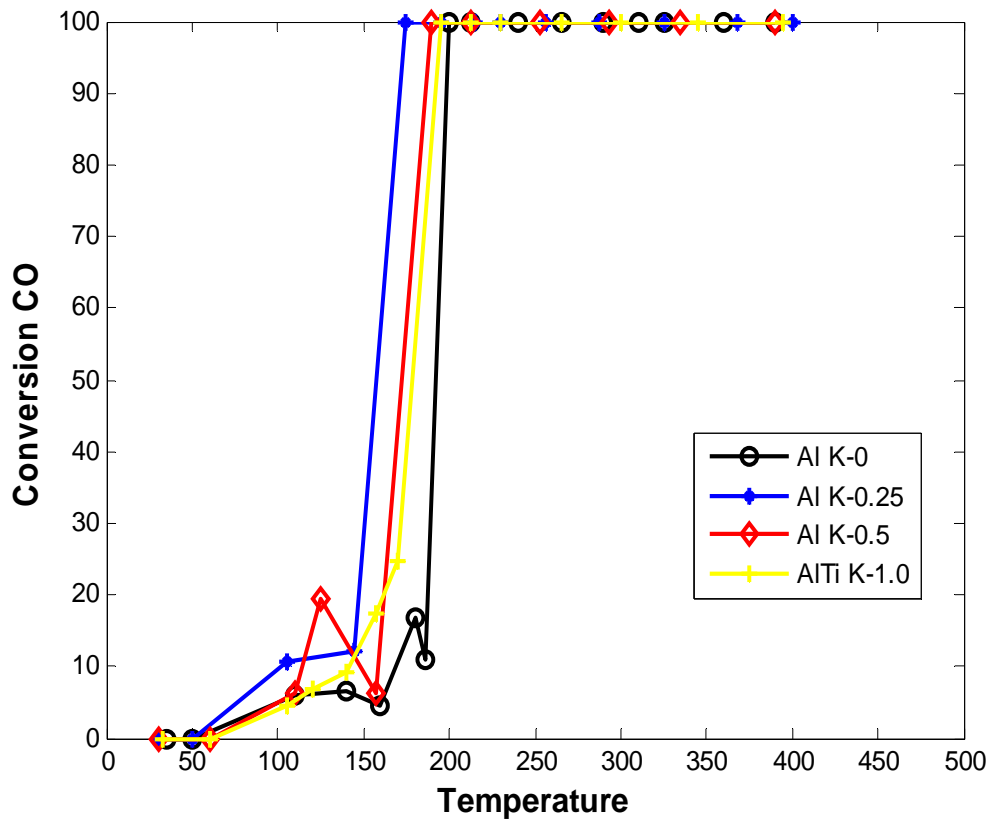
Σχήμα 14: Μετατροπή των NO_x συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Al K-0, Al K-0.25, Al K-0.5 και Al K-1.0 σε συνθήκες lean burn (1000 ppm NO_x, 2500 ppm CO, 7500 ppm H₂, 6% O₂)



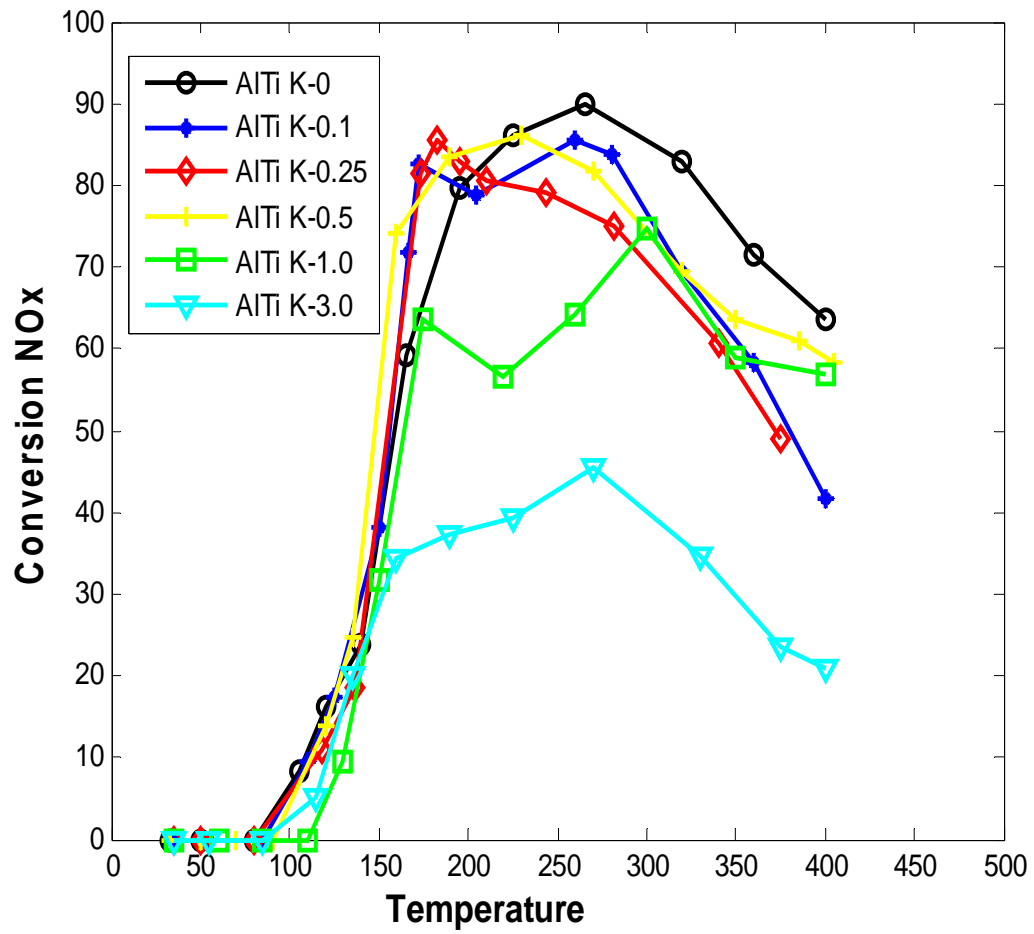
Σχήμα 15: Εκλεκτικότητα προς N₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Al K-0, Al K-0.25, Al K-0.5 και Al K-1.0 σε συνθήκες lean burn (1000 ppm NO_x, 2500 ppm CO, 7500 ppm H₂, 6% O₂)



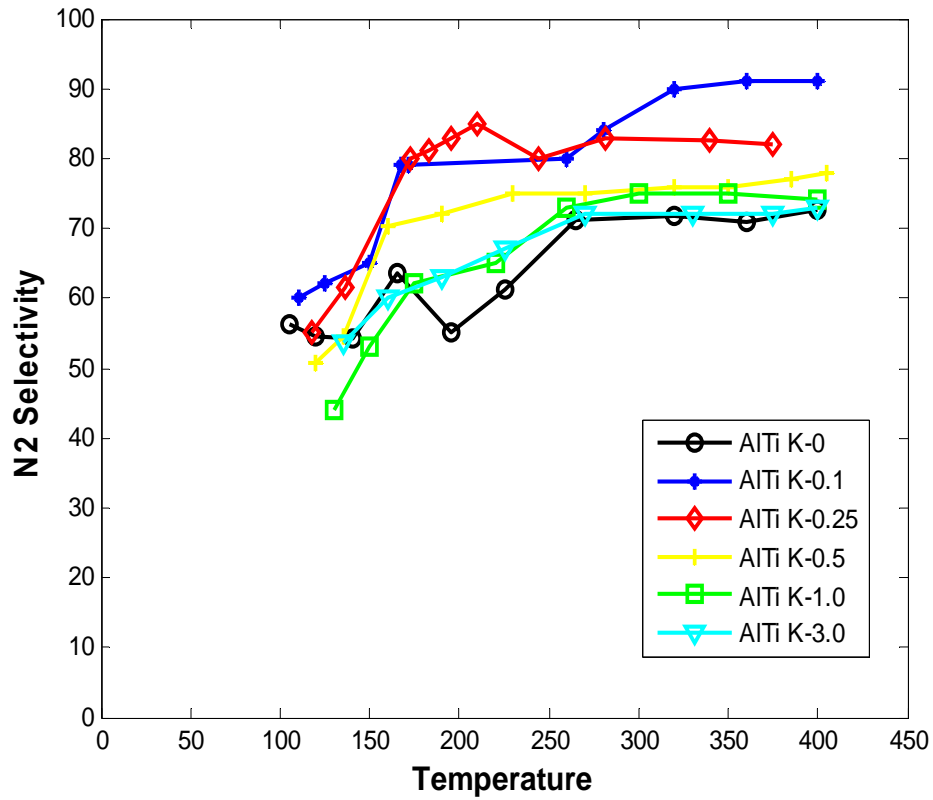
Σχήμα 16: Μετατροπή του H₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Al K-0, Al K-0.25, Al K-0.5 και Al K-1.0 σε συνθήκες lean burn (1000 ppm NO_x, 2500 ppm CO, 7500 ppm H₂, 6% O₂)



