



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ

Μεταπτυχιακή Διατριβή

Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών
«Έλεγχος Ποιότητας και Διαχείριση Περιβάλλοντος»

**ΜΕΛΕΤΗ ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΤΙΚΩΝ ΕΝΙΣΧΥΤΩΝ ΣΤΗΝ
ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ Ir ΚΑΤΑ ΤΗΝ
ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ**

Επιβλέπων καθηγητής : Γεντεκάκης Ιωάννης

Μεταπτυχιακός φοιτητής : Κατζουράκης Παύλος

Χανιά, 2009

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η επέμβαση του ανθρώπου στο φυσικό του περιβάλλον τα τελευταία χρόνια έχει οδηγήσει σε σημαντικό βαθμό στην αλλοίωση και καταστροφή του φυσικού πλούτου του πλανήτη μας. Αποτελεί γεγονός πλέον σύμφωνα με πολλές επιστημονικές μελέτες ότι οι βλάβες που έχει υποστεί το περιβάλλον από τον άνθρωπο είναι σε μεγάλο βαθμό μη αντιστρεπτές. Ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα των τελευταίων χρόνων είναι αυτό της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Με τον όρο ατμοσφαιρική ρύπανση εννοείται η προσθήκη κάθε υλικού (μοριακής ή σωματιδιακής φύσης) στην ατμόσφαιρα που μας περιβάλλει, η οποία θα έχει σαν αποτέλεσμα τη δηλητηρίαση της ζωής (βραχυπρόθεσμα ή μακροπρόθεσμα) πάνω στον πλανήτη. Ως βασικές πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης θεωρούνται (i) τα μέσα μεταφοράς, (ii) η οικιακή θέρμανση, (iii) οι διεργασίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, (iv) οι ανεπιθύμητες καύσεις και (v) οι βιομηχανικές καύσεις.

Ο κυριότερος ρυπογόνος παράγοντας που συντελεί σε αυτό το πρόβλημα είναι αναμφισβήτητα αυτός των καυσαερίων που προέρχονται από τις κινητές πηγές, κυρίως δηλαδή τα αυτοκίνητα. Η συνεισφορά όλων των τύπων μηχανών εσωτερικής καύσης για την κίνηση των αυτοκινήτων ανέρχεται χονδρικά στο 60% της συνολικής ετήσιας εκπομπής. Γι' αυτό το λόγο η επιστημονική κοινότητα έχει κάνει εντατικές έρευνες προκειμένου να ελεγχθούν και να ελαχιστοποιηθούν όσο το δυνατόν γίνεται τα καυσαέρια των αυτοκινήτων. Σημαντική συμβολή σε αυτή την κατεύθυνση έχει παίξει ο ρόλος της κατάλυσης σαν μια εναλλακτική περιβαλλοντική τεχνολογία.

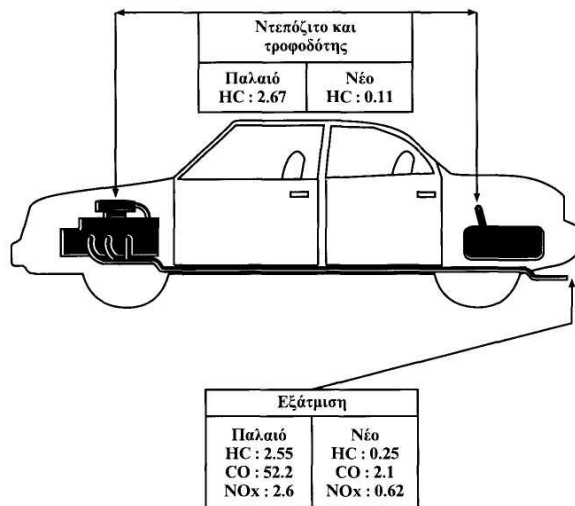
Με τη βοήθεια των καταλυτών λοιπόν έχει ελαχιστοποιηθεί κατά πολύ η εκπομπή των ρύπων από τα διάφορα αυτοκίνητα. Η κύρια τεχνολογία που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο αυτών των αέριων ρύπων είναι αυτή των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων και τα βασικά στοιχεία που τους απαρτίζουν είναι ο Λευκόχρυσος (Pt), το Παλλάδιο (Pd) και το Ρόδιο (Rh). Το σχήμα 1 δείχνει τις εκπομπές που αναμένονται από ένα αυτοκίνητο παλαιάς τεχνολογίας (1960) που δεν λαμβάνονται μέτρα για τον έλεγχο των εκπομπών του, και αυτές από ένα σύγχρονο αυτοκίνητο που υπόκειται σε έλεγχο των καυσαερίων του σύμφωνα με τους κανονισμούς του 1983.

Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει σημαντικά τεχνολογικά επιτεύγματα όσον αφορά τους κινητήρες εσωτερικής καύσης. Οι νέοι κινητήρες είναι σχεδιασμένοι έτσι ώστε να λειτουργούν σε συνθήκες φτωχές σε καύσιμο (κινητήρες lean burn). Τα

πλεονεκτήματα αυτών των κινητήρων είναι ότι έχουν μεγαλύτερη ενεργειακή απόδοση ανά ποσότητα βενζίνης, αλλά και μειωμένη εκπομπή CO και άκαυστων υδρογονανθράκων. Ωστόσο τα επίπεδα των εκπεμπόμενων NOx εμφανίζονται αρκετά υψηλά και το αρνητικό σε αυτό το σημείο είναι ότι η υπάρχουσα τεχνολογία των τριοδικών καταλυτικών μετατροπών δεν μπορεί να αντιμετωπίσει ικανοποιητικά το πρόβλημα.

Η περιβαλλοντική κατάλυση λοιπόν αναζητά τρόπους ανάπτυξης νέων καταλυτικών μετατροπών ικανών να λειτουργήσουν αποτελεσματικά σε τέτοιες συνθήκες. Οι προσπάθειες αυτές εντοπίζονται κυρίως στην ενίσχυση των καταλυτικών ιδιοτήτων των ευγενών μετάλλων με την χρήση ενεργών φορέων ή με την χρήση προωθητών, αλλά και στην ανεύρεση εντελώς νέων καταλυτών. Τα τελευταία χρόνια μάλιστα έχει δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στο Ιρίδιο, καθώς αποτελεί ένα ευγενές μέταλλο σε αφθονία στη φύση και επιπλέον έχει μελετηθεί σε μικρό βαθμό.

