

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ



ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ : «ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ»

Επίδραση των δομικών ενισχυτών CeO_2 και La_2O_3 στην
επιφανειακή και καταλυτική συμπεριφορά μονολιθικών
καταλυτών $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ κατά την διάσπαση του N_2O

ΔΡΟΣΟΥ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ

Επιβλέπων : Μιχαήλ Κονσολάκης, Επίκουρος Καθηγητής, Γενικό Τμήμα,
Πολυτεχνείου Κρήτης

ΧΑΝΙΑ , 2010

Μεταπτυχιακή Διατριβή

“ Επίδραση των δομικών ενισχυτών CeO_2 και La_2O_3 στην επιφανειακή και καταλυτική συμπεριφορά μονολιθικών καταλυτών $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ κατά την διάσπαση του N_2O ”

Δρόσου Αικατερίνη

Γενικό Τμήμα
του
Πολυτεχνείου Κρήτης

Τριμελής Επιτροπή :

- Μιχαήλ Κονσολάκης
Επίκουρος Καθηγητής, Γενικό Τμήμα, Πολυτεχνείο Κρήτης (επιβλέπων)
- Ιωάννης Γεντεκάκης
Καθηγητής, Γενικό Τμήμα, Πολυτεχνείο Κρήτης
- Παγώνα Μαραβελάκη,
Επίκουρος Καθηγήτρια, Γενικό Τμήμα, Πολυτεχνείο Κρήτης

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια απόκτησης του Μεταπτυχιακού Τίτλου σπουδών του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης στο Τμήμα Χημείας. Η υλοποίηση της πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Μιχάλη Κονσολάκη, επίκουρο καθηγητή του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την ανάθεση της παρούσας εργασίας καθώς και την άψογη καθοδήγηση, συνεργασία και υποστήριξη, συμβάλλοντας έτσι στο τελικό αποτέλεσμα.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην δρ. Βάσω Ματσούκα, η οποία μου μετέδωσε τις πολύτιμες γνώσεις της, συμβάλλοντας τα μέγιστα στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας. Ευχαριστίες στον κο Ιωάννη Γεντεκάκη, καθηγητή του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης και την κα Παγώνα Μαραβελάκη, για τον χρόνο που διέθεσαν για την παρούσα εργασία και την καλή συνεργασία.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω σε όλους τους κοντινούς μου ανθρώπους, για την τόσο πολύτιμη ηθική συμπαράσταση τους.

Χανιά, 2010

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	3
Περιεχόμενα.....	4
Περιεχόμενα Πινάκων.....	7
Περιεχόμενα Εικόνων.....	8
Περιεχόμενα Διαγραμμάτων.....	9
Περίληψη.....	10
Abstract	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο	12
Εισαγωγή - Σκοπός	12
1.1 Εισαγωγή	12
1.2 Σκοπός μελέτης.....	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο	15
Ατμοσφαιρική Ρύπανση	15
2.1 Εισαγωγή	15
2.2 Ιστορική Αναδρομή στο πρόβλημα της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης.....	15
2.3 Οι ρύποι.....	18
2.3.1 Πρωτογενείς και δευτερογενείς ρύποι	18
2.3.2 Πηγές της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης	19
2.4 Επιδράσεις της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης.....	21
2.4.2 Τρύπα του Όζοντος	23
2.4.3 Όξινη Βροχή	24
Βιβλιογραφία 2 ^{ου} Κεφαλαίου	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο	26
Υποξείδιο του αζώτου (N ₂ O)	26
3.1 Εισαγωγή	26
3.2 Ο ρόλος του N ₂ O στο περιβάλλον	27
3.2.1 Επιπτώσεις στο στρατοσφαιρικό όζον	27
3.2.2 Η συμβολή του υποξειδίου του αζώτου στο φαινόμενο του θερμοκηπίου	28
3.3 Πηγές εκπομπής N ₂ O.....	31

3.3.1. Παραγωγή αδιπτικού οξέος.....	32
3.3.2. Παραγωγή νιτρικού οξέος.....	34
3.3.3 Άλλες ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής N ₂ O	34
3.4 Τεχνολογίες απομάκρυνσης N ₂ O	37
Βιβλιογραφία 3 ^{ου} Κεφαλαίου	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο -Καταλυτική διάσπαση N ₂ O.....	45
4.1 Εισαγωγή	45
4.2 Αντιδράσεις	45
4.3 Καταλύτες.....	46
4.4 Μηχανισμοί διάσπασης του N ₂ O	51
4.5 Παρεμπόδιση καταλυτικής δραστηριότητας	51
4.6 Στόχος παρούσας μελέτης.....	53
Βιβλιογραφία 4 ^{ου} Κεφαλαίου	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο	62
Πειραματικό μέρος: Διαδικασία - Διάταξη	62
5.1 Παρασκευή Μονολιθικών Καταλυτών	62
5.2 Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας.....	64
5.2.1 Πειραματική συσκευή	64
5.2.2 Πειραματική διαδικασία	66
5.3 Πειράματα Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας	67
5.3.1 Πειραματική διάταξη των πειραμάτων υπέρυθρης φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS)	67
5.3.2 Προσδιορισμός της διασποράς και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του μετάλλου	69
5.3.3 Χρήση in situ υπέρυθρης φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS)	72
Βιβλιογραφία 5 ^{ου} Κεφαλαίου	73
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ^ο	74
Αποτελέσματα Πειραμάτων	74
6.1 Καταλυτική μετατροπή του N ₂ O παρουσία και απουσία O ₂	74
6.3 Επίδραση της ταχύτητας χώρου (GHSV, Gas Hourly Space Velocity)	77
6.4 Καταλυτική διάσπαση N ₂ O παρουσία αναγωγικών μέσων (CO, C ₃ H ₆).....	78
6.5 Επίδραση του H ₂ O	86
6.6 Μελέτη της επιφανειακής χημείας των καταλυτών Pt/Al-Ce και Pt/Al-CeLa με επιτόπια φασματοσκοπική μελέτη (DRIFTS)	87
6.7 Ο μηχανισμός δράσης των λανθανίδων στην διάσπαση του N ₂ O.....	91

Βιβλιογραφία 6 ^{ου} Κεφαλαίου	93
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ^ο	94
Συμπεράσματα-Προτάσεις.....	94

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 1	Αέρια Θερμοκηπίου: Πηγές εκπομπής, συγκέντρωση (1750-σήμερα)	22
Πίνακας 2	Τα κυριότερα αέρια του θερμοκηπίου [5]- [6]	29
Πίνακας 3	Παγκόσμιες εκπομπές N_2O [7]	32
Πίνακας 4	Συγκεντρώσεις αερίων (ppm) ανθρωπογενών πηγών εκπομπής N_2O [11]	32
Πίνακας 5	Τεχνολογίες μείωσης N_2O [10]	41
Πίνακας 6	Καταλυτικά συστήματα μετάλλων [1]	47
Πίνακας 7	Καταλυτικά συστήματα υποστηριγμένων καταλυτών [1]	47
Πίνακας 8	Χρήση οξειδίων σε καταλυτικά συστήματα (καθαρά και μικά, τύπου περοβοσκίτη, υδροταλσίτες) [1]	48
Πίνακας 9	Ζεόλιθοι [1]	50
Πίνακας 10	Η αναλογία των ευγενών μετάλλων στα ορυκτά της Ν. Αφρικής	54
Πίνακας 11	Σύσταση μονολιθικών δοκιμίων (wt.%)	64
Πίνακας 12	Σύσταση αερίων που χρησιμοποιήθηκαν στο μίγμα τροφοδοσίας και στην επεξεργασία	65
Πίνακας 13	Συνοπτικός πίνακας πειραμάτων	67
Πίνακας 14	Τιμές διασποράς του Pt και μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών	71
Πίνακας 15	Θερμοκρασία πλήρους μετατροπής N_2O σε διαφορετικές τροφοδοσίες για τον καταλύτη Pt/Al-Ce-La	80
Πίνακας 16	Ποσοστό μετατροπής στους 330° C συναρτήσει του λόγου CO/N_2O	85

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 1 Φυσικές Πηγές Εκπομπής Αερίων: Ηφαίστεια [2]	19
Εικόνα 2 Ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής: Βιομηχανίες [3]	20
Εικόνα 3 Παγίδευση της ακτινοβολίας από στρώμα διοξειδίου του άνθρακα [4]	21
Εικόνα 4 Τα επίπεδα των αερίων του θερμοκηπίου (1850-2000) [5]	22
Εικόνα 5 Τρύπα του όζοντος στην Ανταρκτική [6]	23
Εικόνα 6 Μηχανισμός της όξινης βροχής [7]	24
Εικόνα 7 Η συγκέντρωση του N_2O (1980-2008) [2]	26
Εικόνα 8 Αέρια του θερμοκηπίου [4]	28
Εικόνα 9 (α) Στόχος της συνθήκης του Κυότο , (β) Οι συνολικές ετήσιες εκπομπές N_2O στην Ε.Ε (1990-1998) και η κατανομή τους ανάλογα με την πηγή εκπομπής τους [9]	29
Εικόνα 10 Διακύμανση των εκπομπών N_2O (mg/km) από διάφορους τύπους αυτοκινήτων (παρουσία ή απουσία καταλυτών [18]	36
Εικόνα 11 Τυπικό διάγραμμα της καταλυτικής διεργασίας, [10]	38
Εικόνα 12 Γραφική απεικόνιση της τεχνολογίας που βασίζεται στην «ένωση» μονάδων παραγωγής αδιπικού και νιτρικού οξέος για ανάκτηση και μείωση N_2O [20]	39
Εικόνα 13 Επιλογές τοποθέτησης του καταλυτικού συστήματος σε ρευστοποιημένη κλίνη καύσης (i) κλίνη, (ii) freeboard, (iii) μετά τον κυκλώνα, (iv) μετά τον προθερμαντήρα [11]	41
Εικόνα 14 Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής συσκευής: (1) σύστημα τροφοδοσίας και ελέγχου ροής, (2) αντιδραστήρας, (3) φούρνοι, (4) σύστημα ανάλυσης	66
Εικόνα 15 Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης IR	68
Εικόνα 16 Απεικόνιση της διάσπασης του N_2O , για δύο διαφορετικές τροφοδοσίες αερίων (α) N_2O (b) $N_2O + O_2$ [1]	76

Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1 Διασπορά του Pt σαν συνάρτηση της ολοκληρωμένης έντασης των κορυφών ν(CO) σε καταλύτες Pt/Al ₂ O ₃ γνωστής διασποράς [1]	70
Διάγραμμα 2 Υπέρυθρα φάσματα των ενισχυμένων με CeO ₂ και La ₂ O ₃ καταλυτών Pt/Al ₂ O ₃ μετά από ρόφηση CO στους 25°C	71
Διάγραμμα 3 Διάσπαση N ₂ O συναρτήσει της θερμοκρασίας: Pt/Al, Pt/Al-Ce, Pt/Al-Ce-La	74
Διάγραμμα 4 Διάσπαση N ₂ O συναρτήσει της θερμοκρασίας παρουσία 2% O ₂ : Pt/Al, Pt/Al-Ce, Pt/Al-CeLa	75
Διάγραμμα 5 Διάσπαση N ₂ O συναρτήσει της θερμοκρασίας (0-2% O ₂): Pt/Al, Pt/Al-Ce, Pt/Al-CeLa	77
Διάγραμμα 6 Διάσπαση N ₂ O συναρτήσει της παροχής (GHVS)	78
Διάγραμμα 7 Επίδραση αναγωγικών παραγόντων (CO, C ₃ H ₆) στην διάσπαση του N ₂ O κάτω από οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες	79
Διάγραμμα 8 Διάσπαση N ₂ O συναρτήσει της θερμοκρασίας : (α) [N ₂ O]=1000ppm, (β) [N ₂ O]= 1000ppm, [CO]= 1000ppm, (γ) [N ₂ O]=1000ppm, 2% O ₂ , (δ) [N ₂ O]= 1000ppm, [CO]= 1000ppm, 2% O ₂	81
Διάγραμμα 9 Διάσπαση N ₂ O συναρτήσει της θερμοκρασίας (I):(α) [N ₂ O]=1000ppm, (β) [N ₂ O]= 1000ppm, [C ₃ H ₆]= 1000ppm, (γ) [N ₂ O]=1000ppm, 2% O ₂ , (δ) [N ₂ O]= 1000ppm, [C ₃ H ₆]= 1000ppm, 2% O ₂	81
Διάγραμμα 10 Διάσπαση N ₂ O και CO (α) απουσία οξυγόνου, (β) παρουσία O ₂	82
Διάγραμμα 11 Μετατροπή N ₂ O και C ₃ H ₆ συναρτήσει της θερμοκρασίας (α) απουσία οξυγόνου, (β) παρουσία O ₂	83
Διάγραμμα 12 Επίδραση του CO στην διάσπαση του N ₂ O ([N ₂ O]=1000ppm, [CO]=1000ppm, [O ₂]=1500ppm (II)	83
Διάγραμμα 13 Επίδραση του CO στην διάσπαση του N ₂ O σταθερή θερμοκρασία (330° C)	84
Διάγραμμα 14 Επίδραση του λόγου CO/N ₂ O, σε σταθερή θερμοκρασία (330° C)	86
Διάγραμμα 15 Επίδραση της παρουσίας H ₂ O (3%) σε ρεύμα τροφοδοσίας N ₂ O+2% O ₂	87
Διάγραμμα 16 Φάσματα DRIFT για τον καταλύτη Pt/Al (υπό ροή 0.5%CO/He στους 25° C και κατόπιν He, 60 cm ³ /min, σε θερμοκρασίες 25°, 100°, 200°, 300°, 400° και 450° C	89
Διάγραμμα 17 Φάσματα DRIFT για τον καταλύτη Pt/Al (υπό ροή 0.5%CO/He στους 25° C και κατόπιν He, 60 cm ³ /min, σε θερμοκρασίες 100°, 200°, 300°, 400° και 450° C	90

Περίληψη

Αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας αποτέλεσε η επίδραση των δομικών ενισχυτών CeO_2 και La_2O_3 στην επιφανειακή και καταλυτική συμπεριφορά μονολιθικών καταλυτών $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ κατά την διάσπαση N_2O . Προς τούτο αρχικά παρασκευάστηκαν επιστρώματα (washcoats) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ κατάλληλα ενισχυμένα με CeO_2 ή/και La_2O_3 τα οποία στην συνέχεια εναποτέθηκαν σε κεραμικά μονολιθικά υποστρώματα κορδιερίτη. Η μελέτη των μονολιθικών δοκιμών κατά την αντίδραση διάσπασης του N_2O ανέδειξε την ευεργετική επίδραση των σπανίων γαιών στην καταλυτική αποδοτικότητα του Pt: πλήρης μετατροπή του N_2O επιτεύχθηκε στους βέλτιστα δομικά ενισχυμένους καταλύτες σε θερμοκρασία 500°C , ενώ η μέγιστη μετατροπή στον μη-ενισχυμένο καταλύτη $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ήταν μόλις 30% στους 600°C .

Συστηματική μελέτη της επίδρασης του O_2 , των αναγωγικών μέσων (CO , C_3H_6), του νερού καθώς και της ταχύτητας χώρου αντιδραστήρα (space velocity) πραγματοποιήθηκε στον βέλτιστα ενισχυμένο καταλύτη. Τα αποτελέσματα υπέδειξαν ότι απουσία O_2 , η διάσπαση του N_2O ευνοείται από την παρουσία αναγωγικών μέσων, ενώ παρουσία O_2 παρατηρείται μία μικρή παρεμπόδιση. Το νερό βρέθηκε να έχει αρνητική επίδραση στην διάσπαση του N_2O , η οποία όμως είναι σχεδόν αντιστρεπτή.

Τέλος, προκειμένου να συσχετισθεί άμεσα η παρατηρούμενη μακροσκοπική καταλυτική συμπεριφορά με την επιφανειακή χημεία των προς ανάπτυξη υλικών, πραγματοποιήθηκε επιτόπια φασματοσκοπική μελέτη μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS), χρησιμοποιώντας το μόριο του CO , ως μόριο ιχνηλάτη.

Τα αποτελέσματα υπέδειξαν ότι η εξαιρετική καταλυτική συμπεριφορά των ενισχυμένων καταλυτών πρέπει να αποδοθεί στην αύξηση της διασποράς του Pt, καθώς και στην ανάπτυξη επιφανειακών κέντρων Pt αυξημένης ηλεκτρονιακής πυκνότητας τα οποία εδρεύουν στην διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα.

Abstract

The present study aims at exploring the effect of CeO_2 and/or La_2O_3 modifiers on the surface and catalytic behavior of monoliths $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ during the N_2O decomposition. To this end, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts modified by CeO_2 and /or La_2O_3 oxides were initially produced by co-precipitation method, which are then used as washcoats of honeycomb ceramic substrate. The study of monolithic catalysts in the reaction of N_2O decomposition indicated the beneficial effect of rare earth elements in the catalytic activity of Pt: complete conversion of N_2O is achieved over $\text{CeO}_2+\text{La}_2\text{O}_3$ -modified catalyst at 500°C , while the maximum conversion of the un-modified $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst was only 30% at 600°C .

The effect of O_2 , reducing agents (CO , C_3H_6), water and the reactor space velocity was also studied, using the optimum modified catalyst ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$). The results indicated that in the absence of O_2 , the decomposition of N_2O is enhanced by the presence of reducing agents. However a slight inhibition is observed in the presence of excess oxygen. Water was found to have a negative effect on the decomposition of N_2O , which however is almost reversible.

Finally, in an attempt to correlate the observed macroscopic catalytic behavior with the surface chemistry of the catalysts, in situ diffuse reflectance infrared spectroscopy (DRIFTS) studies, using the CO molecule as a probe molecule, have been performed over both un-modified and $\text{CeO}_2+\text{La}_2\text{O}_3$ -modified catalyst. The results indicated that the excellent catalytic behavior of promoted catalysts should be attributed to increased dispersion of Pt as well as to the development of new Pt sites with exceptional electron density, located on the metal - support interfacial area.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Εισαγωγή - Σκοπός

1.1 Εισαγωγή

Το υποξείδιο του αζώτου (N_2O), γνωστό και ως αέριο του γέλιου, την τελευταία δεκαετία αποτελεί αντικείμενο μελέτης της επιστημονικής κοινότητας, αφού πλέον έχει αναγνωρισθεί ως ένας από τους πιο επικίνδυνους για το περιβάλλον ρύπους. Σύμφωνα με τελευταία στοιχεία, η αύξηση των συγκεντρώσεων του στην ατμόσφαιρα συνδέεται τόσο με το φαινόμενο του θερμοκηπίου όσο και την μείωση της στοιβάδας του όζοντος. Το υποξείδιο του αζώτου (N_2O) αποτελεί την κύρια στρατοσφαιρική πηγή μονοξειδίου του αζώτου (NO) αποτελώντας ρυθμιστή του ρυθμού καταστροφής της στοιβάδας του όζοντος. Επιπλέον το υποξείδιο του αζώτου, ταυτοποιείται ως αέριο που συμμετέχει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου με θερμικό δυναμικό (GWP) 310 φορές υψηλότερο από εκείνο του CO_2 .

Πλέον, με την υπογραφή της σύμβασης των Ηνωμένων εθνών για τις κλιματικές αλλαγές (πρωτόκολλο του Κιότο), το υποξείδιο του αζώτου συμπεριλαμβάνεται στην λίστα των αερίων (CO_2 , CH_4 , HFCs, PFCs, SF_6), οι εκπομπές των οποίων πρέπει να μειωθούν μέχρι το 2010 κατά τουλάχιστον 8% σε σύγκριση με τα επίπεδα του 1990 και περαιτέρω κατά 20%, το 2020. Οι πηγές εκπομπής του είναι τόσο φυσικές (βιολογικές διεργασίες σε εδάφη, ωκεανοί) όσο και ανθρωπογενείς, με κυριότερες τις χημικές βιομηχανίες παραγωγής αδιπικού και νιτρικού οξέος, την καύση ορυκτών καυσίμων (τόσο από σταθερές όσο και κινητές πηγές), ανθρωπινες δραστηριότητες όπως η γεωργία, την επεξεργασία απορριμμάτων ενώ τελευταία ταυτοποιήθηκαν και ως πηγές εκπομπής και οι γηρασμένοι τριοδικοί καταλύτες TWC, που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των NO_x . Η εκτιμώμενη συνεισφορά του ανθρώπου σε εκπομπές του υποξειδίου του αζώτου στην ατμόσφαιρα εκτιμάται στους 4.7-7 εκατομμύρια τόνους τον χρόνο.

Ο έλεγχος των εκπομπών N_2O μπορεί να επιτευχθεί κατά βάση με δύο τρόπους: είτε με την μείωση παραγωγής N_2O , είτε μετά την παραγωγή του μέσω της επεξεργασίας των απαερίων στα οποία περιέχεται. Ο έλεγχος των εκπομπών N_2O που προέρχονται από την γεωργία είναι δύσκολος ως προς την επίτευξη του εξαιτίας φαινομένων διάχυσης. Οι

εκπομπές των N_2O που μπορούν να μειωθούν, σχετίζονται με την παραγωγή χημικών και την βιομηχανία ενέργειας (~35% στην Ευρωπαϊκή Ένωση). Οι στατικές διαδικασίες καύσης κάρβουνου (και γενικότερα ορυκτών καυσίμων), βιομάζας και αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων επίσης συνεπάγονται σημαντικές εκπομπές N_2O παρόλα αυτά η ποσοτικοποίηση τους δεν είναι εφικτή καθιστώντας την επεξεργασία τους πρόκληση για το μέλλον. Επίσης οι εκπομπές από οχήματα εμπεριέχουν μεγάλη αβεβαιότητα και η εξεύρεση νέων αποτελεσματικών καταλυτικών συστημάτων αποτελεί αντικείμενο έρευνας.

Ένας σημαντικός αριθμός μεθόδων έχουν εφαρμοσθεί για την απομάκρυνση του N_2O , στις οποίες συμπεριλαμβάνονται: η θερμική διάσπαση, η εκλεκτική προσρόφηση, η εφαρμογή της τεχνολογίας πλάσματος, καθώς και η καταλυτική μετατροπή. Η καταλυτική μετατροπή του N_2O προσφέρει ένα μεγάλο αριθμό πλεονεκτημάτων σε σχέση με τις προηγούμενες διεργασίες: (α) μικρές ενεργειακές απαιτήσεις συγκριτικά με την θερμική επεξεργασία, (β) ενώ οι τεχνολογίες πλάσματος και εκλεκτικής προσρόφησης χρειάζονται περαιτέρω έρευνα ώστε να είναι εμπορικά διαθέσιμες.

1.2 Σκοπός μελέτης

Τα τελευταία χρόνια ένας μεγάλος αριθμός καταλυτικών συστημάτων έχουν δοκιμασθεί όσον αφορά την αποτελεσματικότητα τους στην διάσπαση του N_2O , όπως είναι καταλύτες ευγενών μετάλλων (Rh, Ru, Au, και Pt), οξειδία (NiO, Co_3O_4 , CoO, CuO και MgO), μικτά οξειδία (στερεά διαλύματα, περοβσκίτες κ.λ.π), υδροταλκίτες, μέταλλα μετάπτωσης (Cu, Fe, In) και ζεόλιθοι ενισχυμένοι με ιόντα μετάλλων μετάπτωσης (ZSM-5, ZSM-11, Beta, Mordenite, USY, Ferrierite, A, X ενισχυμένοι με Fe, Ni, Co, Rh, Ce, Mn, Ru ή Pd). Από τα καταλυτικά συστήματα μετάλλων αποδείχθηκε ότι εκείνα των ευγενών μετάλλων και συγκεκριμένα εκείνα που περιέχουν Rh (Rh/ZnO, Rh/ZrO₂) -ένα ιδιαίτερος αποτελεσματικό ευγενές μέταλλο με μεγάλη εκλεκτικότητα στο N_2 αλλά συγχρόνως μεγάλης σπανιότητας και οικονομικά ασύμφορο- παρουσιάζουν μεγάλη δραστικότητα. Η ύπαρξη και άλλων παραμέτρων, πέραν της αποτελεσματικής διάσπασης του N_2O , καθιστά την κατασκευή ενός τέλει καταλυτικού συστήματος για την λειτουργία του σε βιομηχανικές συνθήκες, περίπλοκη. Η σταθερότητα του είναι ιδιαίτερης σπουδαιότητας, αν ληφθεί υπόψιν ότι αέρια όπως O_2 , H_2O , NO_x , SO_2 , μπορεί να υπάρχουν μαζί με το N_2O και να παρεμποδίσουν ή να δηλητηριάσουν τον καταλύτη (π.χ η εμπορική χρήση των ζεόλιθων είναι περιορισμένη εξαιτίας της περιορισμένης υδροθερμικής σταθερότητας τους και την ευαισθησία τους να δηλητηριάζονται από S). Τέλος, η πλειονότητα των ερευνών έχει πραγματοποιηθεί σε

καταλύτες με μορφή σκόνης, πελλετών ή μικρών σφαιριδίων, μορφές που δεν είναι εφαρμόσιμες σε βιομηχανικές εφαρμογές εξαιτίας του υψηλού ρυθμού ροής των απαερίων [13].

Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω, στόχος της παρούσας μελέτης είναι η ανάπτυξη ενός μονολιθικού καταλυτικού συστήματος χαμηλού κόστους και άμεσης πρακτικής εφαρμογής. Για τον λόγο αυτό, και με γνώμονα την σημαντική επίδραση των δομικών ενισχυτών στην καταλυτική απόδοση των ευγενών μετάλλων, στην παρούσα εργασία εξετάζεται η δυνατότητα ανάπτυξης καταλυτικών φίλτρων Pt/Al₂O₃, χαμηλής φόρτισης σε ευγενές μέταλλο (0.1 wt% Pt) τα οποία θα έχουν ενισχυθεί από δομικούς ενισχυτές, (CeO₂ ή/και La₂O₃), προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή καταλυτική απόδοση και η σταθερότητα κάτω από ρεαλιστικές συνθήκες. Για την επίτευξη των παραπάνω, αναπτύχθηκαν κεραμικά μονολιθικά δοκίμια επιστρωμένα με καταλύτη Pt, υποστηριγμένο σε φορέα Al₂O₃, κατάλληλα τροποποιημένο από δομικούς ενισχυτές (CeO₂ και La₂O₃). Τα μονολιθικά δοκίμια που παρασκευάστηκαν μελετήθηκαν αρχικά κατά την αντίδραση διάσπασης του N₂O, ενώ στην συνέχεια, στα βέλτιστα ενισχυμένα συστήματα διερευνήθηκε και η επίδραση διαφόρων παραμέτρων όπως:

- ✓ Η επίδραση του O₂
- ✓ Η επίδραση της παρουσίας αναγωγικών μέσων (CO, C₃H₆)
- ✓ Η επίδραση της ταχύτητας χώρου
- ✓ Η επίδραση του H₂O

Στο τελευταίο στάδιο της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπική μελέτη, μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου διάχυτης ανάκλασης μετασχηματισμών Fourier (DRIFTS) προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση των δομικών ενισχυτών στις επιφανειακές και κατ'επέκταση στις καταλυτικές ιδιότητες των υλικών που αναπτύχθηκαν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Ατμοσφαιρική Ρύπανση

2.1 Εισαγωγή

Ο όρος ατμοσφαιρική ρύπανση καλύπτει ένα ευρύ φάσμα τοξικών αερίων ρύπων και αιωρουμένων σωματιδίων που εκπέμπονται στην τροπόσφαιρα του πλανήτη (0-15km), καθώς και την ποικιλία φωτοχημικών δευτερογενών ρύπων και άλλων ατμοσφαιρικών φαινομένων που είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενών εκπομπών. Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης της ατμόσφαιρας είναι τα καυσαέρια των οχημάτων, οι εκπομπές από την βιομηχανία χημικών, τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, οι κεντρικές θερμάνσεις των οικιών (κυρίως προέρχονταν από την καύση ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ενέργειας), σκόνες από την κατεργασία υλικών, η καύση απορριμμάτων και γεωργικών υπολειμμάτων, οι αέριες εκπομπές από τη γεωργία και τη κτηνοτροφία και οι φυσιολογικές εκπομπές φυτών και δένδρων. Οι κυριότεροι αέριοι ρύποι είναι το μονοξείδιο και το διοξείδιο του άνθρακα (CO , CO_2), το διοξείδιο του θείου (SO_2), τα οξείδια του αζώτου (NO_x , NO_2), το υποξείδιο του αζώτου (N_2O) πτητικές οργανικές ουσίες (VOCs, volatile organic compounds), και ποικιλία αιωρουμένων σωματιδίων (suspended particulate matter), από καυσαέρια, βιομηχανικές εγκαταστάσεις, οικοδομικές εργασίες και ηφαιστειογενή δραστηριότητα [1].

2.2 Ιστορική Αναδρομή στο πρόβλημα της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης

Η ιστορία της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, έχοντας ως δεδομένο τον ρόλο που διαδραμάτισε η βιομηχανία, έχει ως σημείο αναφοράς την βιομηχανική επανάσταση.

- Πριν την βιομηχανική επανάσταση

Οι πρώτες βιομηχανίες που συνδέθηκαν με το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στους αιώνες που προηγήθηκαν της βιομηχανικής επανάστασης ήταν η μεταλλουργία, τα κεραμικά και η συντήρηση ζωικών προϊόντων. Την εποχή του χαλκού και του σιδήρου, τα χωριά ήταν εκτεθειμένα σε σκόνη και καπνό από πολλές πηγές. Η εξόρυξη χαλκού και χρυσού και το ψήσιμο πηλού για παρασκευή οικιακών σκευών και τούβλων

Επίδραση των δομικών ενισχυτών CeO_2 και La_2O_3 στην επιφανειακή και καταλυτική συμπεριφορά μονολιθικών καταλυτών $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ κατά την διάσπαση του N_2O

χρονολογείται πριν το 4000 π.Χ. Αργότερα, περίπου το 1000 π.Χ., μπήκε στην ζωή του ανθρώπου ο σίδηρος και το επεξεργασμένο δέρμα.

-Μετά την βιομηχανική επανάσταση

Η βιομηχανική επανάσταση ήλθε ως επακόλουθο της χρήσης του ατμού στην παραγωγή ενέργειας και την κίνηση μηχανών. Αυτό ξεκίνησε στα πρώτα χρόνια του 18^{ου} αιώνα όπου τελειοποιήθηκε η παλινδρομική ατμομηχανή του Watt, η λειτουργία των οποίων γινόταν με ορυκτά (κυρίως) καύσιμα. Κατά την διάρκεια του μεγαλύτερου μέρους του 20^{ου} αιώνα το κυρίαρχο καύσιμο ήταν το κάρβουνο, παρότι χρησιμοποιήθηκε και κάποια ποσότητα πετρελαίου στο τέλος του αιώνα. Το σοβαρότερο πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης του 19^{ου} αιώνα ήταν ο καπνός και η ιπτάμενη τέφρα από την καύση του κάρβουνου και του πετρελαίου στους καυστήρες των μονάδων παραγωγής ενέργειας, στους ατμοκινητήρες, στα πλοία και στα τζάκια των σπιτιών. Καθώς ο 19^{ος} έφθανε στο τέλος του, η μόλυνση του αέρα στις βιομηχανικά ανεπτυγμένες πόλεις όλου του κόσμου έφτασε στο κατακόρυφο. Η ζημιά στην χλωρίδα από την φρύξη θεικών ορυκτών έγινε γρήγορα αντιληπτή. Κατά την διάρκεια του 19^{ου} αιώνα έχουμε μια βασική τεχνολογική ανάπτυξη της Μηχανικής για τον έλεγχο της αέριας ρύπανσης, η οποία περιελάμβανε ελεγχόμενο κλίβανο ανάφλεξης κάρβουνου, συσκευή απομάκρυνσης οξέων από τα αέρια βιομηχανικών εκπομπών, κυκλώνες και φίλτρα για την συλλογή της σωματιδιακής ύλης καθώς και χρήση διαφόρων φυσικοχημικών μεθόδων (π.χ. απορρόφηση, προσρόφηση κτλ) στον σχεδιασμό μονάδων ελέγχου [1].

- Το κοντινό παρελθόν (20^{ος} αιώνας)

Στην περίοδο 1900-1925 υπήρξαν μεγάλες αλλαγές τόσο στην τεχνολογία, όσον όμως και στην παραγωγή των ρύπων. Παράλληλα αναπτύχθηκαν διεργασίες ελέγχου των ρύπων, αν και δεν είχαν θεσπιστεί ακόμα σοβαρά νομοθετικά μέτρα και κανονισμοί. Μια από τις βασικές τεχνολογικές αλλαγές που επηρέασε άμεσα τόσο τον ρυθμό όσο και τον βαθμό ρύπανσης ήταν η χρήση του ηλεκτρικού κινητήρα η οποία είχε ως αποτέλεσμα να «μεταφερθούν» οι εκπομπές καπνού και ιπτάμενης τέφρας στον χώρο του σταθμού παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Η αντικατάσταση του κάρβουνου από το πετρέλαιο μείωσε τις εκπομπές ιπτάμενης τέφρας. Η πιο σημαντική αλλαγή ήταν η ραγδαία αύξηση στον αριθμό των αυτοκινήτων. Οι βασικές τεχνολογικές αλλαγές της περιόδου 1900-1925 στην ανάπτυξη της Μηχανικής για τον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης ήταν: (α) η βελτιστοποίηση συσκευών επεξεργασίας των καυσαερίων στην έξοδο των πηγών που

επέτρεψε την δημιουργία μεγάλης κλίμακας συστημάτων επεξεργασίας καπναερίων, (β) η ανακάλυψη του ηλεκτροστατικού φίλτρου (ESP) που βοήθησε στον έλεγχο της σωματιδιακής ύλης σε πολλές διεργασίες, (γ) η ανάπτυξη της Χημικής Μηχανικής στον τομέα της ανάλυσης του σχεδιασμού και του ελέγχου των διεργασιών. Στην περίοδο 1925-1950, προέκυψαν τα προβλήματα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης όπως περίπου τα γνωρίζουμε και σήμερα, αλλά αναπτύχθηκαν και μέθοδοι αντιμετώπισης τους.