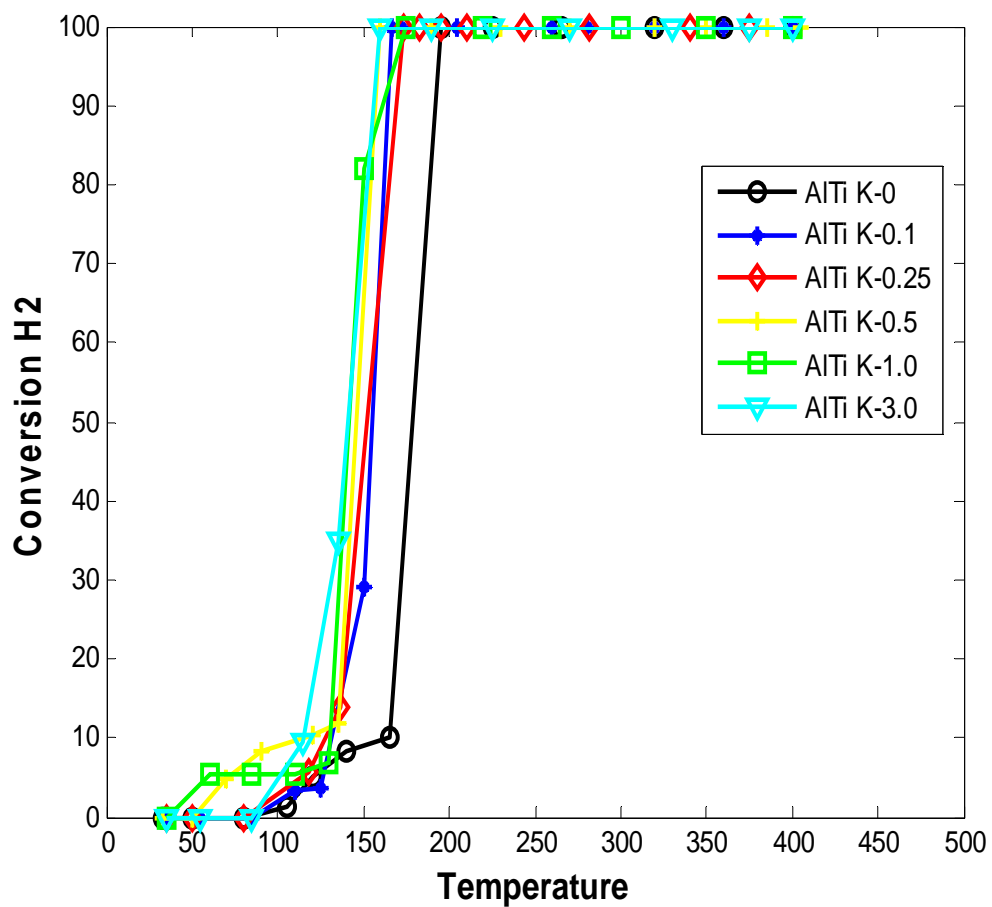
Σχημα 17: Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Al K-0, Al K-0.25, Al K-0.5 και Al K-1.0 σε συνθήκες lean burn (1000 ppm NO_x, 2500 ppm CO, 7500 ppm H₂, 6% O₂)



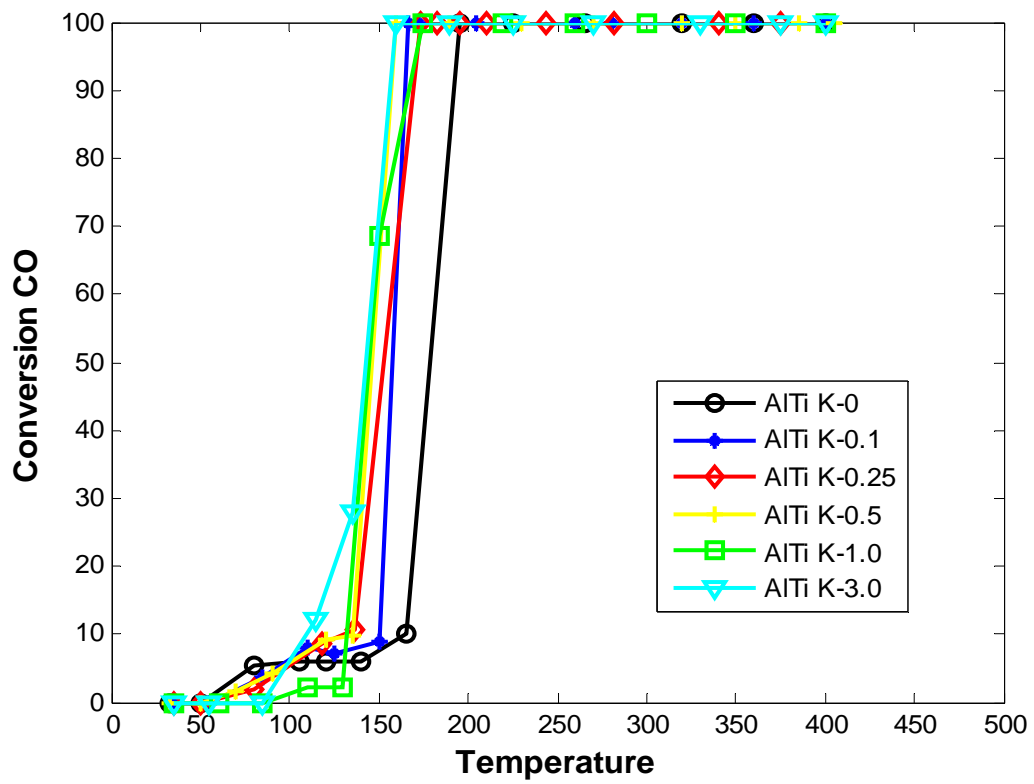
Σχημα 18: Μετατροπή των NO_x συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες AlTi K-0, AlTi K-0.1, AlTi K-0.25, AlTi K-0.5, AlTi K-1.0 και Al K-3.0 σε συνθήκες lean burn (1000 ppm NO_x, 2500 ppm CO, 7500 ppm H₂, 6% O₂)