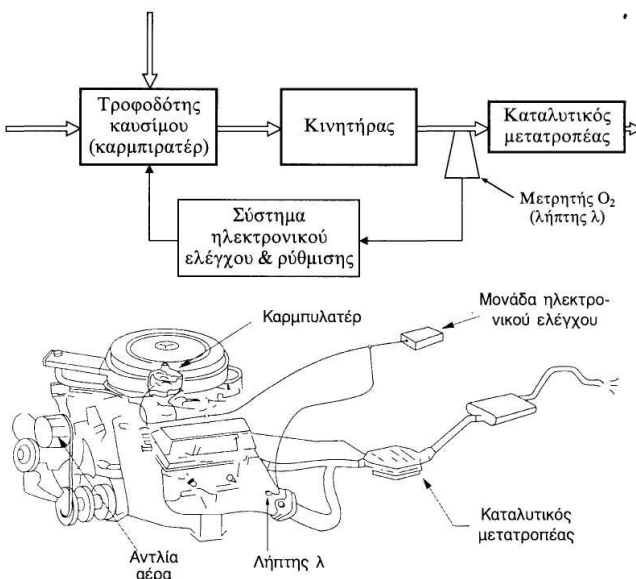
Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία κινείται στα παραπάνω προαναφερθέντα πλαίσια. Με την βοήθεια της ηλεκτροχημικής προώθησης (φαινόμενο NEMCA) αποσκοπεί στην μελέτη και έρευνα των καταλυτικών συστημάτων του Ιριδίου για κινητήρες που λειτουργούν υπό συνθήκες φτωχές σε καύσιμο (lean burn engines).



Σχήμα 1. Εκπομπές (σε g/km) ενός μη-ελεγχόμενου αυτοκινήτου του 1960 και ενός ελεγχόμενου με καταλυτικό μετατροπέα [1].

2. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΑΣ

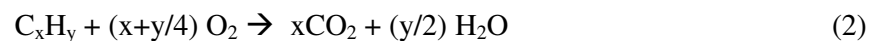
Ο καταλυτικός μετατροπέας είναι μια συσκευή που τοποθετείται στο σύστημα εξαγωγής των καυσαερίων των αυτοκινήτων (σχήμα 2) και έχει ως σκοπό την μετατροπή των εκπεμπόμενων ρύπων σε αβλαβή καυσαέρια, όπως H₂O, N₂ και CO₂ (το CO₂ παρόλο που συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, θεωρείται αβλαβές επειδή δεν είναι τοξικό).



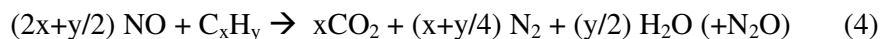
Σχήμα 2. Τοποθέτηση του καταλυτικού μετατροπέα στο σύστημα εξαγωγής των καυσαερίων των αυτοκινήτων [1].

Οι κυριότερες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο καταλυτικό μετατροπέα είναι οι εξής:

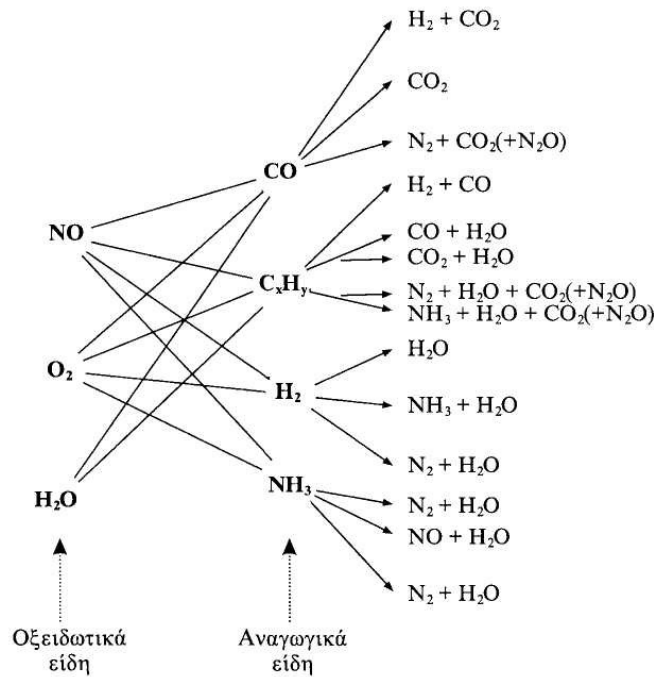
(i) Αντιδράσεις οξείδωσης:



(ii) Αντιδράσεις αναγωγής των NO_x:



Αυτές είναι μόνο μερικές, αν και οι κυριότερες, από τις αντιδράσεις που συμβαίνουν στον μετατροπέα. Μια πληρέστερη εικόνα δίνεται στο σχήμα 3.



Σχήμα 3. Πιθανές χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στον καταλυτικό μετατροπέα. Η πραγματοποίηση πολλών εξ αυτών εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα. [1].

Η δεύτερη ομάδα των αντιδράσεων (αντιδράσεις 3 και 4) αφορούν την ταυτόχρονη καταστροφή δυο ρύπων, αλλά συγχρόνως οδηγούν (κατά κάποιο μικρό ποσοστό) στην δημιουργία N_2O , το οποίο αν και δεν είναι τοξικό σε μικρές ποσότητες, έχει αρνητικές επιδράσεις στην ατμόσφαιρα (τρύπα όζοντος, φαινόμενο θερμοκηπίου). Βέβαια το ποσοστό N_2O που θα παραχθεί από αυτές τις αντιδράσεις εξαρτάται από αυτό που ονομάζουμε N_2/N_2O -εκλεκτικότητα των χρησιμοποιούμενων καταλυτικών συστημάτων. Ορίζεται από την σχέση:

$$S_{N_2/N_2O} = \frac{r_{N_2}}{r_{N_2} + r_{N_2O}} \quad (5)$$

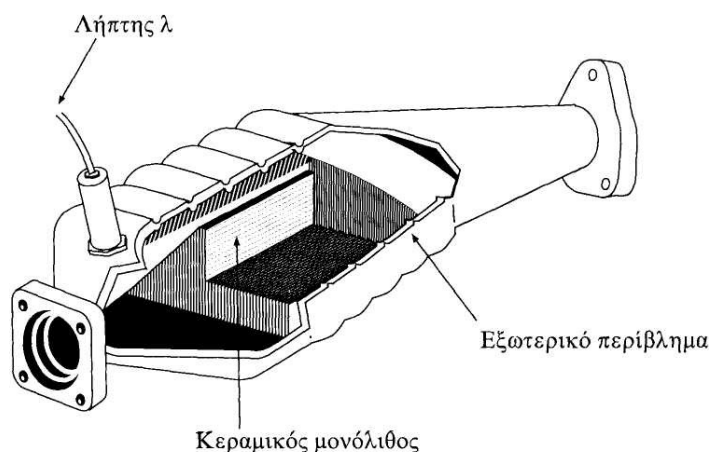
όπου r_{N_2} και r_{N_2O} είναι οι ρυθμοί με τους οποίους παράγονται το N_2 και το N_2O αντίστοιχα..

Σήμερα το μεγαλύτερο ποσοστό των αυτοκινήτων που κυκλοφορούν, αλλά και το σύνολο αυτών που παράγονται, είναι καταλυτικά: χρησιμοποιούν δηλαδή στις εξατμίσεις τους καταλυτικούς μετατροπείς. Ωστόσο και η εξέλιξη των καταλυτικών

μετατροπέων συνεχίζεται ραγδαία, λόγω των συνεχώς αυξανόμενων απαιτήσεων στην απόδοση τους, εφόσον οι κανόνες και περιορισμοί που θέτονται είναι συνεχώς αυστηρότεροι.