Στα 1940 πρωτοεμφανίζεται το φωτοχημικό νέφος το οποίο παρατηρήθηκε σε πολλές μεγαλουπόλεις. Ένα σοβαρό τεχνολογικό άλμα της περιόδου αυτής ήταν η μεταφορά του φυσικού αερίου με αγωγούς, που οδήγησε στην ραγδαία αντικατάσταση του κάρβουνου και του πετρελαίου που χρησιμοποιούνταν για την θέρμανση των σπιτιών, με δραματική βελτίωση στην ποιότητα του αέρα. Τα πετρελαιοκίνητα τράινα αντικαθίστανται από αυτά του ατμού, τα λεωφορεία με μηχανές εσωτερικής καύσης άρχισαν να αντικαθίστανται από τα λεωφορεία που κινούνταν με ηλεκτρισμό, ενώ το αυτοκίνητο συνέχισε να πολλαπλασιάζεται. Στην περίοδο 1950-1980 αναγνωρίζεται η ανάγκη για την λήψη κανονισμών για το αυξανόμενο πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Κατά την διάρκεια αυτών των δεκαετιών σχεδόν όλες οι Ευρωπαϊκές Χώρες, καθώς επίσης η Ιαπωνία, η Αυστραλία και η Νέα Ζηλανδία πρωτοστάτησαν στην θέσπιση εθνικών νομοθεσιών για τον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Κατά την διάρκεια των τριών δεκαετιών, η ερευνητική δραστηριότητα σχετικά με την ατμοσφαιρική ρύπανση εξαπλώθηκε έντονα τόσο στην Ευρώπη όσο και στις Ηνωμένες Πολιτείες. Το 1964, ιδρύθηκε η διεθνής οργάνωση για την πρόληψη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης (IUAPPA).

Το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στην ατμοσφαιρική ρύπανση που προκαλείται από τα αυτοκίνητα και τον έλεγχο της, στην ρύπανση από τα οξείδια του θείου και την απομάκρυνση τους, στον έλεγχο αερίων που εκλύονται από σταθερές πηγές, στην αποθείωση των καυσίμων καθώς επίσης και στον έλεγχο των οξειδίων του αζώτου που παράγονται από διεργασίες καύσης. Οι προβλέψεις για την ατμοσφαιρική ρύπανση και την αλληλεπίδραση της με τα καιρικά φαινόμενα ήρθε μεταγενέστερα. Αναπτύχθηκαν μαθηματικά μοντέλα για την πρόβλεψη της εξέλιξης της μόλυνσης και των επιδράσεων της σε καιρικά φαινόμενα, δόθηκαν οι βάσεις για τον προσδιορισμό της φωτοχημείας της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, άρχισαν να λειτουργούν συστήματα για την παρακολούθηση της ποιότητας του αέρα, αναπτύχθηκαν όργανα μέτρησης ρύπων.

Στις δεκαετίες του '70 και 80'η φιλοσοφία της πρόληψης της μόλυνσης, αντί για την προσπάθεια της αποκατάστασης μετά την γένεση, άρχισε να κερδίζει έδαφος. Για

πρώτη φορά δόθηκε έμφαση στο πρόβλημα του Φαινομένου του Θερμοκηπίου, στο πρόβλημα της μείωσης του στρώματος του όζοντος της στρατόσφαιρας, στην μεταφορά της ρύπανσης σε μεγάλες αποστάσεις και στην όξινη βροχή.

Την δεκαετία του 1990 τονίστηκε από τα μέσα μαζικής ενημέρωσης, η ανάγκη για επίλυση δύο ξεχωριστών παγκόσμιων προβλημάτων: (i) το πρόβλημα των παγκόσμιων περιβαλλοντικών προβλημάτων και (ii) το πρόβλημα της καταστροφής του όζοντος της ατμόσφαιρας. Στα επόμενα χρόνια ακολούθησαν προσπάθειες από κυβερνήσεις κρατών (πρωτόκολλο του Μόντρεαλ, Συνθήκη του Κιότο) που προσπάθησαν και συνεχίζουν να προσπαθούν να βάλουν ένα «φρένο» στην ολοένα και αυξανόμενη ρύπανση του ατμοσφαιρικού αέρα. Η χρήση ΑΠΕ (χρήση φωτοβολταϊκών κυττάρων, κελιών καυσίμων, γεωθερμικών και αιολικών πάρκων) φαίνεται να ανακούφισαν λίγο αλλά μέχρι τώρα, δεν αποτέλεσαν λύση του προβλήματος.

Στο εγγύς μέλλον η ανθρωπότητα θα αναγκαστεί να πάρει καίριες αποφάσεις, που θα αφορούν την επιλογή ανάμεσα σε ορυκτά ή πυρηνικά καύσιμα και την σημαντική ελάττωση των αποθεμάτων καυσίμων στην φύση. Αποφάσεις σημαντικές για την πορεία του ανθρώπου στον πλανήτη Γη [1].

2.3 Οι ρύποι

2.3.1 Πρωτογενείς και δευτερογενείς ρύποι

Ένα σημαντικό ποσοστό των υλικών που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα σε σημαντικές ποσότητες είναι απλά σχετικώς μόρια: π.χ. μονοξείδιο του άνθρακα (CO), διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), διοξείδιο του θείου (SO₂), οξείδια του αζώτου (NO, NO₂, N₂O), υδρόθειο (H₂S), αμμωνία (NH₃), υδροχλώριο (HCl), υδροφθόριο (HF) κτλ, καθώς και διάφοροι καταλύτες και υδρογονάνθρακες που εξατμίζονται λόγω πτητικότητας, όπως αλκάνια, αλκένια και αρωματικοί υδρογονάνθρακες με σχετικά απλή δομή. Επιπλέον, η ατμόσφαιρα δέχεται και άλλες εκπομπές κυρίως από την βιομηχανία που περιλαμβάνουν πιο πολύπλοκα μόρια πολυαρωματικών υδρογονανθράκων και διοξινών τα οποία μάλιστα αναφέρονται ως τοξικά αέρια. Ουσίες σαν αυτές, οι οποίες εκπέμπονται κατευθείαν από την πηγή ονομάζονται *πρωτογενείς ρύποι*. Στην ατμόσφαιρα πραγματοποιούνται διάφορες χημικές αντιδράσεις, τόσο μεταξύ των ρύπων όσο και μεταξύ ρύπων με μόρια που απαρτίζουν την καθαρή ατμόσφαιρα. Έτσι στην ατμόσφαιρα λαμβάνουν χώρα διάφορες χημικές μεταβολές στα μόρια των ρύπων, δια μέσου φωτοχημικών, ομογενών αλλά και

ετερογενών αντιδράσεων οι οποίες οδηγούν στην παραγωγή των *δευτερογενών ρύπων*. Οι δευτερογενείς ρύποι είναι υπεύθυνοι κατά κύριο λόγο για τα φαινόμενα του φωτοχημικού νέφους, της μειωμένης ορατότητας, του ερεθισμού των ματιών και του αναπνευστικού, αλλά και για μια σειρά καταστροφών στην χλωρίδα, την πανίδα και τα υλικά [1].

2.3.2 Πηγές της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης

Οι πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης διαχωρίζονται σε φυσικές και σε ανθρωπογενείς. Ως φυσικές πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης ορίζονται εκείνες που δεν προκαλούνται από ανθρώπινες δραστηριότητες.

(I) Φυσικές Πηγές: Στις φυσικές πηγές εκπομπής αέριων ρύπων συγκαταλέγονται οι:

-**πυρκαγιές σε δάση**: τέτοιες φωτιές εκλύουν μεγάλες ποσότητες ρύπων με την μορφή καπνού, άκαυστων υδρογονανθράκων, μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα, οξειδίων του αζώτου και ιπτάμενης τέφρας.

-**δυνατοί άνεμοι**: οι άνεμοι αυτοί μετακινούν μεγάλες ποσότητες σωματιδιακής ύλης και μπορούν να προκαλέσουν τον διασκορπισμό σωματιδίων ύλης σε επίπεδα μιας ως και δύο τάξεων μεγέθους πάνω από τα θεσμοθετημένα όρια.

-**ωκεανοί και θάλασσες**: οι ωκεανοί εκλύουν συνεχώς αεροζόλ στην ατμόσφαιρα με την μορφή σωματιδίων άλατος (NaCl), τα οποία είναι διαβρωτικά για τα μέταλλα και τις κατασκευές. Οι ωκεανοί αποτελούν επίσης σημαντική πηγή πρωτογενών ρύπων όπως CO , SO_4^{-2} λόγω αντιδράσεων και μετατροπών που μπορεί να συμβούν στην μάζα τους.

-**εκρήξεις ηφαιστείων**: οι εκλύσεις μιας έκρηξης μπορεί να είναι τέτοιου μεγέθους ώστε να βλάψουν το περιβάλλον σε μεγάλη απόσταση από την ηφαιστειακή πηγή, και αποτελούνται από σωματίδια ύλης καθώς και μολυσματικά αέρια όπως διοξείδιο του θείου, υδρόθειο, μεθάνιο, φθορίδια κλπ.

-**φυτά και δέντρα**: τα πράσινα φυτά είναι η κύρια πηγή εκπομπής υδρογονανθράκων για τον πλανήτη. Το γαλάζιο σύννεφο ομίχλης πάνω από τις δασικές περιοχές προέρχεται σχεδόν όλο από ατμοσφαιρικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν πτητικές οργανικές ενώσεις που παράγονται από τα δέντρα του δάσους. Ένας άλλος αέριος



Εικόνα 1 Φυσικές Πηγές Εκπομπής Αερίων: Ηφαίστεια [2]

ρύπος, ο οποίος οφείλεται στην πανίδα, είναι η γύρη η οποία προκαλεί δύσπνοια και αλλεργίες στους ανθρώπους.

-*άλλες φυσικές πηγές*: λίμνες ,με γλυκό ή αλμυρό νερό, θειούχα αέρια από θερμές πηγές [1].

(II) Ανθρωπογενείς Πηγές

(α) Στατικές -Βιομηχανικές πηγές

Η εξάρτηση του σύγχρονου ανθρώπου από την βιομηχανία για την παραγωγή των αναγκαίων προϊόντων διαβίωσης, έχει ως αποτέλεσμα την κατάταξη της βιομηχανίας σε



Εικόνα 2 Ανθρωπογενείς πηγές
εκπομπής: Βιομηχανίες [3]

έναν από τους κυριότερους παράγοντες ανθρωπογενούς ρύπανσης. Ένα μεγάλο ποσοστό της βιομηχανικής ρύπανσης προέρχεται από την επεξεργασία πρώτων υλών, παραγωγή εξειδικευμένων προϊόντων και ενέργειας. Κάθε μία από τις διαδικασίες αυτές επεξεργασίας και χημικών μετατροπών παράγει το επιθυμητό προϊόν αλλά και παραπροϊόντα τα περισσότερα

από τα οποία είναι έμμεσα ή άμεσα ρυπογόνοι παράγοντες για το περιβάλλον. Οι βιομηχανικές πηγές είναι στατικές και κάθε μία εκλύει σχετικά σταθερή ποσότητα και ποιότητα ρύπων. Σήμερα υπάρχει τεχνολογία κατάλληλη για τον έλεγχο πηγών ρύπανσης στην οποία μπορεί να βασιστεί η βιομηχανία για την μείωση των εκπομπών της. Στις βιομηχανικές πηγές συμπεριλαμβάνονται: βιομηχανίες παραγωγής θερμότητας, ηλεκτρικής ισχύος και αποτέφρωσης, χημικές και μεταλλουργικές βιομηχανίες.

(β) Κινητές Πηγές

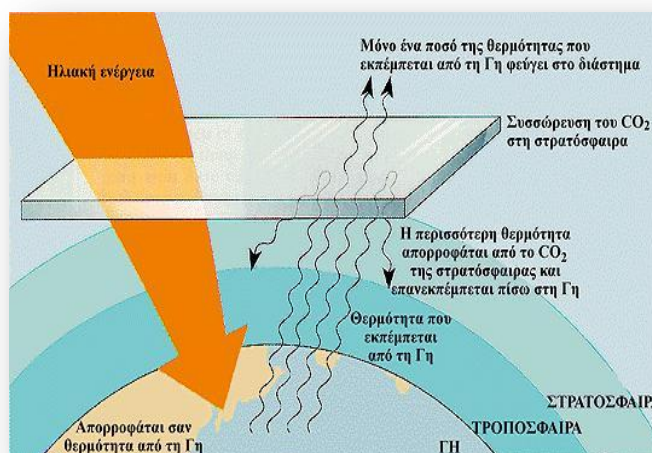
Ως κινητή πηγή μόλυνσης χαρακτηρίζεται η πηγή εκείνη που μετακινείται από το ένα μέρος στο άλλο με ενέργεια που παράγει η ίδια. Οι κινητές πηγές περιλαμβάνουν κινούμενα διαφόρων τύπων που κινούνται σε διαφορετικά επίπεδα και χρησιμοποιούν μηχανές διαφορετικών κύκλων και διαφορετικά καύσιμα. Εκπέμπουν επίσης μια ποικιλία στην ποσότητα και το είδος απλών και σύνθετων ρύπων. Η επικρατέστερη κινητή πηγή μόλυνσης στα ανεπτυγμένα κράτη είναι αναμφίβολα το αυτοκίνητο που κινείται παράγοντας ενέργεια με τις μηχανές εσωτερικής καύσης [1].

2.4 Επιδράσεις της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, είναι κάτι παραπάνω από φανερό ότι η ατμοσφαιρική ρύπανση έχει άμεσες ή έμμεσες επιδράσεις τόσο στους ανθρώπους όσο και στο ζωικό και φυτικό βασίλειο. Οι κυριότερες συνέπειες της ατμοσφαιρικής ρύπανσης σχετίζονται με το φαινόμενο του θερμοκηπίου, την καταστοφή του όζοντος στην στρατόσφαιρα, την όξινη βροχή.

2.4.1 Το φαινόμενο του Θερμοκηπίου

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι φυσικό και είναι τόσο παλιό όσο και ο πλανήτης Γη. Χωρίς αυτό η ζωή θα είχε εκλείψει αφού οι θερμοκρασίες θα ήταν εξαιρετικά χαμηλές σε παγκόσμια και ετήσια βάση (-18 βαθμοί Κελσίου, αντί των +15 πού είναι σήμερα) και επομένως απαγορευτικές για την ανάπτυξη ζωής. Την μεγαλύτερη συνεισφορά στο φαινόμενο του Θερμοκηπίου έχουν κατά σειρά οι υδρατμοί, CO₂ και τα νέφη, που



Εικόνα 3 Παγίδευση της ακτινοβολίας από στρώμα διοξειδίου του άνθρακα [4]

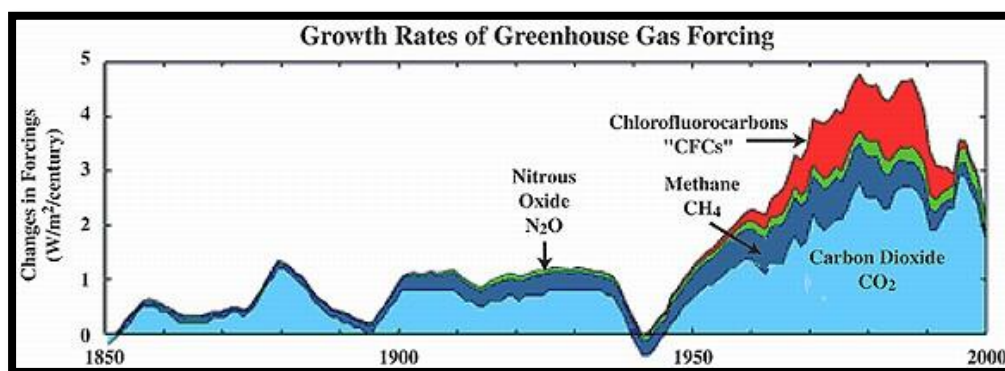
δεν προέρχονται κατ' ανάγκη από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Συνεπώς το φαινόμενο θερμοκηπίου είναι φυσικό φαινόμενο. Βεβαίως οι ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν συντελέσει στην αύξηση της συγκέντρωσης των φυσικών αερίων του θερμοκηπίου καθώς και στην έκλυση νέων ιχνοστοιχείων, όπως των CFCs αυξάνοντας έτσι τους απορροφητές της γήινης ακτινοβολίας που τελικά οδηγεί στην αύξηση της επιφανειακής θερμοκρασίας. (Στο σημείο αυτό είναι σκόπιμο να αναφερθεί ότι και το N₂O τα τελευταία χρόνια έχει αναγνωριστεί ως φαινόμενο του θερμοκηπίου με συμμετοχή της τάξης του 10%, όπως προαναφέρθηκε). Επομένως οι ανθρώπινες δραστηριότητες, ενισχύουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Ωστόσο η ενίσχυση αυτή του φαινομένου του θερμοκηπίου σε συνδυασμό με άλλες καταστρεπτικές παρεμβάσεις του ανθρώπου, συνιστά κίνδυνο ανατροπής της φυσικής οικολογικής ισορροπίας με συνέπειες, πού ήδη είναι ορατές. Οι παράγοντες πού ενισχύουν το φαινόμενο είναι οι πυρκαγιές των δασών, τα καυσαέρια των οχημάτων και των βιομηχανιών και η αλόγιστη καύση πετρελαίου και άνθρακα στις βιομηχανικές χώρες

πού συσσωρεύουν κυρίως διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Όλα αυτά συμβάλλουν στην εκδήλωση του γνωστού ως «πρόβλημα Παγκόσμιας Θέρμανσης». Πολλοί επιστήμονες πιστεύουν ότι μέχρι το τέλος του αιώνα η θερμοκρασία του πλανήτη μπορεί ν' αυξηθεί κατά 1-4 βαθμούς Κελσίου εξ αιτίας των ανθρωπογενών ρύπων.

Πίνακας 1 Αέρια Θερμοκηπίου: Πηγές εκπομπής, συγκέντρωση (1750-σήμερα)

Αέρια Θερμοκηπίου	Συγκέντρωση το 1750	Συγκέντρωση σήμερα	Ποσοστό μεταβολής	Προέλευση
CO ₂	280 ppm	360 ppm	29 %	Οργανική αποσύνθεση, Πυρκαγιές δασών, Ηφαίστεια, Καύσιμα Αποδασώσεις, κ.λ.π.
CH ₄	0.70 ppm	1.70 ppm	143 %	Υγρότοποι, Οργανική αποσύνθεση, Τερμίτες, Φυσικό αέριο – πετρελαιοπηγές, Καύση βιομάζας, Ρυζοκαλλιέργειες, Κτήνη, Σκουπιδότοποι
N ₂ O	280 ppb	310 ppb	11 %	Δάση, Λιβάδια, Ωκεανοί, Απορρίμματα, Καλλιέργειες, Λυπάσματα; Καύση Βιομάζας, Καύσιμα
(CFCs)	0	900 ppt	-	Ψυγεία, Ψεκασμοί, Αεριοθούμενα, Απορρυπαντικά
Όζον	Άγνωστο	Ποικίλει	-	Δράση ηλιακής ακτινοβολίας επί μορίων Οξυγόνου και τεχνητή παραγωγή διά μέσου της φωτοχημικής αιθαλομίχλης

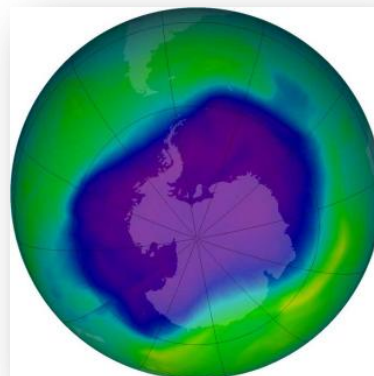
Οι επιπτώσεις του φαινομένου του θερμοκηπίου είναι η ανύψωση της στάθμης των θαλασσών λόγω τήξεως των πάγων των πόλων και η ερημοποίηση εκτεταμένων περιοχών της εύκρατης ζώνης με μετακίνηση των ζωνών βροχόπτωσης από τον ισημερινό προς βορρά ενώ δεν θα πρέπει να παραβλέψουμε τις συνέπειες που θα έχει στο οικοσύστημα [4].



Εικόνα 4 Τα επίπεδα των αερίων του θερμοκηπίου (1850-2000) [5]

2.4.2 Τρύπα του Όζοντος

Η τρύπα του όζοντος είναι η περιοχή της Στρατόσφαιρας με κάτω της συνήθους περιεκτικότητα σε όζον. Το Όζον είναι κατά κάποιο τρόπο ένα είδος Οξυγόνου, αφού το μόριό του απαρτίζεται από τρία άτομα Οξυγόνου αντί δύο που συνιστούν το μόριο του Οξυγόνου. Το στοιχείο αυτό σχηματίζει ένα λεπτό επί μέρους στρώμα στην Στρατόσφαιρα (μεταξύ 19000 και 30000 μέτρα) που είναι πιο λεπτό πάνω από τις τροπικές περιοχές και πιο παχύ πάνω απ' τις πολικές και λέγεται Οζονόσφαιρα ή στρώμα Chapman. Και ενώ το Όζον κοντά στο έδαφος είναι επιβλαβές για την ανθρώπινη υγεία αφού συμβάλλει στη ρύπανση του αέρα με την δημιουργία του φωτοχημικού νέφους, εν τούτοις, στην Στρατόσφαιρα, συμβάλλει στην προστασία της υγείας απορροφώντας κάποιες απ' τις εξαιρετικά επικίνδυνες υπεριώδεις ακτίνες που αν έφταναν στο έδαφος θα προκαλούσαν σοβαρές καταστροφές σε φυτά, ζώα και ανθρώπους. Τις τελευταίες δεκαετίες έγινε αντιληπτό ότι μερικές από τις ανθρώπινες δραστηριότητες παράγουν κάποιους ρύπους που καταστρέφουν το όζον με αποτέλεσμα επιζήμιες υπεριώδεις ακτίνες να φτάνουν στην επιφάνεια της Γης. Επομένως Οι κυριότεροι απ' αυτούς τους ρύπους είναι τα οξείδια του αζώτου που περιέχονται στα καυσαέρια αυτοκινήτων και αεροπλάνων και τα CFCs. Το κακό είναι ότι αυτές οι ενώσεις είναι εξαιρετικά σταθερές, φτάνουν στην Οζονόσφαιρα και εκεί δρουν καταλυτικά. Δηλαδή ενώ αυτές καταστρέφουν το όζον, οι ίδιες δεν καταστρέφονται και η δράση τους αναπτύσσεται σε εξαιρετικά μακροχρόνιους κύκλους. Αυτή η διαδικασία καταστροφής του όζοντος είναι πολύ έντονη πάνω από την Ανταρκτική. Για πρώτη φορά η καταστροφή του όζοντος παρατηρήθηκε το 1975 και στα χρόνια που ακολούθησαν άρχισε η δραματική του μείωση. Μία σημαντική συμφωνία για την αντιμετώπιση του φαινομένου, είναι το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ το 1987, σύμφωνα με το οποίο θεσπίστηκαν περιορισμοί στην παραγωγή των CFCs και άλλων επικίνδυνων ρύπων [4].



Εικόνα 5 Τρύπα του όζοντος στην Ανταρκτική [6]

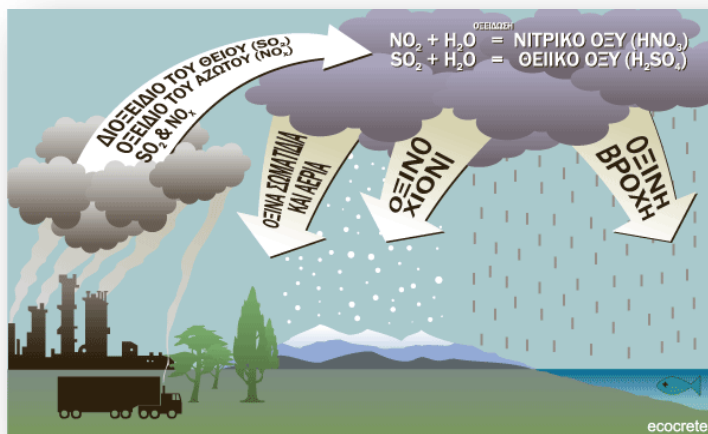
2.4.3 Όξινη Βροχή

Η όξινη βροχή δημιουργείται από την αντίδραση του διοξειδίου του θείου (SO_2) και των οξειδίων του αζώτου με τους υδρογονάνθρακες στα σύννεφα. Η αντίδραση αυτή δημιουργεί θειικό και νιτρικό οξύ. Το διοξείδιο του θείου όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, βγαίνει από

τις καύσεις των καμίνων παραγωγής μετάλλων, των εργοστασίων

ηλεκτροπαραγωγής, και των οχημάτων ντίζελ, ενώ τα οξείδια του αζώτου βγαίνουν από τις ίδιες πηγές καθώς και τα βενζινοκίνητα αυτοκίνητα.

Τα δύο οξέα πέφτουν με τη



Εικόνα 6 Μηχανισμός της όξινης βροχής [7]

βροχή στο έδαφος, τις λίμνες, τα ποτάμια και τα δάση. Η βροχή, χάρη στην παρουσία τους, παρουσιάζει έντονα όξινα χαρακτηριστικά (με pH 1,5 ή περίπου 10 000 φορές μεγαλύτερο από την οξύτητα της φυσικής βροχής). Τα αέρια της καύσης σε πολλές περιπτώσεις παρασύρονται από τους ανέμους και ταξιδεύουν μέχρι χιλιάδες χιλιόμετρα προτού πέσουν σαν όξινη βροχή. Οι πιο πολύ απειλούμενες περιοχές του κόσμου σήμερα είναι ο Καναδάς, οι ανατολικές και δυτικές ΗΠΑ, η Σκανδιναβία και η Ιαπωνία. Οι πρώτες υποψίες για τη δράση της όξινης βροχής υπήρχαν ήδη από τη δεκαετία του 1950. Η όξινη βροχή προσβάλλει: α) Τα μάρμαρα, τους ασβεστόλιθους, τον βασάλτη και άλλα πετρώματα, β) Τα δάση της Κεντρικής Ευρώπης, γ) Το δέρμα και τους πνεύμονες του ανθρώπου, δ) Τα ψάρια σε λίμνες και ποτάμια., ε) Την γεωργία κ.λ.π. Το pH της όξινης βροχής εκτείνεται από 1,5 έως 5,6. Όταν αυτή η βροχή καταλήξει σε ένα ποτάμι ή μια λίμνη χωρίς αλκαλικά πετρώματα, τότε ανεβάζει την οξύτητα του νερού. Στους ανθρώπους η όξινη βροχή επηρεάζει το δέρμα και υπάρχουν υπόνοιες ότι «κατατρώνει» τους πνεύμονες. Είναι πλέον βέβαιο ότι το διοξείδιο του θείου βλάπτει το αναπνευστικό σύστημα και μπορεί να συντομεύσει την ανθρώπινη ζωή [7].

Βιβλιογραφία 2^{ου} Κεφαλαίου

- [1] Ιωάννης Β. Γεντεκάκης, «Επιπτώσεις, Έλεγχος και Εναλλακτικές Τεχνολογίες», Εκδόσεις Τζιόλα, 1999
- [2] <http://astro.pblogs.gr/2008/20080101/pages/2.html>
- [3] http://www.amvrakikos.eu/index.php?page=gr_apiles_kindinoi
- [4] <http://users.att.sch.gr/xtsamis/OkosmosMas/FainThermoKip.htm>
- [5] <http://www.gsfc.nasa.gov/gsfc/earth/pictures/hansen010302/figure1m.gif>
- [6] <http://ipy.nasa.gov/multimedia/m000000/m000000/m000001/index.html>
- [7] <http://www.ecocrete.gr/index.php?option=content&task=view&id=1858>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

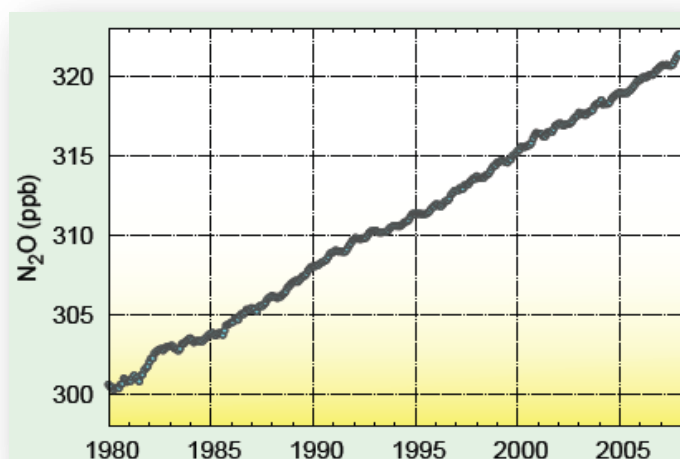
Υποξείδιο του αζώτου (N₂O)

3.1 Εισαγωγή

Το υπεροξείδιο του αζώτου (N₂O) για αρκετά χρόνια θεωρούνταν ένα αβλαβές αέριο, με αποτέλεσμα να μην τυγχάνει της δέουσας προσοχής των μελετητών. Όμως την τελευταία δεκαετία, και κυρίως μετά την συνθήκη του Κιότο, το N₂O θεωρείται ένας από τους πλέον σημαντικούς αέριους ρύπους, εξαιτίας της συμβολής του τόσο στο φαινόμενο του θερμοκηπίου όσο και στην καταστροφή της στοιβάδας του στρατοσφαιρικού όζοντος.

Από το 1800, η συγκέντρωση του N₂O σε αναλογία με την συγκέντρωση του αέρα έχει παρουσιάσει αύξηση της τάξης του

20%, από 270ppb σε περισσότερα από 322ppb. Τις τελευταίες δεκαετίες, η συγκέντρωση του στην ατμόσφαιρα αυξάνεται περίπου 0.25% το χρόνο, και η τάση αυτή φαίνεται να μένει αμετάβλητη. Το N₂O απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα κυρίως μέσω της φωτόλυσης και των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται με διεγερμένα



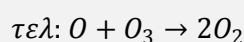
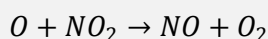
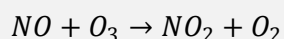
Εικόνα 7 Η συγκέντρωση του N₂O (1980-2008) [2]

άτομα οξυγόνου που βρίσκονται στα μεσαία και ανώτερα στρώματα της στρατόσφαιρας, αυξάνοντας έτσι την διάρκεια ζωής του N₂O στην ατμόσφαιρα – περίπου 120 χρόνια - (απομάκρυνση 63.2% των αρχικών εκπομπών) [1].

3.2 Ο ρόλος του N₂O στο περιβάλλον

3.2.1 Επιπτώσεις στο στρατοσφαιρικό όζον

Η μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος από χημικά (γνωστά και ως συστατικά μείωσης του όζοντος, ODSs), αποτέλεσε ένα από τα βασικά περιβαλλοντικά θέματα που προέκυψαν κατά την διάρκεια του 20^{ου} αιώνα. Σε μελέτη των Crutzen και Johnston [3], τα οξείδια του αζώτου (NO_x = NO + NO₂) φαίνεται να καταστρέφουν καταλυτικά το όζον μέσω αντιδράσεων



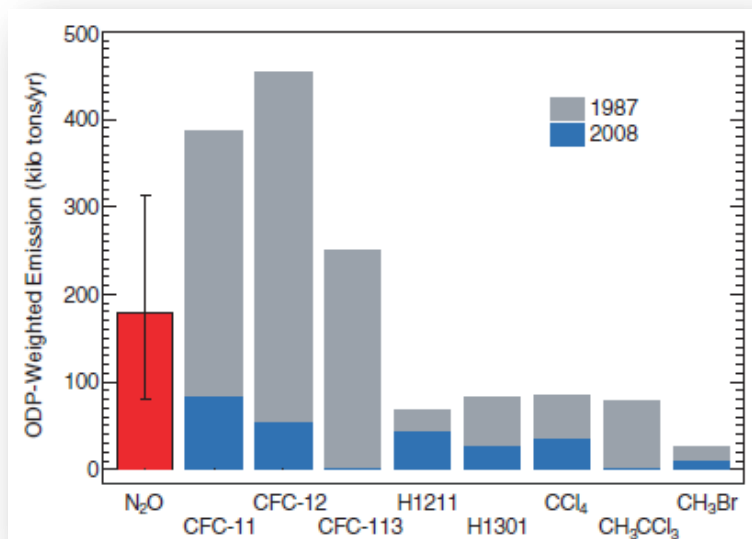
Η μεγάλη πλειονότητα των οξειδίων του αζώτου στην στρατόσφαιρα, ωφείλεται στη διάσπαση του υποξειδίου του αζώτου (μέσω της αντίδρασής του με διεγερμένα άτομα οξυγόνου). Με την αύξηση της συγκέντρωσης του N₂O στην ατμόσφαιρα, αυξάνονται συγχρόνως και οι συγκεντρώσεις των NO_x. Μάλιστα σύμφωνα με τον Ravishankara et al., φαίνεται ότι τα NO_x και κατ'επέκταση το N₂O – καταστρέφουν περισσότερο όζον στην στρατόσφαιρα σε σύγκριση με άλλα συστατικά μείωσης (ODSs), όπως τα CFCs [4]. Το N₂O παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με τα CFCs, τα κυριότερα δηλαδή ODSs. Το N₂O είναι το ίδιο σταθερό στην τροπόσφαιρα, όπου εκπέμπεται, και μεταφέρεται στην στρατόσφαιρα όπου απελευθερώνει ενεργές χημικές ουσίες που καταστρέφουν το στρατοσφαιρικό όζον μέσω αντιδράσεων οξείδωσης.

Το πρωτόκολλο του Μόντρεαλ, αποτέλεσε την νομοθεσία αντιμετώπισης του προβλήματος της στοιβάδας του όζοντος. Στόχος του Μόντρεαλ ήταν η μείωση των εκπομπών, του ρυθμού ανάπτυξης και των συγκεντρώσεων των χλωρανθράκων, δηλαδή των ιστορικά βασικότερων συστατικών μείωσης του όζοντος (ODSs). Παρά τις ομοιότητες που παρουσιάζει το N₂O με τα ήδη αναγνωρισμένα ODSs και παρά την αναγνώριση της επίδρασης του στο στρατοσφαιρικό όζον, δυστυχώς δεν έχει θεωρηθεί ότι είναι ένα ODS με την ίδια σημασία των Cl-Br-CFCs. Και ενώ οι υπογράφωντες του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ, συμφώνησαν στο Άρθρο 2, να **«εγκρίνουν τα κατάλληλα νομοθετικά ή διοικητικά μέτρα για να ελέγξουν, να περιορίσουν, να μειώσουν ή να αποτρέψουν ανθρώπινες δραστηριότητες υπό την αρμοδιότητα ή τον έλεγχό τους, εάν διαπιστωνόταν ότι αυτές οι δραστηριότητες έχουν ή είναι πιθανό να έχουν δυσμενή αποτελέσματα την**

τροποποίησης ή πιθανή τροποποίηση του στρώματος όζοντος», το N₂O παραμένει εκτός από το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ [4].

3.2.2 Η συμβολή του υποξειδίου του αζώτου στο φαινόμενο του θερμοκηπίου

Το N₂O επίσης συμμετέχει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, ένα φαινόμενο που ευθύνεται για την ισχυρή απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα. Παρόλο που το υποξείδιο του αζώτου δεν είναι ο κύριος παράγοντας θέρμανσης του πλανήτη (~6%), είναι πολύ ισχυρότερο από τα άλλα δύο πιο συνηθισμένα ανθρωπογενή αέρια του θερμοκηπίου, CO₂ και CH₄.