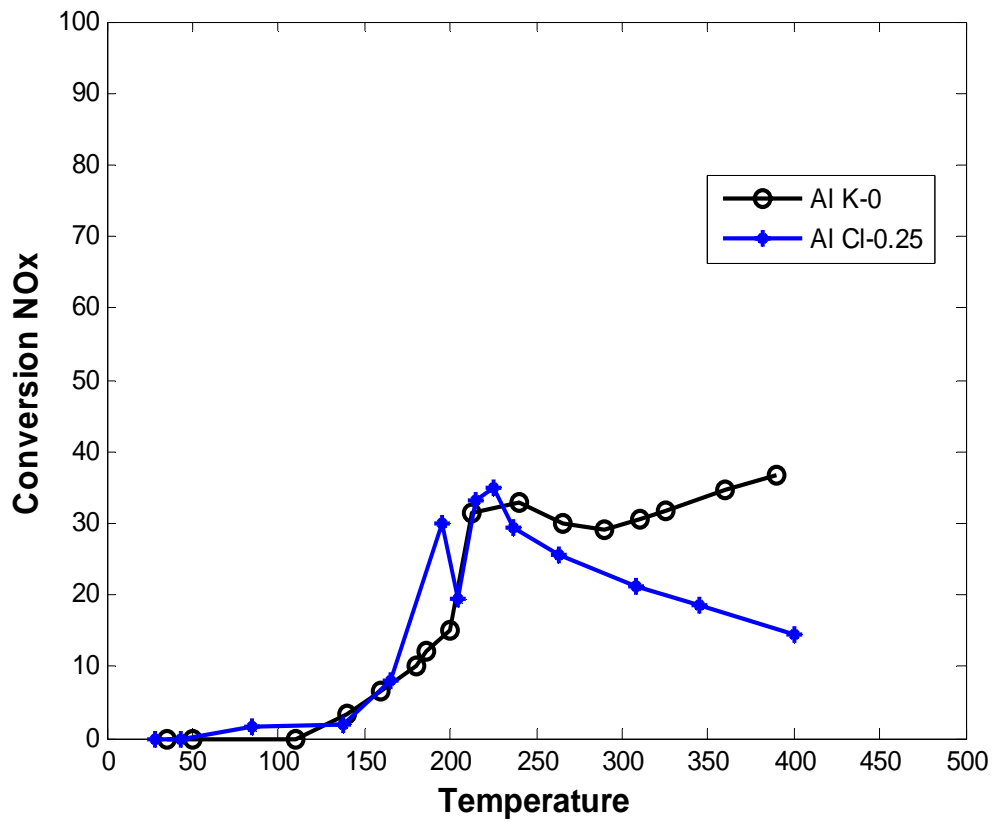
Σχήμα 19: Εκλεκτικότητα προς N_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες AlTi K-0, AlTi K-0.1, AlTi K-0.25, AlTi K-0.5, AlTi K-1.0 και Al K-3.0 σε συνθήκες lean burn (1000 ppm NO_x , 2500 ppm CO, 7500 ppm H_2 , 6% O_2)



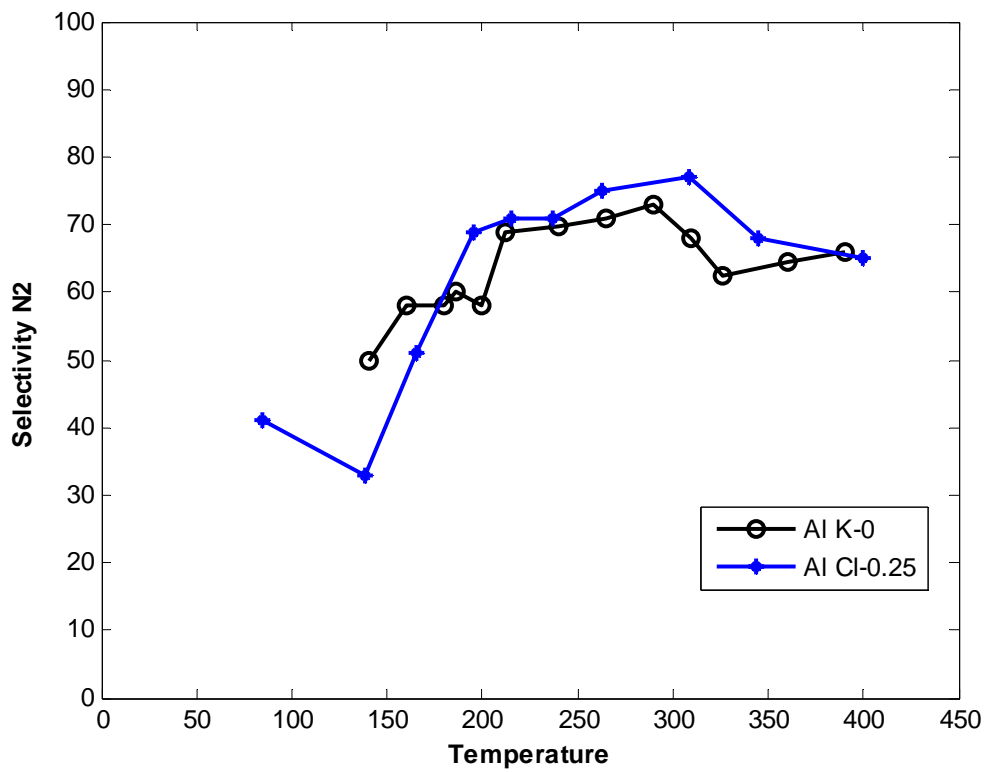
Σχήμα 20: Μετατροπή του H₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες AlTi K-0, AlTi K-0.1, AlTi K-0.25, AlTi K-0.5, AlTi K-1.0 και Al K-3.0 σε συνθήκες lean burn (1000 ppm NO_x, 2500 ppm CO, 7500 ppm H₂, 6% O₂)



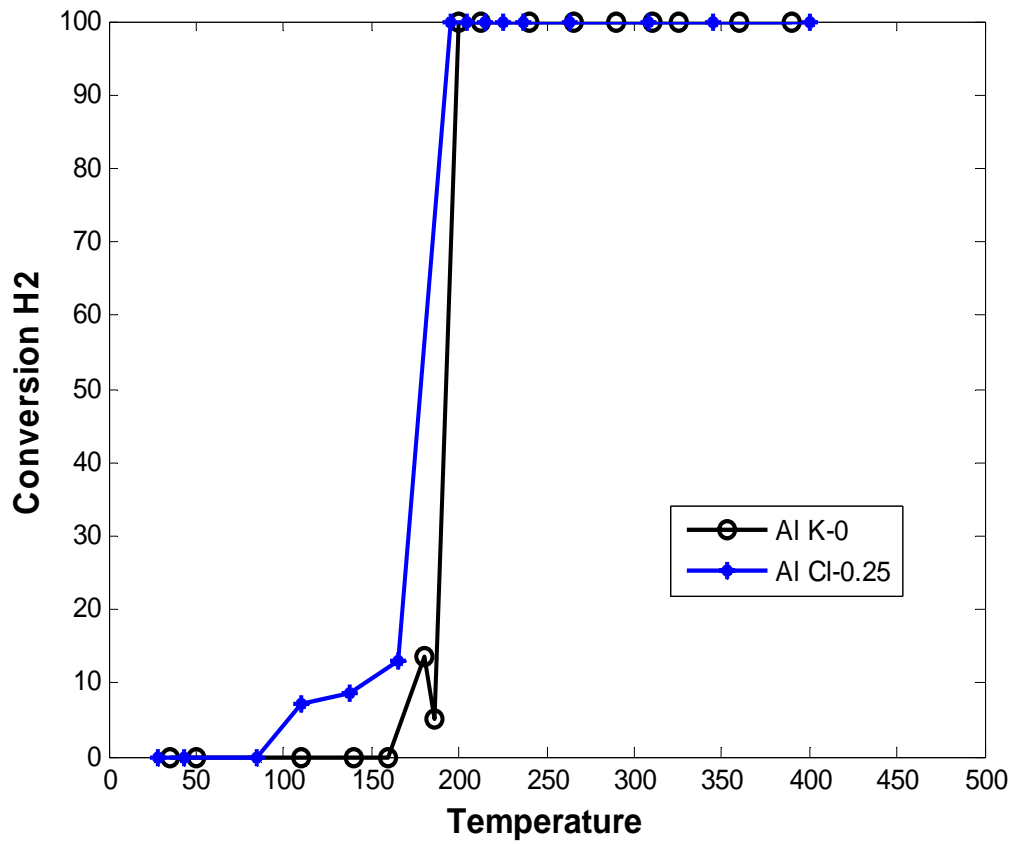
Σχήμα 21: Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες AlTi K-0, AlTi K-0.1, AlTi K-0.25, AlTi K-0.5, AlTi K-1.0 και Al K-3.0 σε συνθήκες lean burn (1000 ppm NO_x, 2500 ppm CO, 7500 ppm H₂, 6% O₂)