Η ιστορία των καταλυτικών μετατροπέων πέρασε από τα ακόλουθα στάδια:

1. Ξεκίνησαν από τους ονομαζόμενους οξειδωτικούς καταλυτικούς μετατροπείς (ή διοδικούς) που σκοπό είχαν την αντιμετώπιση κυρίως των CO και υδρογονανθράκων μέσω των αντιδράσεων (1) και (2).
2. Πέρασαν στους καταλύτες διπλής κλίνης, στους οποίους ο οξειδωτικός καταλυτικός μετατροπέας συνδυάζεται και με ένα αναγωγικό (ο δεύτερος τοποθετείται πρώτος στην αλληλουχία) που "καλείται" να αντιμετωπίσει και τα οξείδια του αζώτου διαμέσου των αντιδράσεων (3) και (4).
3. Σήμερα, (πρωτοεμφανίστηκαν το 1979), έχουμε περάσει σε μια νέα γενιά καταλυτικών μετατροπέων μιας κλίνης που επιτυγχάνουν την ταυτόχρονη μετατροπή όλων των ρύπων. Ονομάζονται τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς (Three Way Converters, TWC). Αντίστοιχα, η χημεία των καταλυτικών αντιδράσεων ταυτόχρονης καταστροφής των ρύπων έχει καθιερωθεί με την ονομασία τριοδική καταλυτική χημεία (Three Way Catalytic Chemistry. (σχήμα 4)



Σχήμα 4. Τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας και τα βασικά του στοιχεία [1].

2.1 Μορφολογία τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα.

Ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας (Σχήμα 4) αποτελείται κυρίως:

- (i) Από ένα μεταλλικό εξωτερικό περίβλημα.
- (ii) Από ένα *κεραμικό* (συνήθως) *μονόλιθο*. Ο μονόλιθος έχει κυψελοειδή μορφή με διαμήκη κανάλια μέσα από τα οποία διέρχονται τα καυσαέρια. Ο αριθμός των καναλιών ανέρχεται σε μερικές εκατοντάδες (περίπου 400 κανάλια/in²). Το υλικό κατασκευής του μονόλιθου είναι *κορδιερίτης*, ένα ιδιαίτερα θερμοανθεκτικό υλικό, με σχεδόν μηδενικό συντελεστή θερμικής διαστολής. Ενίοτε κυκλοφορούν και καταλυτικοί μετατροπείς με σφαιρίδια ή μεταλλικό έλασμα ως υπόστρωμα, αλλά σε μικρότερη έκταση.
- iii) Από μια *ενδιάμεση επίστρωση (wash coat)*: Πάνω στον μονόλιθο υπάρχει μια επίστρωση (wash coat) σε ποσότητα περίπου 20% κ.β., στην οποία είναι υποστηριγμένες οι καταλυτικά ενεργές φάσεις. Ως ενδιάμεση επίστρωση επιλέγεται συνήθως η $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, υλικό που διαθέτει μεγάλη επιφάνεια (της τάξης των 100-200 m²/g) για να διασπαρθούν με την βέλτιστη δυνατή διασπορά οι ενεργές φάσεις. Στο στρώμα της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ είναι συχνή και η χρησιμοποίηση ενισχυτών (όπως πχ, CeO_2 , BaO , La_2O_3 , NiO) για την σταθεροποίηση αλλά και την αύξηση της δραστηριότητας των ενεργών φάσεων.
- (iv) Από τις *καταλυτικά ενεργές φάσεις*: Ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας χρησιμοποιεί ως καταλυτικά ενεργές φάσεις τα μέταλλα Pt, Pd και Rh ή συνδυασμό από αυτά.
- (v) Από τον *λήπτη λάμδα (λ)*: Είναι ένας, ηλεκτροχημικού τύπου, αισθητήρας οξυγόνου ο οποίος ελέγχει συνεχώς την συγκέντρωση του οξυγόνου στα καυσαέρια (στο σημείο εισόδου τους στον μετατροπέα, σχήμα 4). Κατόπιν, με την βοήθεια ενός ηλεκτρονικού συστήματος, γίνεται αυτόματη ρύθμιση στην αναλογία καυσίμου προς αέρα στο σύστημα τροφοδοσίας του κινητήρα (καρμπυρατέρ), για την βελτιστοποίηση της διεργασίας καύσης του κινητήρα και της λειτουργίας του μετατροπέα.

2.2 Τριοδική Καταλυτική Χημεία. Βασικά στοιχεία.

Οι επιμέρους συνεισφορές του κάθε μετάλλου στις αντιδράσεις καταστροφής ρύπων που πρέπει να επιτελέσει ο καταλυτικός μετατροπέας έχουν ως ακολούθως:

Λευκόχρυσος (Pt)

Ο Pt είναι έξοχος καταλύτης για την μετατροπή του CO και των υδρογονανθράκων διαμέσου των αντιδράσεων οξείδωσης (1) και (2), αλλά εμφανίζει ασημαντη δραστικότητα και πολύ χαμηλή N₂/N₂O-εκλεκτικότητα για τις αντιδράσεις αναγωγής των NO_x (3) και (4). Είναι πολύ ανθεκτικότερος των άλλων δυο ευγενών μετάλλων σε δηλητηρίαση (απενεργοποίηση) από διάφορες προσμίξεις που εμπεριέχουν τα καυσάεiria.

Παλλάδιο (Pd)

Το Pd είναι ένας καλός καταλύτης οξείδωσης του CO (αντίδραση1) και ακόμα καλύτερος για την οξείδωση των υδρογονανθράκων (αντίδραση 2). Η αναγωγική του δράση (αντιδράσεις 3 και 4) δεν είναι τόσο άσχημη όσο του λευκόχρυσου, εντούτοις δεν είναι επαρκής για να αποτελέσει την επιθυμητή λύση. Ωστόσο, η δυνατότητα διασπαστικής ρόφησης των οξειδίων του αζώτου από το Pd, ελέγχεται από την θερμοκρασία και ευνοείται στα όρια των κρυστάλλων ,αλλά υπάρχουν τρόποι βελτίωσής του σε τέτοιες αντιδράσεις. Εφόσον όμως το Pd είναι το πιο φθηνό από τα άλλα ευγενή μέταλλα που έχει ένας καταλυτικός μετατροπέας, το ερευνητικό και πρακτικό ενδιαφέρον για την επέκταση της χρήσης του είναι υψηλό.