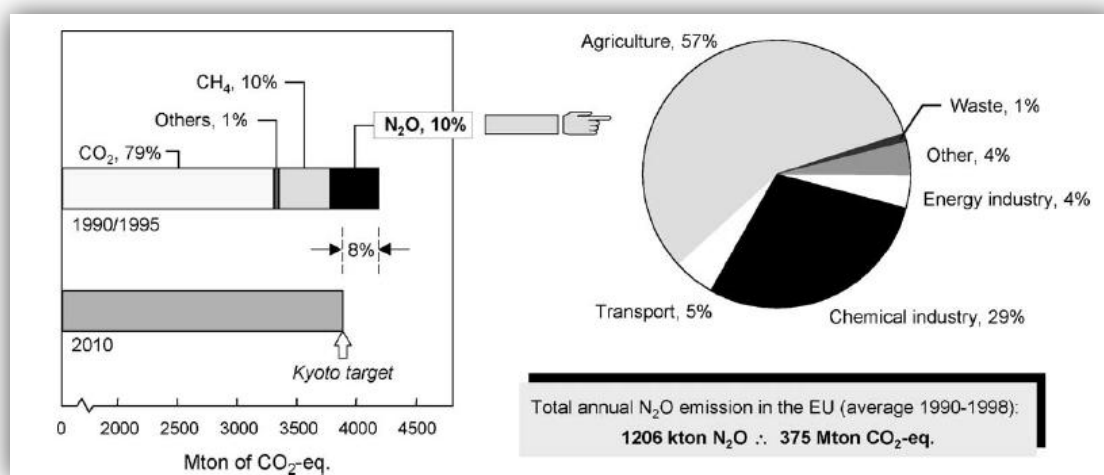
Εικόνα 8 Αέρια του θερμοκηπίου [4]

Εξαιτίας του μεγάλου χρόνου ζωής στην ατμόσφαιρα, περί τα 150 χρόνια, το N₂O έχει 310 και 21 φορές Παγκόσμιο Δυναμικό Θέρμανσης (GWP) του CO₂ και CH₄ αντίστοιχα (Πίνακας 1). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ότι έστω περιορισμένες εκπομπές N₂O (σε σύγκριση με άλλα αέρια του θερμοκηπίου) ισοδυναμούν με περίπου το 10% των εκπομπών. Μέχρι πρόσφατα στρατηγικές για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής είχαν επικεντρωθεί στην μείωση των εκπομπών του κυριότερου αέριου του θερμοκηπίου, CO₂, αλλά η σπουδαιότητα και των άλλων αερίων του θερμοκηπίου και οι δυνατότητες μείωσης τους έχουν αναγνωρισθεί τα τελευταία χρόνια. Αυτό οδήγησε σε μία συμφωνία (COP-3) στο (UNFCCC) στο Κυότο το Δεκέμβριο του 1997 που έθεσε νόμιμα δεσμευτικά όρια για την μείωση των εκπομπών έξι αερίων θερμοκηπίου (CO₂, CH₄, N₂O, HFC, PFC, SF₆) για να επιτευχθούν στην περίοδο 2008-2012 [5].

Πίνακας 2 Τα κυριότερα αέρια του θερμοκηπίου [5]- [6]

Αέριο	Συγκέντρωση (ppbv)- -1750	Συγκέντρωση το 1994 (ppbv)	Συγκέντρωση το 2008 (ppbv)	Διάρκεια ζωής στην ατμόσφαιρα (years)	GWP
CO ₂	278000	358000	385200		1
CH ₄	700	1721	1797	12±3	21
N ₂ O	275	311	321.8	120	310
CCl ₂ F ₂	0	0.503	-	102	6200-7100
CHClF ₂	0	0.105	-	12	1300- 1400
CF ₄	0	0.070	-	50000	6500
SF ₆	0	0.032	-	3200	23900

Ως αποτέλεσμα, η Ευρωπαϊκή Ένωση συμφώνησε σε μείωση των εκπομπών CO₂, CH₄, και N₂O κατά 8% των επιπέδων του 1990 μέχρι το 2010 (τα επίπεδα του 1995 για HFCs, PFCs, και SF₆). Όρια εκπομπών για άλλες βιομηχανικές χώρες είναι 6% για Ιαπωνία και Καναδά και 7% για Ηνωμένες Πολιτείες Αμερική.



Εικόνα 9 (α) Στόχος της συνθήκης του Κυότο , (β) Οι συνολικές ετήσιες εκπομπές N₂O στην Ε.Ε (1990-1998) και η κατανομή τους ανάλογα με την πηγή εκπομπής τους [9]

3.2.3 Άλλες νομοθετικές προσεγγίσεις

Τα τελευταία χρόνια έγιναν προσπάθειες επιβολής συγκεκριμένης νομοθεσίας, η οποία θα αφορά αποκλειστικά τις εκπομπές του N₂O και θα καθορίζει την πολιτική λειτουργίας των στατικών πηγών εκπομπής του υποξειδίου του αζώτου, και πιο

συγκεκριμένα των βιομηχανιών που σχετίζονται με την παραγωγή νιτρικού και αδιπικού οξέος. Δύο κύριες νομοθεσίες, αφορούν τις εκπομπές N₂O από τις βιομηχανίες λιπασμάτων στην Ε.Ε: πρόκειται για την οδηγία IPPC (integrated pollution prevention and control) και την οδηγία εμπορίας εκπομπών.

Η οδηγία IPPC (ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχος της ρύπανσης) τέθηκε σε εφαρμογή τον Οκτώβριο του 2007 και αφορά τις βιομηχανικές εκπομπές [5]. Οι εκπομπές από τις βιομηχανικές εγκαταστάσεις καλύπτονται από τις εξής κυριότερες νομοθετικές πράξεις:

- Η οδηγία 96/61/ΕΚ σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης (IPPC) καθορίζει τις κύριες αρχές για την αδειοδότηση και τον έλεγχο των εγκαταστάσεων με βάση ολοκληρωμένη προσέγγιση και την εφαρμογή των βέλτιστων διαθέσιμων τεχνικών (ΒΔΤ), που είναι οι αποτελεσματικότερες τεχνικές για την επίτευξη υψηλού επιπέδου περιβαλλοντικής προστασίας, λαμβανομένης υπόψη και της σχέσης κόστους/οφέλους.
- Οι αποκαλούμενες τομεακές οδηγίες περιέχουν ειδικές διατάξεις, συμπεριλαμβανομένων ελάχιστων οριακών τιμών εκπομπών για ορισμένες βιομηχανικές δραστηριότητες (μεγάλες μονάδες καύσης, αποτέφρωση αποβλήτων, δραστηριότητες που χρησιμοποιούν οργανικούς διαλύτες και παραγωγή διοξειδίου του τιτανίου) [7].
- Τέλος η προετοιμασία ενός εγγράφου (Reference Document) από την Ε.Ε, για τις ΒΔΤ (βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές) για την βιομηχανία λιπασμάτων, με την συμμετοχή των χωρών μελών αλλά και αντιπροσώπων της βιομηχανίας. Ένα τρίτο και τελευταίο σκέλος της είναι η αναφορά στις ήδη υπάρχουσες αλλά και στις ανερχόμενες τεχνολογίες για την μείωση του N₂O από τις εγκαταστάσεις νιτρικού οξέος [5].

Η οδηγία «εμπορίας» εκπομπών αέριων του θερμοκηπίου, ξεκίνησε την 1^η Ιανουαρίου του 2005 από τα 15 μέλη της Ε.Ε. Στην πρώτη φάση (2005-2007), η οδηγία της ΕΕ περιελάμβανε περίπου 12.000 εγκαταστάσεις, οι οποίες αντιπροσώπευαν περίπου το 40% των εκπομπών CO₂, (εγκαταστάσεις καύσης με ονομαστική θερμική ισχύ άνω των 20 MW, διυλιστήρια πετρελαίου), την παραγωγή και επεξεργασία σιδηρούχων μετάλλων, βιομηχανία ορυκτών κλπ. Τον Ιανουάριο του 2008, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή πρότεινε την προσθήκη άλλων αερίων του θερμοκηπίου, όπως το υποξείδιο του αζώτου και

υπερφθοράνθρακες. Επίσης, τα προτεινόμενα ανώτατα όρια προβλέπουν συνολική μείωση των αερίων του θερμοκηπίου της τάξης του 21% το 2020 σε σύγκριση με τις εκπομπές του 2005. Οι αλλαγές αυτές είναι ακόμη στο στάδιο του σχεδιασμού και είναι πιθανό να τεθούν σε ισχύ από τον Ιανουάριο του 2013 [8], [5].

3.3 Πηγές εκπομπής N₂O

Περίπου το 70% των εκπομπών N₂O προέρχονται από φυσικές πηγές, κυρίως κατά την βακτηριακή αποσύνθεση του αζώτου σε εδάφη και ωκεανούς. Σε εδάφη περιοχών έντονης φυσικής βλάστησης, π.χ. σε τροπικές περιοχές, οι εκπομπές σε N₂O υπολογίζονται στα 6.6 Tg ετησίως ενώ στους ωκεανούς στα 3.8Tg N το χρόνο. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες ευθύνονται για το 30% των εκπομπών σε N₂O που υπολείπεται (ή περίπου τα 6.7Tg N το χρόνο). Την σημαντικότερη ανθρωπογενή πηγή εκπομπής N₂O αποτελούν οι πρακτικές που εφαρμόζονται στον τομέα της γεωργίας, όπως η χρήση συνθετικών και οργανικών λιπασμάτων, βελτιωτικά ανάπτυξης, σε φάρμες κ.λ.π. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του αζώτου σε εδάφη και υδροφορείς, προκαλώντας τις εκπομπές N₂O (4.5 Tg/y). Το υποξείδιο του αζώτου μπορεί επίσης να παραχθεί κατά την καύση ορυκτών καυσίμων. Στην περίπτωση αυτή, οι εκλυόμενες ποσότητες ποικίλουν ανάλογα με τον τύπο του καυσίμου και την τεχνολογία που χρησιμοποιείται (καταλυτικοί μετατροπείς αυτοκινήτων μπορούν να παράγουν N₂O ως παραπροϊόν κατά τον έλεγχο των NO_x [9]). Μάλιστα, στον τομέα των εκπομπών από αυτοκίνητα, εξαιτίας της απενεργοποίησης των καταλυτικών τους μετατροπών, παρουσιάστηκε μία ραγδαία αύξηση από το 1990 μέχρι το 1998. Η καύση ορυκτών καυσίμων και οι βιομηχανικές διεργασίες ευθύνονται για εκπομπές N₂O της τάξης των 0.7 Tg/y. Άλλες σημαντικές πηγές εκπομπής αποτελούν τα λύματα, καθώς και η καύση της βιομάζας και των βιοκαυσίμων [10]. Κάποιες άλλες, προσφάτως αναγνωρισμένες πηγές εκπομπών N₂O αποτελούν οι μονάδες παραγωγής καπρολακτάμης, γλυοξάλης, ακρυλονιτριλίου και γενικά διαδικασίες που χρησιμοποιούν ως οξειδωτικό παράγοντα το νιτρικό οξύ ή περιλαμβάνουν οξείδωση αμμωνίας.

Πίνακας 3 Παγκόσμιες εκπομπές N₂O [7]

Πηγές εκπομπής	Εκπομπές N ₂ O (Mt N ₂ O/y)
Φυσικές Πηγές	~13
Εδάφη	10
Ωκεανοί	2.9
Χημεία της ατμόσφαιρας	0.2
Ανθρωπογενείς	~ 7
Γεωργία (χρήση λιπασμάτων)	3.5
Παραγωγή νιτρικού οξέος	0.4
Παραγωγή αδιπικού οξέος	<0.1
Καύση φυσικών καυσίμων (στατικές πηγές)	0.2-0.5
Καύση φυσικών καυσίμων (κινητές πηγές)	0.4-0.9
Καύση βιομάζας	1.0
Επεξεργασία λυμάτων	1.5

Πίνακας 4 Συγκεντρώσεις απαερίων (ppm) ανθρωπογενών πηγών εκπομπής N₂O [11]

Πηγές εκπομπής	T (° C)	N ₂ O	NO _x	O ₂	H ₂ O	CO	SO ₂
Αδιπικό οξύ	200-300	30-50%	0.7%	4%	2-3%	300	-
Νιτρικό οξύ	180-200	300-3000	300-3000	2-4%	2-3%	-	-
TWC	25-800	0-1000	0-2000	0-1000	10%	0- 4000	20-100
Καύση (fluid-bed)	700-900	50-500	50-500	2-10%	10%	10-1000	< 2000
Αποτέφρωση απορριμμάτων		0-600					
NSCR		30-150					
FCC αναγέννηση		?					
Καύση αμμωνίας		200-500					

3.3.1. Παραγωγή αδιπικού οξέος

Το αδιπικό οξύ είναι το κυριότερο ενδιάμεσο στο νάυλον 6,6, το οποίο παράγεται από τον πολυμερισμό συμπύκνωσης του άλατος AH (hexamethylenediammonium adipate). Το αδιπικό οξύ είναι επίσης ενδιάμεσο στην παραγωγή polyester-polyol, ένα υλικό που χρησιμοποιείται στην πολυουρεθάνη. Σχεδόν το σύνολο του AA παράγεται από την οξείδωση του νιτρικού οξέος του KA oil, ένα μίγμα από κυκλοεξανόνη και κυκλοεξανόλη. Η

αντίδραση της οξείδωσης του νιτρικού οξέος δημιουργεί το υποξείδιο του αζώτου. Οι εκπομπές N₂O για τις μονάδες αδιπικού οξέος, είναι στα 0.25kg- N₂O/kg-AA.

Οι κυριότερες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται στην μείωση του υποξειδίου του αζώτου στην βιομηχανία αδιπικού οξέος είναι η *καταλυτική αποσύνθεση* και η *θερμική καταστροφή*. Οι μέθοδοι αυτοί μετατρέπουν το υποξείδιο του αζώτου σε άζωτο και οξυγόνο. Η καταλυτική μέθοδος πραγματοποιείται στους 500° C και η θερμική καταστροφή στους 1000° C και άνω. Η χρήση των τεχνολογιών αυτών επιτρέπει την μείωση των εκπομπών N₂O σε ποσοστό $\geq 90\%$. Εκτός από αυτές τις διαδικασίες, υπάρχουν αναφορές για μία μέθοδο που συμπεριλαμβάνει το N₂O ως οξειδωτικό παράγοντα στην σύνθεση φαινόλης [10].

Ο μηχανισμός σύμφωνα με τον οποίο το N₂O εκλύεται από τις εγκαταστάσεις αδιπικού οξέος απεικονίζεται στις αντιδράσεις (1) και (2):

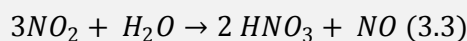
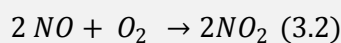


Σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις, το N₂O παράγεται ως παραπροϊόν κατά την διαδικασία οξείδωσης του νιτρικού οξέος. Οι εκπομπές από τις μονάδες αδιπικού οξέος, υπολογίζεται ότι είναι λιγότερο από το 5% του συνολικού N₂O (από ανθρωπογενείς και φυσικές πηγές, 1992 IPCC) ενώ το ποσοστό αυτό πέφτει στο 1% με την χρήση κατάλληλων τεχνολογιών μείωσης του N₂O.

3.3.2. Παραγωγή νιτρικού οξέος

Το νιτρικό οξύ είναι ένα ανόργανο συστατικό, που χρησιμοποιείται για την παρασκευή συνθετικών λιπασμάτων. Το νιτρικό οξύ χρησιμοποιείται επίσης, και στην παραγωγή αδιπικού οξέος, εκρηκτικών, στην εγχάραξη μετάλλων και στην επεξεργασία σιδηρούχων μετάλλων. Το νιτρικό οξύ παράγεται μέσω της οξειδωσης αμμωνίας, που πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες, η οποία δημιουργεί το N₂O ως δραστικό παρα-προϊόν που εκλύεται στην ατμόσφαιρα [12].

Η παραγωγή του πραγματοποιείται σε τρεις χημικές αντιδράσεις:



Το μονοξείδιο του αζώτου που παράγεται ως ενδιάμεσο στην παραγωγή του νιτρικού οξέος, διασπάται σε N₂O και NO₂ σε υψηλές τιμές πιέσεων. Σύμφωνα με την IPCC, η παραγωγή νιτρικού οξέος αντιπροσωπεύει την πλειονότητα των εκπομπών N₂O που προέρχονται από τις βιομηχανικές διεργασίες [13].

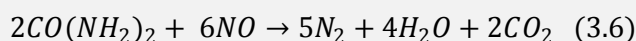
3.3.3 Άλλες ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής N₂O

Εκτός από τις βιομηχανίες παραγωγής νιτρικού και αδιπικού οξέος, τα τελευταία χρόνια έχουν καταγραφεί και άλλες πηγές εκπομπής του N₂O, είτε στατικές είτε κινητές.

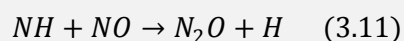
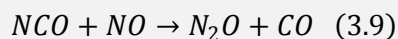
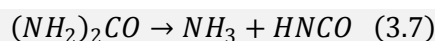
Μία σημαντική πηγή εκπομπής αποτελεί η καύση ορυκτών καυσίμων ή καύση της βιομάζας. Περίπου το 12% των εκπομπών σε N₂O, σχετίζεται με την καύση ορυκτών καυσίμων. Οι εκπομπές σε N₂O ποικίλουν ανάλογα με τον τύπο του καυσίμου καθώς και τις συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται η καύση. Τυπικά, η συγκέντρωση σε N₂O στα απαέρια που προέρχονται από καύσεις υψηλής θερμοκρασίας - λέβητες καύσης κονιορτοποιημένου κάρβουνου, PC (pulverized coal)- είναι λιγότερο από 5 μmol/mol. Οι λέβητες καύσης PC δεν είναι η κυριότερη πηγή εκπομπών N₂O [14, 15, 16, 17]. Σε καύσεις ρευστοποιημένης κλίνης, παράγονται μεγαλύτερες ποσότητες N₂O. Η κυριότερη αντίδραση σχηματισμού στην διαδικασία καύσης είναι :



Σε ρευστοποιημένες κλίνες καύσης το άζωτο του κάρβουνου ή της βιομάζας καταλήγει εν μέρει σε N₂O και σε NO_x. Όσο πιο χαμηλή η θερμοκρασία τόσο περισσότερο N₂O σχηματίζεται, ενώ η συγκέντρωση των NO_x μειώνεται. Η συνολική μετατροπή του αζώτου που περιέχει το κάρβουνο σε NO_x και N₂O παραμένει σταθερή από έναν μηχανισμό εξισορρόπησης. Το CaO που προστίθεται σε ρευστοποιημένες κλίνες για την δέσμευση του SO₂, είναι ενεργό για την αποσύνθεση του N₂O, αλλά το παραγόμενο CaSO₄, έχει ως αποτέλεσμα τον αυξανόμενο σχηματισμό NO_x. Η εκλεκτική μη-καταλυτική μείωση αποτελεί μία τεχνική που μπορεί με αποτελεσματικό τρόπο να μειώσει τις εκπομπές σε NO αλλά συγχρόνως μπορεί να παραγάγει μία σημαντική ποσότητα N₂O. Η τεχνική SNCR είναι μία μέθοδος που χρησιμοποιεί αμμωνία, ουρία, υδροκυανικό οξύ κ.λ.π, για την αναγωγή του NO σε μοριακό άζωτο σε θερμοκρασίες 1150 με 1350 K απουσία καταλύτη. Οι κυριότερες αντιδράσεις είναι οι ακόλουθες:

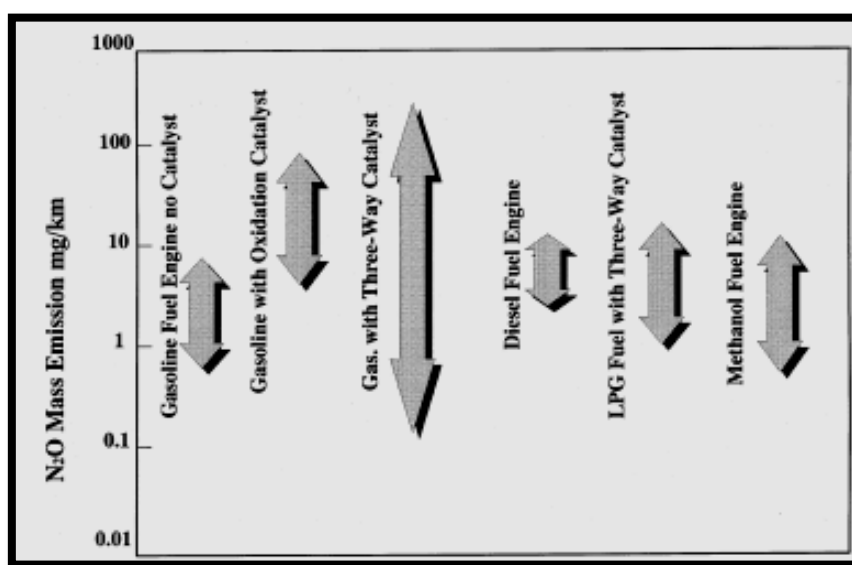


Το NO δεν ανάγεται μόνο σε N₂, αλλά επίσης και σε N₂O σύμφωνα με τις αντιδράσεις (3.7-3.11) που ακολουθούν. Έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο σχηματισμός του N₂O από την SNCR, συνδέεται με την ατμόσφαιρα στην οποία γίνεται η έγχυση της αμμωνίας (οξειδωτική ατμόσφαιρα συνεπάγεται την παραγωγή N₂O).



Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (SCR) για την μείωση των NO_x με NH₃ παρουσία οξυγόνου, σχηματίζουν επίσης N₂O. Σε βέλτιστες συνθήκες SCR (παράθυρο θερμοκρασίας), το N₂O σχηματίζεται ως προϊόν της αντίδρασης

μεταξύ NO και NH₃, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες ο σχηματισμός του οφείλεται στην οξείδωση της NH₃. Η παρουσία υδρατμών εμποδίζει τον προηγούμενο σχηματισμό, αλλά από την στιγμή που σχηματίστηκε το N₂O δεν ανάγεται κατά την διάρκεια της διαδικασίας. Μία σημαντική πηγή εκπομπής αποτελούν οι καταλυτικές τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την διάσπαση αέριων εκπομπών από τα οχήματα. Πιο συγκεκριμένα, καταλύτες από ευγενή μέταλλα, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο των εκπομπών των οχημάτων, παρουσιάζουν ένα “παράθυρο θερμοκρασίας”, στο οποίο το NO μετατρέπεται (κάτω από αναγωγικές συνθήκες) κυρίως σε N₂O αντί για N₂. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες το N₂ είναι το κύριο προϊόν. Οι φρέσκοι εμπορικοί τριοδικοί καταλύτες (TWC) παρουσιάζουν την μέγιστη παραγωγή N₂O σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά κατά την γήρανση τους (απενεργοποίηση), το «παράθυρο θερμοκρασίας» παραγωγής N₂O μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες -στις οποίες συνήθως λειτουργούν οι καταλύτες- προκαλώντας μία συνεχή παραγωγή N₂O. Σύμφωνα με μελέτες που πραγματοποιήθηκαν, η ποσότητα N₂O που εκλύεται από γηρασμένους καταλύτες ποικίλει, και κυμαίνεται από 0.1 με 400mg/km (Εικόνα 10). Η μεγάλη αυτή διακύμανση στις εκπομπές N₂O, αποδίδεται σε διάφορους παράγοντες, όπως είναι η σύνθεση του καταλύτη σε πολύτιμα μέταλλα, test cycle, ο βαθμός απενεργοποίησης του καταλύτη καθώς και αναλυτικές τεχνικές υπολογισμού των εκπομπών N₂O [18].



Εικόνα 10 Διακύμανση των εκπομπών N₂O (mg/km) από διάφορους τύπους αυτοκινήτων (παρουσία ή απουσία καταλυτών [18])

Επίσης, έχει αναφερθεί ότι καινούριοι καταλύτες, οι οποίοι ανακαλύφθηκαν για την άμεση διάσπαση του NO ή την εκλεκτική αναγωγή του με υδρογονάνθρακες κάτω από συνθήκες φτωχές σε καύσιμο (lean conditions), θα μπορούσαν επίσης να οδηγήσουν στον αυξανόμενο σχηματισμό του N₂O. Τέλος, πιθανές πηγές εκπομπής του υποξειδίου του αζώτου θα μπορούσε να αποτελέσει η FCC αναγέννηση καταλυτών, η οξειδωτική καταστροφή των πτητικών οργανικών ουσιών (VOCs), η οξείδωση της αμμωνίας. Δεδομένα συγκεντρώσεων για αυτές τις περιπτώσεις δεν είναι ακόμα διαθέσιμα. Επειδή ο σχηματισμός του N₂O είναι αναπόφευχτος σε αυτές τις διαδικασίες, η κατάλυση είναι μία λύση μείωσης του N₂O, είτε βελτιώνοντας την εκλεκτικότητα των καταλυτών που ήδη χρησιμοποιούνται είτε με την άμεση αποσύνθεση του N₂O σε οξυγόνο και άζωτο.

Οι κύριες πηγές εκπομπών που είναι μέχρι στιγμής γνωστές, όπως είναι η παραγωγή αδιπικού οξέος, οι εγκαταστάσεις νιτρικού οξέος, οχήματα με τριοδικούς καταλύτες και οι διεργασίες καύσης ορυκτών καυσίμων, είναι ιδανικές για καταλυτική μετέπειτα επεξεργασία (after treatment). Είναι λογικό η μείωση του N₂O να επιτυγχάνεται ευκολότερα στην παραγωγή του αδιπικού οξέος καθώς και στις διεργασίες καύσης, όπου οι συγκεντρώσεις είναι υψηλές και τα σημεία εκπομπών περιορισμένα. Αυτό που αποτελεί πρόκληση είναι η μείωση του N₂O από εκπομπές οχημάτων [11].

3.4 Τεχνολογίες απομάκρυνσης N₂O

Η μείωση των εκπομπών του N₂O μπορεί να επιτευχθεί κατά βάση με δύο τρόπους, είτε με την μείωση παραγωγής N₂O, είτε μετά την εκπομπή του, όπου η κατάλυση προσφέρει την δυνατότητα μείωσης του N₂O με άμεση διάσπαση του σε άζωτο και οξυγόνο [19].

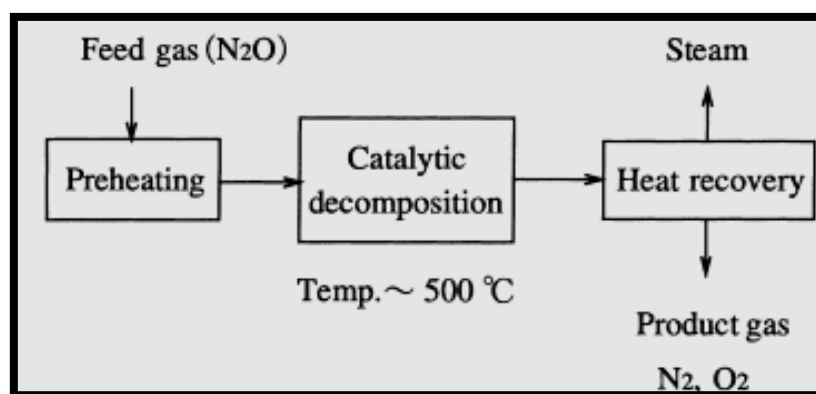
Ο έλεγχος των εκπομπών N₂O προερχόμενες από την γεωργία είναι δύσκολος ως προς την επίτευξη του, εξαιτίας φαινομένων διάχυσης.

Οι εκπομπές N₂O που μπορούν να μειωθούν, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, σχετίζονται με την παραγωγή χημικών και την βιομηχανία ενέργειας. Οι εκπομπές από την χημική βιομηχανία αφορούν κυρίως τις εγκαταστάσεις παραγωγής αδιπικού οξέος και νιτρικού οξέος. Οι εκπομπές από τις μεταγενέστερες πηγές N₂O είναι λιγότερο σημαντικές και μη μετρήσιμες ακόμα. Οι στατικές διαδικασίες καύσης άνθρακα (και γενικότερα ορυκτών καυσίμων), βιομάζας και αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων επίσης συνεπάγονται σημαντικές εκπομπές N₂O ενώ η ποσοτικοποίηση τους δεν είναι εφικτή.

Επίσης οι εκπομπές από οχήματα εμπεριέχουν μεγάλη αβεβαιότητα καθιστώντας δύσκολη την ανάπτυξη αποτελεσματικών καταλυτών.

-Στατικές Πηγές Εκπομπής: Παραγωγή Αδιπικού και Νιτρικού οξέος:

Πριν την επιβολή σχετικής νομοθεσίας ένας αριθμός βιομηχανιών πήρε την πρωτοβουλία μείωσης των εκπομπών N₂O από την παραγωγή αδιπικού οξέος, οδηγώντας σε μία παγκόσμια μείωση από 600kt/y N₂O το 1994 σε λιγότερο από 100kt/y τα επόμενα χρόνια.



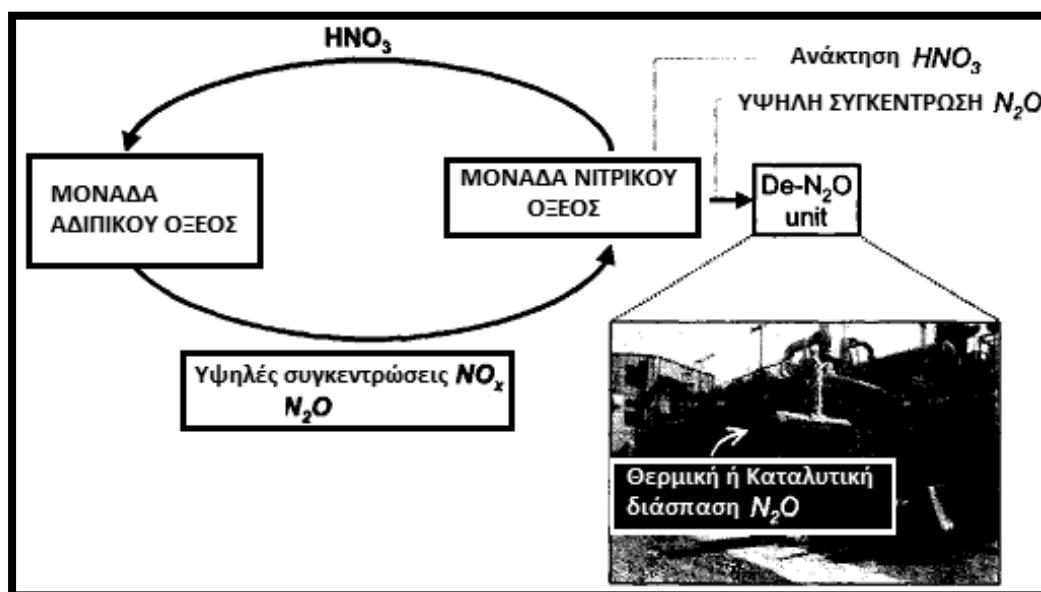
Εικόνα 11 Τυπικό διάγραμμα της καταλυτικής διεργασίας, [10]

Διαφορετικές (θερμικές και καταλυτικές) τεχνολογίες μείωσης έχουν επιτυχώς ανακαλυφθεί για τον σκοπό αυτό, παρά την υψηλή συγκέντρωση σε N₂O στο απαέριο (τυπικές τιμές 25-40%). Εξαιτίας της εξωθερμικότητας της αντίδρασης αποσύνθεσης, παρατηρείται μία μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας εντός της κλίνης του καταλύτη. Για παράδειγμα, η αποσύνθεση 35%vol N₂O σε αέρα οδηγεί σε μία αδιαβατική αύξηση της θερμοκρασίας του αερίου της τάξεως των ~940K. Σε αυτό το θερμοκρασιακό παράθυρο, ένας μεγάλος αριθμός καταλυτών παρουσιάζει σημαντική δραστηριότητα. Επομένως στην συγκεκριμένη περίπτωση ο καταλύτης δεν είναι σημαντικός παράγοντας για την αποτελεσματικότητα της τεχνολογίας. Στην περίπτωση παραγωγής αδιπικού οξέος υπάρχουν τεχνολογίες εμπορικά διαθέσιμες, αλλά η εφαρμογή τους σε άλλες πηγές π.χ εγκαταστάσεις νιτρικού οξέος και στατικές πηγές καύσης, δεν είναι εφικτή εξαιτίας ανόμοιων χαρακτηριστικών του απαερίου:

- διαφορετική συγκέντρωση N₂O στην ροή του αερίου (της τάξης των 0.05-0.5 vol. %)
- αναφορικά χαμηλή θερμοκρασία (τυπικά <800 K) και

- η παρουσία ουσιών που παρεμποδίζουν την λειτουργία του καταλύτη (π.χ O_2 , H_2O , NO_x , και SO_2).

Μία ελκυστική εκδοχή αυτής της τεχνολογίας είναι η ένωση των εγκαταστάσεων αδιπικού και νιτρικού οξέος. Στην περίπτωση αυτή το HNO_3 μεταφέρεται από την εγκατάσταση νιτρικού οξέος στην εγκατάσταση του αδιπικού οξέος. Το αδιπικό οξύ στην έξοδο, που περιέχει περί τα 20 vol.% N_2O και 20 vol.% NO_2 (και επιπλέον CO_2 , O_2 και N_2), αντλείται πίσω στην εγκατάσταση του νιτρικού οξέος. Το NO_2 μαζί με νερό οδηγείται σε αποστακτική στήλη, ανακτώντας νιτρικό οξύ. Αυτό που μένει είναι ένα αέριο το οποίο είναι σχεδόν απαλλαγμένο από NO και NO_2 αλλά ακόμα εμπεριέχει όλο το N_2O που σχηματίστηκε στην διαδικασία του αδιπικού οξέος, το οποίο μπορεί (καταλυτικά ή θερμικά) να διασπαστεί σε μία μονάδα ενσωματωμένη στην εγκατάσταση παραγωγής νιτρικού οξέος στην κατεύθυνση του ρεύματος της στήλης απορρόφησης. Το σύστημα αυτό έχει εφαρμοστεί με επιτυχία στην εταιρεία αδιπικού οξέος BASF καθώς και σε εγκαταστάσεις νιτρικού οξέος στην πόλη Ludwigshafen (Γερμανία), (Εικόνα 12).