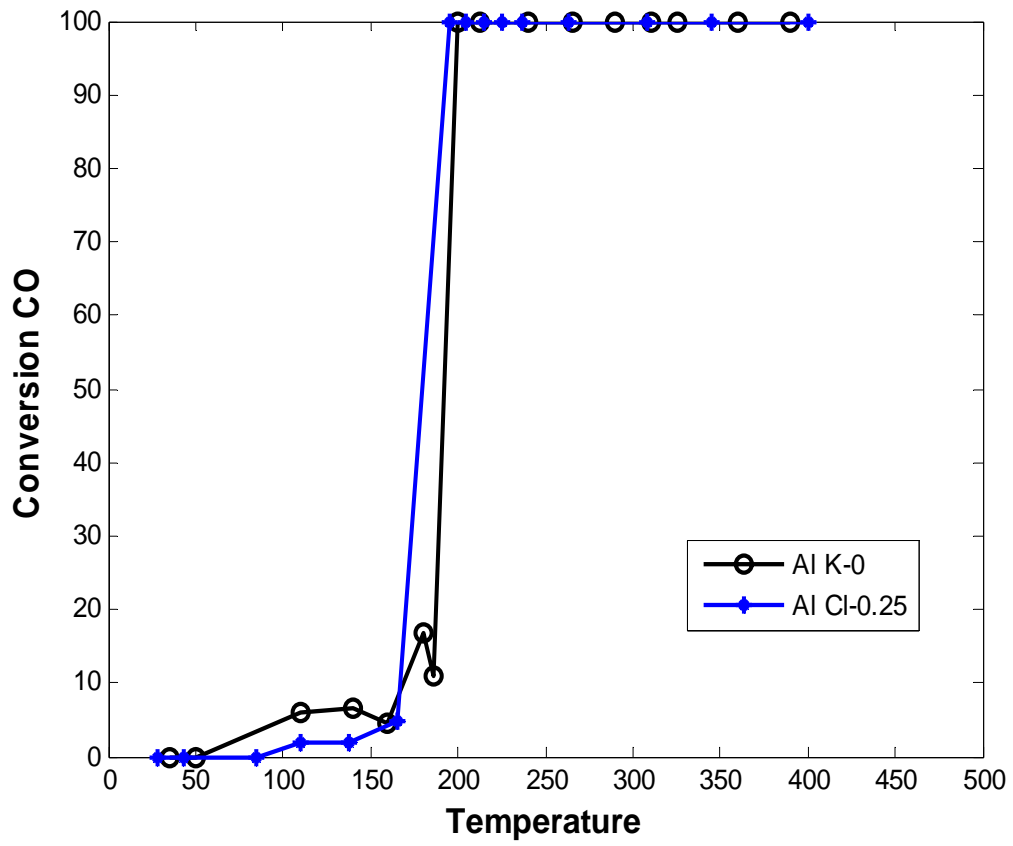
Σχήμα 22: Μετατροπή των NO_x συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Al K-0 και Al Cl-0.25 σε συνθήκες lean burn (1000 ppm NO_x, 2500 ppm CO, 7500 ppm H₂, 6% O₂)



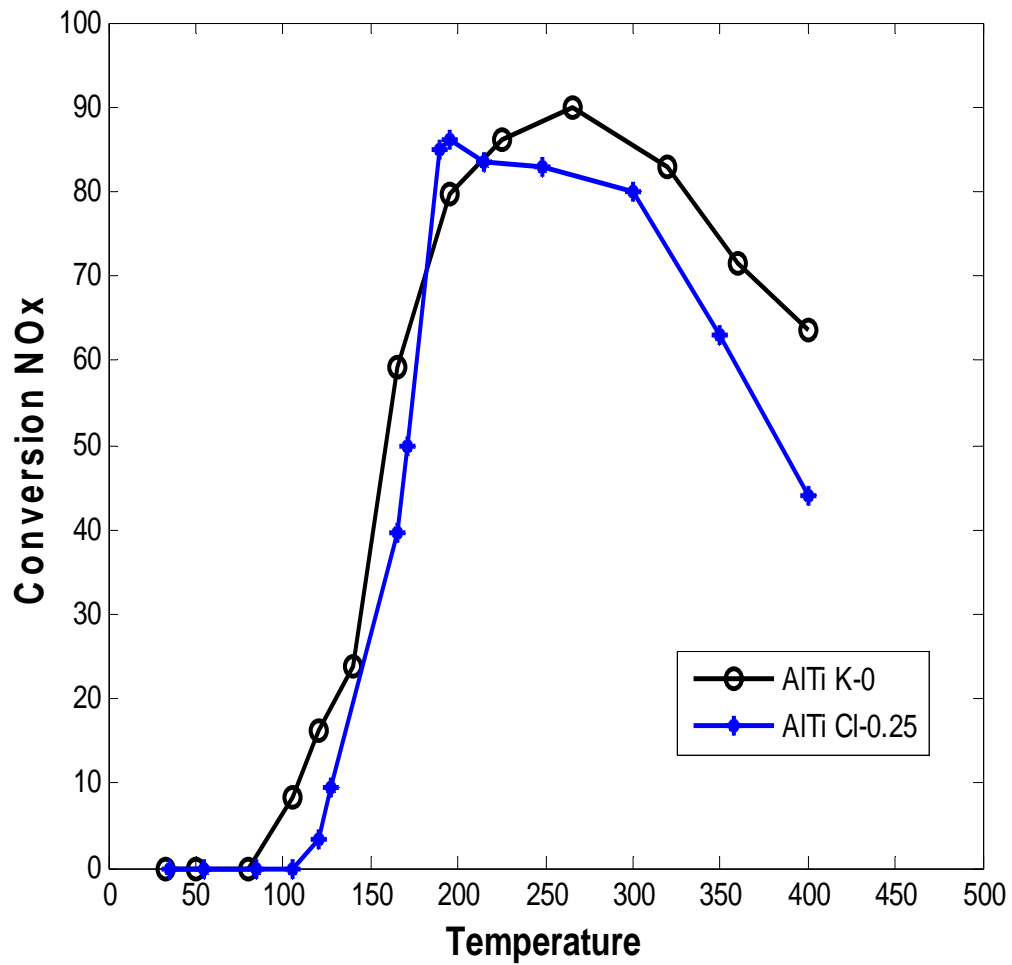
Σχήμα 23: Εκλεκτικότητα προς N₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Al K-0 και Al Cl-0.25 σε συνθήκες lean burn (1000 ppm NO_x, 2500 ppm CO, 7500 ppm H₂, 6% O₂)



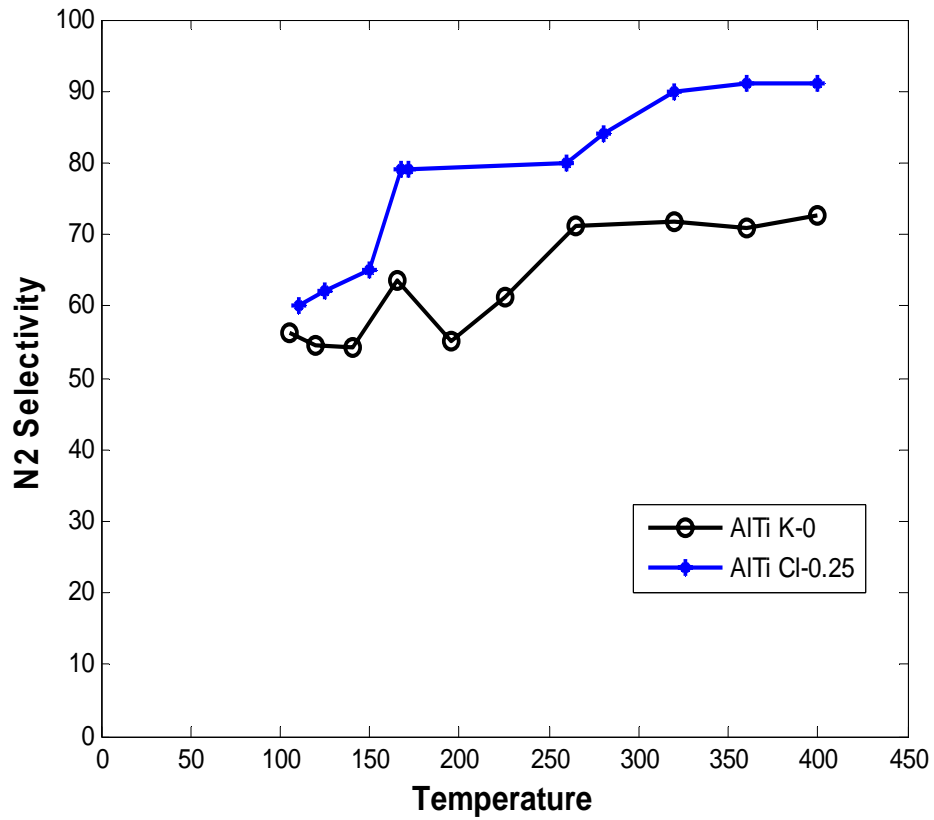
Σχήμα 24: Μετατροπή του H₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Al K-0 και Al Cl-0.25 σε συνθήκες lean burn (1000 ppm NO_x, 2500 ppm CO, 7500 ppm H₂, 6% O₂)