Ρόδιο (Rh)

Είναι το συστατικό κλειδί για την διάσπαση των οξειδίων του αζώτου, εφόσον έχει την ικανότητα της σχεδόν ολοκληρωτικής διασπαστικής ρόφησης το NO, εμφανίζοντας έτσι ισχυρή δραστικότητα στις αντιδράσεις (3) και (4). Μάλιστα η N₂/N₂O-εκλεκτικότητα που επιτυγχάνει, προσεγγίζει το 100%. Ωστόσο είναι πολύ σπανιότερο των άλλων ευγενών μετάλλων (Pt, Pd) με αποτέλεσμα να είναι και σημαντικά ακριβότερο. Κάθε ενέργεια που θα οδηγούσε σε μερική ή ολική αντικατάσταση του στον καταλυτικό μετατροπέα -χωρίς αυτό φυσικά να σημαίνει μείωση της απόδοσης του μετατροπέα- θα έχει τεράστια οικονομικά οφέλη. Η μείωση

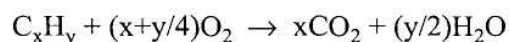
της χρήσης του από περιβαλλοντικής άποψης θα ήταν πολύ επιθυμητή, εφόσον θα αποφευχθεί η διατάραξη άλλης μιας ισορροπίας της φύσης (ο κύριος καταναλωτής Rh σήμερα είναι ο καταλυτικός μετατροπέας που το χρησιμοποιεί σε πολύ διαφορετικά ποσοστά, Rh:Pt = 1:5 από αυτά που υποδεικνύει η φύση 1:15).

Άλλα ευγενή μέταλλα

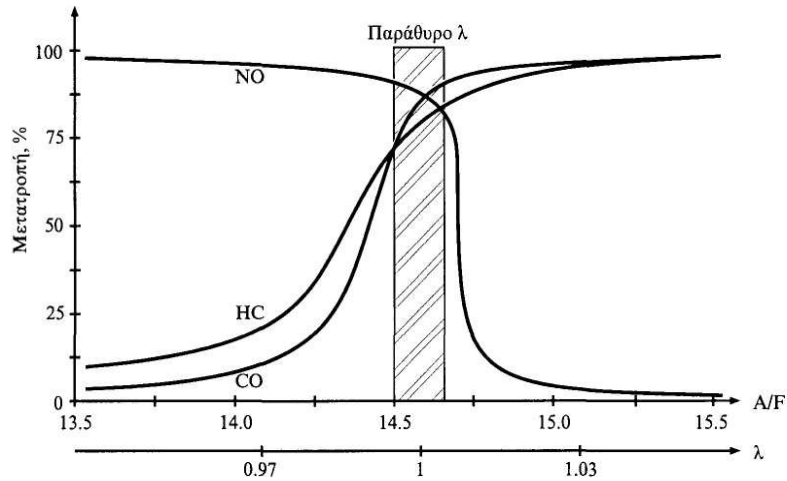
Υπάρχουν και άλλα ευγενή μέταλλα που εμφανίζουν έξοχες ιδιότητες στις αντιδράσεις (3), (4). Ωστόσο, για διαφορετικούς λόγους η χρήση του κάθε ενός από αυτά κρίνεται προβληματική. Για παράδειγμα το *Ιρίδιο (Ir)* είναι πολύ καλός καταλύτης (καλύτερος και από το Rh) για την αναγωγή του NO σε N₂ ιδιαίτερα σε οξειδωτικά περιβάλλοντα. Η σπανιότητα του όμως σε συνδυασμό με το γεγονός ότι αυτό σχηματίζει με ευκολία πτητικά οξείδια που γρήγορα θα οδηγήσουν στην εξαφάνιση του από τον μετατροπέα, κάνει σπάνια την ευρεία χρήση του. Το *Ρουθίνιο (Ru)* είναι επίσης ένας καλός καταλύτης αναγωγής του NO προς N₂, αλλά κυρίως σε αναγωγικά περιβάλλοντα που δεν είναι επιθυμητά λόγω απώλειας καυσίμου. Ένα επίσης μειονέκτημα του είναι ο ευχερής σχηματισμός πτητικών οξειδίων του ρουθινίου που κάνουν τον χρόνο παραμονής του στον μετατροπέα σύντομο.

2.3 Ρύθμιση των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων.

Η εγκατάσταση του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα στο αυτοκίνητο συνοδεύεται από ένα ειδικό κλειστό σύστημα ελέγχου που απαρτίζεται από τον *λήπτη λάμδα (λ)* και ένα *ηλεκτρονικό σύστημα*, με το οποίο γίνεται συνεχής ρύθμιση του λόγου αέρα/καύσιμο στον κινητήρα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την καλή καύση στον κινητήρα σε συνδυασμό με τη βέλτιστη λειτουργία του μετατροπέα. Το σύστημα διατηρεί στον κινητήρα την ανάμιξη αέρα-καυσίμου σε στοιχειομετρική αναλογία. Ο *στοιχειομετρικός λόγος βάρους αέρα-καυσίμου* υπολογίζεται με βάση την αντίδραση τέλει καύσης ενός υδρογονάνθρακα C_xH_y, που υποθέτεται ότι αντιπροσωπεύει όλο το καύσιμο :



$$\begin{aligned} (\text{Αέρας/Καύσιμο})_{\text{στοιχ.}} &\equiv \\ &\equiv (A/F)_{\text{στοιχ.}} = \frac{28.9(100/21)(x+y/4)}{12x+y} = 34.41 \frac{4(x/y)+1}{12(x/y)+1} \end{aligned}$$



Σχήμα 5. Απόδοση των τριοδικών καταλυτικών μετατροπών συναρτήσει του λόγου αέρα/καύσιμο (A/F). Παράθυρο λ [1].

Ο λόγος x/y αντιστοιχεί στην μέση αναλογία αριθμού ατόμων άνθρακα και υδρογόνου στο καύσιμο. Για τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται στην πράξη, ο στοιχειομετρικός λόγος A/F είναι περίπου ίσος με 14.7 (δηλαδή κάτι μεταξύ των μοριακών τύπων C_7H_{13} και C_7H_{14}).

Το πηλίκο της πραγματικής προς την στοιχειομετρική αναλογία αέρα-καυσίμου το ονομάζουμε δείκτη λ (ή λόγο ισοδυναμίας λ):

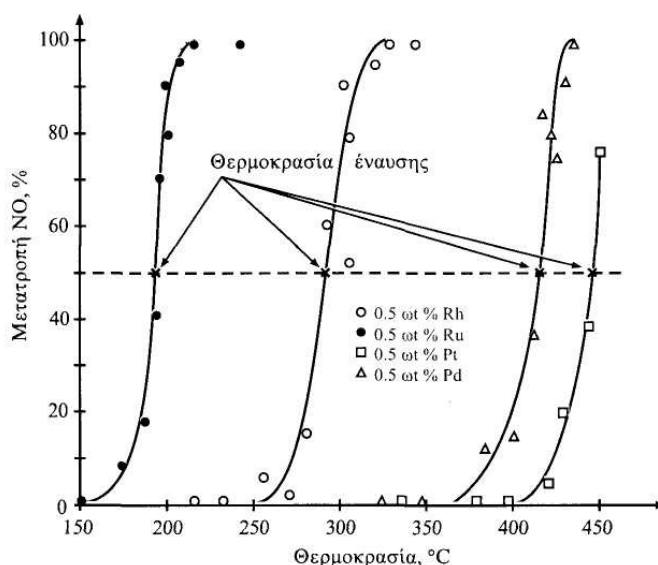
$$\lambda = \frac{A/F}{(A/F)_{\text{stoic}}}$$

Για $\lambda > 1$ το μίγμα χαρακτηρίζεται φτωχό (σε καύσιμο), ενώ για $\lambda < 1$ πλούσιο. Από τον μετατροπέα επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή του CO και των υδρογονανθράκων σε συνθήκες περίσσειας αέρα, δηλαδή για $\lambda > 1$, ενώ αντίθετα μια τέτοια κατάσταση δεν ευνοεί τις αναγωγικές αντιδράσεις λόγω ανταγωνιστικής διάθεσης του οξυγόνου προς το NO. Η απομάκρυνση των NO_x ευνοείται σε $\lambda < 1$ (αναγωγικές συνθήκες). Οι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς αυτορυθμίζονται ώστε να λειτουργούν σε μια

περιοχή του λ κοντά στην τιμή 1, με μια ελαφρά διάθεση προς την πλευρά του πλούσιου μίγματος ($\lambda < 1$). Η περιοχή αυτή ονομάζεται *παράθυρο λ* (*Lambda window*) (σχήμα 5).