Εικόνα 12 Γραφική απεικόνιση της τεχνολογίας που βασίζεται στην «ένωση» μονάδων παραγωγής αδιπικού και νιτρικού οξέος για ανάκτηση και μείωση N_2O [20]

Μία επίσης καινούρια τεχνολογία για τις μονάδες αδιπικού οξέος, συνιστά την επαναχρησιμοποίηση του N_2O ως σημαντικό οξειδωτικό παράγοντα, για την οξείδωση του βενζένιου σε φαινόλη. Το πλεονέκτημα αυτής της διεργασίας είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε περιπτώσεις υψηλής συγκέντρωσης N_2O στα απαέρια. Η εφαρμογή της

παραπάνω μεθόδου είναι ανέφικτη σε μονάδες καύσης και στις μονάδες παραγωγής νιτρικού οξέος [9].

Στην περίπτωση των βιομηχανιών παραγωγής νιτρικού οξέος, η ανάπτυξη συστημάτων μείωσης του N₂O έχει ως στόχο την υψηλή αποδοτικότητα (> 90% μετατροπή N₂O) και εκλεκτικότητα (< 0.2% NO απώλειες). Τα συστήματα αυτά, χωρίζονται σε τέσσερις ομάδες, ανάλογα με την τοποθέτηση τους στην διαδικασία παραγωγής του νιτρικού οξέος:

(α) πρωτοβάθμια μείωση: παρεμπόδιση του σχηματισμού N₂O στον καυστήρα αμμωνίας μέσω τροποποίησης της διαδικασίας οξείδωσης και/ή του καταλύτη,

(β) δευτεροβάθμια μείωση: απομάκρυνση N₂O από την ενδιάμεση ροή (π.χ. από το ρεύμα παροχής NO_x ανάμεσα στον μετατροπέα της αμμωνίας και την στήλη απορρόφησης. Αυτό επιτυγχάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας στην κατεύθυνση ροής του καταλύτη οξείδωσης της αμμωνίας

(γ) τριτοβάθμια μείωση: το απαέριο που φεύγει από το την στήλη απορρόφησης, περνάει από διαδικασία καταστροφής του N₂O. Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται είναι: (i) η θερμική διάσπαση, (ii) η μη-εκλεκτική καταλυτική μείωση (NSCR), (iii) η καταλυτική διάσπαση, (iv) η εκλεκτική καταλυτική μείωση (SCR),

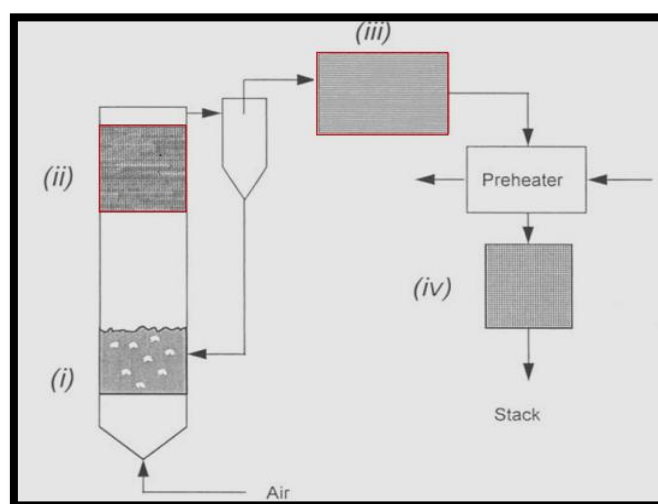
(δ) τέταρτου βαθμού μείωση: αφορά την επεξεργασία των απαερίων με κατεύθυνση ροής προς την καπνοδόχο (end-of-pipe solution). Οι χαμηλές τιμές θερμοκρασίας (473-573K) και πίεσης (~1 bar) στο στάδιο αυτό επεξεργασίας, δυσκολεύουν την ανάπτυξη ενός αποτελεσματικού, καταλυτικού συστήματος μείωσης N₂O. Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται στο στάδιο αυτό επεξεργασίας είναι: (i) η μη-εκλεκτική καταλυτική μείωση (NSCR), (ii) Καταλυτική διάσπαση, (iii) εκλεκτική καταλυτική μείωση (SCR) (iv) θερμική διάσπαση [7].

Πίνακας 5 Τεχνολογίες μείωσης N₂O [10]

Εταιρεία	Τεχνολογία	Συνθήκες λειτουργίας	% Μετατροπή N ₂ O	Έτος εφαρμογής
Asahi	Θερμική	CuO/Al ₂ O ₃ , 620° C	>99.5%	1999
BASF	Καταλυτική	Τύπος spinel CuAl ₂ O ₄ , Ag-CuO/Al ₂ O ₃ , Ag/Al ₂ O ₃ , 500° C	95%	1997
Bayer	RFB(reducing flame burner)	-	-	1993
DuPont	Καταλυτική RFB	CoO-NiO/ZrO ₂ , 402° C	98.5%	1997 1958, 1976, 1994
Rhone-Poulenc	Θερμική	-	-	1997
	Καταλυτική	-	-	1998
Solutia	Παραγωγή φαινόλης	-	-	2000

- Καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη:

Στην καύση σε ρευστοποιημένες κλίνες, υπάρχουν αρκετές θέσεις στην εγκατάσταση που μπορεί να εφαρμοσθεί ο καταλύτης: (i) στην κλίνη, (ii) στο επάνω μέρος του freeboard, (iii) μετά τον θερμό κυκλώνα, ή (iv) μετά τον προθερμαντήρα του αέρα (Εικόνα 13).



Εικόνα 13 Επιλογές τοποθέτησης του καταλυτικού συστήματος σε ρευστοποιημένη κλίνη καύσης (i) κλίνη, (ii) freeboard, (iii) μετά τον κυκλώνα, (iv) μετά τον προθερμαντήρα [11]

Επίδραση των δομικών ενισχυτών CeO₂ και La₂O₃ στην επιφανειακή και καταλυτική συμπεριφορά μονολιθικών καταλυτών Pt/Al₂O₃ κατά την διάσπαση του N₂O

Οι θέσεις αυτές υπαγορεύουν και τον τύπο καταλύτη που πρέπει να χρησιμοποιηθεί, κυρίως με βάση το θερμοκρασιακό τους επίπεδο. Στις θέσεις (i) και (ii) με θερμοκρασίες να κυμαίνονται μεταξύ 1000-1200 K, χρησιμοποιούνται καταλύτες ανθεκτικοί στην φθορά (όπως συστήματα μικτών οξειδίων, περοβοκίτες), με καλή θερμική σταθερότητα και ανθεκτικότητα στο SO₂, στην περιοχή (iii), με 800 -1000K, απαιτείται θερμική σταθερότητα ενώ στην περιοχή (iv), 500-600K, απαιτείται υψηλή ενεργότητα σε χαμηλή θερμοκρασία (κατάλληλα τα ζεολιθικά συστήματα) [11].

- Τριοδικοί Καταλύτες (TWC):

Σε αυτούς τους καταλύτες υπάρχουν αρκετά υλικά τα οποία έχουν την δυνατότητα διάσπασης του N₂O, όπως οι La₂O₃, CeO₂, Pt και Rh. Επίσης η παρουσία αναγωγικών παραγόντων βοηθάει στην καταστροφή του N₂O. Ωστόσο, ο σχηματισμός του N₂O πραγματοποιείται σε αυτούς τους καταλύτες σε θερμοκρασίες μεταξύ 500-700K. Πάνω από αυτές τις θερμοκρασίες είτε δεν σχηματίζεται είτε μετατρέπεται άμεσα από τον τριοδικό καταλύτη. Η καλύτερη επιλογή είναι η τοποθέτηση ενός καταλύτη μετά τον TWC, ώστε να μετατρέπει το N₂O στο επιθυμητό θερμοκρασιακό εύρος, χωρίς την παρεμποδιστική δράση των άλλων αερίων. Η κυριότερη «πρόκληση» είναι ο συνδυασμός μέγιστης δραστηριότητας σε χαμηλές συγκεντρώσεις N₂O, με ανθεκτικότητα στο SO₂, θερμική σταθερότητα και χαμηλό κόστος [11].

Βιβλιογραφία 3^{ου} Κεφαλαίου

- [1] D.J. Wuebbles, Science 326, 57 (2009)
- [2] http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/gaw_home_en.html
- [3] P.J. Crutzen, Q.J. Meteorol.Soc. 96, 320 (1970)
- [4] A.R.Ravishankara, Science 326, 123 (2009)
- [5] J. Perez-Ramirez, Applied Catalysis B: Environmental 70 (2007) 31-35
- [6] <http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/ghg/ghg5-online.html>
- [7] http://ec.europa.eu/environment/air/pollutants/stationary/ippc/pdf/recast/summary_sec_2007_1682_el.pdf
- [8] http://en.wikipedia.org/wiki/European_Union_Emission_Trading_Scheme
- [9] J. Perez-Ramirez, F. Kapteijn, K.Schoffel, J.A.Moulijn, Applied Catalysis B: Environmental 44 (2003) 117-151
- [10] A. Shimizu, K. Tanaka, M. Fujimori, Chemosphere-Global Change Science 2 (2000) 425-434
- [11] F. Kapteijn, J.Rodriguez-Mirasol, J.A. Moulijn, Applied Catalysis B: Environmental 9 (1996) 25-64
- [12] Global Mitigation of Non-CO₂ greenhouse gases, Section IV-Industrial processes ([www.epa.gov/climatechange/economics/downloads/GM-Section IV_industrial.pdf](http://www.epa.gov/climatechange/economics/downloads/GM-Section_IV_industrial.pdf))
- [13] H. Mainhardt and D.Kruger, 'N₂O emissions from adipic acid and nitric acid production', Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories
- [14] W. Yang, J. Zhou, Z. Zhou, K.Cen, Front.Energy Power Eng.China 2007, 1 (2): 228-232

- [15] Z. Haosheng, L. Jidong, Z.Hu, Proceedings of the CSEE, 2001, 21 (1): 44-47
- [16] W.Wenxuan, W.Fengjun, H.Song, Proceedings of the CSEE, 2004, 24 (7): 236-240
- [17] S. Laihong, S. Yoshizo, Proceedings of CSEE, 1999, 19 (1): 47-51
- [18] M. Odaka, N. Koike, H.Suzuki, Chemosphere-Global Change Science 2 (2002) 413-423
- [19] J. Haber, T. Machej, J.Janas, M.Natiich, Catalysis Today 90 (2004) 15-19
- [20] G. Kuhn, in Proceedings of the International Conference on Industrial Atmospheric Pollution, NO_x-N₂O Emission Control: Panel of Available Techniques, ADEME Editions, Paris, 2001, session 4.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

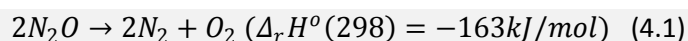
Καταλυτική διάσπαση N₂O

4.1 Εισαγωγή

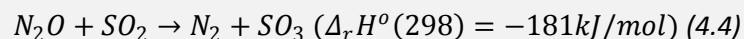
Η κατάλυση είναι μια βασική τεχνολογία που παρέχει ρεαλιστικές λύσεις σε πολλά περιβαλλοντικά ζητήματα. Πιο συγκεκριμένα, η περιβαλλοντική κατάλυση αναφέρεται στις καταλυτικές τεχνολογίες για τη μείωση των εκπομπών ενώσεων με σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Οι καταλυτικές αυτές τεχνολογίες καθαρισμού βρίσκουν κυρίως εφαρμογή στον έλεγχο των εκπομπών κινητών πηγών, την απομάκρυνση των NO_x από τις στατικές πηγές, καθώς και την απομάκρυνση ενώσεων θείου, την επεξεργασία μετατροπής VOCs (πτητικές οργανικές ενώσεις), και τη μετατροπή ή μείωση των αερίων του θερμοκηπίου. Τα τελευταία χρόνια, και για τους λόγους που αναφέρθηκαν σε προηγούμενα κεφάλαια, έγιναν μελέτες για την εφαρμογή της καταλυτικής τεχνολογίας στην απομάκρυνση του N₂O από τα απαέρια. Γενικά, το N₂O μπορεί να μετατραπεί σε N₂ σε υψηλές θερμοκρασίες (T>500°C), αλλά αυτό έχει αποδειχθεί αντοικονομικό σε πολλές πρακτικές περιπτώσεις. Για το λόγο αυτό η επιστημονική κοινότητα έχει στρέψει το ενδιαφέρον της στην δημιουργία και μελέτη καταλυτικών συστημάτων, υψηλής καταλυτικής απόδοσης, χαμηλού κόστους και άμεσης πρακτικής εφαρμογής.

4.2 Αντιδράσεις

Αν και θερμοδυναμικά ασταθές, το μόριο του N₂O παρουσιάζει μία σχετική σταθερότητα σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ υπολογίζεται ότι η διάρκεια ζωής του στην ατμόσφαιρα είναι περίπου 150 χρόνια. Στο ασύμμετρο μόριο του υποξειδίου του αζώτου, N-N-O, ο δεσμός N-O είναι ασθενέστερος από τον δεσμό N-N, επομένως αυτός είναι ευκολότερο να σπάσει πρώτος. Η ενέργεια ενεργοποίησης της θερμικής σχάσης του δεσμού N-O είναι 250-270 kJ/mol [1] και σε θερμοκρασίες άνω των 900 K (αντίδραση 4.1)



Αναγωγικοί παράγοντες, όπως είναι το H₂, το CO και οι υδρογονάνθρακες, μπορούν να συμβάλλουν στην διάσπαση του N₂O.



Εξαιτίας της ύπαρξης των αερίων αυτών με το υποξείδιο του αζώτου, και των συνεπακόλουθων αντιδράσεων, δίνεται ιδιαίτερη βαρύτητα στις ιδιότητες των καταλυτικών υλικών. Οι αντιδράσεις (4.2-4.4) είναι αντιστρεπτές και εξώθερμες, επομένως σε μεγάλες συγκεντρώσεις N₂O είναι πιθανή μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα να είναι αναγκαία η σταθερότητα του καταλύτη σε υψηλές θερμοκρασίες [1].

4.3 Καταλύτες

Στην αρχή της δεκαετίας του '30, ήδη είχαν πραγματοποιηθεί οι πρώτες μελέτες ως προς την σύνθεση των καταλυτών. Πολλοί στερεοί καταλύτες έχουν μελετηθεί για την διάσπαση του N₂O και περιλαμβάνουν μέταλλα, καθαρά οξείδια, μικτά οξείδια, ζεολιθικά συστήματα.

Οι **καταλύτες μετάλλων** περιλαμβάνουν τους Pt, Pd, Ag, Au και Ge, στους οποίους η αποσύνθεση συντελείται σε θερμοκρασίες άνω των 650K. Αρχικά οι πρώτες μελέτες επικεντρώθηκαν στο Pt. Ο ρυθμός αντίδρασης είναι ανάλογος της μερικής πίεσης του N₂O και το οξυγόνο έχει παρεμποδιστική επίδραση μέχρι μιας συγκεκριμένης μερικής πίεσης, πάνω από την οποία ο ρυθμός της αντίδρασης γίνεται ανεξάρτητος της μερικής πίεσης του οξυγόνου. Επίσης το N₂, δρα παρεμποδιστικά στην αντίδραση αλλά πολύ λιγότερο από το O₂. Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι γύρω στα 135 kJ/mol.

Στα **καθαρά οξείδια**, την μεγαλύτερη δραστικότητα παρουσιάζουν τα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης της VIII ομάδας (Rh, Ir, Co, Fe, Ni). Υψηλή δραστικότητα ανά μονάδα επιφάνειας επίσης αναφέρεται και για CaO, SrO, V₂O₃ και HfO₂. Σε μέτρια επίπεδα κυμαίνεται η δραστηριότητα των στοιχείων των ομάδων III-VII (Mn, Ce, Th, Sn, Cr) και της ομάδας II (Mg, Zn, Cd). Στη δραστικότητα των στοιχείων σημαντικό ρόλο παίζει και το ηλεκτρονικό τους σθένος. Οι ενέργειες ενεργοποίησης κυμαίνονται μεταξύ 80 και 170 kJ/mol. Ο ρυθμός αντίδρασης συνήθως είναι ανάλογος με την μερική πίεση του N₂O ή έναν

ελαφρώς χαμηλότερο ρυθμό εξαιτίας του παρεμποδιστικού ρόλου του παραγόμενου οξυγόνου. Μία σημαντική παρατήρηση είναι ότι μερικά οξείδια φαίνεται να μην επηρεάζονται από την παρουσία του οξυγόνου, όπως Ca, Sr, La, Ce, Zn, Hf, ιδιαιτέρως σημαντικό για εφαρμογές σε περιβάλλοντα που περιέχουν οξυγόνο.

Σημαντική έρευνα έχει πραγματοποιηθεί για τα **συστήματα μικτών οξειδίων**, όπως ενισχυμένα οξείδια ή στερεά διαλύματα, ορυκτά, περοβσκίτες. Στις μέρες μας οι έρευνες έχουν εστιάσει περισσότερο στην ανακάλυψη πιο ενεργών και πιο σταθερών συστημάτων. Στην συνέχεια ακολουθεί ένας συγκεντρωτικός πίνακας με μελέτες που πραγματοποιήθηκαν για την διάσπαση του N₂O με την χρήση διαφόρων καταλυτικών συστημάτων [1].

Πίνακας 6 Καταλυτικά συστήματα μετάλλων [1]

Σύστημα	T-range (K)	p _{N2O} (kPa)	p _{O2} (kPa)	Αντιδραστήρας	Άλλα αέρια	Αναφορές
Μέταλλα						
Pt	760-840	2,6-66	<66	διαλείποντος έργου		[2]
Pt	870-1470	6,7-53	<15	διαλείποντος έργου (batch)	N ₂	[2]
Pt	800-1500	0.01-0.5	-	εμβολικής ροής		[3]
Pt	1270-1370	5-22	30	διαλείποντος έργου (batch)		[3]
Au	720-880	100-7000	-	εμβολικής ροής		[4]

Πίνακας 7 Καταλυτικά συστήματα υποστηριγμένων καταλυτών [1]

Καταλυτικό Σύστημα	T-range (K)	p _{N2O} (kPa)	p _{O2} (kPa)	Αντιδραστήρας	Άλλα αέρια	Αναφορές
Συστήματα Ενεργών Φορέων						
Αλούμινα						
Fe ₂ O ₃	800-950	33	-	εμβολικής ροής		[5, 6]
Cr ₂ O ₃	600-900	διάφορες	-	βηματικός		[7]
Mn ₂ O ₃	550-650	0.08	-	διαλείποντος έργου (batch)		[8]
Rh ₂ O ₃	470-720	0.02	-	εμβολικής ροής	NO, CO ₂ , SO ₂	[9]
Rh	550-650	0.1	-	εμβολικής ροής		[10]
Ru	600-700					
Pd, CuO, CoO	650-800					
Pt-Rh	500-700	0.0078	-	εμβολικής ροής		[6]
Χαλαζίες						
Cr, Co, Ni, Fe	570, 820	100	-	εμβολικής ροής		[11]
Fe ₂ O ₃	500-800	0.013-0.052	0.013	διαλείποντος έργου (batch)		[12]
Ζιρκονία						

Επίδραση των δομικών ενισχυτών CeO₂ και La₂O₃ στην επιφανειακή και καταλυτική συμπεριφορά μονολιθικών καταλυτών Pt/Al₂O₃ κατά την διάσπαση του N₂O

Co, Cu, Ni, Fe, Ru	570-820	1-20	+?	εμβολικής ροής	[13, 14]
Co/Ni	670-800	29	-	εμβολικής ροής	[15]

Πίνακας 8 Χρήση οξειδίων σε καταλυτικά συστήματα (καθαρά και μικτά, τύπου περοβσκίτη, υδροταλσίτες) [1]

Καταλυτικό Σύστημα	T-range (K)	p _{N₂O} (kPa)	p _{O₂} (kPa)	Αντιδ/ρας	Άλλα αέρια	Αναφορές
Καθαρά Οξείδια						
CaO, Fe ₂ O ₃ , CuO, Rh ₂ O ₃ , IrO ₂	500-700	6.7- 35	13,26	διαλείποντος έργου (batch) (εξωτερικής επανακυκλοφορίας)		[16, 17]
MgO, NiO, SrO, Cr ₂ O ₃ , CeO ₂ , ThO ₂ , SnO ₂ , MnO ₂	700-800					
BeO, ZnO, Al ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ , HfO ₂ , TiO ₂	800-1000					
La ₂ O ₃ , Nd ₂ O ₃ , Sm ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ , Ho ₂ O ₃ , Tm ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃ , Lu ₂ O ₃	600-800	3, 6.7-35	13, 26	διαλείποντος έργου (batch)		[18, 17]
Sa ₂ O, Y ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ , Tb ₂ O ₃ , Dy ₂ O ₃ , Er ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃ , Dy ₂ O ₃ , Er ₂ O ₃	800-950					
	700-900	0.03-12	0.02-2	διαλείποντος έργου (batch)		[19]
MnO, Mn ₃ O ₄ , Mn ₂ O ₃ , MnO ₂	570-670	5-20	0.5-8	εμβολικής ροής		[20]
MgO	600-850	25-30	-	διαλείποντος έργου (batch)		[21]
Co ₃ O ₄ , NiO CuO	550-650 650-750	100	-	εμβολικής ροής		[22]
ThO ₂ , Al ₂ O ₃ , CdO, SnO ₂ , CeO ₂ , ZrO ₂ , Fe ₂ O ₃ , ZnO, Nd ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃	700-900					
MgO, CaO, Sb ₂ O ₄ , WO ₃ , BeO, U ₂ O ₃ , SiO ₂ ,	900-1100					
GeO ₂ CoO, Cr ₂ O ₃ , NiO, CuO	500-900	0.001-0.1	100	εμβολικής ροής		[23]
CaO	1120	0.025-0.05	4	εμβολικής ροής	CO ₂ , H ₂ O, SO ₂	[17]
MnO ₂ , V ₂ O ₃ , CuO	550-900	0.0078	-	εμβολικής ροής		[6]
CuO, CeO ₂ CoO	800-1100 500-770					
		6, 12	-	διαλείποντος έργου (batch)		[24]

Επίδραση των δομικών ενισχυτών CeO₂ και La₂O₃ στην επιφανειακή και καταλυτική συμπεριφορά μονολιθικών καταλυτών Pt/Al₂O₃ κατά την διάσπαση του N₂O

Fe ₂ O ₃	500-800	0.013-0.052	-	διαλείποντος έργου (batch)	[12]
CaO	500-800	15	-	εμβολικής ροής	[25, 26]
SrO	600-750	0.3, 6, 7-35	-	διαλείποντος έργου (batch), εμβολικής ροής	[27]
La ₂ O ₃	600-970	0, 12	-	εμβολικής ροής	[28]
Μεικτά Οξείδια					
Στερεά Διαλύματα					
CoO in MgO	500-700	8	-	διαλείποντος έργου (batch)	[29, 30]
NiO in MgO	600-750	8	-	διαλείποντος έργου (batch)	[31, 32]
Cr ₂ O ₃ in Al ₂ O ₃	650-900	2, 40	-	διαλείποντος έργου (batch)	[33, 34]
Ορυκτά					
MAI ₂ O ₄	750-1000	100	-	εμβολικής ροής	[22]
(M= Co, Cu, Ni, Mg, Zn) MCr ₂ O ₄	750-1000		-		
(M= Co, Ca, Ni, Mg, Zn) MCo ₂ O ₄	400-520	6.7, 26	-	διαλείποντος έργου (batch)	[35]
(M= Co, Cu, Ni, Zn, Ni+Cu) Cu _x Co _{3-x} O ₄ (x=0-1)	700-800	6.7, 26	-	διαλείποντος έργου (batch)	[36]
Co _x Mg _{1-x} Al ₂ O ₄ (x=0-1)	600-750	8	-	διαλείποντος έργου (batch)	[37]
Τύπου περοβασκίτη ABO₃					
LaMO ₃	700-900	0.1		εμβολικής ροής	[38]
(M= Co, Ni, Cr, Mn, Fe) La _{1-x} Sr _x MnO ₃ (x=0-1)	600-800	6.7, 26	-	διαλείποντος έργου (batch)	[39]
MTiO ₃	600-800	6.7, 26	-	διαλείποντος έργου (batch)	[40]
(M= Ca, Sr, Ba, Mg, Mn) MMnO ₃					
(M= La, Nd, Sm, Gd) LaMO ₃					
(M= Cr, Fe, Mn, Co, Ni)					

Επίδραση των δομικών ενισχυτών CeO₂ και La₂O₃ στην επιφανειακή και καταλυτική συμπεριφορά μονολιθικών καταλυτών Pt/Al₂O₃ κατά την διάσπαση του N₂O

A_2BO_4						
M_2NiO_4	650-750	6.7, 26	-	διαλείποντος έργου (batch)		[41]
(M= La, Pr, Nd)						
M_2CuO_4	670-750	6.7, 26	-	διαλείποντος έργου (batch)		[42, 43]
(M= La, Pr, Nd, Sm, Gd)						
La_2MO_4	700-900	0.1		εμβολικής ροής		[38]
(M= Co, Ni, Cu)						
La_2CuO_4	610-750	6.7, 26	-	διαλείποντος έργου (batch)		[44]
$La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_{4-\lambda}$	610-750					
$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (x=0-1)	700-900	0.5-1.0	0.25-10	εμβολικής ροής		[38]
$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (x=0-1)	650-900	3	-	εμβολικής ροής		[45]
$MSrFeO_4$	690-750	6.7, 26	-	διαλείποντος έργου (batch)		[46]
(M= La, Pr, Nd, Sm, Gd)						
Υδροταλσίτες						
M-Al-CO ₃ -HT	400-500	6.7		διαλείποντος έργου (batch)		[47]
(M=Co, Ni)						
(M=Cu)	500-600					
M-Al-CO ₃ -HT	500-700	0.1	2.5	εμβολικής ροής	H ₂ O	[48]
(M= Co, Ni, Cu, Co-La, Co-Pd, Co-Rh, Co-Mg, Co-Ru)						

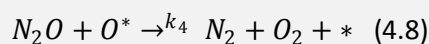
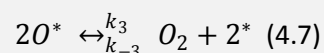
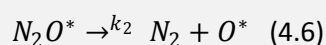
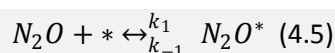
Πίνακας 9 Ζεόλιθοι [1]

Σύστημα	T-range (K)	p_{N_2O} (kPa)	p_{O_2} (kPa)	Αντιδραστήρας	Άλλα αέρια	Αναφορές
Ζεόλιθοι						
Fe-Mor	600-900	1-10	1-10	εμβολικής ροής		[49]
Fe-Y	600-900	1-10	-	εμβολικής ροής		[50]
Fe-ZSM-5	570-850	0.013-0.052	0.013-0.052	διαλείποντος έργου (batch)		[51, 12]
[Fe]-ZSM-5	500-700	0.1	0-5	εμβολικής ροής (TPR)		[52]
Fe, Ru in ZMS-5	450-800	1-3.5	0-10	εμβολικής ροής		[53]
Co, Cu in: ZSM-5, ZSM-11, Y, L, Ferrierite, Beta, Mor, Erionite	600-800	0.1	-	εμβολικής ροής		[10]
M-ZSM-5	600-700	0.02-0.12	2.5	εμβολικής ροής	NO, H ₂ O	[10, 54, 55]
(M= Co, Cu)						
(M= Ni, Mn, Fe)	600-800	0.01	-	εμβολικής ροής	-	[10]
(M= Rh, Ru, Pd, Pt)	500- 800		-		-	
Ru in ZSM-5, USY	400-600	0.05-1	0-5	εμβολικής ροής		[56]
Cu, Co, Ni, Mn in Na-A	700-900	0.013-0.026	-	διαλείποντος έργου (batch)		[57]

Επίδραση των δομικών ενισχυτών CeO₂ και La₂O₃ στην επιφανειακή και καταλυτική συμπεριφορά μονολιθικών καταλυτών Pt/Al₂O₃ κατά την διάσπαση του N₂O

4.4 Μηχανισμοί διάσπασης του N₂O

Αρκετοί μηχανισμοί έχουν προταθεί τα τελευταία χρόνια για την καταλυτική διάσπαση του N₂O. Στην πιο απλή μορφή της, η αντίδραση ξεκινάει από την προσρόφηση του N₂O στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, και ακολουθεί η διάσπαση του σε άζωτο (N₂) και επιφανειακό οξυγόνο. Το επιφανειακό οξυγόνο είτε εκροφάται μέσω του συνδυασμού του με άλλο άτομο οξυγόνου είτε αντιδρώντας άμεσα με άλλο μόριο N₂O. Άλλος τρόπος απομάκρυνσης του προσροφημένου οξυγόνου από τα ενεργά κέντρα του καταλύτη είναι η αντίδραση του με κάποιο αναγωγικό μέσο (CO, HC).



Οι αντιδράσεις (4.5) και (4.7) είναι αντιστρεπτές, ενώ οι (4.6) και (4.8) είναι μη αντιστρεπτές. Η αντίδραση του υποξειδίου του αζώτου με τα ενεργά κέντρα του καταλύτη απεικονίζεται γενικά ως παροχή φορτίου από τον καταλύτη στα αντιδραστικά τροχιακά του N₂O, αποδυναμώνοντας τον δεσμό N-O και οδηγώντας σε διάσπασή του.

Επίσης, μείζον θέμα για την αποτελεσματικότητα ενός καταλυτικού συστήματος, είναι η αλληλεπίδραση του μοριακού οξυγόνου με την επιφάνεια του καταλύτη. Πολλές φορές το οξυγόνο φαίνεται να δρα παρεμποδιστικά στην διάσπαση του N₂O, ενώ υπάρχουν και καταλύτες που δεν επηρεάζονται από την παρουσία του. Επίσης η παρεμπόδιση του οξυγόνου σε ορισμένες περιπτώσεις πραγματοποιείται μέχρι κάποια επίπεδα συγκέντρωσης του, πέρα από τα οποία δεν παρατηρείται καμία μεταβολή στην αντίδραση.

4.5 Παρεμπόδιση καταλυτικής δραστηριότητας

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενα κεφάλαια, ένα καταλυτικό σύστημα πρέπει να διαθέτει συγκεκριμένες ιδιότητες που θα το καθιστούν αποτελεσματικό. Τα χαρακτηριστικά που πρέπει να παρουσιάζει ένας καταλύτης είναι: (1) υψηλή καταλυτική δραστηριότητα, ώστε να επιτυγχάνονται υψηλά ποσοστά μετατροπής του ρύπου, (2) υψηλή εκλεκτικότητα, και (3) υψηλή θερμική σταθερότητα.

Στην περίπτωση του N₂O, η εν δυνάμει παρουσία στο ρεύμα απαερίων και άλλων ενώσεων (NO, O₂, CO, CO₂, H₂O) καθιστά αναγκαία την χρήση ανθεκτικών καταλυτικών υλικών. Η παρουσία των αερίων αυτών, μπορεί να επιδράσει στον ρυθμό καταστροφής του N₂O αναστέλλοντας τον, λόγω ανταγωνιστικής προσρόφησης τους στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, ή απενεργοποιώντας τον καταλύτη (δηλητηρίαση καταλύτη, poisoning).

- Το **H₂O** έχει διαφορετικές επιδράσεις. Η βαθμός επίδραση του, ποικίλει -από την επιβράδυνση της αντίδρασης μέχρι ισχυρή επίδραση στην απόδοση του καταλύτη. Στις περισσότερες περιπτώσεις που έχουν καταγραφεί, η επίδραση του νερού είναι αντιστρεπτή, εκτός αν έχει προκαλέσει την καταστροφή του καταλύτη (π.χ. για τον καταλύτη Cu-ZSM-5. Εφόσον η προσρόφηση είναι εξώθερμη, η παρεμποδιστική δράση του νερού είναι μεγαλύτερη σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ φαίνεται να περιορίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Από την άλλη, οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν την υδροθερμική απενεργοποίηση [1].

-Το **CO₂**, σε γενικές γραμμές επιδρά ισχυρά στον ρυθμό αποδόμησης του ρύπου, εκτός και αν οδηγεί στη δημιουργία σταθερών ανθρακικών σχηματισμών σε κατάλληλες συνθήκες [58].

-Το **NO** μπορεί να επιδείξει κάποια ανταγωνιστική προσρόφηση και απενεργοποίηση μέσω του σχηματισμού νιτρώδων και νιτρικών.

- Το **SO₂** είναι ένα γνωστό δηλητήριο για τους οξειδωτικούς καταλύτες εξαιτίας του σχηματισμού θεικών στην επιφάνεια του καταλύτη [58, 59]. Η μελέτη πάνω στο θέμα αυτό είναι περιορισμένη, και αφορά κυρίως την καύση άνθρακα (π.χ. χρήση CaO ως ασβεστόλιθος για την δέσμευση του SO₂ σε CaSO₄, με ταυτόχρονη όμως αύξηση των εκπομπών N₂O, [60]).

Ένας σημαντικός στόχος για την κατασκευή ενός καταλύτη είναι η ανθεκτικότητα του στο SO₂. Αυτό πραγματοποιείται με την προσθήκη στοιχείων-ενισχυτών με χαμηλή τάση στον σχηματισμό θεικών (Ti, Zr) αυξάνοντας έτσι την αντοχή του καταλύτη στο SO₂. Μόνο μερικοί καταλύτες, σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, έχουν καταγραφεί με καλή ανθεκτικότητα στο SO₂, όπως είναι ο καταλύτης Co-ZSM-5 [61, 62] καθώς και οξειδωτικά συστήματα κυρίως με ενεργή φάση Rh₂O₃ [63, 64].

-Το **CO** είναι ένας αναγωγικός παράγοντας. Μπορεί εύκολα να απομακρύνει το οξυγόνο από την επιφάνεια του καταλύτη και ενισχύει την διάσπαση του N₂O σε καταλύτες που έχουν μία υψηλή σταθερή συγκέντρωση οξειδωμένων κέντρων [1].

-Η παρουσία του O_2 στο ρεύμα τροφοδοσίας, αναστέλλει την καταλυτική δραστηριότητα, καθώς το οξυγόνο διασπάται στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ισχυρά χημειοροφημένων ατόμων οξυγόνου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός συνόλου από μονοατομικό οξυγόνο που εμποδίζει την διάσπαση του N_2O . Η επίδραση του O_2 ποικίλει ανάλογα με το είδος του καταλύτη [65].

4.6 Στόχος παρούσας μελέτης

Σκοπός των πειραμάτων που ακολουθούν είναι η εύρεση ικανοποιητικού καταλυτικού συστήματος το οποίο να είναι αποτελεσματικό ως προς την διάσπαση του N_2O , σε όσο το δυνατόν χαμηλές θερμοκρασίες, με ανθεκτικότητα στην δηλητηρίαση και απενεργοποίηση από την ύπαρξη άλλων αερίων (O_2 , H_2O) και με δυνατότητα εφαρμογής του σε εμπορική κλίμακα (τόσο από πρακτικής όσο και οικονομικής άποψης). Στην εργασία, αντικείμενο μελέτης αποτελούν μονολιθικά καταλυτικά συστήματα, με ενεργή φάση ευγενές μέταλλο, χαμηλής φόρτισης (Pt), με τροποποίηση του φορέα ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) με οξείδια λανθανίου και δημητρίου.