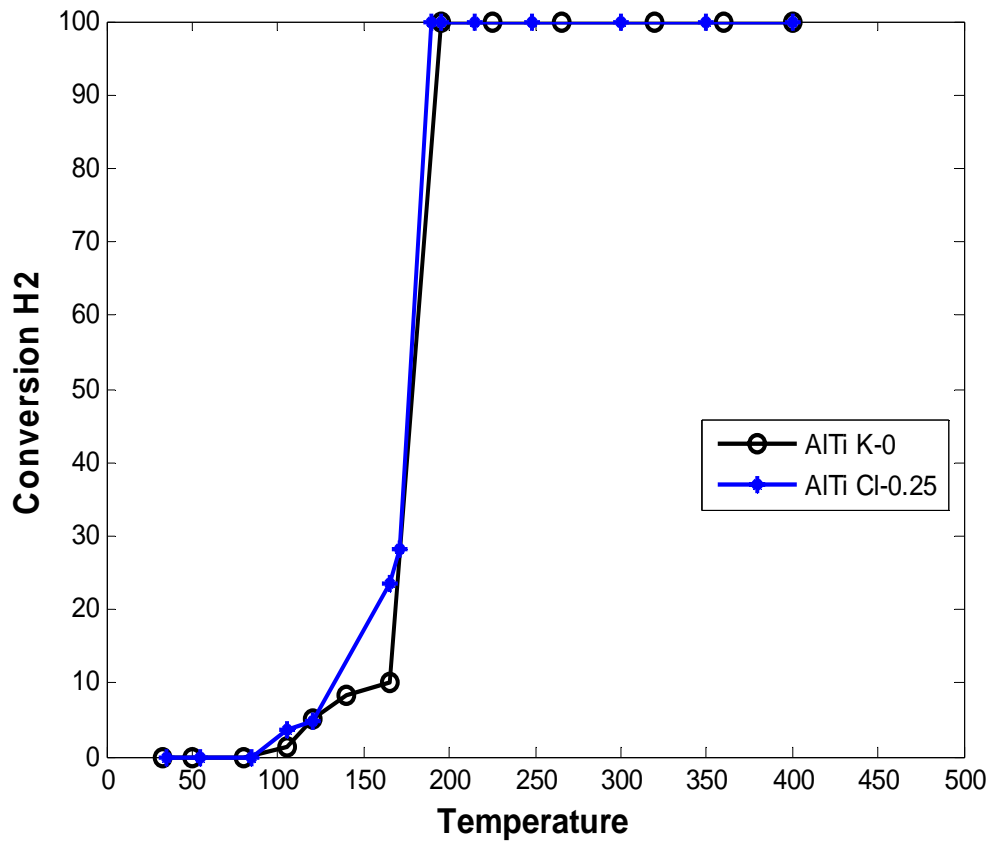
Σχήμα 25: Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Al K-0 και Al Cl-0.25 σε συνθήκες lean burn (1000 ppm NO_x, 2500 ppm CO, 7500 ppm H₂, 6% O₂)



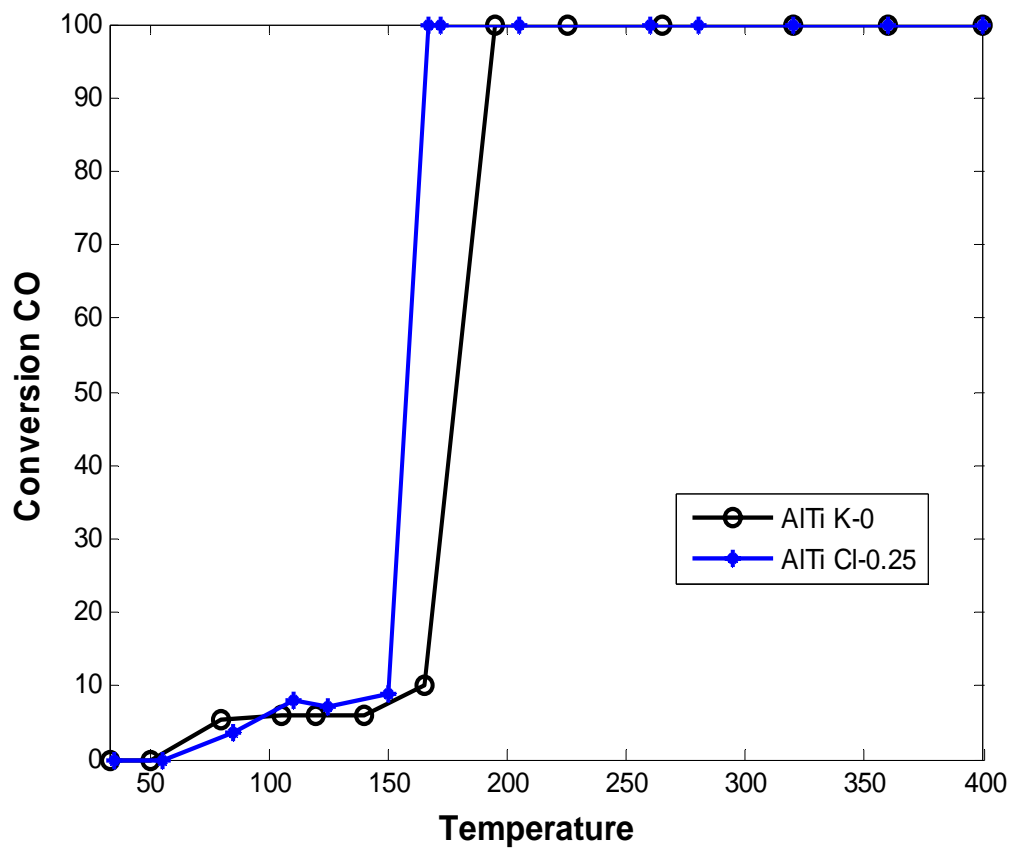
Σχήμα 26: Μετατροπή των NO_x συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες AlTi K-0 και AlTi Cl-0.25 σε συνθήκες lean burn (1000 ppm NO_x, 2500 ppm CO, 7500 ppm H₂, 6% O₂)



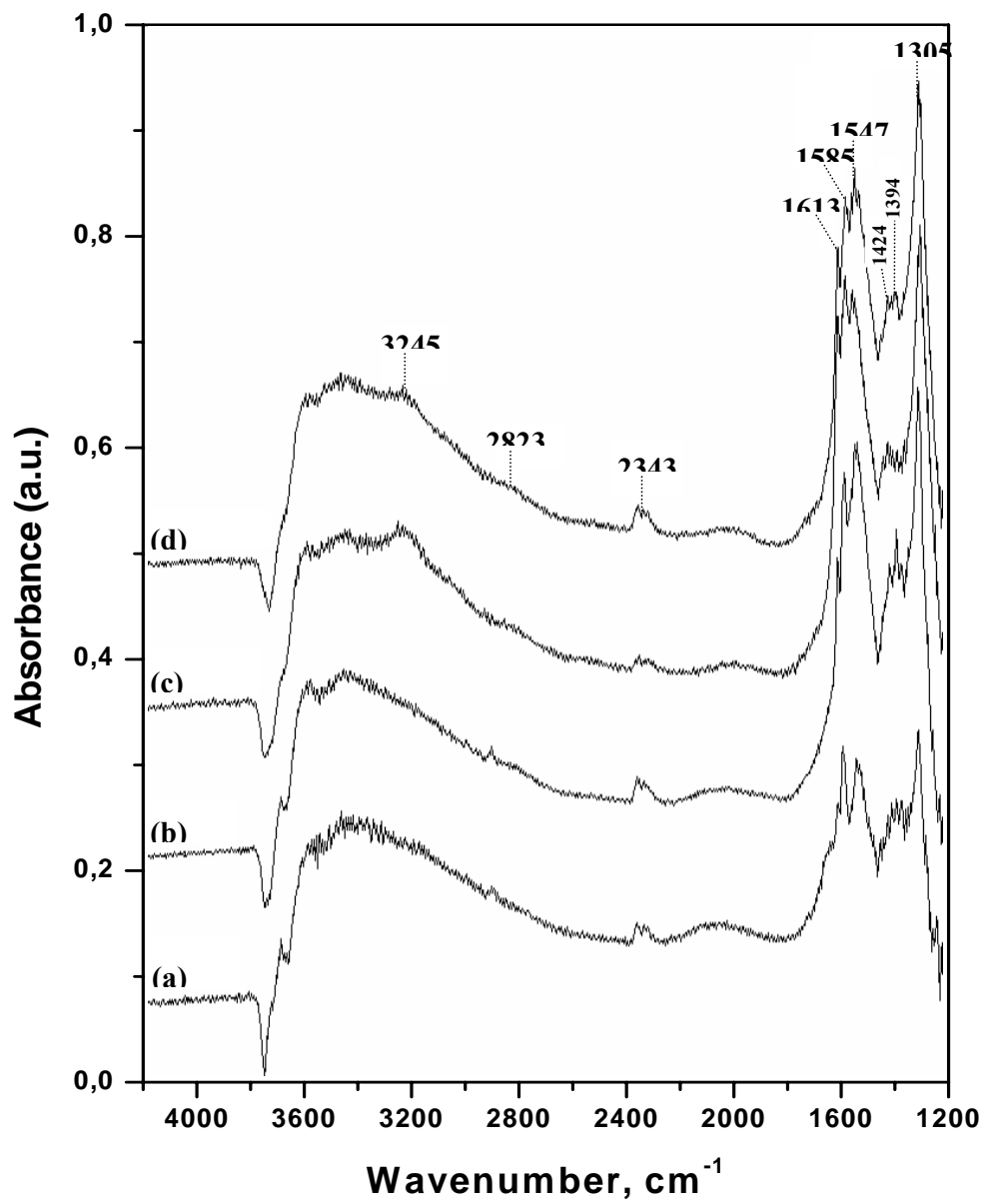
Σχήμα 27: Εκλεκτικότητα προς N₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες AlTi K-0 και AlTi Cl-0.25 σε συνθήκες lean burn (1000 ppm NO_x, 2500 ppm CO, 7500 ppm H₂, 6% O₂)