Ο *λήπτης λ* (*Lambda sensor*) που είναι εγκατεστημένος στην είσοδο του καταλυτικού μετατροπέα, ανιχνεύει το O_2 , και σε κάθε απόκλιση από την στοιχειομετρική αναλογία ($\lambda=1$) ενεργοποιεί αυτόματα μια μεταβολή στην ανάμιξη αέρα-καυσίμου στο σύστημα τροφοδοσίας του κινητήρα για την σχετική διόρθωση.

Η λειτουργικότητα των καταλυτικών μετατροπέων συνηθίζεται να παρουσιάζεται σε *διαγράμματα θερμοκρασίας έναυσης* (*Light-off temperature*). Αυτά απεικονίζουν την μετατροπή των ρύπων σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας (σχήμα 6). Ονομάζεται δε, *θερμοκρασία έναυσης*, η θερμοκρασία που αντιστοιχεί σε 50% μετατροπή του ρύπου. Είναι προφανές ότι όσο καλύτερος είναι ένας καταλυτικός μετατροπέας, τόσο χαμηλότερη θα είναι η τιμή των θερμοκρασιών έναυσης που επιτυγχάνει.



Σχήμα 6. Τυπικό διάγραμμα έναυσης (μεταβολή της μετατροπής με την θερμοκρασία). Συγκριση της δραστηριότητας ευγενών μετάλλων για την αναγωγή του NO από CO. Σύνθεση τροφοδοσίας 0.5% NO, 2.0% CO σε αργό (Ar) [1].

Οι νέες τεχνολογίες όσον αφορά τον έλεγχο των καυσαερίων από τις κινητές πηγές, δηλαδή τα αυτοκίνητα, είναι αυτές των κινητήρων που λειτουργούν με περίσσεια οξυγόνου τους λεγόμενους κινητήρες *lean burn*. Οι κινητήρες φτωχής καύσης (*lean burn*) ευελπιστούν να λειτουργήσουν σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου, μιας και κάτω από αυτές τις συνθήκες επιτυγχάνεται ολοκληρωτική καύση (αυξημένη απόδοση ανά ποσότητα χρησιμοποιούμενης βενζίνης). Παράλληλα επιτυγχάνεται

μειωμένη εκπομπή σε CO₂ ανά km κίνησης, ενώ οι εκπομπές CO και HCs ελαχιστοποιούνται. Ωστόσο το σημαντικό μειονέκτημα το οποίο προς το παρόν δεν κάνει ευρεία την χρήση τους είναι οι αυξημένες εκπομπές των NO_x.

2.4 Απενεργοποίηση των καταλυτικών μετατροπών.

Η *λειτουργικότητα* (απόδοση) ενός καταλυτικού μετατροπέα υποβαθμίζεται με τον χρόνο για δύο κυρίως λόγους:

- (α) εξαιτίας της σταδιακής δηλητηρίασης (απενεργοποίησης) των δραστικών μετάλλων, και
- (β) εξαιτίας της θερμικής γήρανσης.

Η *δηλητηρίαση* οφείλεται στην κατασταλτική δράση ορισμένων στοιχείων που υπάρχουν στα καύσιμα όπως ο φώσφορος (P), ο μόλυβδος (Pb), το θείο (S), το μαγγάνιο (Mn), ο άνθρακας, κτλ, τα οποία προσροφούνται ισχυρά στην ενεργή επιφάνεια των ευγενών μετάλλων προκαλώντας, συν το χρόνο, σημαντική ελάττωση της καταλυτικά ενεργής επιφάνειας και έτσι μείωση της απόδοσης του καταλύτη. Ο φώσφορος (P) περιέχεται σε μικρές ποσότητες στα καύσιμα (περίπου 0.002-0.1 mg/l), αλλά παράγεται και από την κατανάλωση των λαδιών της μηχανής, όπου βρίσκεται σε μεγαλύτερες ποσότητες (1.2 g/L). Η αμόλυβδη βενζίνη περιέχει μόλυβδο (Pb) σε μικρές ποσότητες (περίπου 1 mg/L), ενώ τα καυσάερια περιέχουν περίπου 20 ppm θείο υπό μορφή SO₂. Το μαγγάνιο είναι πρόσθετο της βενζίνης με σκοπό την βελτίωση των αντικροτικών (anti- knock) ιδιοτήτων της.

Η λειτουργία ενός καταλυτικού μετατροπέα σε υψηλές θερμοκρασίες προκαλεί σοβαρή υποβάθμιση της απόδοσης του. Οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν την σύντηξη (συσσωμάτωση) των κρυσταλλιτών των ευγενών μετάλλων, και έτσι την ελάττωση της ενεργής επιφάνειας του καταλύτη. Μάλιστα ευνοείται και μια κραματοποίηση του Rh με το Pd, όπου το προκύπτον κράμα εμφανίζει σημαντικά μειωμένη δραστηριότητα και εκλεκτικότητα στις σχετικές αντιδράσεις. Θερμοκρασίες λειτουργίας μεγαλύτερες από 900°C προκαλούν σε μικρό χρονικό διάστημα εκτεταμένες καταστροφές στον καταλύτη.

2.5 Αδυναμίες της τεχνολογίας των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων (TWCs)

Αν και η τεχνολογία των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων παρέχει μια ικανοποιητική λύση για την αντιμετώπιση της ρύπανσης από το αυτοκίνητο, η ευρεία χρήση της έχει υποδείξει ορισμένες αδυναμίες. Η περιβαλλοντική κατάλυση αναζητά επίμονα λύσεις στα εν λόγω προβλήματα που παρουσιάζονται παρακάτω:

- (i) Κόστος TWC, χρήση Rh: Το κόστος των εμπορικών TWC είναι σχετικά υψηλό για δύο λόγους: έχουν σχετικά μεγάλη φόρτιση ευγενών μετάλλων και χρησιμοποιούν αναγκαστικά το σπάνιο και ακριβό Rh για την αναγωγή των NOx. Είναι προφανές ότι οποιαδήποτε ενέργεια που θα είχε σαν αποτέλεσμα την ενίσχυση των καταλυτικών ιδιοτήτων των ευγενών μετάλλων που χρησιμοποιεί ο καταλυτικός μετατροπέας καθώς και την μείωση ή αντικατάσταση του σπάνιου Rh, χωρίς βέβαια αυτή η ενέργεια να επιβαρύνει την αποδοτικότητα του καταλυτικού μετατροπέα, θα μεταφραζόταν σε ελάττωση του κόστους.
- (ii) Παραγωγή ανεπιθύμητου N₂O: Οι αντιδράσεις (3) και (4) που αφορούν την αναγωγή των NOx, εκτός από τον σχηματισμό του επιθυμητού προϊόντος N₂, οδηγούν και στην παραγωγή του ανεπιθύμητου N₂O, σε ποσοστά που σε ορισμένες περιπτώσεις (συνθήκες) πλησιάζουν το 20% της συνολικής μετατροπής του NO. Είναι γνωστή η δράση του N₂O στην καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος (τρύπα όζοντος) και η συνεισφορά του στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Οποιαδήποτε βελτίωση της εκλεκτικότητας των μετατροπέων κατά την αναγωγή των NOx προς την κατεύθυνση παραγωγής N₂ αντί για N₂O θα ήταν άκρως επιθυμητή.
- (iii) Δύσκολη και σχεδόν αντικοινομική η ανακύκλωση των TWCs: Εξαιτίας της παρουσίας τριών (συνήθως) ευγενών μετάλλων στην σύνθεση των εμπορικών καταλυτικών μετατροπέων, η ανακύκλωσή τους, με σκοπό τον διαχωρισμό των ευγενών μετάλλων προς επαναχρησιμοποίηση, απαιτεί δύσκολες και πολύπλοκες διεργασίες. Αυτό οφείλεται στις παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες των μετάλλων αυτών, πράγμα που δυσχεραίνει τον διαχωρισμό τους.
- (iv) Διάρκεια ζωής (ικανοποιητικής λειτουργίας) των TWCs: Οι εμπορικοί καταλυτικοί μετατροπείς έχουν ένα χρόνο ζωής (στον οποίο λειτουργούν

επαρκώς) που αντιστοιχεί περίπου σε 100.000 Km χρήσης. Αυτός ο αριθμός αφορά μια υποτιθέμενη «καλή λειτουργία» του αυτοκινήτου σε καλό οδικό δίκτυο. Στην αντίθετη περίπτωση ο χρόνος ζωής του μετατροπέα μπορεί να μειωθεί μέχρι και στο μισό (στην Ελλάδα π.χ. εκτιμάται ότι ο χρόνος ζωής είναι περίπου 60.000 Km). Εν γένι βελτίωση των καυσίμων και αύξηση της αντοχής των TWCs στις δηλητηριάσεις θα έχει οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη.

2.6 Σύγχρονες τάσεις έρευνας στην περιβαλλοντική κατάλυση.

Εφόσον λοιπόν ένα μεγάλο ποσοστό της ρύπανσης της ατμόσφαιρας προέρχεται από το αυτοκίνητο, η περιβαλλοντική κατάλυση δίνει ιδιαίτερη έμφαση στις αντιδράσεις εκείνες που σχετίζονται με τον έλεγχο των καυσαερίων. Έτσι δραστηριοποιείται με ενδιαφέρον στην ανάπτυξη νέων καταλυτικών συστημάτων που θα έχουν ενισχυμένη απόδοση και εκλεκτικότητα για τις αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του αζώτου και τις αντιδράσεις πλήρους οξειδωσης των υδρογονανθράκων και των πτητικών οργανικών ενώσεων που απαντώνται στις διάφορες εκπομπές

Οι προσπάθειες εντοπίζονται κυρίως στις παρακάτω κατευθύνσεις:

- (i) Στην ενίσχυση των καταλυτικών ιδιοτήτων των ευγενών μετάλλων, σε αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος στον καταλυτικό μετατροπέα, με την χρήση ενεργών φορέων.
- (ii) Στην ενίσχυση των καταλυτικών ιδιοτήτων των ευγενών μετάλλων, σε αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος στον καταλυτικό μετατροπέα, με την χρήση ενεργών φορέων.
- (iii) Χρήση προσθέτων ουσιών στο wash coat (εμπλουτισμός (doping) φορέα) που επαυξάνουν την ενεργότητα, αντοχή και εκλεκτικότητα των ευγενών μετάλλων.
- (iv) Ανεύρεση εντελώς νέων καταλυτών (κατά προτίμηση μη-ευγενών μετάλλων).

3. ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΠΡΟΩΘΗΣΗΣ (ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ) ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

Με τον όρο καταλύτης αναφέρεται κάποια ουσία η οποία επιταχύνει (καταλύει) τον ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης και μπορεί ταυτόχρονα να οδηγήσει μια αντίδραση σε σχηματισμό συγκεκριμένων προϊόντων. Η ουσία αυτή έχει το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό ότι μπορεί να αποληφθεί χημικά αναλλοίωτη μετά το πέρας της αντίδρασης. Ένας ετερογενής καταλύτης ως επί το πλείστον αποτελείται από τα εξής:

α) ένα αδρανές υλικό που ονομάζεται υπόστρωμα ή φορέας, υψηλού πορώδους και εξαιρετικά μεγάλης ειδικής επιφάνειας (της τάξης των $100-500 \text{ m}^2 / \text{g}$) όπως για παράδειγμα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 κ.α.

β) την καταλυτικά ενεργή φάση που είναι διασπαρμένη πάνω στο φορέα. Είναι η φάση (ουσία) εκείνη στην επιφάνεια της οποίας, σε ατομικό επίπεδο, θα λάβουν χώρα οι χημικές αντιδράσεις πάνω σε συγκεκριμένες θέσεις που ονομάζονται ενεργά κέντρα. Οι ουσίες αυτές είναι συνήθως ευγενή μέταλλα όπως Pt, Pd, Rh, Ir κ.α.

γ) κάποιες ουσίες που διασπείρονται σε πολύ μικρές ποσότητες στην καταλυτική επιφάνεια ή στον φορέα με σκοπό την τροποποίηση των καταλυτικών ιδιοτήτων της ενεργού φάσης. Αυτές οι ουσίες ονομάζονται προωθητές ή ενισχυτές και είναι συνήθως αλκάλια όπως K, Na, Ba κ.α

Η βελτίωση των καταλυτικών ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών (όπως η ενεργότητα, η εκλεκτικότητα, η αντοχή σε δηλητήρια, η διάρκεια ζωής κλπ) των στερεών καταλυτών, που χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα τεχνολογικών εφαρμογών, αποτελεί τα τελευταία χρόνια έναν από τους σημαντικότερους στόχους της περιβαλλοντικής κατάλυσης. Οι ενέργειες που στοχεύουν στην βελτίωση αυτή καλύπτονται στην βιβλιογραφία με τον όρο προώθηση ή ενίσχυση των καταλυτών (promotion of catalysts). Οι κυριότεροι τρόποι ενίσχυσης των καταλυτικών ιδιοτήτων που υφίστανται και εφαρμόζονται σήμερα στο πεδίο της κατάλυσης είναι οι εξής:

α) Η δημιουργία κράματος αδρανούς εν γένει μετάλλου με ενεργό μεταλλικό καταλύτη (διμεταλλικοί καταλύτες). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την τροποποίηση της ηλεκτρονιακής κατάστασης της ενεργού φάσης και επομένως των χημορροφητικών ιδιοτήτων της.