-Μονολιθικά Καταλυτικά συστήματα

Όπως προαναφέρθηκε, τα τελευταία χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες στον τομέα της καταλυτικής διάσπασης του N_2O . Η πλειονότητα των ερευνών αυτών έχει επικεντρωθεί στην χρήση ζεόλιθων, η εμπορική εφαρμογή των οποίων είναι περιορισμένη, εξαιτίας της περιορισμένης υδροθερμικής σταθερότητας τους καθώς και εξαιτίας της ευαισθησίας σε δηλητήρια όπως το θείο [66, 65]. Τέλος, οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται σε πειραματικές δοκιμές, στη συντριπτική τους πλειοψηφία, είναι συνήθως σε μορφή πελλετών, σκόνης ή μικρών σφαιριδίων, μορφές οι οποίες δεν είναι αποτελεσματικές για βιομηχανικές εφαρμογές εξαιτίας του υψηλού ρυθμού ροής των αερίων [67, 68].

Η χρήση των μονολιθικών συστημάτων, η οποία εφαρμόστηκε με επιτυχία στην επεξεργασία των καυσαερίων αυτοκινήτων, είναι μία λύση στα παραπάνω προβλήματα, αφού μεταξύ των όλων πλεονεκτημάτων, προσφέρουν την δυνατότητα επεξεργασίας μεγάλων όγκων αερίων (υψηλές ταχύτητες, high space velocities), που μπορεί να εμπεριέχουν σωματίδια, λειτουργώντας με χαμηλή πτώση πίεσης [69, 57].

-Ευγενή μέταλλα στην ενεργή καταλυτική φάση

Η πειραματική μελέτη επικεντρώνεται τα τελευταία χρόνια σε καταλυτικά συστήματα όπου η ενεργή φάση τους αποτελείται από ευγενή μέταλλα, λόγω της εξαιρετικής θερμικής τους σταθερότητας, της ενεργότητάς τους και τέλος λόγω της υψηλότερης ανθεκτικότητας στην δηλητηρίαση και απενεργοποίηση από τα υπολείμματα του S στα καυσάερια. Μεταξύ αυτών, τα πιο πολύ-χρησιμοποιούμενα ευγενή μέταλλα είναι το ρόδιο (Rh), το παλλάδιο (Pd) και ο λευκόχρυσος (Pt).

Το παλλάδιο είναι ένας καλός καταλύτης οξείδωσης του CO και ακόμα καλύτερος για την οξείδωση των υδρογονανθράκων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Έχει καλύτερη αναγωγική δράση από τον λευκόχρυσο αλλά δεν είναι επαρκής για να αποτελέσει επιθυμητή λύση. Επίσης συνεισφέρει και στο φαινόμενο αποθήκευσης οξυγόνου ενώ το μειονέκτημα του είναι η ευαισθησία του στην δηλητηρίαση από το S [70].

Το ρόδιο αποτελεί ένα σημαντικό ευγενές μέταλλο με εκλεκτικότητα N₂/N₂O που αγγίζει το 100% ενώ συνεισφέρει σημαντικά και στην απομάκρυνση δύο άλλων ρύπων, του CO και των υδρογονανθράκων. Το κύριο μειονέκτημα του είναι η αλληλεπίδραση του με τον φορέα της Al₂O₃ σε θερμοκρασίες άνω των 600°C, απενεργοποιώντας τον καταλύτη [18]. Τέλος, το ρόδιο είναι πολύ σπανιότερο των άλλων ευγενών μετάλλων και επομένως σημαντικά ακριβότερο (Πίνακας 9) [70].

Πίνακας 10 Η αναλογία των ευγενών μετάλλων στα ορυκτά της Ν. Αφρικής

Ορυχείο	Pt	Pd	Rh
Merensky	19.6	8.3	1
UG	5.2	4.4	1
Platreef	14	15.3	1

Ο λευκόχρυσος αποτελεί έξοχο καταλύτη για τη μετατροπή των CO και των υδρογονανθράκων μέσω αντιδράσεων οξείδωσης, αλλά εμφανίζει ασήμαντη δραστικότητα και πολύ χαμηλή εκλεκτικότητα προς N₂ κατά τις αντιδράσεις αναγωγής των NO_x. Είναι πολύ ανθεκτικός σε σύγκριση με τα άλλα δύο ευγενή μέταλλα, Pd και Rh σε δηλητηρίαση (απενεργοποίηση) από διάφορες προσμίξεις που εμπεριέχουν τα καυσάερια [70]. Ωστόσο, η ενεργότητα του Pt εξαρτάται έντονα τόσο από τον φορέα στον οποίο διασπείρεται η ενεργή του φάση όσο και από την συγκέντρωση του λευκόχρυσου. Η μειωμένη του δραστικότητα κατά τις αντιδράσεις αναγωγής των NO_x οφείλεται στην παρεμπόδιση της διασπαστικής ρόφησης αυτών παρουσία O₂ μέσω των εξής δύο τρόπων: α) η επιφάνεια του

Pt εμφανίζεται λιγότερο καταλυτικά ενεργή παρουσία υψηλής μερικής πίεσης O₂ και β) η ρόφηση του O₂ έναντι του NO είναι ευνοϊκότερη στα καταλυτικά ενεργά κέντρα στις συνθήκες των καυσαερίων [71]. Στα μειονεκτήματα αυτά του λευκοχρύσου, η λύση δίνεται από την χρήση ενισχυτών.

-Τροποποίηση ή ενίσχυση του καταλυτικού συστήματος -CeO₂-La₂O₃

Ενισχυτές (ή προωθητές) είναι υλικά που προστίθενται σε μικρές συνήθως ποσότητες στην καταλυτική επιφάνεια ή στον φορέα για να προσδώσουν τις επιθυμητές ιδιότητες στο καταλυτικό σύστημα (αύξηση της ενεργότητας, εκλεκτικότητας).

Το CeO₂, αποτελεί έναν κοινό ενισχυτή των καταλυτικών ιδιοτήτων των εμπορικών καταλυτικών μετατροπών (TWCs), κυρίως εξαιτίας των οξειδωαναγωγικών ιδιοτήτων του οι οποίες επιδρούν τόσο στην καταλυτική ενεργότητα των κέντρων του μετάλλου όσο και στην σταθερότητα του φορέα [72]. Παρά το γεγονός ότι η κύρια επίδραση από την παρουσία του CeO₂ σχετίζεται με την ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου (OSC), έχουν γίνει προσπάθειες για την διευκρίνιση του τρόπου που επιδρά στην ηλεκτρονική κατάσταση των κέντρων μετάλλου σε συνδυασμό με το ρόλο της διεπιφάνειας μετάλλου/φορέα στην καταλυτική ενεργότητα [73, 74, 75].

Το La₂O₃ θεωρείται ένας πολλά υποσχόμενος ενισχυτής/σταθεροποιητής σε διάφορα καταλυτικά συστήματα δεδομένου ότι επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική δραστηριότητα, τη διασπορά των ευγενών μετάλλων, καθώς και τη σταθερότητα του φορέα Al₂O₃. Πιο συγκεκριμένα, τα ιόντα λανθανίου (La³⁺), προωθούν την θερμική σταθερότητα και την κινητικότητα του οξυγόνου και περιορίζουν τον μετασχηματισμό φάσης από γ-Al₂O₃ σε α-Al₂O₃ σε υψηλές θερμοκρασίες [76].

Σε προηγούμενες μελέτες που αφορούσαν την επίδραση των οξειδίων του δημητρίου ως συστατικό του επιστρώματος σε τριοδικούς καταλύτες (TWCs), φάνηκε ότι η «ενσωμάτωση» οξειδίων λανθανίου σε φορέα Al₂O₃ τροποποίησε σε μεγάλο βαθμό την οξειδωτική κατάσταση των ενεργών κέντρων, προωθώντας έτσι την καταλυτική ενεργότητα [77].

Το γεγονός ότι η διάσπαση του N₂O επηρεάζεται τόσο από τις ηλεκτρονικές ιδιότητες της επιφάνειας του καταλύτη όσο και το ρυθμό εκρόφησης του ισχυρά ροφημένου οξυγόνου, υποδηλώνει ότι η τροποποίηση της επιφανειακής χημείας του καταλύτη από οξείδια CeO₂ ή /και La₂O₃ τα οποία μπορούν να τροποποιήσουν την

οξειδωτική κατάσταση των κέντρων μετάλλου και την κινητικότητα των ατόμων οξυγόνου- μπορεί να παίξει σημαντικό ρόλο στις διεργασίες διάσπασης του N₂O.

Βιβλιογραφία 4^{ου} Κεφαλαίου

- [1] F. Kapteijn, J.Rodriguez-Mirasol, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 9 (1996) 25-64
- [2] E. W. R. Steacie and J.W. McCubbin, *Journal of Chemical Physics* 2 (1934) 585
- [3] L. Riekert, D. Menzel and M.Staid, in *Proceedings of 3rd International Congress on Catalysis*, 1965, pp. 387-395
- [4] W.M. Kalback and C.M. Sliepcevich, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 17 (1978) 165
- [5] C. Kordulis, H. Latsios, A. Lycourgiotis and P. Pomonis, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* articles, 86 (1990) 185
- [6] P. Pomonis, D. Vattis, A. Lycourgiotis and C.Kordulis, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 1 articles, 81 (1985) 2043
- [7] A.G. Keenan and R.D. Iyengar, *Journal of Catalysis*, 5 (1966) 301
- [8] M.LoJacono, M. Schiavello, D. Cordischi and G. Mercati, *Gazzetta Chimica Italiana*, 105 (1975) 1165
- [9] T.W. Dann, K.H. Schulz, M. Mann and M. Collings, *Applied Catalysis B*, 6 (1995) 1
- [10] Y. Li and J.N. Armor, *Applied Catalysis B*, 1 (1992) L21
- [6] G.G.d. Soete, *Rev.Inst.Franc. Petr.*, 48 (1993) 413
- [11] B. Rebenstorf, L. Larsson and R. Larsson, *Acta Chemica Scandinavica - Series A*, 32 (1978) 461

- [12] V.I. Sobolev, G.I. Panov, A.S. Klaritonov, V.N. Romannikov, A.M. Volodin and K.G. Ione, *Journal of Catalysis*, 139 (1993) 435
- [13] G. Centi, G. Cerrato, S. D'Angelo, U. Finardi, E. Giamello, M. Morterra and S. Perathoner, *Proceedings of Environmental Catalysis: 1st World Conference*, Pisa, Italy, 1995, pp. 175-178
- [14] G. Centi, S. D'Angelo and S. Perathoner, *Book of Abstracts, Europacat II*, Maastricht, The Netherlands (1995)
- [15] H.C. Zeng, J. Lin, W.K. Teo, J. Wu and K.L. Tan, *Materials Research Society Symposium Proceeding*, 344 (1994) 21
- [16] E.R.S. Winter, *Journal of Catalysis*, 19 (1970) 32
- [17] E.R.S. Winter, *Journal of Catalysis*, 34 (1974) 431
- [18] E.R.S. Winter, *Journal of Catalysis*, 15 (1969) 144
- [19] J.F. Read, *Journal of Catalysis*, 28 (1967) 428
- [20] T. Yamashita and M.A. Vannice, *Journal of Catalysis* submitted (1996)
- [21] R.M. Dell, R.A. Hess and S.W. Weller, *Actes du 2ieme Congres International sur la Catalyse*, Technip, Paris, 1961, pp. 1967-1980
- [22] Y. Saito, Y. Yoneda and S. Makishima, *Actes du 2ieme Congres International sur la Catalyse*, Technip, Paris, 1961, pp. 1937-1953
- [23] C.B. Amphlett, *Transactions of the Faraday Society* articles, 50 (1954) 273
- [24] M.L. Volpe and J.F. Reddy, *Journal of Catalysis*, 7 (1967) 76
- [25] M. Nakamura, H. Mitsuhashi and N. Takezawa, *Journal of Catalysis*, 138 (1992) 686
- [26] M. Nakamura, S.I. Fujita and N. Takezawa, *Catalysis Letters*, 14 (1992) 315

- [27] J. Nunan, J.A Cronin and J. Cunningham, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* articles, 81 (1985) 2027
- [28] X.Zhang, A.B. Walters and M.A. Vannice, *Applied Catalysis*, 4 (1994) 237
- [29] A. Cimino and F.Pepe, *Journal of Catalysis*, 25 (1972) 362
- [30] V. Indovina, D.Cordischi, M.Occhiuzzi and A. Arieti, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* articles, 75 (1979) 2177
- [31] A. Cimino, R. Bosco, V.Idovina and M.Schiavello, *Journal of Catalysis*, 5 (1966) 271
- [32] A.Cimino, V.Indovina, F.Pepe and Schiavello, *Journal of Catalysis*, 14 (1969) 69
- [33] T.A. Egerton, F.S.Stone and J.C. Vickerman, *Journal of Catalysis*, 33 (1974) 299
- [34] T.A. Egerton, F.S.Stone and J.C. Vickerman, *Journal of Catalysis*, 33 (1974) 307
- [35] R. Sundararajan and V. Srinivasan, in B. Viswanathan and C.N. Pillai (Editors), *Recent Developments in Catalysis*, Technip, Paris, 1992, pp. 381-389
- [36] R. Sundararajan and V. Srinivasan, *Applied Catalysis*, 73 (1991) 165
- [37] C. Angeletti, F. Pepe and P. Porta, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* articles, 74 (1978) 1595
- [38] J. Wang, H. Yasuda, K. Inumaru and M. Misono, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 68 (1995) 1226
- [39] S.L. Raj, B. Viswanathan and V. Srinivasan, *Journal of Catalysis*, 75 (1982) 185
- [40] C.S. Swamy and J. Christofer, *Catalysis Reviews, Science and Engineering*, 34 (1992) 409
- [41] K.V. Ramanujachari, K.M. Vijayakumar and C.S. Swamy, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 20 (1982) 233
- [42] K.V. Ramanujachari, N.Kameswari and C.S.Swamy, *Journal of Catalysis*, 86 (1984) 121

- [43] J. Christopher and C.S. Swamy, in B. Viswanathan and C.N. Pillai (Editors), *Recent Developments in Catalysis*, Technip, Paris, 1992, pp. 115-127
- [44] J. Christopher and C.S. Swamy, *Journal of Molecular Catalysis*, 62 (1990) 69
- [45] H. Yasuda, T. Nitadori, N. Mizuno and M. Misono, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 66 (1993) 3492
- [46] J. Christopher and C.S. Swamy, *Journal of Molecular Catalysis*, 68 (1991) 199
- [47] S. Kannan and C.S. Swamy, *Applied Catalysis*, 3 (1994) 109
- [48] J.N. Armor, T.A. Braymer, T.S. Farris, Y. Li, F.P. Petrocelli, E.L. Weist, S. Kannan and C.S. Swamy, *Applied Catalysis B*, 7 (1996) 397
- [49] J. Leglise, J.O. Petunchi and W.K. Hall, *Journal of Catalysis*, 86 (1984) 392
- [50] C.M. Fu, V.N. Korchak and W.K. Hall, *Journal of Catalysis*, 68 (1981) 166
- [51] G.I. Panov, V.I. Sobolev and A.S. Kharitonov, *Journal of Molecular Catalysis*, 61 (1990) 85
- [52] Y.F. Chang, J.G. McCarty and Y.L. Zhang, *Catalysis Letters*, 34 (1995) 163
- [53] H. Dandl and G. Emig, in *Proceedings of Environmental Catalysis: 1st World Conference*, Pisa, Italy, 1995, pp. 615-618
- [54] J. N. Armor and T.S. Farris, *Applied Catalysis B*, 4 (1994) L11
- [55] Y. Li and J.N. Armor, *Applied Catalysis B*, 3 (1993) 55
- [56] Y.F. Chang, J.G. McCarty, E.D. Wachsman and V.L. Wong, *Applied Catalysis B*, 4 (1994) 283
- [57] S. Akbar and R.W. Joyner, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* articles, 77 (1981) 803

- [58] L.G. Tejuca, J.L. Fierro and J.M.D Tascon, *Advances in Catalysis*, vol.36, Academic Press, New York, 1989, pp. 237-328
- [59] M.H. Kim, I.S. Nam and Y.G.Kim in *Proceedings of Environmental Catalysis: 1st World Conference*, Pisa, Italy, 1995, pp. 251-254
- [60] T. Shimizu and M.Inagaki, *Energy Fuels*, 7 (1993) 648
- [61] G. Zhang, T.Yamaguchi, H. Kawakami and T.Suzuki, *Appl.Catal.B* 1 (1992) L15
- [62] Y.Li, and J.N. Armor, *Appl.Catal.B*, 5 (1995) L257
- [63] T.W. Dann, K.H. Schulz, M.Mann and M.Collings, *Appl.Catal. B* 6 (1995) 1
- [64] N. Ikeyama, Y. Iwanaga, J.Torikai and M.Adachi, Patent JP 06190244 (1994)
- [65] V. Boissel, S. Tahir, C.A. Koh, *Applied Catalysis B: Environmental* 64 (2006) 234-242
- [66] J. Ma, N.M. Rodriguez, M.A. Vannice, R.T.K. Baker, *Top.Catal.*10 (2000) 27-38
- [67] G. Centi, S. Perathoner, F.Vazzana, M. Marella, M.Tomaselli, M.Mantegazza, *Advanced Environmental Research* 4 (2000) 325-338
- [68] S. Suarez, C. Saiz, M. Yates, J.A. Martin, P. Avila, J. Blanco, *Applied Catalysis B* 55 (2005) 57-64
- [69] S. Suarez, M. Yates, A.L. Petre, J.A. Martin, P. Avila, J. Blanco, *Applied Catalysis B: Environmental* 64 (2006) 302-311
- [70] Ι. Β. Γεντεκάκης, «Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Επιπτώσεις, Έλεγχος και Εναλλακτικές Τεχνολογίες», Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 1999
- [71] S. Bhattacharyya and R. K. Das, *International Journal of Energy Research*, 23 (1999) 351
- [72] A.Trovarelli, *Catal. Rev.Sci.Eng.*38 (1996) 439
- [73] P. Granger and G.Leclercq, *J.Phys. Chem C*111 (2007) 9905

[74] B.A. Riguette, S.Damyanova, G.Gouliev, C.M.P. Marques, L. Petrov and J.M.C.Bueno, J.Phys.Chem B 108 (2004) 5349

[75] A. Martinez-Arias, J.M Coronado, R. Cataluna, J.C Conesa and J.Soria, J.Phys.Chem.B 102 (1998) 4357

[76] X. Zhang, E. Long, Y. Li, J. Guo, L. Zhang, M. Gong, M. Wang, Y. Chen, Journal of Natural Gas Chemistry 18 (2009) 139-144

[77] V.Matsouka, M.Konsolakis, R.M. Lambert and I.V. Yentekakis, Appl. Catal.B 84 (2008) 715

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5°

Πειραματικό μέρος: Διαδικασία - Διάταξη

5.1 Παρασκευή Μονολιθικών Καταλυτών

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, στην παρούσα εργασία πραγματοποιείται η μελέτη καταλυτικών υλικών, τα οποία χρησιμοποιούν ένα σχετικά φθινό -σε σύγκριση με το Rh- ευγενές μέταλλο, τον Pt, με χαμηλό ποσοστό φόρτισης (0.1%wt.), υποστηριγμένο σε φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Τα υλικά αυτά χρησιμοποιήθηκαν ως επίστρωμα (washcoat) σε κεραμικά μονολιθικά δοκίμια και ενισχύθηκαν με την χρήση δομικών ενισχυτών (CeO_2 ή/και La_2O_3). Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των μονολιθικών δοκιμών είναι η ακόλουθη:

- Παρασκευή καταλυτικών κόνεων (washcoat) με την μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης
- Έψηση στους 600°C διάρκειας 2 ωρών, για την διάσπαση των νιτρικών των πρόδρομων ενώσεων.
- Υγρή λειοτρίβηση των καταλυτικών σωματιδίων σε σφαιρόμυλο για την λήψη της κατάλληλης κοκκομετρίας που εγγυάται ισχυρή πρόσφυση του επιστρώματος στα μονολιθικά δοκίμια.
- Παρασκευή καταλυτικών αιωρημάτων με επιθυμητές ρεολογικές ιδιότητες, μέσα στα οποία εμβαπτίζονται τα μονολιθικά δοκίμια. Η διαδικασία της εμβάπτισης επαναλαμβάνεται μέχρι το ποσοστό φόρτισης του επιστρώματος να φτάσει το 20% κ.β επί του συνολικού.
- Έψηση στους 600°C διάρκειας 2 ωρών, για την διάσπαση των νιτρικών των πρόδρομων ενώσεων.

-Μέθοδος ταυτόχρονης συγκαταβύθισης

Η παρασκευή των ενισχυμένων φορέων πραγματοποιήθηκε με βάση την μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης. Η διαδικασία πραγματοποιείται με διάλυση και ανάμιξη

των κατάλληλων ποσοτήτων των πρόδρομων νιτρικών ενώσεων $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99.5%) σε 100mL δις αποσταγμένου H_2O σε ποτήρι ζέσεως. Στην συνέχεια προστίθεται υδροξείδιο του αμμωνίου NH_4OH (13.4M) μέχρι να σταθεροποιηθεί το pH του διαλύματος στην τιμή 10. Ακολουθεί διήθηση και πλύσιμο του ιζήματος με διάλυμα απιονισμένου νερού και υδροξειδίου του αμμωνίου με pH 10. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με ξήρανση στους 110°C για 12 ώρες και έψηση σε φούρνο, υπό ατμόσφαιρα αέρα, στους 600°C για 2 ώρες για την διάσπαση των νιτρικών των πρόδρομων ενώσεων.

Η προσθήκη της ενεργής φάσης (Pt) πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού, με την χρήση του πρόδρομου διαλύματος $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με ξήρανση στους 110°C για 12 ώρες και πύρωση στους 600°C για 2 ώρες.

-Εμβάπτιση κορδιεριστικών μονολιθικών δοκιμών στους πολφούς των καταλυτικών κόνεων

Για την παρασκευή ομοιόμορφων και ισχυρά προσφυόμενων επιστρωμάτων επί των μονολιθικών δοκιμών, είναι απαραίτητη η μείωση της μέσης διαμέτρου των καταλυτικών σωματιδίων. Τα καταλυτικά υλικά υπόκεινται σε υγρή λειοτρίβιση με σφαιρίδια $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Συγκεκριμένα, ειδικά πλαστικά φιαλίδια γεμίζονται με γαλάκτωμα που αποτελείται από 15wt% καταλύτη και 85wt% H_2O και στη συνέχεια προστίθενται σφαιρίδια $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ διαφόρων διαμέτρων (3–12mm) έτσι ώστε η υγρή φάση να αντιστοιχεί στο 1/3 του συνολικού όγκου. Για την σταθεροποίηση του αιωρήματος και την αποφυγή κροκίδωσης, προστίθενται 2-3 σταγόνες οργανικού άλατος του αμμωνίου ($\text{NH}_4\text{-PMA}$ ή ammonium salt of poly-methacrylic acid) γνωστού με την εμπορική ονομασία Darvan C (R.T. Vanderbilt Co., Norwalk CT, USA). Τα φιαλίδια τοποθετούνται στον σφαιρόμυλο όπου λαμβάνει χώρα άλεση για 24 hrs για τα καταλυτικά υλικά που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης.

Μετά την υγρή λειοτρίβιση, το γαλάκτωμα μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως και εφαρμόζεται ήπια θέρμανση υπό ανάδευση, έως ότου το τελικό αιώρημα να περιλαμβάνει 20-25 wt.% στερεά.

Στη συνέχεια, μονολιθικά δοκίμια κορδιεριστικής σύστασης, πυκνότητας 400 κελιών/in² (Corning, USA), διαμέτρου 22 mm και μήκους 10 mm, εμβαπτίζονται στο αιώρημα, σε θερμοκρασία 30°C και ανακινούνται σε αυτό για 1 min περίπου. Κατόπιν εξάγονται από το αιώρημα και τινάζονται έντονα πάνω από αυτό. Ακολουθεί εμφύσηση με πεπιεσμένο αέρα για την αποβολή της περίσσειας του αιωρήματος που φράζει τα κανάλια. Στη

συνέχεια, οι εμποτισμένοι μονόλιθοι υπόκεινται σε ξήρανση στους 110°C για 1 hr. Μετά την ξήρανση, οι μονόλιθοι ζυγίζονται για τον προσδιορισμό της επί της % κ.β. φόρτισης σε επίστρωμα και οι εμβαπτίσεις συνεχίζονται έως ότου επιτευχθεί φόρτιση σε καταλυτικό επίστρωμα 20±0.5 wt.% σε σχέση με το αρχικό βάρος των μονολιθικών δοκιμών (καθαρό βάρος). Η διαδικασία ολοκληρώνεται με πύρωση των μονολιθικών καταλυτικών δοκιμών στους 600°C για 2 hrs [1, 2].

Στον πίνακα 11 παρουσιάζεται η σύσταση των μονολιθικών δοκιμών που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία.

Πίνακας 11 Σύσταση μονολιθικών δοκιμών (wt.%)

ΣΥΣΤΑΣΗ ΜΟΝΟΛΙΘΙΚΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ (wt.%)					
Κωδικός Καταλύτη	ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΟΣ				Υπόστρωμα κορδιερίτη
	Pt	Al ₂ O ₃	CeO ₂	La ₂ O ₃	
Pt/Al	0.1	19.9	0	0	80
Pt/Al-Ce	0.1	15.9	4.0	0	80
Pt/Al-Ce-La	0.1	15.9	3.0	1.0	80

5.2 Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας

5.2.1 Πειραματική συσκευή

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η εργαστηριακή πειραματική συσκευή συνεχούς ροής, που απεικονίζεται στο σχήμα 14. Η πειραματική συσκευή αποτελείται από τα ακόλουθα τμήματα:

✓ **Σύστημα τροφοδοσίας & ελέγχου ροής:** Αποτελείται από φιάλες πεπιεσμένων αερίων και είναι εφοδισμένο με ρυθμιστές πίεσης, βαλβίδες και ηλεκτρονικά ροόμετρα μάζας για την παρασκευή του μίγματος των αντιδρώντων αερίων που χρησιμοποιήθηκαν στο εκάστοτε πείραμα καθώς και για την ρύθμιση, την μέτρηση και τον έλεγχο της ροής του. Τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν N₂O, CO, H₂, O₂, C₃H₆ ενώ τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν για την προεργασία ήταν H₂ και He.

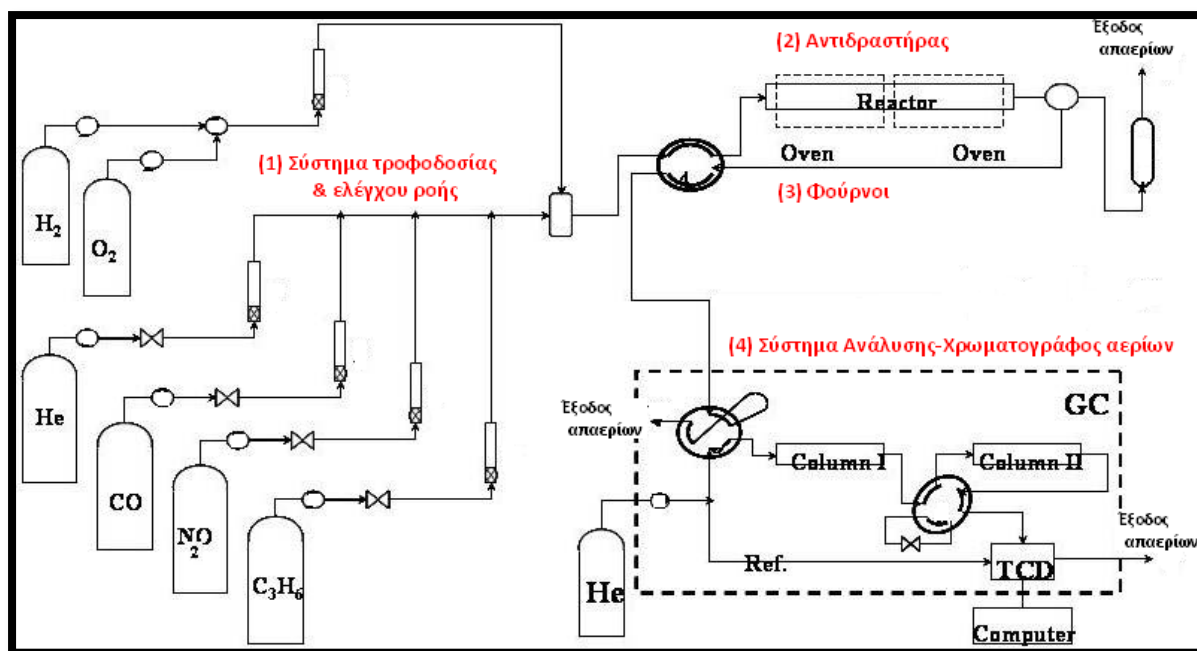
Πίνακας 12 Σύσταση αερίων που χρησιμοποιήθηκαν στο μίγμα τροφοδοσίας και στην επεξεργασία

Αέρια Μίγματος	Αέρια Επεξεργασίας
5% N ₂ O/He	99,999 % He
10.1% CO/He	
20.7% O ₂ /He	
10% C ₃ H ₆ /He	100% H ₂

Για την επίτευξη της επιθυμητής σύστασης τα αέρια αυτά αραιώνονται με υπερκάθαρο He (99.999%) και στην συνέχεια διαβιβάζονται στον αντιδραστήρα σε ατμοσφαιρική πίεση. Στο σύστημα τροφοδοσίας υπάρχει επιπλέον μία τετράπορτη βαλβίδα αμέσως μετά από τον θάλαμο ανάμιξης των αντιδρώντων η οποία προσφέρει την δυνατότητα προσδιορισμού των αρχικών συγκεντρώσεων των αντιδρώντων, παρακάμπτοντας τον αντιδραστήρα (by pass), κατευθύνοντας το αντιδρόν μίγμα απευθείας στο σύστημα ανάλυσης.

✓ **Αντιδραστήρας:** Ο αντιδραστήρας είναι κατασκευασμένος από κυλινδρικό σωλήνα χαλαζία (quartz), μήκους 30cm, και εσωτερικής διαμέτρου (ID) 24mm. Είναι συνεχούς ροής και στο κέντρο του τοποθετούνται τα μονολιθικά δοκίμια. Η θέρμανση του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται με φούρνο κυλινδρικής διατομής από χαλαζία, θερμοκρασία του οποίου ρυθμίζεται με αναλογικό ρυθμιστή ενώ η μέτρηση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα πραγματοποιείται μέσω ενός θερμοστοιχείου K-τύπου, τοποθετημένου στην έξοδο και κατά την αξονική διεύθυνση του αντιδραστήρα.

✓ **Σύστημα ανάλυσης:** Το σύστημα ανάλυσης αποτελείται από χρωματογράφο αερίων (Shimadzu 14B) ο οποίος είναι εφοδιασμένος με δύο στήλες, ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και ειδικό λογισμικό πρόγραμμα ολοκλήρωσης των κορυφών έκλουσης των διαφόρων συστατικών του μίγματος προς συγκεντρώσεις. Για την δειγματοληψία χρησιμοποιείται εξάπορτη βαλβίδα 1/16", βρόγχου χωρητικότητας 0.5ml ενώ εναλλακτικά υπάρχει χώρος έκχυσης των αερίων. Το φέρον αέριο είναι το He, με ροή στα 25ml/min σε κάθε στήλη. Οι στήλες που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό των αερίων είναι η Porapak-N (PN) και η Molecular Sieve 5A (MS). Οι δύο στήλες είναι παράλληλα συνδεδεμένες και η εναλλαγή τους επιτυγχάνεται μέσω μιας τετράπορτης βαλβίδας. Η Molecular Sieve 5A λειτουργεί ισοθερμοκρασιακά (80° C) και χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό των αερίων O₂, N₂, και CO και η Porapak-N λειτουργεί με πρόγραμμα ανόδου της θερμοκρασίας (80° C → 120° C) και χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό των αερίων CO₂, N₂O, και C₃H₆ [1], [3].



Εικόνα 14 Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής συσκευής: (1) σύστημα τροφοδοσίας και ελέγχου ροής, (2) αντιδραστήρας, (3) φούρνοι, (4) σύστημα ανάλυσης

5.2.2 Πειραματική διαδικασία

Κατά την διάρκεια όλων των πειραμάτων ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- ✓ Αύξηση της θερμοκρασίας από $T_{\text{δωμ}}$ στους 400°C υπό ροή He
- ✓ Αναγωγή για 30min ($T=400^{\circ}\text{C}$) με H_2
- ✓ Μείωση της θερμοκρασίας υπό ροή He στους 200°C
- ✓ Παροχή του μίγματος αερίου (πίνακας 5), εκτός αντιδραστήρα για ρύθμιση των επιθυμητών συγκεντρώσεων μέσω του χρωματογράφου.
- ✓ Σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι 600°C και λήψη μετρήσεων.

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν αφορούν στην

1. Επιλογή βέλτιστου καταλύτη ως προς την αποδόμηση του υποξειδίου του αζώτου (N_2O).
2. Μελέτη της επίδρασης του οξυγόνου στην απόδοση των καταλυτικών συστημάτων.
3. Μελέτη της επίδρασης της μεταβολής της παροχής του αερίου μίγματος.
4. Μελέτη της επίδρασης του CO ως αναγωγικό μέσο.
5. Μελέτη της επίδρασης του C_3H_6 ως αναγωγικό μέσο.
6. Μελέτης της επίδρασης του H_2O

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά τα πειράματα και οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκαν.