Σχήμα 28: Μετατροπή του H₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες AlTi K-0 και AlTi Cl-0.25 σε συνθήκες lean burn (1000 ppm NO_x, 2500 ppm CO, 7500 ppm H₂, 6% O₂)



Σχήμα 29: Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες AlTi K-0 και AlTi Cl-0.25 σε συνθήκες lean burn (1000 ppm NO_x, 2500 ppm CO, 7500 ppm H₂, 6% O₂)



Σχήμα 30: Φάσματα DRIFTS για τους καταλύτες Pd/Al₂O₃ (a), Pd(K)/Al₂O₃ (b), Pd/10%TiO₂-Al₂O₃ (c), Pd (K 0.25%)/10% TiO₂-Al₂O₃ (d).

5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Όσον αφορά τον προωθημένο μόνο με τροποποίηση του φορέα καταλύτη Pd/10%TiO₂-Al₂O₃, ο Lambert και οι συνεργάτες του ήταν οι πρώτοι που δημοσίευσαν την ξεχωριστή απόδοση των καταλυτών Pd για την αναγωγή των NO_x από μίγματα CO+H₂ σε συνθήκες lean burn [15-19]. Συγκρίνοντας τα χαρακτηριστικά της αντίδρασης NO+CO+H₂+O₂ με καταλύτες Pd και Pt σε φορέα Al₂O₃, συμπέραναν ότι αυτή ακολουθεί εντελώς διαφορετική πορεία στα δύο αυτά μέταλλα, αφού η παρουσία CO που δρα ως δηλητήριο στο Pt, βρέθηκε να δρα ευνοϊκά στην περίπτωση του Pd [15]. Επίσης, έδειξαν ότι η φύση του φορέα είναι πολύ σημαντική. Ο καταλύτης Pd/Al₂O₃ βρέθηκε σημαντικά πιο ενεργός από τον Pd/SiO₂ [15]. Όπως επιβεβαίωσαν με μελέτες DRIFTS, η καλύτερη αποδοτικότητα που επέδειξε ο Pd/Al₂O₃ με μίγματα CO+H₂, οφείλεται στον επι τόπου σχηματισμό ροφημένης NH₃, η οποία είναι ισχυρό αναγωγικό. Έτσι, η NH₃ που σχηματίζεται ανάγει το NO και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της μετατροπής των NO_x [16]. Σε χαμηλές θερμοκρασίες (<~180 °C) η πιο πιθανή πορεία σχηματισμού της NH₃ θεωρείται ότι είναι ο σχηματισμός και η ακόλουθη υδρόλυση ισοκυανικών ειδών (NCO).



Σε υψηλότερες θερμοκρασίες ο σχηματισμός της NH₃ αποδίδεται στην απευθείας αντίδραση μεταξύ H₂ και NO [16, 19].

Συνεχίζοντας τις μελέτες τους σε αυτό το υποσχόμενο ζεύγος μετάλλου-φορέα (Pd/Al₂O₃), η ίδια ερευνητική ομάδα έδειξε ότι η τροποποίηση του φορέα Al₂O₃ με TiO₂ οδηγεί σε επιπρόσθετη σημαντική βελτίωση στη μετατροπή των NO_x. Η συνέργια των Al₂O₃ και TiO₂ αποδίδεται στη χημεία της επιφάνειας κάθε οξειδίου χωριστά και όχι στο σχηματισμό ενός μικτού οξειδίου. Έτσι, το συστατικό TiO₂ είναι ενεργό για το σχηματισμό των NCO, ενώ το Al₂O₃ προωθεί την υδρόλυση των NCO σε NH₃ [19].

Η πολύ σημαντική βελτίωση της ενεργότητας του συστήματος Pd/NO+CO+H₂+O₂ μέσω της τροποποίησης του φορέα με TiO₂ που παρατηρήσαμε (σχήματα 10-13), επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα του Lambert και των συνεργατών

του. Τα φάσμα DRIFTS (σχήμα 30) των καταλυτών Pd/Al₂O₃ και Pd/10%TiO₂-Al₂O₃, τα οποία δείχνουν καθαρά την εμφάνιση σημαντικά μεγαλύτερου ποσού NH₃ στην επιφάνεια του δεύτερου καταλύτη, υποδηλώνουν ότι όντως η NH₃ έχει ρόλο κλειδί για την αναγωγή των NO_x στους δυο αυτούς καταλύτες. Η επαγόμενη από το TiO₂ τροποποίηση των ιδιοτήτων του φορέα προφανώς ακολουθεί το μηχανισμό που έχει προταθεί από το Lambert και τους συνεργάτες του, δηλαδή η ενεργότητα της διαδικασίας de-NO_x αυξάνεται μέσω της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής των NO_x από NH₃.

Όσον αφορά τον καταλύτη που έχει υποστεί μόνο επιφανειακή προώθηση (Pd(K)/Al₂O₃), τα αποτελέσματά μας δείχνουν ότι η προσθήκη K προκαλεί επίσης σημαντική προωθητική επίδραση στην de-NO_x ενεργότητα του Pd (σχήμα 10). Ωστόσο, σε πλήρη αντίθεση με τον καταλύτη Pd(K 0)/10%TiO₂-Al₂O₃, η παρουσία του K δεν προκαλεί καμία επίδραση στο ποσό της NH₃ στην επιφάνεια του καταλύτη (σχήμα 30). Αυτό δείχνει ότι στην περίπτωση του ενισχυμένου με K καταλύτη, η προώθηση πραγματοποιείται με μια άλλη πορεία (διαφορετική από αυτή του σχηματισμού της NH₃ που προωθεί τον τροποποιημένο με TiO₂ καταλύτη). Η ανώτερη εκλεκτικότητα σε N₂ που εμφανίζεται με τον καταλύτη Pd(K 0.25)/Al₂O₃ σε σχέση με τον Pd(K 0)/10%TiO₂-Al₂O₃, συμφωνεί επίσης με αυτή την υπόθεση.