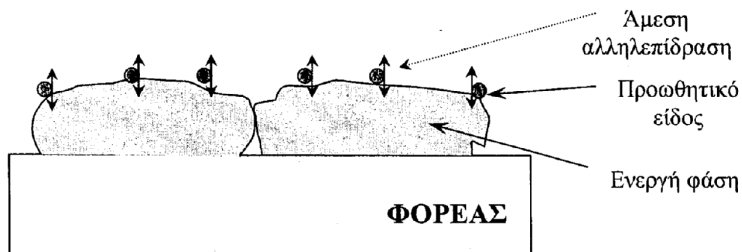
β) Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ μεταλλικού καταλύτη και φορέα που είναι οι MSI (metal support interactions) και SMSI (strong metal support interactions). Αυτός ο τύπος προώθησης βασίζεται στο γεγονός ότι οι φορείς που χρησιμοποιούνται για τη διασπορά της ενεργής φάσης μπορούν να προκαλέσουν σημαντικές αλλαγές στις καταλυτικές ιδιότητες, μέσω γεωμετρικών ή ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ φορέα και μετάλλου.

γ) Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ μεταλλικού καταλύτη και εμπλουτισμένου (τροποποιημένου) φορέα, φαινόμενο γνωστό ως DIMSI (dopant induced metal support interactions). Το χαρακτηριστικό αυτού του τρόπου προώθησης είναι η έμμεση τροποποίηση των χαρακτηριστικών του φορέα πάνω στον οποίο είναι υποστηριγμένο το μέταλλο. Η τροποποίηση αποδίδεται και εδώ κυρίως σε ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις με τον τροποποιημένο φορέα.

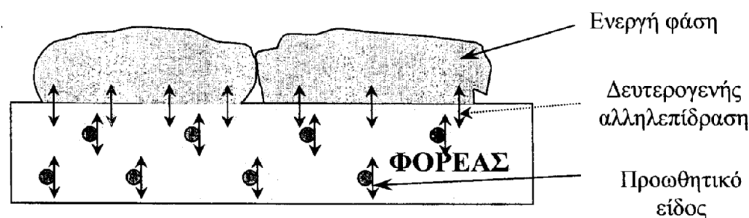
δ) Η προσθήκη ουσιών που ονομάζονται προωθητές και οι οποίες έρχονται σε άμεση επαφή με την καταλυτικά ενεργό φάση, τροποποιώντας με τον τρόπο αυτό τις καταλυτικές της ιδιότητες. Αυτή η μέθοδος ονομάζεται επιφανειακή προώθηση ή απλά προώθηση.

Η κλασσική προώθηση στην κατάλυση επιτυγχάνεται κυρίως με δύο τρόπους: α) την **απευθείας ή επιφανειακή προώθηση** (σχήμα 7α) κατά την οποία ο προωθητής διασπείρεται στην επιφάνεια της ενεργούς φάσης και αλληλεπιδρά ηλεκτρονιακά ή στερεοχημικά απευθείας με αυτήν, επηρεάζοντας την καταλυτική συμπεριφορά των ενεργών κέντρων. Στην περίπτωση αυτή εντάσσεται και η σχετικά πρόσφατα ανακαλυφθείς και αναπτυχθείς μέθοδος της **Ηλεκτροχημικής Προώθησης ή φαινόμενο NEMCA** για το οποίο θα γίνει εκτενής αναφορά παρακάτω. και β) την **έμμεση προώθηση** (σχήμα 7β) όπου η προωθητική ουσία αναμιγνύεται στον φορέα, τροποποιεί την δομή και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του φορέα και αυτή η αλληλεπίδραση μεταβιβάζεται δευτερογενώς στην ενεργό φάση που είναι σε επαφή με τον τροποποιημένο φορέα.

(α) Άμεση προώθηση



(β) Έμμεση προώθηση



Σχήμα 7. Άμεσος και έμμεσος τρόπος προώθησης των καταλυτών [2].

3.1 Επιφανειακή προώθηση

Όταν πάνω σε μια ενεργή φάση ενός μεταλλικού καταλύτη διασπαρθεί κάποια άλλη ουσία ή εν γένει ροφηθεί κάποιο άλλο στοιχείο ή μόριο, υφίσταται μια ηλεκτρονική αλληλεπίδραση μεταξύ του καταλύτη και της ουσίας αυτής με συνέπεια την τροποποίηση της ηλεκτρονιακής διαθεσιμότητας του καταλύτη (μεταβολή του έργου εξόδου- work function) για ρόφηση αντιδρώντων. Μια τέτοια τροποποίηση της ροφητικής ικανότητας του καταλύτη επηρεάζει σημαντικά τον τρόπο (ένταση και έκταση) ρόφησης των αντιδρώντων συστατικών με αποτέλεσμα έντονες αλλαγές στις καταλυτικές του ιδιότητες στην συγκεκριμένη χημική αντίδραση. Ο τρόπος που θα επηρεαστεί η ρόφηση κάποιου αντιδρώντος εξαιτίας της ύπαρξης μιας ετερο-ουσίας στην επιφάνεια του καταλύτη εξαρτάται άμεσα από την ηλεκτρόφιλο ή ηλεκτρόφοβο χαρακτήρα του μορίου του ροφούμενου αντιδρώντος. Μπορεί δηλαδή η ρόφηση είτε να ενισχυθεί είτε να χαλαρώσει επηρεάζοντας αντίστοιχα θετικά (προώθηση) ή αρνητικά (δηλητηρίαση) την εν λόγω αντίδραση. Ο μηχανισμός που μόλις περιγράφηκε αφορά το φαινόμενο της επιφανειακής προώθησης που δείχθηκε παραστατικά στο σχήμα 7α. Επίσης ένα σημαντικό φαινόμενο που δεν θα πρέπει να παραληφθεί, είναι η μεταφορά φορτίων από ή προς την μεταλλική επιφάνεια καθώς

και οι μεταβολές στην ενέργεια σύνδεσης των μορίων που αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια, εξαιτίας της δράσης των προωθητών.

Η χρήση λοιπόν προωθητών για την ενίσχυση αντιδράσεων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος (π.χ. αντιδράσεις 1 και 4) αποτελεί σημαντικό ερευνητικό τομέα. Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι η χρήση των αλκαλίων, ως προωθητών των μετάλλων Pt και Pd, επιδεικνύει μια δραματική ενίσχυση της ενεργότητας και της εκλεκτικότητας αυτών των μετάλλων τόσο στις αντιδράσεις οξείδωσης CO και των υδρογονανθράκων, όσο και στις αντιδράσεις αναγωγής των NO_x από CO ή C_xH_y [3-9].