Πίνακας 13 Συνοπτικός πίνακας πειραμάτων

Α/Α	Ονομασία Καταλύτη	Συνθήκες Αντίδρασης						T (° C)
		N ₂ O (ppm)	O ₂ (%)	CO (ppm)	C ₃ H ₆ (ppm)	H ₂ O (%)	GHSV (h ⁻¹)	
1.	Pt/Al	1 000	-	-	-	-	15 000	200-600
2.	Pt/Al-Ce	1 000	-	-	-	-	15 000	200-600
3.	Pt/Al-Ce-La	1 000	-	-	-	-	15 000	200-600
4.	Pt/Al	1 000	2%	-	-	-	15 000	200-600
5.	Pt/Al-Ce	1 000	2%	-	-	-	15 000	200-600
6.	Pt/Al-Ce-La	1 000	2%	-	-	-	15 000	200-600
7.	Pt/Al-Ce-La	1 000	2%	-	-	-	10 000	200-600
8.	Pt/Al-Ce-La	1 000	2%	-	-	-	25 000	200-600
9.	Pt/Al-Ce-La	1 000	-	1 000	-	-	15 000	200-600
10.	Pt/Al-Ce-La	1 000	2%	1 000	-	-	15 000	200-600
11.	Pt/Al-Ce-La	1 000	0,15%	1 000	-	-	15 000	200-600
12.	Pt/Al-Ce-La	4 000	-	0-8000	-	-	-	330
13.	Pt/Al-Ce-La	1 000	2%	1 000	-	-	15 000	330 ^a
14.	Pt/Al-Ce-La	1 000	-	-	1 000	-	15 000	200-600
15.	Pt/Al-Ce-La	1 000	2%	-	1 000	-	15 000	200-600
16.	Pt/Al-Ce-La	1 000	2%	-	-	3%	15 000	500

^a Στο πείραμα αυτό αρχικά προστέθηκαν 1000ppm N₂O στους 330° C μέχρι να σταθεροποιηθεί το ποσοστό απομάκρυνσης του N₂O, στην συνέχεια διακοπή της παροχής σε N₂O και άμεση έναρξη της τροφοδοσίας σε CO (1000ppm) μέχρι οι ενδείξεις του χρωματογράφου σε CO₂ να μηδενιστούν, και πάλι διακοπή της τροφοδοσίας CO και έναρξη παροχής σε N₂O.

Η απόδοση των καταλυτικών συστημάτων εκφράζεται ως επί τοις % μετατροπή του ρύπου N₂O που εκφράζεται από τον τύπο:

$$X_{N2O} = \frac{[N2O]_{in} - [N2O]_{out}}{[N2O]_{in}} * 100$$

5.3 Πειράματα Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας

5.3.1 Πειραματική διάταξη των πειραμάτων υπέρυθρης φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS)

Η πειραματική διάταξη (εικόνα 15) η οποία χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων υπέρυθρης φασματοσκοπίας απαρτίζεται από:

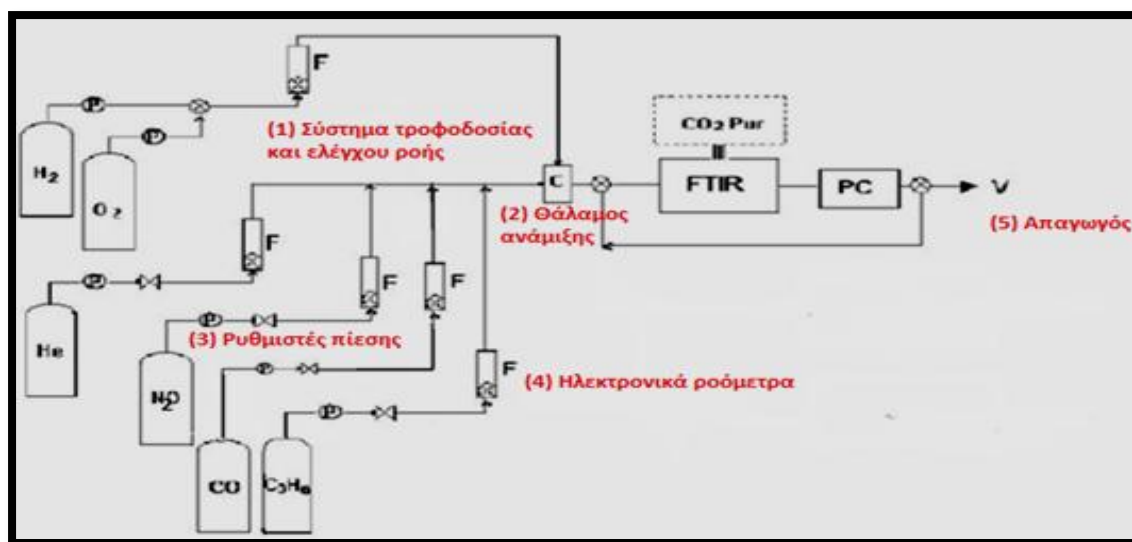
✓ Σύστημα τροφοδοσίας αερίων και ελέγχου ροής: Το σύστημα τροφοδοσίας περιλαμβάνει φιάλες πεπιεσμένων αερίων με περιεκτικότητες: 5% N₂O/He, 10.1% CO/He,

10% C_3H_6/He , 20.7% O_2/He , 20% H_2/He και υπερκάθαρο He (99.999Το αέριο μίγμα διοχετεύτηκε στο κελί σε πίεση 1 bar και συνολική παροχή $80\text{cm}^3/\text{min}$.

✓ *Φασματοφωτόμετρο Excalibur FTS 3000 και σύστημα καθαρισμού του αέρα (Claind, Italy, CO_2 -PUR model):* Το φασματοφωτόμετρο Excalibur FTS 3000 διαθέτει ανιχνευτή υδραργύρου καδμίου τελλουρίου MCT (Mercury – Cadmium – Telluride), ο οποίος λειτουργεί με υγρό άζωτο σε θερμοκρασία 77K και κελί IR (Specac, Environmental Chamber DRIFT model). Το δείγμα τοποθετείται στο κελί σε μορφή λεπτόκοκκης σκόνης ($\sim 80\text{mg}$) με επίπεδη επιφάνεια για μεγιστοποίηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Τα φάσματα λαμβάνονται με ανάλυση 2cm^{-1} και σάρωση 64 scans. Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων οι εξωτερικοί καθρέπτες καθαρίζονται με ξηρό αέρα απαλλαγμένο από CO_2 ο οποίος παράγεται από ένα σύστημα καθαρισμού αέρα (Claind, Italy, CO_2 -PUR model).

✓ *Ηλεκτρονικό υπολογιστή για ανάλυση των αποτελεσμάτων*

Η τεχνική της επιτόπιας φασματοσκοπίας υπερύθρου διάχυτης ανάκλασης χρησιμοποιήθηκε σε δυο είδη πειραμάτων. Η πρώτη σειρά περιλαμβάνει ρόφηση του CO σε θερμοκρασία δωματίου (25°C) για τον προσδιορισμό της διασποράς και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του μετάλλου. Η δεύτερη σειρά πειραμάτων περιλαμβάνει in situ επεξεργασία των καταλυτών Pt/Al, Pt/Al-Ce-La με σκοπό την κατανόηση του μηχανισμού δράσης των τροποποιητών/ενισχυτών και την επεξήγηση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας με βάση την επιφανειακή χημεία των καταλυτικών υλικών [1],[4].



Εικόνα 15 Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης IR

Επίδραση των δομικών ενισχυτών CeO_2 και La_2O_3 στην επιφανειακή και καταλυτική συμπεριφορά μονολιθικών καταλυτών Pt/ Al_2O_3 κατά την διάσπαση του N_2O

5.3.2 Προσδιορισμός της διασποράς και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του μετάλλου

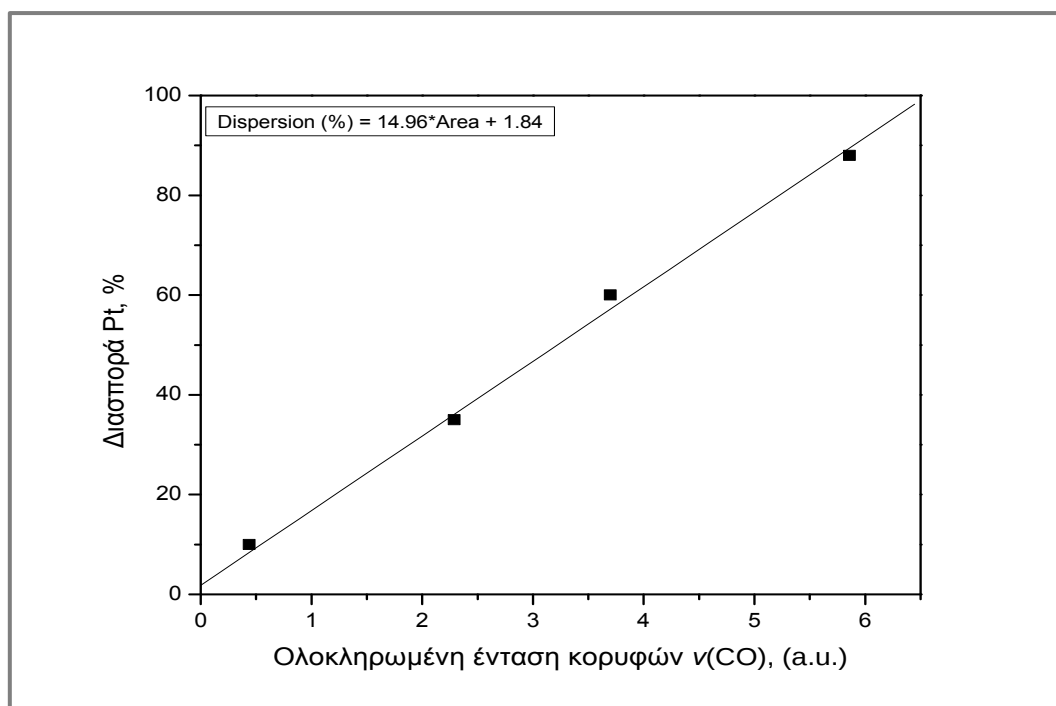
Για τον προσδιορισμό της διασποράς του Pt εφαρμόστηκε μία νέα μέθοδος που αναπτύχθηκε πρόσφατα στο εργαστήριο Φυσικών και Χημικών Διεργασιών [1]. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στον προσδιορισμό του ποσού του CO που προσροφάται μόνο στον Pt μέσω της υπέρυθρης φασματοσκοπίας.

Ο προσδιορισμός της διασποράς του Pt επιτυγχάνεται μέσω μιας καμπύλης βαθμονόμησης η οποία συσχετίζει απευθείας τη διασπορά με την ολοκληρωμένη ένταση των κορυφών που αντιστοιχούν σε γραμμικά ροφημένο CO, $\nu(\text{CO})$, στο μέταλλο.

Συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν 4 καταλύτες 0.5 w.t% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, οι οποίοι έχουν υποστεί διαφορετικές συνθήκες προεργασίας, με στόχο την επίτευξη μεγάλου εύρους τιμών διασποράς. Καθώς οι καταλύτες αυτοί δεν περιέχουν CeO_2 στο υπόστρωμα, οι τιμές της διασποράς του μετάλλου προσδιορίστηκαν με την συμβατική μέθοδο της χημορρόφησης H_2 [5].

Στο διάγραμμα 1 παρουσιάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης που προέκυψε από την γραμμική συσχέτιση της διασποράς του Pt με την ολοκληρωμένη ένταση (integrated intensity) των κορυφών που αντιστοιχούν σε γραμμικά ροφημένο CO σε κέντρα λευκόχρυσου. Από την καμπύλη αυτή, είναι πλέον δυνατός ο προσδιορισμός της διασποράς του μετάλλου σε καταλύτες που περιέχουν CeO_2 , μέσω του υπολογισμού της ολοκληρωμένης έντασης των κορυφών $\nu(\text{CO})$ από τα αντίστοιχα υπέρυθρα φάσματα.

Στο διάγραμμα 2 παρουσιάζονται τα φάσματα που αποκτήθηκαν μετά από ρόφηση CO στους 25°C στους καταλύτες που παρασκευάστηκαν. Από τα φάσματα αυτά προσδιορίστηκε το ποσό του αερίου CO που χημορροφάται πάνω στα κέντρα Pt (κορυφές στην περιοχή 1950-2150 cm^{-1}) και κατόπιν μέσω της καμπύλης βαθμονόμησης του διαγράμματος 1, η διασπορά του Pt.



Διάγραμμα 1 Διασπορά του Pt σαν συνάρτηση της ολοκληρωμένης έντασης των κορυφών ν(CO) σε καταλύτες Pt/Al₂O₃ γνωστής διασποράς [1]

Στη συνέχεια, από τη διασπορά (D), υπολογίζεται το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών του Pt ($\bar{d}_{Pt}$) από την παρακάτω εξίσωση:

$$\bar{d}_{Pt} = 6 \left(\frac{V_{Pt}}{a_{Pt}} \right) \left(\frac{1}{D} \right) \quad (5.1)$$

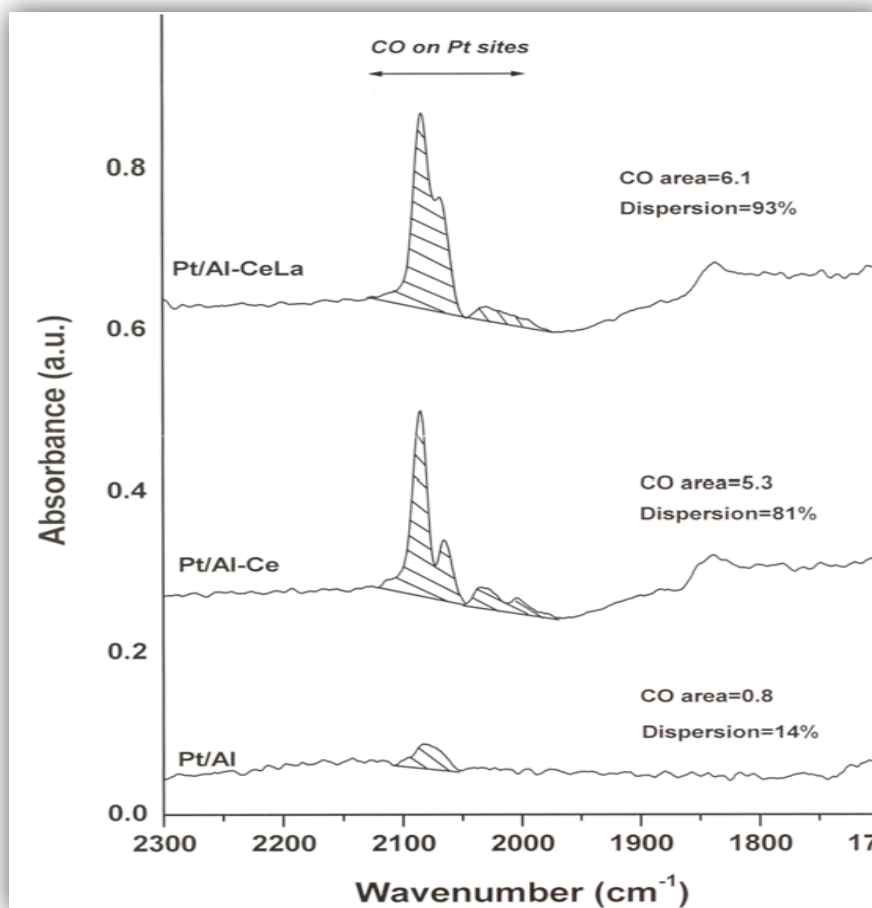
όπου, V_{Pt} : ο όγκος που καταλαμβάνει ένα άτομο Pt ($V_{Pt} = \frac{AB_{Pt}}{\rho \times N_{AV}}$, όπου ρ η πυκνότητα

του Pt, $\rho = 21.45 \text{ g/cm}^3$)

a_{Pt} : η επιφάνεια που καταλαμβάνει ένα άτομο Pt ($a_{Pt} = 1/d_{Pt}$, όπου d_{Pt} η επιφανειακή πυκνότητα του Pt, $d_{Pt} = 1.53 \times 10^{19} \text{ atoms/m}^2$ [8, 9].

Με βάση τη σχέση (5.1) και την αντικατάσταση των παραπάνω τιμών σε αυτήν, υπολογίζεται η μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών του Pt (σε nm) από την εξίσωση (5.2):

$$\bar{d}_{Pt} = 1.38/D \quad (5.2)$$



Διάγραμμα 2 Υπέρυθρα φάσματα των ενισχυμένων με CeO_2 και La_2O_3 καταλυτών $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ μετά από ρόφιση CO στους 25°C

Στον πίνακα 14 παρουσιάζονται οι τιμές διασποράς Pt, καθώς και η μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών Pt, για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν.

Πίνακας 14 Τιμές διασποράς του Pt και μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών

Καταλύτης	Διασπορά Pt, %	Μέση διάμετρος κρυσταλλιτών (nm)
Pt/Al	14	9.8
Pt/Al-Ce	81	1.7
Pt/Al-CeLa	93	1.5

Στα πειράματα ρόφησης του CO με σκοπό τον προσδιορισμό της διασποράς και κατ' επέκταση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του λευκοχρύσου, το δείγμα (~80mg)

τοποθετείται στο κελί και η επιφάνειά του ομαλοποιείται έτσι ώστε να μεγιστοποιηθεί η ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η ακόλουθη:

1. Αύξηση της θερμοκρασίας στους 400° C υπό ροή He με παροχή 60 cm³/min
2. Αναγωγή με 20% H₂/He στους 400°C για 60 min με παροχή 60 cm³/min
3. Μείωση θερμοκρασίας στους 25° C υπό ροή He με παροχή 60 cm³/min
4. Λήψη φάσματος αναφοράς (background) στους 25° C υπό ροή He.

Στην συνέχεια διοχετεύεται στο κελί 0.5% CO/He και λαμβάνονται φάσματα έως τον κορεσμό του Pt σε CO. Στην συνέχεια ακολουθεί απομάκρυνση της αέριας φάσης και λήψη του φάσματος από το οποίο υπολογίζεται η ολοκληρωμένη ένταση των κορυφών ν(CO) [1].

5.3.3 Χρήση in situ υπέρυθρης φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS)

Στα πειράματα αυτά μελετήθηκε η επιφανειακή συμπεριφορά του καταλύτη Pt/Al καθώς και του δομικά τροποποιημένου Pt/Al-Ce-La με χρήση της φασματοσκοπίας υπέρυθρου (DRIFTS) υπό ροή CO. Το CO χρησιμοποιείται ως μόριο «ιχνηλάτης», διότι παρουσιάζει ομοιότητες με τον εξεταζόμενο αέριο ρύπο, N₂O, το οποίο δεν ανιχνεύεται στο υπέρυθρο φάσμα. Η πειραματική διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε είναι η ακόλουθη:

1. Αύξηση της θερμοκρασίας στους 400°C υπό ροή He με παροχή 60 cm³/min,
2. Αναγωγή με 20% H₂/He στους 400°C για 60 min με παροχή 60 cm³/min,
3. Λήψη φασμάτων αναφοράς στις επιθυμητές θερμοκρασίες (T: 25°, 100°, 200°, 300°, 400° και 450° C) υπό ροή He με παροχή 60 cm³/min
4. Εισαγωγή 0.5%CO/He στους 25° C και λήψη φασμάτων ως 10min, δηλαδή μέχρι τον κορεσμό του Pt με CO.
5. Ροή μόνο He στους 25° C και λήψη φασμάτων ως την επίτευξη ισορροπίας.
6. Αύξηση θερμοκρασίας υπό ροή He στις επιθυμητές θερμοκρασίες (100°, 200°, 300°, 400° και 450° C) και λήψη φασμάτων.

Στα πειράματα αυτά μελετήθηκε η ρόφηση του CO στην επιφάνεια των δύο καταλυτών καθώς και τα ροφημένα είδη που δημιουργούνται, έτσι ώστε να επεξηγηθούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα ενεργότητας.

Βιβλιογραφία 5^{ου} Κεφαλαίου

- [1] Β. Ματσούκα, Διδακτορική Διατριβή, ' Επίδραση της μεθόδου παρασκευής, σύστασης και δομής στην συμπεριφορά ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτών Pt για αντιδράσεις de-NO_x και οξείδωσης υδρογονανθράκων', Επιβλέπων Διατριβής: Ι.Γεντεκάκης, Γενικό Τμήμα Πολυτεχνείου Κρήτης, Χανιά, Δεκέμβριος, 2009
- [2] Α.Παπαβασιλείου, Διδακτορική Διατριβή, ' Μελέτες χημικής, θερμικής σταθερότητας και αντοχής καταλυτικών μετατροπών με βάση τον ηλεκτροθετικά ενισχυμένο Pt', Επιβλέπων διατριβής: Α. Τσετσέκου, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Αθήνα, 2009
- [3] Ι. Ραπακούσιος, Μεταπτυχιακή Διατριβή, ' Καινοτόμοι ολοκληρωμένοι καταλυτικοί μετατροπείς βενζινοκίνητων αυτοκινήτων βασιζόμενοι σε ένα μόνο μέταλλο. Μελέτες σε συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων', Χανιά, 2005
- [4] Σ. Κούκιου, Μεταπτυχιακή Διατριβή, 'Μελέτες FTIR σε ηλεκτροθετικά προωθημένες καταλυτικές επιφάνειες', Χανιά, 2007
- [5] M. Konsolakis and I.V.Yentekakis, Applied Catalysis B 29 (2001) 103

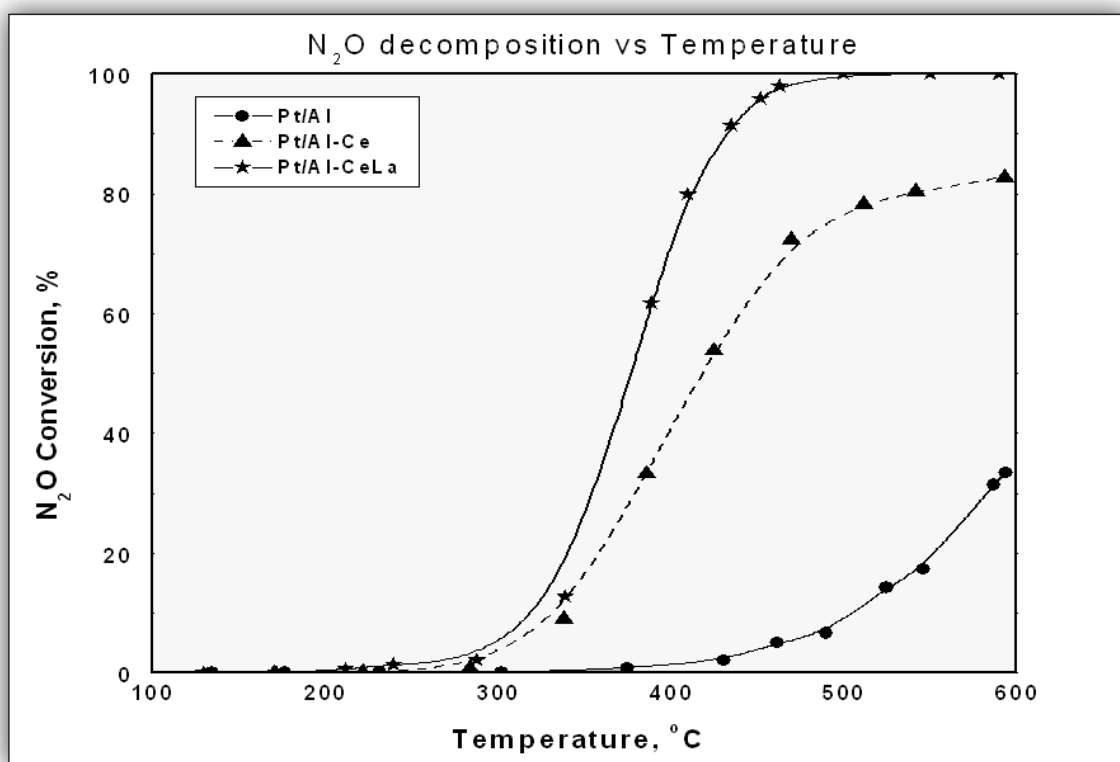
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

Αποτελέσματα Πειραμάτων

6.1 Καταλυτική μετατροπή του N₂O παρουσία και απουσία O₂

Στα διαγράμματα **3**, **4** και **5** απεικονίζεται η διάσπαση του N₂O συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Pt/Al, Pt/Al-Ce, και Pt/Al-CeLa παρουσία ή όχι O₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας.

Επικεντρώνοντας αρχικά στον μη-τροποποιημένο καταλύτη Pt/Al, απουσία O₂, είναι εμφανές ότι η διάσπαση του N₂O είναι περιορισμένη, επιτυγχάνοντας μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης ~ 35% σε θερμοκρασία 600° C (διάγραμμα **3**).

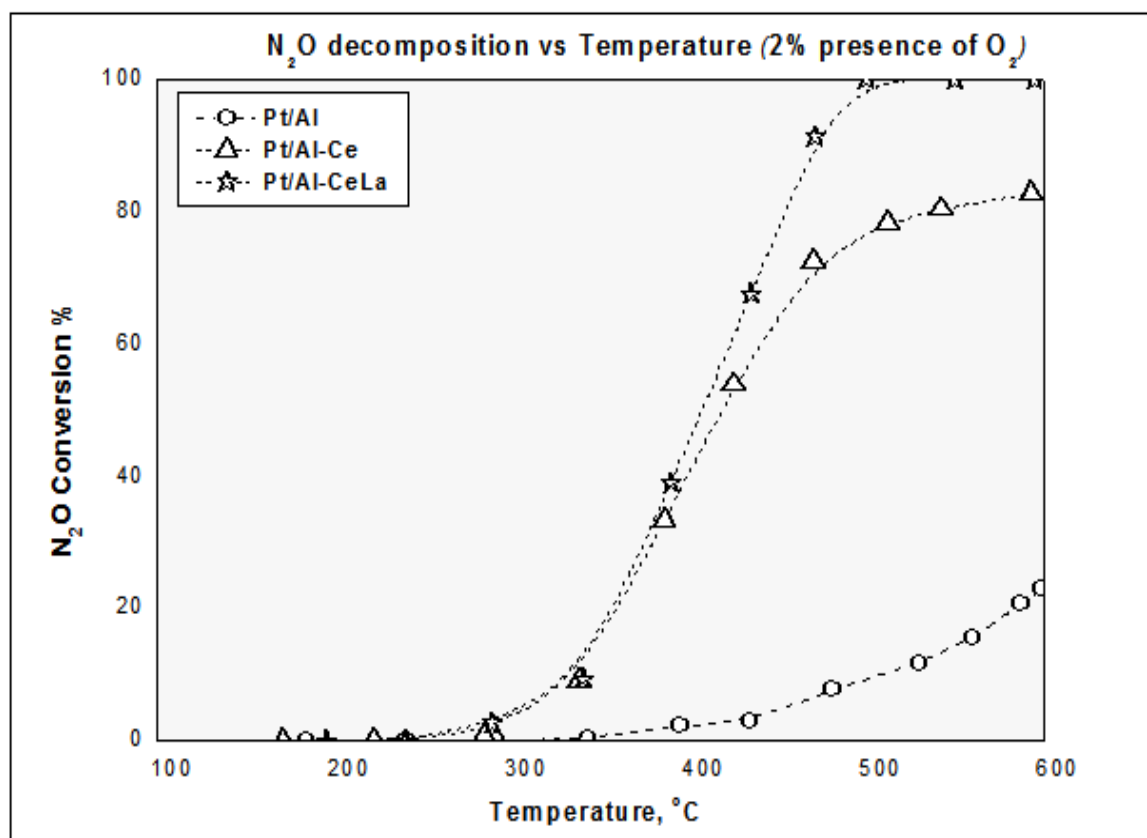


Διάγραμμα 3 Διάσπαση N₂O συναρτήσει της θερμοκρασίας: Pt/Al, Pt/Al-Ce, Pt/Al-Ce-La

Επίδραση των δομικών ενισχυτών CeO₂ και La₂O₃ στην επιφανειακή και καταλυτική συμπεριφορά μονολιθικών καταλυτών Pt/Al₂O₃ κατά την διάσπαση του N₂O

Η ήδη περιορισμένη καταλυτική δραστηριότητα του Pt/Al φαίνεται να δυσχεραίνεται ακόμα περισσότερο από την παρουσία οξυγόνου στο αέριο μίγμα, μετατοπίζοντας την καμπύλη μετατροπής του N_2O σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης του N_2O είναι 22% στους 600° C (διάγραμμα 4 & 5).

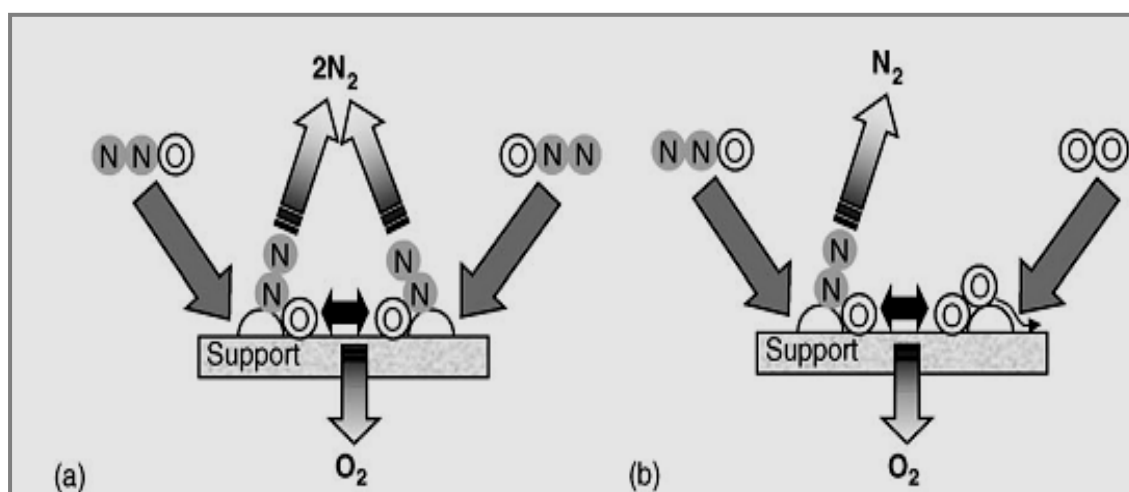
Εν τούτοις, η ενσωμάτωση του CeO_2 στον φορέα Al_2O_3 (καταλύτης Pt/Al-Ce) φαίνεται να βελτιώνει σημαντικά την απόδοση του καταλύτη, με το ποσοστό απομάκρυνσης να αυξάνεται σημαντικά προσεγγίζοντας το 90% στους 600° C σε μη οξειδωτικές συνθήκες (διάγραμμα 3). Είναι ενδεικτικό ότι η μετατροπή του N_2O ξεκινάει στους 300° C, και στους 405° C έχει επιτευχθεί 50% απομάκρυνση του ρύπου (T_{50} , light-off temperature) ενώ στον μη-τροποποιημένο καταλύτη Pt/Al, στην θερμοκρασία αυτή ξεκινάει η μετατροπή του N_2O (~400° C), (διάγραμμα 3). Η μετατροπή του N_2O φαίνεται να επηρεάζεται ελαφρά από την παρουσία O_2 , επιτυγχάνοντας μέγιστο ποσοστό διάσπασης ~83% και $T_{50}=420^\circ C$ (διαγράμματα 4 & 5).



Διάγραμμα 4 Διάσπαση N_2O συναρτήσει της θερμοκρασίας παρουσία 2% O_2 : Pt/Al, Pt/Al-Ce, Pt/Al-CeLa

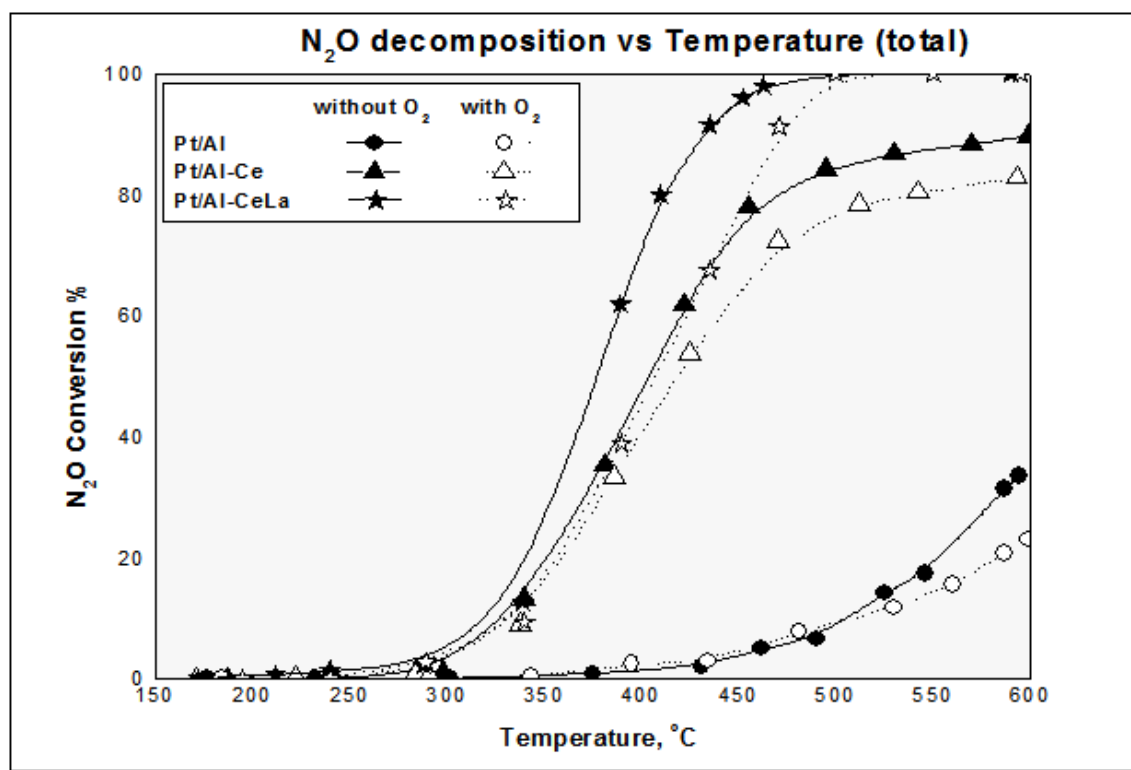
Τέλος, η προσθήκη La_2O_3 στον ήδη τροποποιημένο με CeO_2 φορέα Al_2O_3 (καταλύτης $\text{Pt}/\text{Al}-\text{CeLa}$), ενισχύει περαιτέρω την καταλυτική δραστηριότητα του καταλύτη. Απουσία O_2 , επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή στους 480°C , ενώ η T_{50} είναι κατά 30°C χαμηλότερη (375°C) συγκριτικά με τον καταλύτη $\text{Pt}/\text{Al}-\text{Ce}$ (διάγραμμα 3). Η παρουσία οξυγόνου, αναστέλλει ελαφρά την καταλυτική δραστηριότητα, μετατοπίζοντας την καμπύλη μετατροπής του N_2O σε υψηλότερες θερμοκρασίες (περίπου κατά $20-30^\circ\text{C}$, διάγραμμα 5).

Είναι φανερό ότι την βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά, παρουσιάζει ο τροποποιημένος καταλύτης ($\text{Pt}/\text{Al}-\text{CeLa}$), καθώς φαίνεται να επηρεάζεται σε μικρότερο βαθμό από την παρουσία του οξυγόνου στο ρεύμα τροφοδοσίας. Η ανασταλτική δράση του O_2 αποδίδεται στην προσρόφηση του στην επιφάνεια του καταλύτη, εμποδίζοντας έτσι την προσρόφηση και κατ'επέκτασιν την διάσπαση του N_2O .