Για να αιτιολογηθεί η προώθηση που προκαλεί το K στο σύστημα Pd/NO+CO+H₂+O₂, εστιάζομαστε στα συμπεράσματα που έχουν προκύψει από προηγούμενες μελέτες της επιφανειακής προώθησης από αλκάλια στην εκλεκτική αναγωγή των NO_x σε καταλύτες ευγενών μετάλλων [21-24]. Μελετώντας προσεκτικά παρόμοια συστήματα αντίδρασης, όπως η καταλυτική εκλεκτική αναγωγή των NO_x με υδρογονάνθρακες ή CO, απουσία [21,22] ή παρουσία οξυγόνου [23,24], έχει αποδειχτεί ότι τα αλκάλια μπορούν να ενισχύσουν σημαντικά και την ενεργότητα και την εκλεκτικότητα της αναγωγής των NO_x στα μέταλλα Pt και Pd. Από τη μελέτη του τρόπου δράσης των αλκαλίων ως προωθητές, έχει προκύψει ένας μηχανισμός δράσης, ο οποίος εξηγεί με συνέπεια όλα τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα. Σύμφωνα με αυτό το μηχανισμό, τα ροφημένα στην επιφάνεια των ευγενών μετάλλων αλκάλια ευνοούν τη ρόφηση μορίων που είναι δέκτες ηλεκτρονίων (π.χ. το NO και τα προϊόντα διάσπασής του, το CO και το O₂), ενώ εξασθενεί τη ρόφηση μορίων που είναι δότες ηλεκτρονίων (π.χ. υδρογονάνθρακες) [22-24]. Έτσι, όσον αφορά την αναγωγή των NO_x, ο προωθητικός ρόλος των αλκαλίων οφείλεται κυρίως στην ενίσχυση της διασπαστικής ρόφησης του NO (προκαλείται από το K), η οποία

θεωρείται ότι είναι το καθοριστικό αρχικό στάδιο της αντίδρασης. Όπως προβλέπεται και θεωρητικά, τα ροφημένα μαζί με το NO αλκάλια στην επιφάνεια των ευγενών μετάλλων προκαλούν ενίσχυση του δεσμού μετάλλου-NO, εξασθενώντας έτσι το δεσμό N-O στα ροφημένα μόρια του NO. Αυτό οφείλεται στην επίδραση του ηλεκτροστατικού πεδίου των κατιόντων του αλκαλίου στα γειτονικά ροφημένα μόρια που είναι δέκτες ηλεκτρονίων (NO και τα προϊόντα διάσπασης του). Τα αλκάλια χαμηλώνουν την ενέργεια των π^* αντιδεσμικών τροχιακών του NO κάτω από το επίπεδο Fermi και έτσι αυτά καταλαμβάνονται από ηλεκτρόνια σθένους του μετάλλου. Αυτό οδηγεί στην ενίσχυση του δεσμού ανάμεσα στο μέταλλο και το N και έτσι στην εξασθένηση του δεσμού N-O, προωθώντας το ρυθμό διάσπασης του NO.

Έτσι, μπορεί να βγει το συμπέρασμα ότι το φαινόμενο της προώθησης που παρατηρείται στον καταλύτη που έχει ενισχυθεί μόνο επιφανειακά με K (Pd(K)/Al₂O₃), οφείλονται κυρίως στην ενίσχυση της διασπαστικής ρόφησης του NO στα ενεργά κέντρα του Pd:



Η ακόλουθη ένωση δύο ροφημένων ατόμων N προς σχηματισμό N₂ (αντίδραση 16) ή η ακόλουθη αντίδραση μεταξύ ενός ροφημένου ατόμου N με ένα ροφημένο μόριο NO προς σχηματισμό N₂O (αντίδραση 17), ορίζουν τον προωθημένο ρυθμό της αναγωγής των NO_x.



Η μειωμένη κάλυψη της επιφάνειας του καταλύτη από ροφημένα μόρια NO και η αυξημένη κάλυψη της επιφάνειας από ροφημένα άτομα N (εξαιτίας της προωθημένης αντίδρασης 15), εξηγεί την παρατηρούμενη βελτίωση στην εκλεκτικότητα προς N₂, καθώς και τα δύο ευνοούν την παραγωγή N₂ σε σχέση με την παραγωγή N₂O (αντιδράσεις 16 και 17 αντίστοιχα).

Ωστόσο, δεν μπορεί να αγνοηθεί από τον προτεινόμενο μηχανισμό της προώθησης των αλκαλίων η ενίσχυση του δεσμού Pd-CO που προκαλεί το K, παράλληλα με την ενίσχυση του δεσμού Pd-NO. Έτσι, αναμένεται μια αντίστροφη επίδραση εξαιτίας της ανταγωνιστικής ρόφησης του CO και του NO στα ενεργά κέντρα του Pd. Όντως, παρατηρήθηκε ότι μικρές ή μέτριες περιεκτικότητες σε K (<0.25% K) προκαλούν προώθηση, ενώ υψηλότερες περιεκτικότητες K προκαλούν σημαντική αναστολή του ρυθμού αναγωγής των NO_x, οδηγώντας έτσι στο βέλτιστο προωθημένο καταλύτη Pd(0.25% K)/Al₂O₃, ο οποίος φάνηκε ότι είναι ο καλύτερος

από όσους μελετήθηκαν (σχήμα 10). Η συμπεριφορά του ρυθμού αναγωγής των NO_x σε σχέση με την περιεκτικότητα σε K (τύπου “volcano”) μπορεί να αποδοθεί στην ταυτόχρονη δράση δύο ανταγωνιστικών παραγόντων: της προώθησης της διασπαστικής ρόφησης του NO και της προώθησης της δηλητηρίασης της επιφάνειας από CO (ισχυρότερα ροφημένο CO). Η δηλητηρίαση του συστήματος Pd/NO+CO+H₂+O₂ μπορεί επίσης να προκύψει και από την αέρια φάση αυξάνοντας την αναλογία CO/H₂, όπως παρατήρησαν οι Macleod et al. [19]. Ο ρυθμός αναγωγής του NO εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά (τύπου “volcano”) καθώς μεταβάλλεται η αναλογία CO/H₂ της αέριας φάσης μεταξύ των δυο άκρων (δηλαδή απουσία CO και απουσία H₂).

Όσον αφορά τη συμπεριφορά των διπλά προωθημένων καταλυτών Pd(K)/10%TiO₂-Al₂O₃, η υψηλή ενεργότητα τους για την αναγωγή των NO_x σε συνδυασμό με την υψηλή εκλεκτικότητα σε N₂ (σχήματα 18-21), μπορεί να γίνει εύκολα κατανοητή με βάση τα παρακάτω. Η πιο πιθανή εκδοχή είναι ότι πραγματοποιούνται παράλληλα δύο διαφορετικοί μηχανισμοί εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής στους καταλύτες αυτούς: α) ο μηχανισμός μέσω σχηματισμού NH₃, ο οποίος προέρχεται από το συνδυασμό της χημείας του Pd και του Al₂O₃ και στην παρούσα περίπτωση προωθείται επιπλέον από το TiO₂ και β) ο μηχανισμός της διασπαστικής ρόφησης του NO, ο οποίος προέρχεται από την ηλεκτρονιακή τροποποίηση της επιφάνειας του Pd από το K. Ο πρώτος μηχανισμός παρέχει υψηλή ενεργότητα για την αναγωγή των NO_x , αλλά δεν προκαλεί σημαντικές αλλαγές στην εκλεκτικότητα προς N₂ (αυτό γίνεται εύκολα αντιληπτό αν λάβουμε υπόψη μας ότι η αντίδραση και στους δύο καταλύτες Pd/Al₂O₃ και Pd/10%TiO₂-Al₂O₃ πραγματοποιείται μέσω του ίδιου μηχανισμού, δηλαδή μέσω σχηματισμού NH₃). Ο δεύτερος μηχανισμός παρέχει μικρότερη ενίσχυση στην ενεργότητα για την αναγωγή των NO_x , εξαιτίας του ανταγωνιστικού ρόλου της ενίσχυσης του δεσμού Pd-CO, αλλά επιτυγχάνει υψηλότερες εκλεκτικότητες σε N₂, εξαιτίας της εκτεταμένης διάσπασης του NO στην επιφάνεια του Pd. Το αποτέλεσμα των παραπάνω είναι ότι οι διπλά προωθημένοι καταλύτες συνδυάζουν την υψηλή ενεργότητα που προσφέρει η τροποποίηση του φορέα με TiO₂ και την υψηλή εκλεκτικότητα που προέρχεται από την επιφανειακή προώθηση με K. Η παρουσία υψηλών ποσών NH₃ ως ενδιάμεσου που βρέθηκε στην επιφάνεια του διπλά προωθημένου καταλύτη Pd(K)/10%TiO₂-Al₂O₃ (σχήμα 30), επιβεβαιώνει ότι ο σχηματισμός NH₃ συνεχίζει να έχει ρόλο κλειδί στον καταλυτικό μηχανισμό των διπλά προωθημένων καταλυτών.