Εικόνα 16 Απεικόνιση της διάσπασης του N_2O , για δύο διαφορετικές τροφοδοσίες αερίων (α) N_2O (b) $\text{N}_2\text{O} + \text{O}_2$ [1]

Πιο συγκεκριμένα, η παρουσία του O_2 στην αέρια φάση παρεμποδίζει την ενεργότητα του καταλύτη, λόγω ισχυρής χημisorption ειδών οξυγόνου, πανομοιότυπων με αυτά που παράγονται κατά την διάσπαση του N_2O [2]. Αυτό έχει ως συνέπεια την συγκέντρωση μονοατομικού οξυγόνου στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, παρεμποδίζοντας την διάσπαση του N_2O (Εικόνα 16).



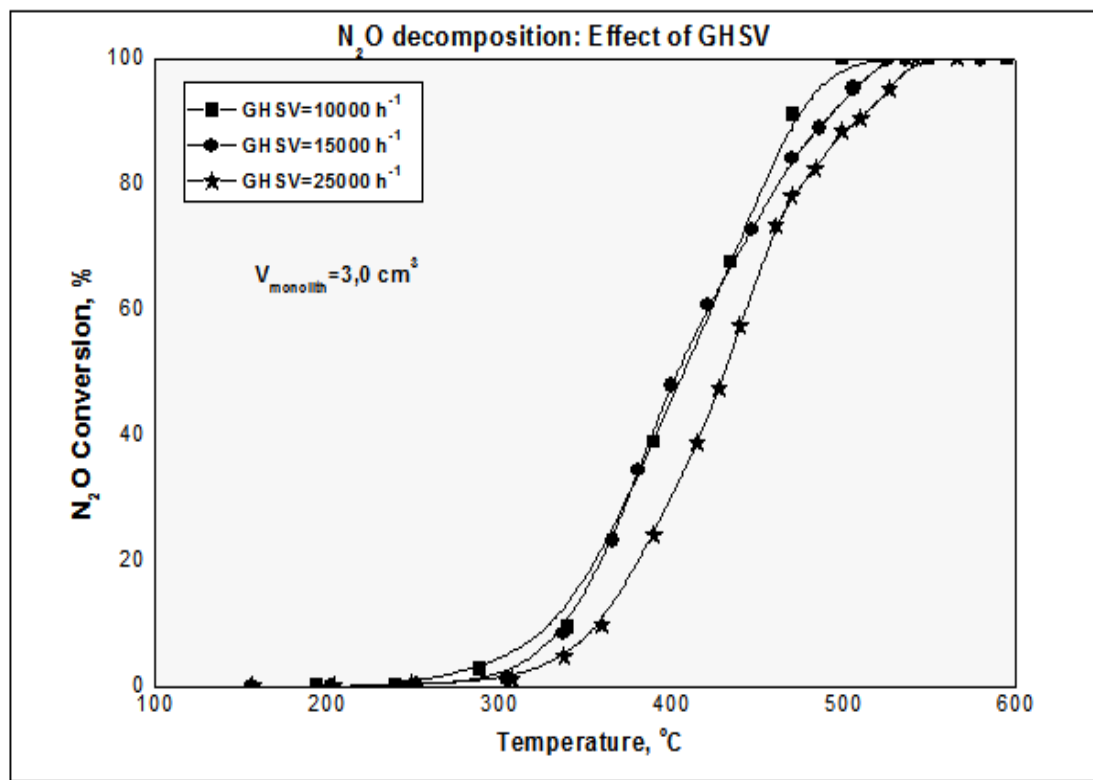
Διάγραμμα 5 Διάσπαση N₂O συναρτήσει της θερμοκρασίας (0-2% O₂): Pt/Al, Pt/Al-Ce, Pt/Al-CeLa

6.3 Επίδραση της ταχύτητας χώρου (GHSV, Gas Hourly Space Velocity)

Στο συγκεκριμένο πείραμα, μελετήθηκε η επίδραση της ταχύτητας χώρου αντιδραστήρα (GHSV, Gas Hourly Space Velocity) στην καταλυτική αποδοτικότητα του βέλτιστα ενισχυμένου καταλύτη (Pt/Al-CeLa). Οι τιμές GHSV που μελετήθηκαν ήταν 10 000, 15 000 και 25 000 h⁻¹.

Σύμφωνα με το διάγραμμα 4, φαίνεται ότι για GHSV= 10 000-15 000 h⁻¹, δεν παρουσιάζεται κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή στην διάσπαση του N₂O. Για GHSV= 25 000 h⁻¹, διακρίνεται μία ελαφριά μετατόπιση της καμπύλης, που σημαίνει ότι η διάσπαση του N₂O πραγματοποιείται σε ελαφρώς μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Παρόλα αυτά, στους 500° C ο καταλύτης είναι αρκετά ενεργός ώστε να επιτύχει την πλήρη διάσπαση του N₂O ανεξάρτητα από την GHSV που χρησιμοποιείται. Αυτό αποδεικνύει ότι σε μεγάλες θερμοκρασίες, ο ρυθμός αντίδρασης είναι αρκετά υψηλός ώστε να επιτευχθεί η πλήρης διάσπαση του N₂O ανεξάρτητα από τον ρυθμό ροής που χρησιμοποιείται. Αντιθέτως, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, όπου και ο ρυθμός της αντίδρασης είναι χαμηλότερος,

απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος επαφής στον αντιδραστήρα, επομένως η επίδραση της GHSV είναι πιο ευδιάκριτη [3].

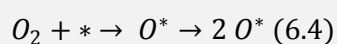
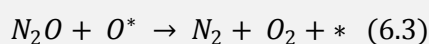
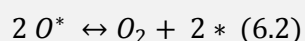


Διάγραμμα 6 Διάσπαση N₂O συναρτήσει της παροχής (GHVS)

Ωστόσο, σε κάθε περίπτωση δεν παρατηρείται σημαντική μείωση της καταλυτικής δραστηρότητας μετά την μεταβολή της GHSV, συμπέρασμα ιδιαίτερως σημαντικό για την πρακτική εφαρμογή του καταλύτη.

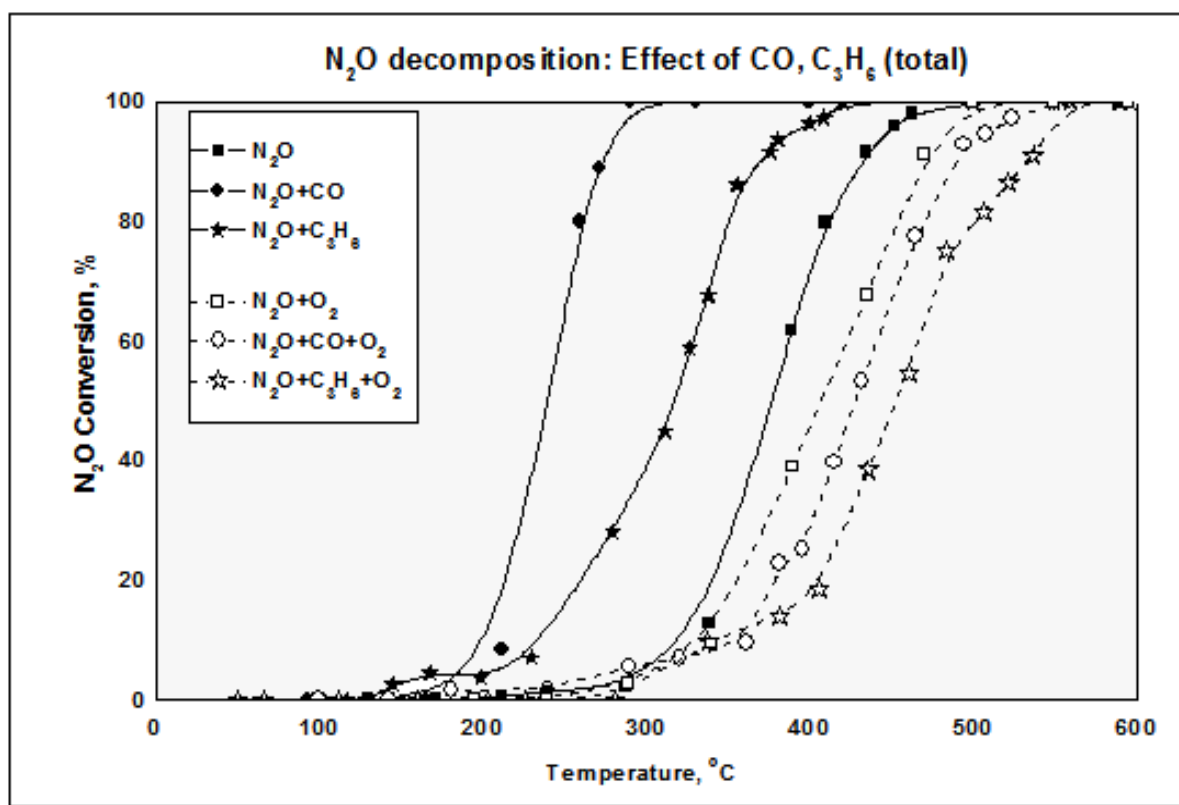
6.4 Καταλυτική διάσπαση N₂O παρουσία αναγωγικών μέσων (CO, C₃H₆)

Η χρήση ενός αναγωγικού μέσου αναμένεται να διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην διάσπαση του N₂O, λαμβάνοντας υπόψιν το μηχανισμό \ καταλυτικής διάσπασης του ρύπου αυτού:



Το παραπάνω μηχανιστικό σχήμα μπορεί να περιγραφεί ως διασπαστική ρόφηση του N_2O (Εξισ. (6.1)) η οποία ακολουθείται από την οξείδωση ενεργών κέντρων (Εξισ. (6.2)) και την διαδοχική μετακίνηση του εναποθετημένου οξυγόνου (Εξισ. (6.2) και (6.3)). Η απομάκρυνση του ροφημένου αυτού οξυγόνου είναι και ο περιοριστικός παράγοντας στην διάσπαση του N_2O . Η απομάκρυνση του οξυγόνου που έχει προσροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη είναι δυνατόν να επιτευχθεί ευκολότερα με την παρουσία ενός αναγωγικού παράγοντα όπως είναι υδρογονάνθρακες, NH_3 , CO και H_2 .

Δεδομένου ότι το CO και C_3H_6 αποτελούν συστατικά τα οποία υπάρχουν στα απαέρια, στην παρούσα ενότητα η επίδραση του CO και C_3H_6 στην διάσπαση του N_2O , μελετήθηκε τόσο σε οξειδωτικές όσο και αναγωγικές συνθήκες, στον βέλτιστα τροποποιημένο καταλύτη $Pt/Al-CeLa$ (διάγραμμα 7).



Διάγραμμα 7 Επίδραση αναγωγικών παραγόντων (CO , C_3H_6) στην διάσπαση του N_2O κάτω από οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες

Στο διάγραμμα 7 απεικονίζεται η επίδραση τόσο του CO όσο και του C_3H_6 στην διάσπαση του N_2O παρουσία και απουσία O_2 . Στο διάγραμμα αυτό συμπεριλαμβάνονται και οι καμπύλες άμεσης διάσπασης του N_2O έτσι ώστε να είναι εφικτή η σύγκριση των αποτελεσμάτων. Όπως είναι εμφανές, η παρουσία ενός αναγωγικού μέσου (απουσία O_2),

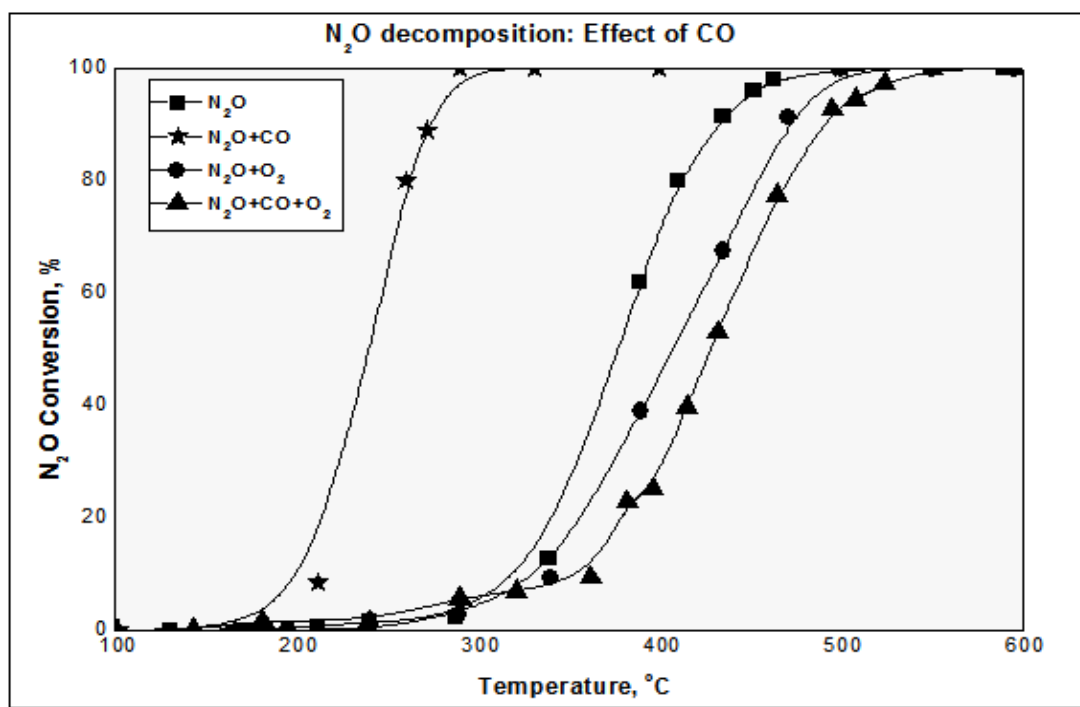
βελτιώνει την καταλυτική ενεργότητα, μετατοπίζοντας τις καμπύλες μετατροπής του N_2O σε χαμηλότερες θερμοκρασίες συγκριτικά με εκείνες που παρατηρήθηκαν στην άμεση διάσπαση του N_2O (πίνακας 15). Συγκεκριμένα, παρουσία CO, επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή του N_2O σε θερμοκρασία $290^\circ C$ σε σύγκριση με τους $480^\circ C$ που απαιτούνται απουσία κάποιου αναγωγικού μέσου (διάγραμμα 8).

Στην περίπτωση του C_3H_6 , η απαιτούμενη θερμοκρασία για την πλήρη μετατροπή του N_2O είναι $\sim 420^\circ C$, αρκετά υψηλότερη από εκείνη που απαιτείται παρουσία CO. Ωστόσο, παρουσία O_2 στο ρεύμα τροφοδοσίας, τόσο το CO όσο και το C_3H_6 , αναστέλλουν την καταλυτική ενεργότητα, με το CO να είναι πιο αποτελεσματικό από το C_3H_6 (διάγραμμα 9).

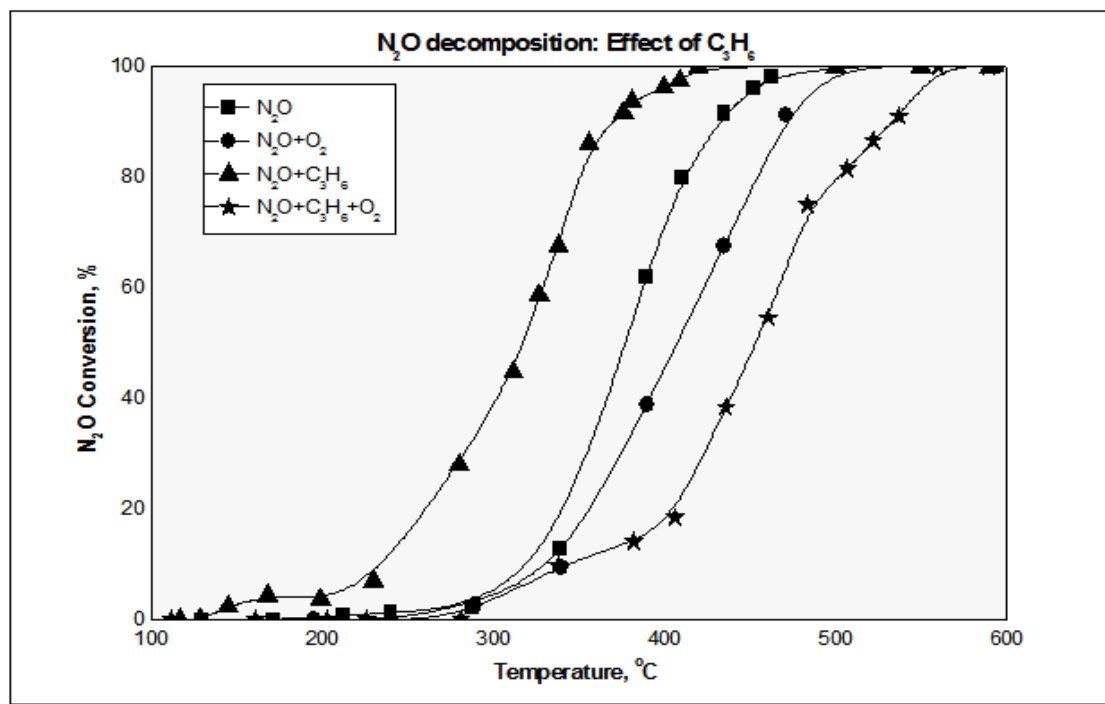
Πίνακας 15 Θερμοκρασία πλήρους μετατροπής N_2O σε διαφορετικές τροφοδοσίες για τον καταλύτη Pt/Al-Ce-La

Αέριο Μίγμα Τροφοδοσίας						
	N_2O	N_2O+CO	N_2O+O_2	N_2O+O_2+CO	$N_2O+C_3H_6$	$N_2O+O_2+C_3H_6$
$T_{100} (^\circ C)$	500	290	500	540	420	560

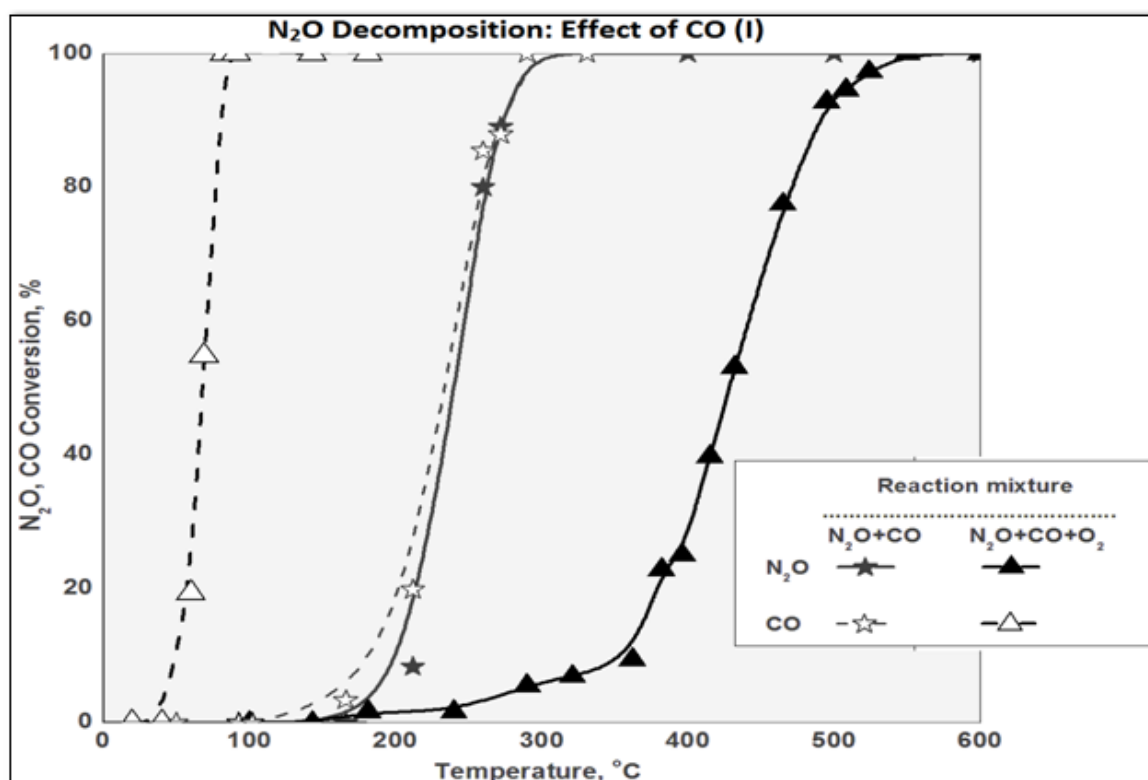
Ο ρόλος των αναγωγικών μέσων είναι ευδιάκριτος στα διαγράμματα 10 και 11, στα οποία απεικονίζονται οι καμπύλες μετατροπής του N_2O , CO και C_3H_6 παρουσία ή απουσία O_2 . Στην περίπτωση του CO (διάγραμμα 10), είναι φανερό ότι κάτω από αναγωγικές συνθήκες, (απουσία O_2), οι καμπύλες μετατροπής του CO και N_2O , συμπίπτουν στο σύνολο τους, κάτι που υποδηλώνει ότι η οξείδωση του CO πραγματοποιείται μέσω του O_{ads} που παράγεται κατά την διάσπαση του N_2O . Ωστόσο παρουσία O_2 (g), το CO μετατρέπεται πλήρως, σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία ($\sim 80^\circ C$) μέσω της αντίδρασης του με το O_2 (g), ενώ η καμπύλη διάσπασης του N_2O μετατοπίζεται σε αισθητά υψηλότερες θερμοκρασίες.



Διάγραμμα 8 Διάσπαση N_2O συναρτήσει της θερμοκρασίας : (α) $[N_2O]=1000\text{ppm}$, (β) $[N_2O]=1000\text{ppm}$, $[CO]=1000\text{ppm}$, (γ) $[N_2O]=1000\text{ppm}$, 2% O_2 , (δ) $[N_2O]=1000\text{ppm}$, $[CO]=1000\text{ppm}$, 2% O_2



Διάγραμμα 9 Διάσπαση N_2O συναρτήσει της θερμοκρασίας (I): (α) $[N_2O]=1000\text{ppm}$, (β) $[N_2O]=1000\text{ppm}$, $[C_3H_6]=1000\text{ppm}$, (γ) $[N_2O]=1000\text{ppm}$, 2% O_2 , (δ) $[N_2O]=1000\text{ppm}$, $[C_3H_6]=1000\text{ppm}$, 2% O_2

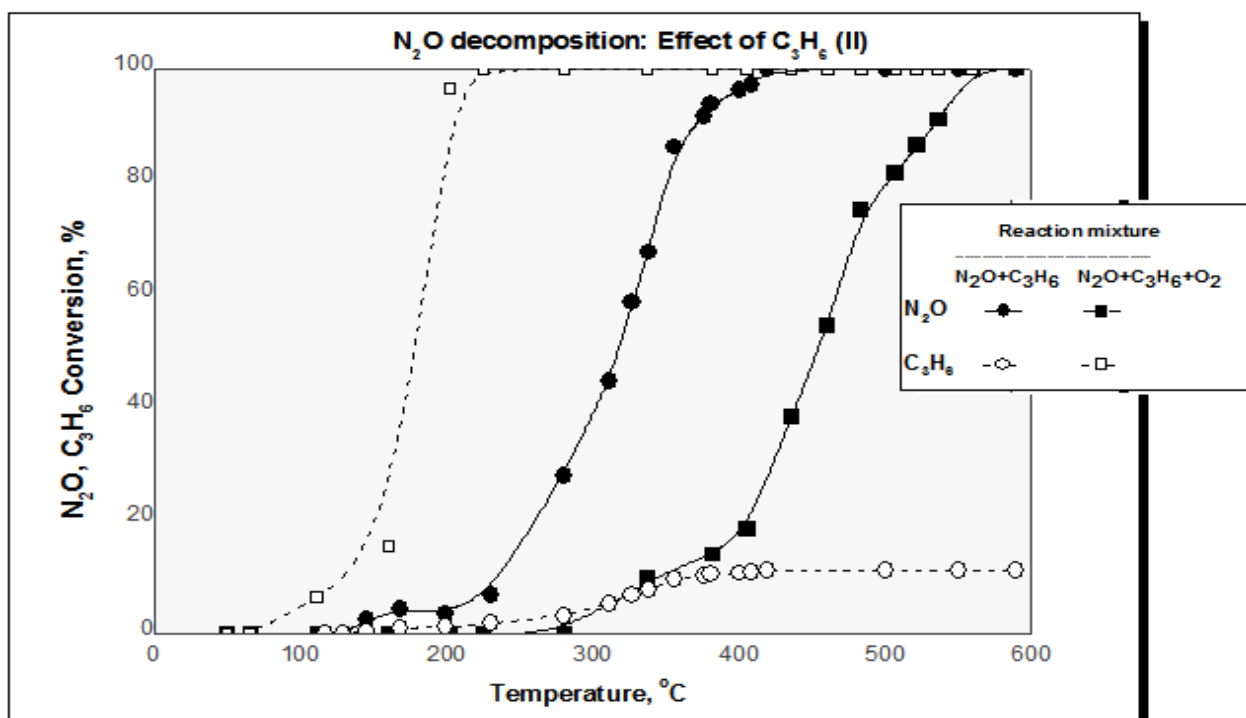


Διάγραμμα 10 Διάσπαση N₂O και CO (α) απουσία οξυγόνου, (β) παρουσία O₂

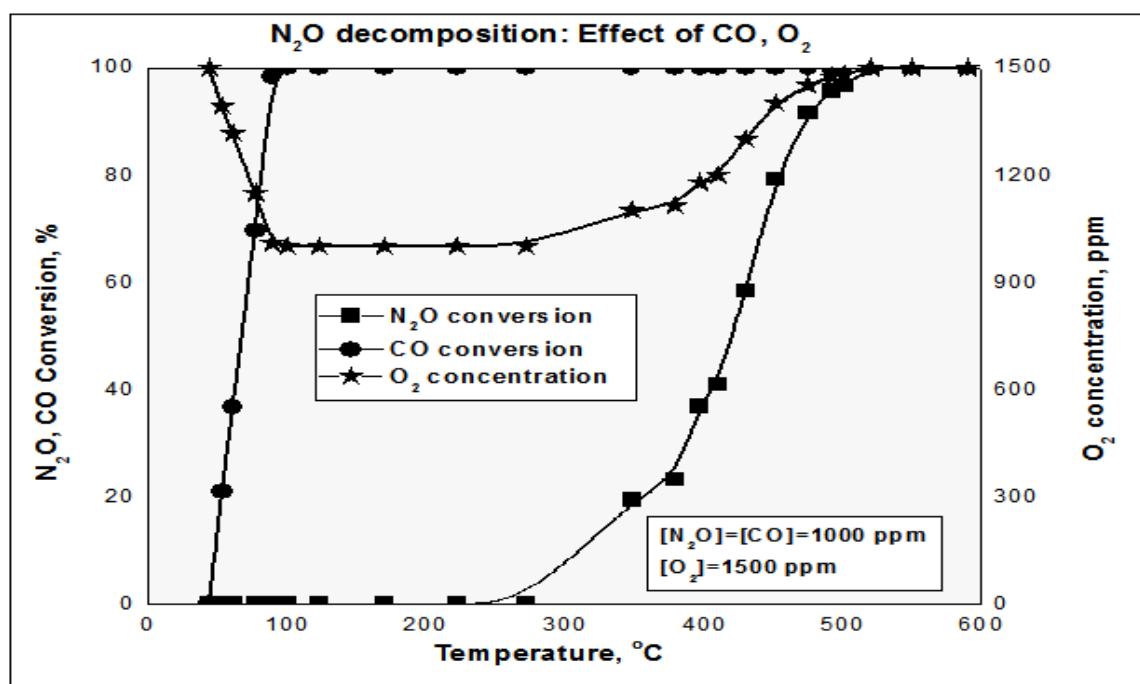
Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του C₃H₆ (διάγραμμα 11), παρόλο που στην συγκεκριμένη περίπτωση η καταλυτική δραστηριότητα ως προς την διάσπαση του N₂O είναι χαμηλότερη.

Θα πρέπει στο σημείο αυτό να αναφερθεί ότι σιγμοειδείς καμπύλες μετατροπής N₂O, CO και C₃H₆, παρατηρούνται κάτω από οξειδωτικές συνθήκες, υποδηλώνοντας ότι δεν υπάρχει άμεση αντίδραση του N₂O με τα αναγωγικά μέσα. Σε συμφωνία με αυτήν την παρατήρηση το N₂O ενεργοποιείται μετά την πλήρη εξάλειψη του CO ή C₃H₆.

Η εκλεκτική οξείδωση του CO από το O₂ της αέριας φάσης, O₂(g), αντί αυτού που προέρχεται από την διάσπαση του N₂O, είναι εμφανής στο διάγραμμα 12 στο οποίο απεικονίζεται η διακύμανση στην συγκέντρωση του O₂ συναρτήσει του ποσοστού μετατροπής του CO και του N₂O, κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης N₂O+CO παρουσία μικρής περίσσειας O₂ (1500 ppm). Είναι φανερό ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες, οξειδώνεται αμέσως το CO, από το O₂ (g), ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου διασπάται το N₂O, παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης του οξυγόνου. Επίσης είναι σαφές ότι η διάσπαση του N₂O είναι η κύρια αντίδραση, ακόμα και παρουσία CO.



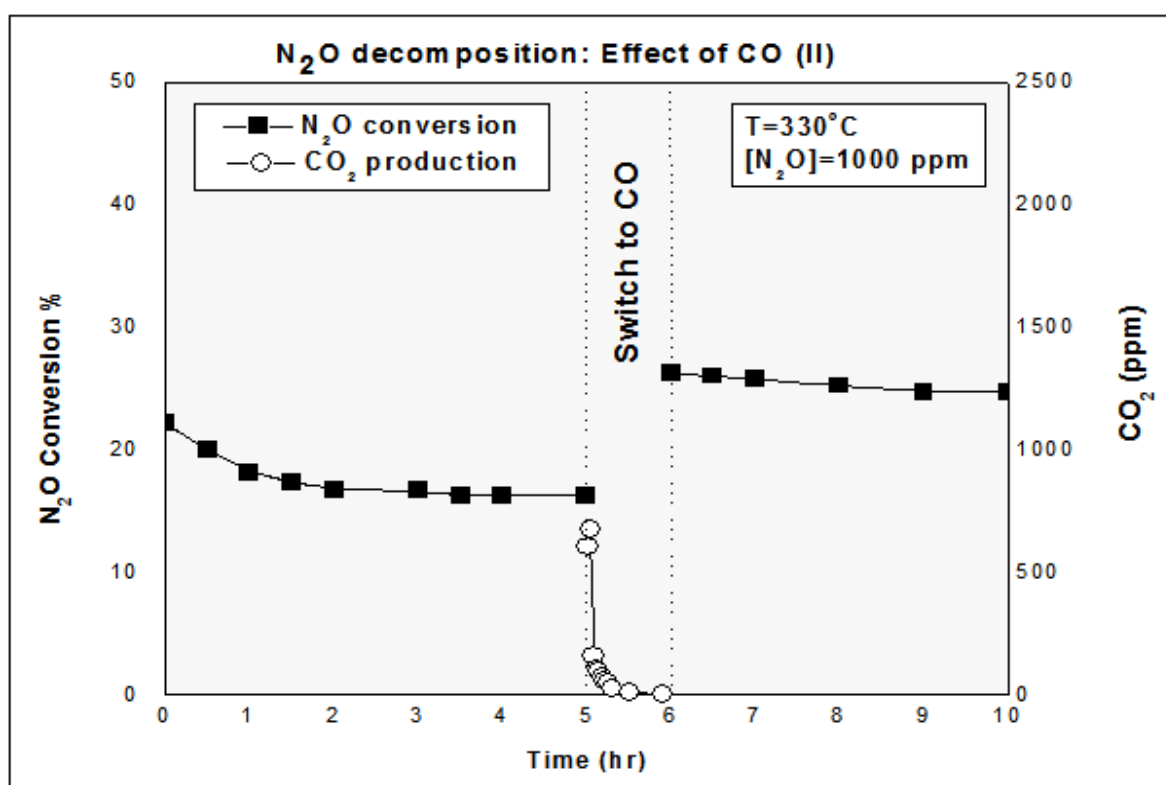
Διάγραμμα 11 Μετατροπή N₂O και C₃H₆ συναρτήσει της θερμοκρασίας (α) απουσία οξυγόνου, (β) παρουσία O₂



Διάγραμμα 12 Επίδραση του CO στην διάσπαση του N₂O ([N₂O]=1000ppm, [CO]=1000ppm, [O₂]=1500ppm (II)

Τέλος για να διευκρινιστεί η «δηλητηρίαση» της επιφάνειας του καταλύτη από το O_{ads} που παράγεται κατά την διάσπαση του N_2O , μελετήθηκε ο κύκλος αντιδράσεων $N_2O \rightarrow CO \rightarrow N_2O$ σε θερμοκρασία $330^\circ C$, όπου ο βαθμός εκρόφησης του οξυγόνου αναμένεται να είναι χαμηλός (διάγραμμα 13).

Αρχικά, εισάγοντας N_2O στον αντιδραστήρα ($t=0$ hr), παρατηρείται ένα ποσοστό μετατροπής περίπου στο 22%, το οποίο σταδιακά μειώνεται, φτάνοντας το 16% μετά από 3 ώρες. Την χρονική αυτή περίοδο, αναμένεται η επιφάνεια του καταλύτη να δηλητηριαστεί εξαιτίας της σταδιακής αύξησης των ειδών οξυγόνου τα οποία παράγονται κατά την διάσπαση του N_2O , οδηγώντας σε μείωση της καταλυτικής de- N_2O δραστηρότητας του. Για να επιβεβαιωθεί τόσο η δηλητηρίαση της επιφάνειας του καταλύτη από την συσσώρευση ισχυρά ροφημένου οξυγόνου καθώς και η ανάκτηση των ενεργών κέντρων μέσω ενός αναγωγικού μέσου, μετά από 3h, σταματάει η ροή N_2O και ξεκινάει η τροφοδοσία CO . Παρατηρείται, ότι παράγεται CO_2 , η συγκέντρωση του οποίου μειώνεται συναρτήσει του χρόνου, αποδεικνύοντας έτσι την σταδιακή «εκκαθάριση» της επιφάνειας του καταλύτη από ισχυρά ροφημένο οξυγόνο.



Διάγραμμα 13 Επίδραση του CO στην διάσπαση του N_2O σταθερή θερμοκρασία ($330^\circ C$)

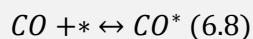
Όταν η συγκέντρωση σε CO₂ μηδενίζεται (ένδειξη ότι τα ενεργά κέντρα στην επιφάνεια του καταλύτη έχουν ανακτηθεί), ξεκινάει και πάλι η ροή N₂O. Παρατηρείται ότι η de-N₂O ικανότητα του καταλύτη έχει ανακτηθεί στο σύνολο της (ποσοστό μετατροπής ~26%), επαληθεύοντας την ευεργετική δράση ενός αναγωγικού μέσου στην διάσπαση του N₂O.

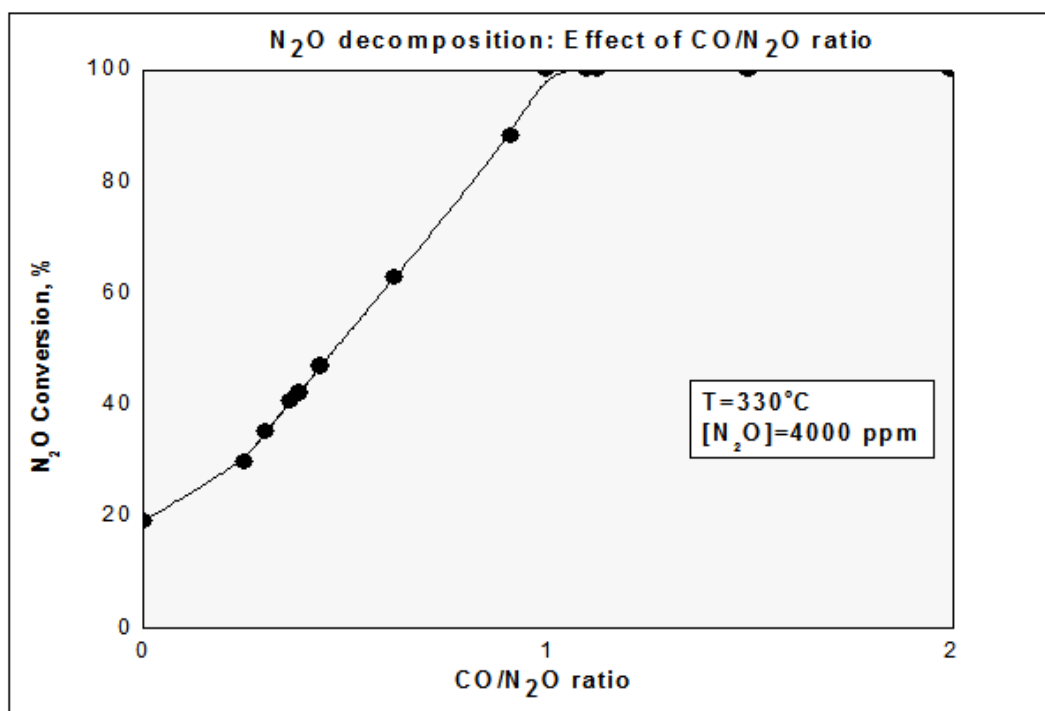
Τέλος, το παραπάνω συμπέρασμα είναι επίσης εμφανές στο διάγραμμα **14**, στο οποίο απεικονίζεται η μετατροπή του N₂O συναρτήσει του λόγου CO/N₂O σε σταθερή θερμοκρασία (330° C). Είναι φανερό ότι η μετατροπή του N₂O αυξάνεται γραμμικά μέχρι ο λόγος CO/N₂O να προσεγγίσει την στοιχειομετρική τιμή (Πίνακας **16**), που απαιτείται για την πλήρη απομάκρυνση του ροφημένου οξυγόνου που προέρχεται από την διάσπαση του N₂O, ενώ για υψηλότερο λόγο CO/N₂O η μετατροπή του N₂O παραμένει σταθερή (100%).

Πίνακας 16 Ποσοστό μετατροπής στους 330° C συναρτήσει του λόγου CO/N₂O

Λόγος CO/N ₂ O	Ποσοστό Μετατροπής (%), T ₃₃₀
0	19
0.25	29.7
0.6	62.7
0.91	88
0.99	100
1.49	100
1.99 (~2)	100

Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να γίνουν κατανοητά λαμβάνοντας υπόψιν την ευεργετική επίδραση του CO στην αναγέννηση των ενεργών κέντρων σύμφωνα με τον μηχανισμό:





Διάγραμμα 14 Επίδραση του λόγου CO/N₂O, σε σταθερή θερμοκρασία (330° C)

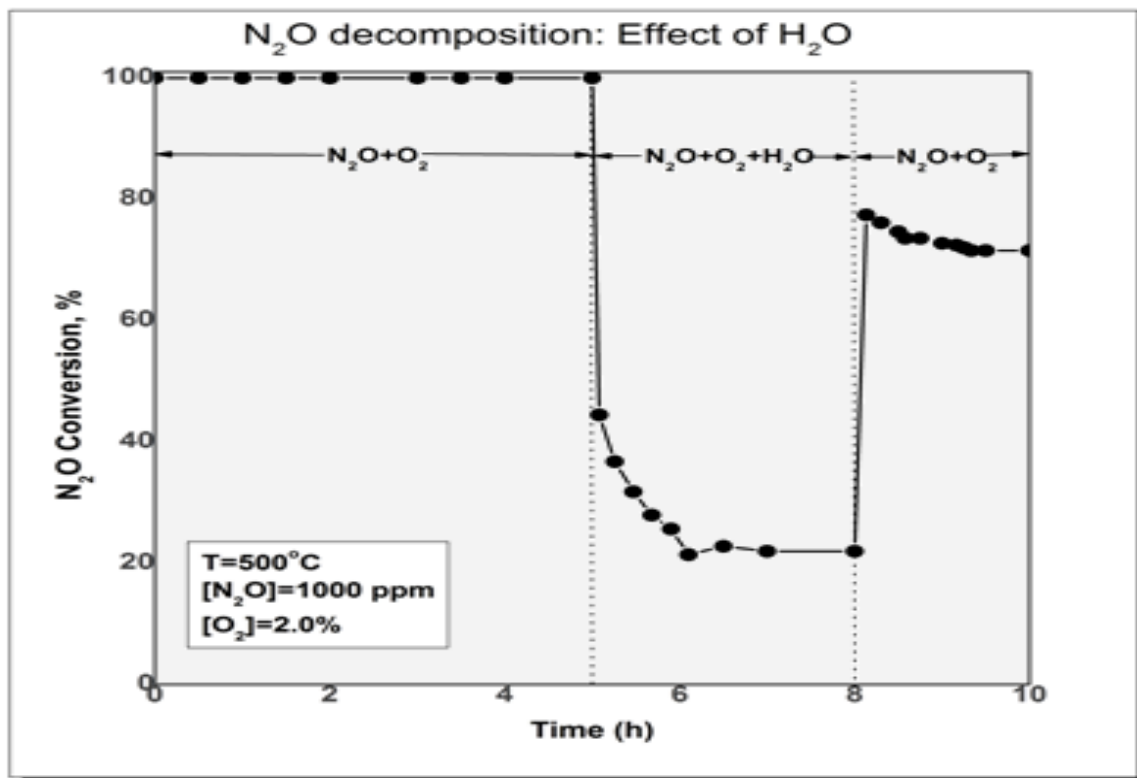
Τα παραπάνω αποτελέσματα, καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η κύρια αντίδραση που πραγματοποιείται στους καταλύτες Pt είναι η διάσπαση του N₂O, ακόμα και όταν υπάρχει η παρουσία αναγωγικού μέσου. Σύμφωνα με αυτόν τον μηχανισμό, η απομάκρυνση των ατόμων οξυγόνου που προήλθαν από την διάσπαση του N₂O είναι ένας κρίσιμος παράγοντας για την καταλυτική δραστηριότητα. Επομένως, απουσία O₂, η προσθήκη CO ή C₃H₆ ενισχύει σημαντικά την διάσπαση του N₂O «δεσμεύοντας» το οξυγόνο (O_{ads}) που έχει ροφηθεί στα ενεργά κέντρα.

Αντιθέτως, η μετατροπή του N₂O δεν ενισχύεται από τα αναγωγικά μέσα, όταν στην αέρια φάση υπάρχει οξυγόνο. Το αναγωγικό μέσο αντιδρά σε χαμηλές θερμοκρασίες με το O₂ (g), με αποτέλεσμα να περιορίζεται ο ρόλος που έχει να δεσμεύει το ροφημένο οξυγόνο από την επιφάνεια του καταλύτη (διάγραμμα 8 και 9).

6.5 Επίδραση του H₂O

Στην συνέχεια των πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση του H₂O (3%) στην διάσπαση του N₂O σε σταθερή θερμοκρασία (500° C), (Διάγραμμα 15). Ο καταλύτης αρχικά εκτέθηκε σε αέριο μίγμα N₂O+O₂ (2%) για 5 ώρες. Στο στάδιο αυτό, η διάσπαση του N₂O παρέμεινε

σταθερή (και ίση με 100%), επαληθεύοντας την άριστη σταθερότητα του Pt/Al-CeLa σε ξηρές συνθήκες.



Διάγραμμα 15 Επίδραση της παρουσίας H₂O (3%) σε ρεύμα τροφοδοσίας N₂O+2% O₂

Η παρουσία 3% H₂O στο ρεύμα τροφοδοσίας παρεμπόδιζε σε μεγάλο βαθμό την διάσπαση του N₂O (ποσοστό διάσπασης ~22% N₂O), υποδηλώνοντας την αρνητική επίδραση της παρουσίας H₂O στην διάσπαση του N₂O. Η απομάκρυνση του H₂O από το ρεύμα τροφοδοσίας, είχε ως αποτέλεσμα την ανάκτηση της δραστηριότητας του καταλύτη σε ποσοστό 75%, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η επίδραση του H₂O είναι μερικώς αντιστρεπτή.

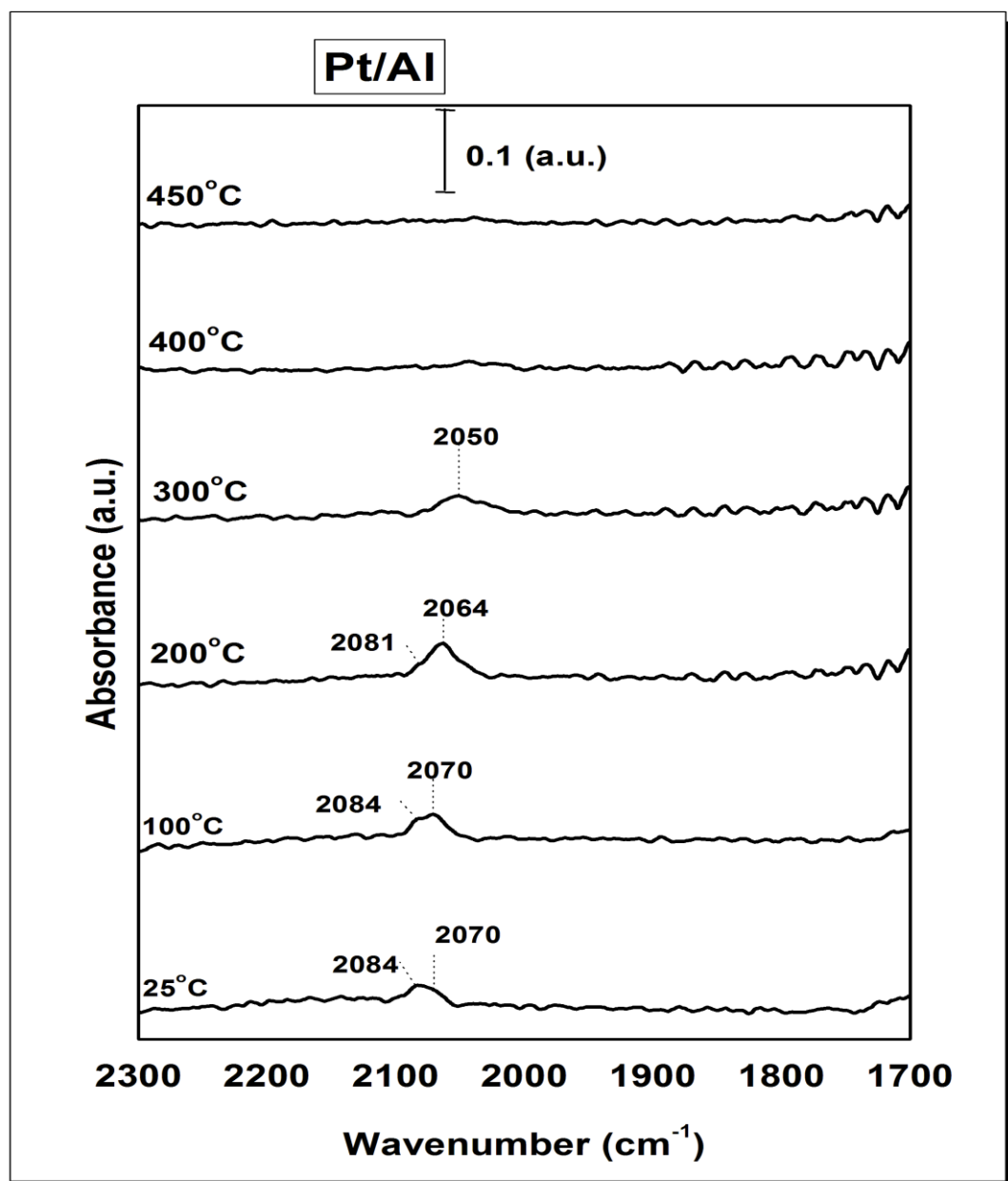
6.6 Μελέτη της επιφανειακής χημείας των καταλύτων Pt/Al-Ce και Pt/Al-CeLa με επιτόπια φασματοσκοπική μελέτη (DRIFTS)

Η επιφανειακή χημεία των καταλυτών Pt/Al και Pt/Al-Ce-La, μελετήθηκε με χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου (DRIFTS) διάχυτης ανάκλασης. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση των CeO₂ και La₂O₃ στις ιδιότητες των καταλυτών Pt/Al₂O₃, χρησιμοποιώντας ως μόριο ιχνηλάτη το CO, διότι παρουσιάζει πανομοιότυπη συμπεριφορά με εκείνη του

υποξειδίου του αζώτου, και επειδή το N_2O δεν ανιχνεύεται στο υπέρυθρο φάσμα.

Στο διάγραμμα **16** που ακολουθεί απεικονίζονται τα ροφημένα είδη στην περιοχή συχνοτήτων του CO ($2200-1700\text{ cm}^{-1}$) στον μη-τροποποιημένο καταλύτη, μετά από ρόφηση CO σε θερμοκρασία δωματίου (25°C) και σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 400°C υπό ροή He. Η ρόφηση CO στους 25°C , δημιουργεί δύο κορυφές στα 2084 και 2070 cm^{-1} , ενώ στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων που βρίσκεται κάτω των 1700 cm^{-1} , παρατηρήθηκαν αρκετές κορυφές οι οποίες αποδίδονται σε καρβονιλικά ή /και φορμικά είδη.

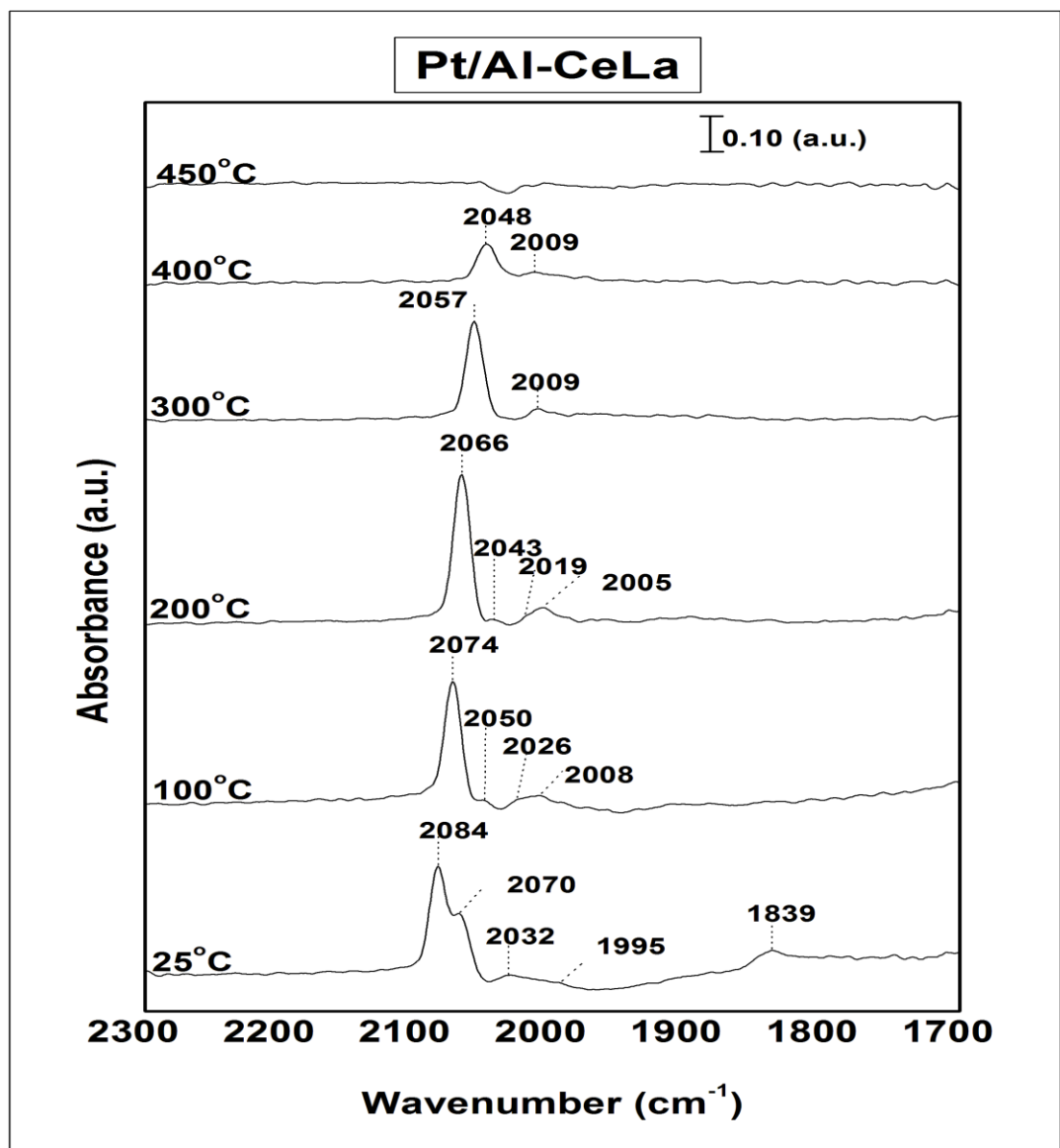
Η κορυφή στα 2084 cm^{-1} συχνά αποδίδεται σε γραμμικά ροφημένο CO σε μερικώς οξειδωμένα κέντρα Pt (Pt^{+6}), ενώ η κορυφή στα 2070 cm^{-1} , αποδίδεται σε γραμμικά ροφημένο CO σε ανηγμένα κέντρα Pt (Pt^0). Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψιν ότι πριν την ρόφηση CO στον καταλύτη Pt/ Al_2O_3 , είχε προηγηθεί επιτόπια αναγωγή με H_2 στους 400°C , η απόδοση της κορυφής στα 2084 cm^{-1} σε CO, στα οξειδωμένα κέντρα του Pt, δεν συμφωνεί με την ανηγμένη κατάσταση του Pt. Συνεπώς η κορυφή στα 2084 cm^{-1} , αποδίδεται σε γραμμικά δεσμευμένο (ροφημένο) CO σε πολλαπλά επίπεδα (terrace sites) του Pt, ενώ η χαμηλής ενέργειας κορυφή στα 2070 cm^{-1} , αποδίδεται σε καρβονιλικά είδη ροφημένα σε αναβαθμούς (step sites) στον Pt. Αξίζει να αναφερθεί ότι καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από τους 25 στους 300°C , παρατηρείται μία σταδιακή μείωση της έντασης της κορυφής που αποδίδεται σε καρβονιλικά είδη σε πολλαπλά επίπεδα (terrace sites) (2084 cm^{-1}), ενώ η κορυφή που αποδίδεται σε CO σε step sites (2070 cm^{-1}) αυξάνεται σε ένταση μέχρι τους 200°C και στην συνέχεια εξασθενεί, ενώ ταυτόχρονα μετακινείται σε χαμηλότερη συχνότητα. Αυτό πιθανό υποδεικνύει μία μεταφορά της έντασης από τη κορυφή του CO σε πολλαπλά επίπεδα στο CO σε αναβαθμούς (on step sites), υποδηλώνοντας μία αναδιανομή των ροφημένων ειδών CO με την θερμοκρασία. Η προοδευτική μετακίνηση της κορυφής του CO από τα 2077 cm^{-1} στους 25°C , στα 2055 cm^{-1} στους 300°C έρχεται σε συμφωνία με την εξασθένηση των αλληλεπιδράσεων διπόλου-διπόλου μεταξύ των μορίων CO, καθώς μειώνεται η κάλυψη της επιφάνειας.



Διάγραμμα 16 Φάσματα DRIFT για τον καταλύτη Pt/Al (υπό ροή 0.5%CO/He στους 25° C και κατόπιν He, 60 cm³/min, σε θερμοκρασίες 25°, 100°, 200°, 300°, 400° και 450° C

Στο διάγραμμα **17**, απεικονίζονται τα φάσματα στον βέλτιστα προωθημένο καταλύτη Pt/Al-CeLa. Σε σύγκριση με το διάγραμμα **16** παρατηρούνται σημαντικές διαφορές. Οι διαφορές αυτές αντικατοπτρίζουν την επίδραση του CeO₂ και La₂O₃ στην επιφανειακή χημεία του Pt και συνοψίζονται παρακάτω:

Επίδραση των δομικών ενισχυτών CeO₂ και La₂O₃ στην επιφανειακή και καταλυτική συμπεριφορά μονολιθικών καταλυτών Pt/Al₂O₃ κατά την διάσπαση του N₂O



Διάγραμμα 17 Φάσματα DRIFT για τον καταλύτη Pt/Al (υπό ροή 0.5%CO/He στους 25° C και κατόπιν He, 60 cm³/min, σε θερμοκρασίες 100°, 200°, 300°, 400° και 450° C

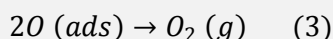
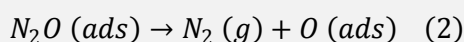
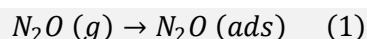
1. Η ρόφηση του CO σε θερμοκρασία δωματίου στον δομικά τροποποιημένο καταλύτη έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση ροφημένων ειδών CO σε πολλαπλά επίπεδα (terrace sites, 2084 cm⁻¹) και αναβαθμούς (step sites, 2070 cm⁻¹) σε σύγκριση με τον μη-τροποποιημένο. Αυτό πιθανόν να σχετίζεται με την σημαντικά μεγαλύτερη διασπορά του Pt στον τροποποιημένο φορέα Al₂O₃ από CeO₂ και La₂O₃ (93%) σε σύγκριση με την πολύ χαμηλότερη διασπορά του Pt που παρατηρήθηκε στον μη-τροποποιημένο καταλύτη Pt/Al

(D=14%). Αυτό έρχεται σε συμφωνία με την εμφάνιση μίας κορυφής στα 1839 cm^{-1} , η οποία εμφανίζεται μόνο σε τροποποιημένους καταλύτες Pt/Al₂O₃, η οποία ανιχνεύεται μόνο σε περιπτώσεις υψηλής διασποράς του Pt.

2. Η τροποποίηση του φορέα Al₂O₃ από CeO₂ και La₂O₃ έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία κορυφών στα $2035\text{-}1995\text{ cm}^{-1}$ καθώς και στα 1839 cm^{-1} . Η τελευταία κορυφή δεν είναι θερμικά σταθερή (εξαφανίζεται σε θερμοκρασίες άνω των 200°C) σε αντίθεση με τις κορυφές στα $2035\text{-}1995\text{ cm}^{-1}$ οι οποίες επιδεικνύουν υψηλή θερμική σταθερότητα παραμένοντας ορατές σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 400°C . Η κορυφή στα 1839 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική για γεφυρωμένο (bridged-bonded) CO σε ανηγμένα κέντρα Pt. Οι χαμηλής συχνότητας κορυφές στα 2032 και 1995 cm^{-1} , οι οποίες με την αύξηση της θερμοκρασίας μετακινούνται σε χαμηλότερες συχνότητες, αποδίδονται σε ροφημένο CO σε κέντρα Pt που λειτουργούν ως εξαιρετικοί δότες ηλεκτρονίων. Οι αποδόσεις αυτές συμφωνούν με την εμφάνιση γεφυρωμένου (bridged-bonded) CO στα 1839 cm^{-1} , το οποίο αποτελεί ένδειξη αυξημένης ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο μέταλλο. Δεδομένου ότι οι εν λόγω κορυφές παρατηρήθηκαν μόνο στον δομικά τροποποιημένο καταλύτη, θα πρέπει να υποστηριχθεί ότι οι κορυφές αυτές σχετίζονται με τα κέντρα Pt που επηρεάζονται άμεσα από τους προωθητές. Έτσι, οι ζώνες στα $1995\text{-}2035\text{ cm}^{-1}$ και 1839 cm^{-1} αποδίδονται σε είδη ροφημένα στην διεπιφάνεια μετάλλου/φορέα, η οποία επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τους προωθητές CeO₂ και La₂O₃.

6.7 Ο μηχανισμός δράσης των λανθανίδων στην διάσπαση του N₂O

Για να είναι εφικτή η επεξήγηση του τρόπου με τον οποίο επιδρά η προσθήκη οξειδίων –ως προωθητές- στην de-N₂O ικανότητα των καταλυτών Pt/Al₂O₃, πρέπει να μελετηθεί ο μηχανισμός διάσπασης του N₂O σε καταλύτες ευγενών μετάλλων:



Σύμφωνα με τον παραπάνω μηχανισμό, η διαδικασία καταλυτικής απομάκρυνσης του N₂O, ξεκινάει με την χημειορόφηση του N₂O στα καταλυτικά ενεργά κέντρα, η οποία συνοδεύεται από την διάσπαση του σε N₂ και άτομα O_{ads}.

Το βήμα (1) χαρακτηρίζεται ως η κύρια αντίδραση, παρόλο που και η διαδικασία «καθαρισμού» της επιφάνειας του καταλύτη από το ισχυρά ροφημένο οξυγόνο μπορεί να θεωρηθεί κρίσιμη, καθώς καθορίζει τα διαθέσιμα ενεργά κέντρα για να ροφηθεί το N_2O . Στο σημείο αυτό η παρουσία ενός αναγωγικού μέσου, μπορεί να απομακρύνει το ροφημένο O_{ads} το οποίο είτε προέρχεται από την διάσπαση του N_2O είτε από την αέρια φάση. Με βάση τον παραπάνω συλλογισμό, είναι εμφανές, ότι η de- N_2O ικανότητα του καταλύτη σχετίζεται με (α) με τον αριθμό των ενεργών κέντρων ρόφησης στην επιφάνεια του καταλύτη, (β) την ισχύ του δεσμού ρόφησης του N_2O στην επιφάνεια του καταλύτη, που με την σειρά του σχετίζεται με την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του Pt, (γ) την ικανότητα «αποδέσμευσης» του O_{ads} από την επιφάνεια του καταλύτη.

Με βάση τα παραπάνω, η ενίσχυση της καταλυτικής ενεργότητας του δομικά τροποποιημένου καταλύτη Pt/ Al_2O_3 μπορεί να γίνει κατανοητή μέσω των πειραμάτων IR, τα οποία υποδεικνύουν ότι η ενσωμάτωση οξειδίων CeO_2 και $CeO_2-La_2O_3$ στον φορέα Al_2O_3 , μπορεί να αυξήσει σημαντικά την διαθέσιμη επιφάνεια του μετάλλου (αυξάνεται η διασπορά του Pt), ενώ ταυτόχρονα έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία νέων κέντρων Pt, υψηλής ηλεκτρονιακής πυκνότητας, τα οποία βρίσκονται στην διεπιφάνεια μετάλλου/φορέα.

Συγκεκριμένα, η ευεργετική δράση του CeO_2 , ως φορέας ή προωθητής, σχετίζεται με τις οξειδο-αναγωγικές ιδιότητες του δημητρίου, το οποίο μπορεί να αποθηκεύει οξυγόνο υπό οξειδωτικές συνθήκες ή να το απελευθερώνει σε αναγωγικές συνθήκες (OSC, oxygen storage capacity). Η ιδιότητα αυτή του δημητρίου επιδρά στην κινητικότητα των ατόμων οξυγόνου και κατ'επέκτασιν στην οξειδωτική κατάσταση των ευγενών μετάλλων. Τέλος, εκτός από την ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου, το δημήτριο παρουσιάζει και άλλες σημαντικές ιδιότητες μεταξύ των οποίων (i) η ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας του φορέα Al_2O_3 , (ii) και η υψηλή διασπορά των πολύτιμων μετάλλων.

Όσον αφορά τον ρόλο του δημητρίου στην διάσπαση του N_2O , έχει παρατηρηθεί παρόμοια συμπεριφορά σε καταλύτες Pt/Rh/ Al_2O_3 τροποποιημένους με δημήτριο, κατά την διάρκεια της αντίδρασης αναγωγής N_2O από CO. Σύμφωνα με τους μελετητές ([4], [5], [6], [7]) η ευεργετική δράση του δημητρίου σχετίζεται με την τροποποίηση των ιδιοτήτων (ηλεκτρονιακών και προσροφητικών) των ειδών μετάλλου στην διεπιφάνεια καταλύτη/φορέα.

Τέλος, η προσθήκη του La_2O_3 επηρεάζει θετικά την de- N_2O ικανότητα του καταλύτη. Σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, η ενσωμάτωση οξειδίων λανθανίου, βελτιώνει την καταλυτική ενεργότητα, αυξάνει τη διασπορά των ευγενών μετάλλων, καθώς και τη σταθερότητα του φορέα Al_2O_3 . Πιο συγκεκριμένα, τα ιόντα λανθανίου (La^{3+}), προωθούν την θερμική σταθερότητα και την κινητικότητα του οξυγόνου και περιορίζουν τον μετασχηματισμό φάσης από $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ σε $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ σε υψηλές θερμοκρασίες [8].

Βιβλιογραφία 6^{ου} Κεφαλαίου

- [1] S. Suarez, M. Yates, A.L. Petre, J.A. Martin, P. Avila, J. Blanco, *Applied Catalysis B: Environmental* 64 (2006) 302-311
- [2] G.I. Panov, V.I. Sobolev, A.S. Kharitonov, *Journal of Molecular Catalysis* 61 (1990) 85-97
- [3] Y. Wang, J. Zhang, J. Zhu, J. Yin, H. Wang, *Energy Conversion and Management* 50 (2009) 1304-1307
- [4] A. Trovarelli, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996) 439
- [5] P. Granger and G. Leclercq, *J. Phys. Chem C* 111 (2007) 9905
- [6] B.A. Riguetto, S. Damyanova, G. Gouliev, C.M.P. Marques, L. Petrov and J.M.C. Bueno, *J. Phys. Chem B* 108 (2004) 5349
- [7] A. Martinez-Arias, J.M. Coronado, R. Cataluna, J.C. Conesa and J. Soria, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 4357
- [8] X. Zhang, E. Long, Y. Li, J. Guo, L. Zhang, M. Gong, M. Wang, Y. Chen, *Journal of Natural Gas Chemistry* 18 (2009) 139-144

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

Συμπεράσματα-Προτάσεις

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση των δομικών ενισχυτών CeO_2 και La_2O_3 , σε μονολιθικούς καταλύτες $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ κατά την διάσπαση του N_2O . Η καταλυτική αποδοτικότητα μονολιθικών καταλυτών $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ κατά την διάσπαση του N_2O βελτιώθηκε σημαντικά μέσω τροποποίησης του φορέα με οξείδια λανθανιδών (CeO_2 , La_2O_3). Από την μελέτη τόσο του μη-τροποποιημένου καταλύτη Pt/Al όσο και των δύο τροποποιημένων καταλυτών $\text{Pt}/\text{Al}-\text{Ce}$ και $\text{Pt}/\text{Al}-\text{CeLa}$, προέκυψε ότι ο καταλύτης $\text{Pt}/\text{Al}-\text{CeLa}$, εμφάνισε την βέλτιστη $\text{de-N}_2\text{O}$ ικανότητα (και σε οξειδωτικές συνθήκες) έναντι των άλλων δύο καταλυτικών συστημάτων, επιτυγχάνοντας πλήρη διάσπαση του N_2O σε θερμοκρασία $<450^\circ\text{C}$ σε αντίθεση με το μη-τροποποιημένο καταλύτη ο οποίο εμφανίζεται σχεδόν ανενεργός.

Η επίδραση των αναγωγικών μέσων (CO , C_3H_6), του H_2O , του O_2 καθώς και η ταχύτητα χώρου (space velocity), μελετήθηκαν στον βέλτιστα τροποποιημένο καταλύτη $\text{Pt}/\text{Al}-\text{CeLa}$, και τα συμπεράσματα που προέκυψαν είναι τα ακόλουθα:

- Η προσθήκη αναγωγικών μέσων στο ρεύμα τροφοδοσίας, απουσία O_2 , βελτίωσε την καταλυτική απόδοση, επιτυγχάνοντας πλήρη διάσπαση του N_2O σε χαμηλές θερμοκρασίες, μέσω του «καθαρισμού» της επιφάνειας από το ισχυρά ροφημένο οξυγόνο (O_{ads}).
- Η ταχύτητα χώρου (space velocity) φάνηκε ότι δεν αποτελεί σημαντικό παράγοντα, που να επηρεάζει την καταλυτική ενεργότητα.
- Η παρουσία νερού επιδρά αρνητικά στην διάσπαση του N_2O εξαιτίας κυρίως της ανταγωνιστικής χημορρόφησης με το N_2O .

Τέλος σε πειράματα φασματοσκοπίας υπερύθρου διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS), που πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να συσχετισθεί η μακροσκοπική καταλυτική συμπεριφορά με την επιφανειακή χημεία τόσο του μη-τροποποιημένου καταλύτη Pt/Al όσο και του βέλτιστα τροποποιημένου καταλύτη Pt/Al-CeLa, αποδείχθηκε ότι η ευεργετική επίδραση των λανθανιδών οφείλεται :

- Στην αύξηση της διασποράς του Pt.
- Στην δημιουργία νέων κέντρων Pt αυξημένης ηλεκτρονιακής πυκνότητας τα οποία βρίσκονται στην διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα.
- Στην διατήρηση της ανηγμένης κατάστασης του Pt λόγω της «δέσμευσης» του οξυγόνου από το φορέα.