Ωστόσο, μια πιο προσεκτική σύγκριση των φασμάτων του διπλά προωθημένου καταλύτη Pd(K)/10%TiO₂-Al₂O₃ και του καταλύτη χωρίς K Pd/10%TiO₂-Al₂O₃ (σχήμα 30), δείχνει καθαρά ότι η ένταση της τάσης του δεσμού N-H στα 3245 cm⁻¹ στο πρώτο φάσμα είναι μικρότερη από αυτή στο δεύτερο. Προφανώς, η παρουσία του K αναστέλλει σε κάποιο βαθμό το σχηματισμό της NH₃. Αυτό δεν προκαλεί έκπληξη, καθώς το K ενισχύει το δεσμό Pd-CO και έτσι μειώνεται ο σχηματισμός των ενδιάμεσων NCO (αντίδραση 13) και συνεπώς ο σχηματισμός NH₃ (αντίδραση 14). Αυτή η ερμηνεία συμβαδίζει και με την παρατηρούμενη μείωση στην ενεργότητα μετατροπής των NO_x των ενισχυμένων με K καταλυτών Pd(K)/10%TiO₂-Al₂O₃ σε σχέση με τον καταλύτη που δεν περιέχει K Pd/10%TiO₂-Al₂O₃ (σχήμα 18). Όντως, μικρές ή μέτριες περιεκτικότητες σε K (<~0.5% K) βρέθηκε ότι προκαλούν μια μικρή μείωση στη μετατροπή των NO_x, η οποία γίνεται εντονότερη σταδιακά με αύξηση της περιεκτικότητας σε K. Πιθανώς, ο μηχανισμός της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής μέσω σχηματισμού NH₃ σταδιακά καταστέλλεται καθώς αυξάνεται η ποσότητα του K, αφήνοντας τον έλεγχο της αντίδρασης στο μηχανισμό που περιλαμβάνει τη διασπαστική ρόφηση του NO.

Γενικά, το καταλυτικό σύστημα Pd(αλκάλιο)/TiO₂-Al₂O₃ που μελετήθηκε και παρουσιάστηκε στην παρούσα εργασία αντιπροσωπεύει ένα πολλά υποσχόμενο σύστημα για τον έλεγχο των εκπομπών NO_x σε συνθήκες πλούσιες σε οξυγόνο. Αυτός ο καινοτόμος καταλύτης επιτυγχάνει και πολύ υψηλή μετατροπή NO_x και πολύ υψηλή εκλεκτικότητα σε N₂ κάτω από απαιτητικές συνθήκες αντίδρασης. Το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο και η μετατροπή και η εκλεκτικότητα παραμένουν υψηλές είναι πολύ μεγάλο (120-400 °C). Η σύσταση του καταλυτικού συστήματος (δηλαδή η περιεκτικότητα σε TiO₂ και κυρίως η περιεκτικότητα σε K) μπορεί να βελτιστοποιηθεί ανάλογα με τις αναλογίες H₂:CO που θα χρησιμοποιηθούν. Η μέθοδος της ηλεκτροχημικής προώθησης θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως ένα απλό και πολύ αποτελεσματικό ερευνητικό εργαλείο για την επίτευξη αυτής της βελτιστοποίησης.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ενεργότητα και η εκλεκτικότητα προς N_2 των καταλυτών Pd κατά την αναγωγή των NO_x από CO και H_2 σε συνθήκες περίσσειας O_2 μπορεί να προωθηθεί σημαντικά είτε μέσω τροποποίησης του φορέα Al_2O_3 με προσθήκη TiO_2 , είτε με επιφανειακή προώθηση που προκαλείται με προσθήκη ατόμων αλκαλίου (K) στην επιφάνεια του καταλύτη.

Όταν οι δύο μέθοδοι προώθησης εφαρμόζονται ταυτόχρονα στο καταλυτικό σύστημα Pd/NO+CO+ H_2 + O_2 , το καθαρό αποτέλεσμα είναι ο συνδυασμός υψηλής ικανότητας μετατροπής των NO_x και πολύ υψηλής εκλεκτικότητας προς N_2 , η οποία είναι πάντα ανώτερη από εκείνη που επιτυγχάνεται όταν οι δύο μέθοδοι προώθησης εφαρμόζονται χωριστά.

Η συνέργια των δύο μεθόδων προώθησης προκύπτει από το συνδυασμό δύο διαφορετικών μηχανισμών εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής. Η προώθηση μέσω τροποποίησης του φορέα (από TiO_2) πραγματοποιείται μέσω του σχηματισμού NH_3 , ενώ η επιφανειακή προώθηση (από K) κατευθύνεται από την εκτεταμένη διασπαστική ρόφηση του NO που προκαλείται από τον ηλεκτροθετικό προωθητή.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] I.B. Γεντεκάκης, «Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Επιπτώσεις, Έλεγχος και Εναλλακτικές τεχνολογίες», Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 1999.
- [2] R.M. Heck, R.J. Farrauto, “Catalytic Air Pollution Control”, Van Nostrand, Rinhold, USA, 1995
- [3] A. Fritz, V. Pitchon, Appl. Catal. B 13 (1997) 1-25
- [4] M.D. Amiridis, T. Zhang, R.J. Ferrauto, Appl. Catal. B 10 (1996) 203-227
- [5] I. Perez-Ramirez, J.M. Garcia-Cortes, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, G. Mul, C. Salines-Martinez de Lecea, Appl. Catal. B 29 (2001) 285-298
- [6] H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki and T. Ito, Appl. Catal. 75 (1991) L1
- [7] R. Burch, M. Millington and A.P. Walker, Appl. Catal. B 4 (1994) 65
- [8]] R. Burch, J.A. Sullivan, T.C. Watling, Catal. Today 42 (1998) 13-23
- [9] K. Yokota, M. Fukui, T. Tanaka, Appl. Surf. Sci. 121/122 (1997) 273
- [10]] R. Burch, M.D. Coleman, Appl. Catal. B 23 (1999) 115-121
- [11] A. Ueda, N. Takayuki, A. Masashi, T. Kobayashi, Chem. Lett. (1998) 595
- [12] A. Ueda, T. Nakao, M. Azuma, T. Koboyoshi, Chem. Lett. (1998) 595
- [13] N. Macleod, R. Copley, R.M. Lambert, Catal. Lett., vol 86, Nos. 1-3, (2003) 69-75
- [14] N. Macleod, R.M. Lambert, Catal. Lett., vol 90, Nos. 3-4, (2003) 111-115
- [15] N. Macleod, R.M. Lambert, Appl. Catal. B 35 (2002) 269-279
- [16] Macleod, R.M. Lambert, Chem. Commun. 2003, 1300-1301
- [17] N. Macleod, R.M. Lambert, Appl. Catal. B 46 (2003) 483-495
- [18] N. Macleod, R.M. Lambert, Catal. Commun. 3 (2002) 61-65
- [19] N. Macleod, R. Copley, J.M. Keel and R.M. Lambert, J. Catal. 221 (2004) 20-31
- [20] Y.W. Lee, E. Gulari, Catal. Commun. 5 (2004) 499-503
- [21] I.V. Yentekakis, R.M. Lambert, M.S. Tikov, M. Konsolakis and V. Kioussis, J. Catal. 176, (1998) 82-92
- [22] I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, R.M. Lambert, N. Macleod, L. Nablantian, Appl. Catal. B 22 (1999) 123-133
- [23] M. Konsolakis, N. Macleod, J. Isaac, I.V. Yentekakis and R.M. Lambert, J. Catal. 193 (2000) 330-337

- [24] I.V. Yentekakis, V. Tellou, G. Botzolaki, I.A. Rapakousios, *Appl. Catal. B* 56 (2004) 215-225
- [25] R. Burch and M. D. Coleman, *J. Catal.* 208 (2002) 435-447
- [26] R.G. Sharpe, M. Bowker, *Surf. Sci.* 360 (1996) 21
- [27] P.W. Davies and R.M. Lambert, *Surf. Sci.* 110 (1981) 227