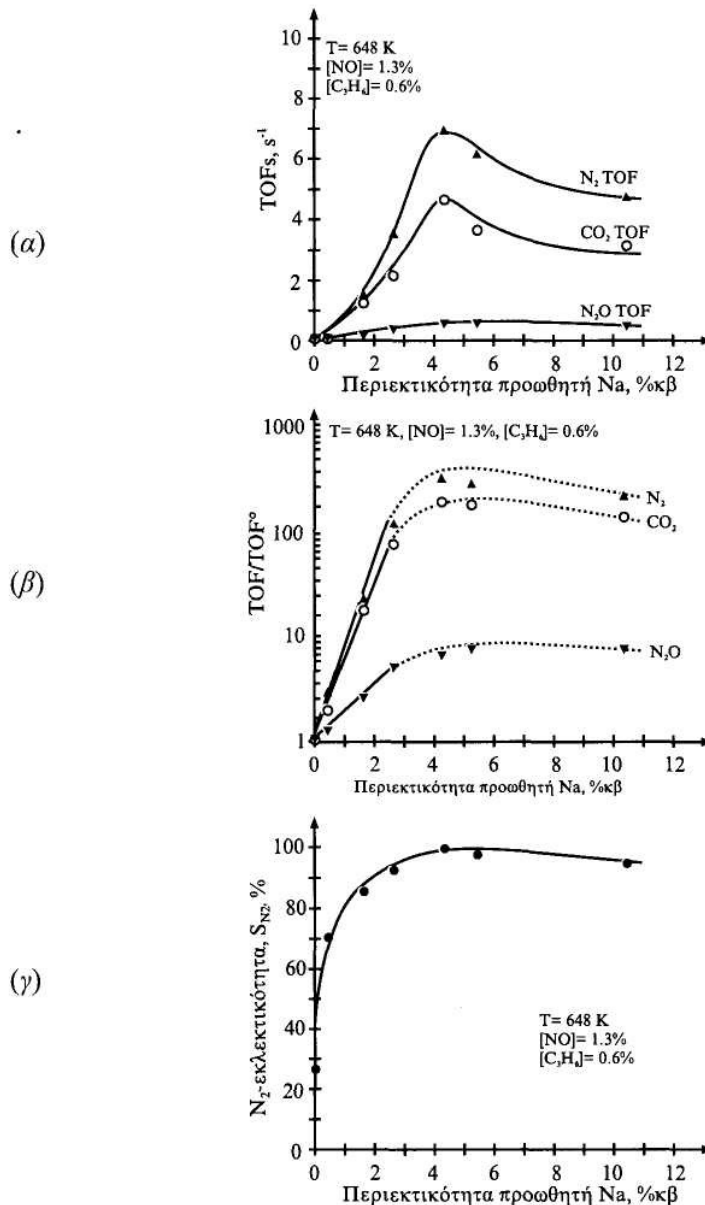
Επιτεύχθηκαν αυξήσεις ενεργότητας μέχρι και δυο τάξεις μεγέθους σε σχέση με τους μη-προωθημένους καταλύτες, ενώ η φτωχή (<50%) N₂/N₂O εκλεκτικότητα αυτών των μη-ενισχυμένων καταλυτών έφθασε τα επίπεδα του 95% και πλέον, μετά την ενίσχυση. Με άλλα λόγια το Pd και ο Pt μπορούν με κατάλληλη ενίσχυση να συμπεριφερθούν όπως το Rh σε αντιδράσεις τριοδικής καταλυτικής χημείας.

Τα αποτελέσματα αυτά είναι πολύ σημαντικά εφόσον μπορούν να οδηγήσουν στην παραγωγή πολύ φθηνότερων καταλυτικών μετατροπών (με σημαντικά μικρότερη φόρτιση ευγενών μετάλλων), αλλά ακόμη περισσότερο να οδηγήσουν στην ολική πλέον αντικατάσταση του σπάνιου και ακριβού Rh από ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες Pt ή Pd.

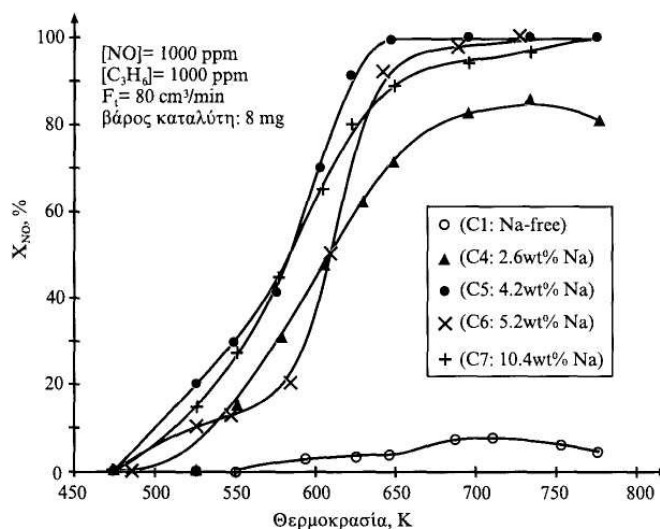
Μερικά τυπικά αποτελέσματα της δραματικής ενίσχυσης που επιτεύχθηκε στον Pt για την αντίδραση NO + C₃H₆ παραθέτονται στο σχήμα 8 [8,9] . Παρατηρείται ότι το αποτέλεσμα της ενίσχυσης του Pt με 4.2% κ.β. Na ήταν μια επαύξηση της ενεργότητας της τάξης του 300, συνοδευόμενη από μια αύξηση της εκλεκτικότητας, από την τιμή 20% στον μη-ενισχυμένο Pt, στα επίπεδα του 95% στον ενισχυμένο με νάτριο Pt.

Στο σχήμα 8, ο ρυθμός των αντιδράσεων εκφράζεται σε όρους *ρυθμού αναστροφής* (*turnover frequency TOF*), δηλαδή σε "μόρια παραγόμενου προϊόντος / sec / ενεργή θέση καταλύτη". Αυτός είναι ο πλέον δόκιμος όρος έκφρασης ρυθμού που χρησιμοποιείται εκτεταμένα πλέον στην κατάλυση, δεδομένου ότι αντιπροσωπεύει την ικανότητα του καταλύτη σε μια δεδομένη αντίδραση και συνθήκες, χωρίς να εμπεριέχει επιδράσεις από κατασκευαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα. Είναι το πλέον κατάλληλο μέγεθος για σύγκριση καταλυτών μεταξύ τους, αλλά όπως είναι κατανοητό προϋποθέτει την ακριβή γνώση των ενεργών θέσεων μιας καταλυτικής επιφάνειας. Το τελευταίο δεν είναι δύσκολο στις μέρες μας με την ραγδαία ανάπτυξη οργάνων υψηλής ικανότητας και πιστότητας.

Στο σχήμα 9 παρουσιάζονται αποτελέσματα θερμοκρασίας έναυσης των ενισχυμένων με Na καταλυτών Pt. Είναι σημαντικό ότι ενώ ο μη-ενισχυμένος Pt εμφανίζεται σχεδόν ανενεργός για την αντίδραση, η ενίσχυσή του οδηγεί σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες έναυσης και σε ολική καταστροφή (100% μετατροπή) του ρύπου NO[9].



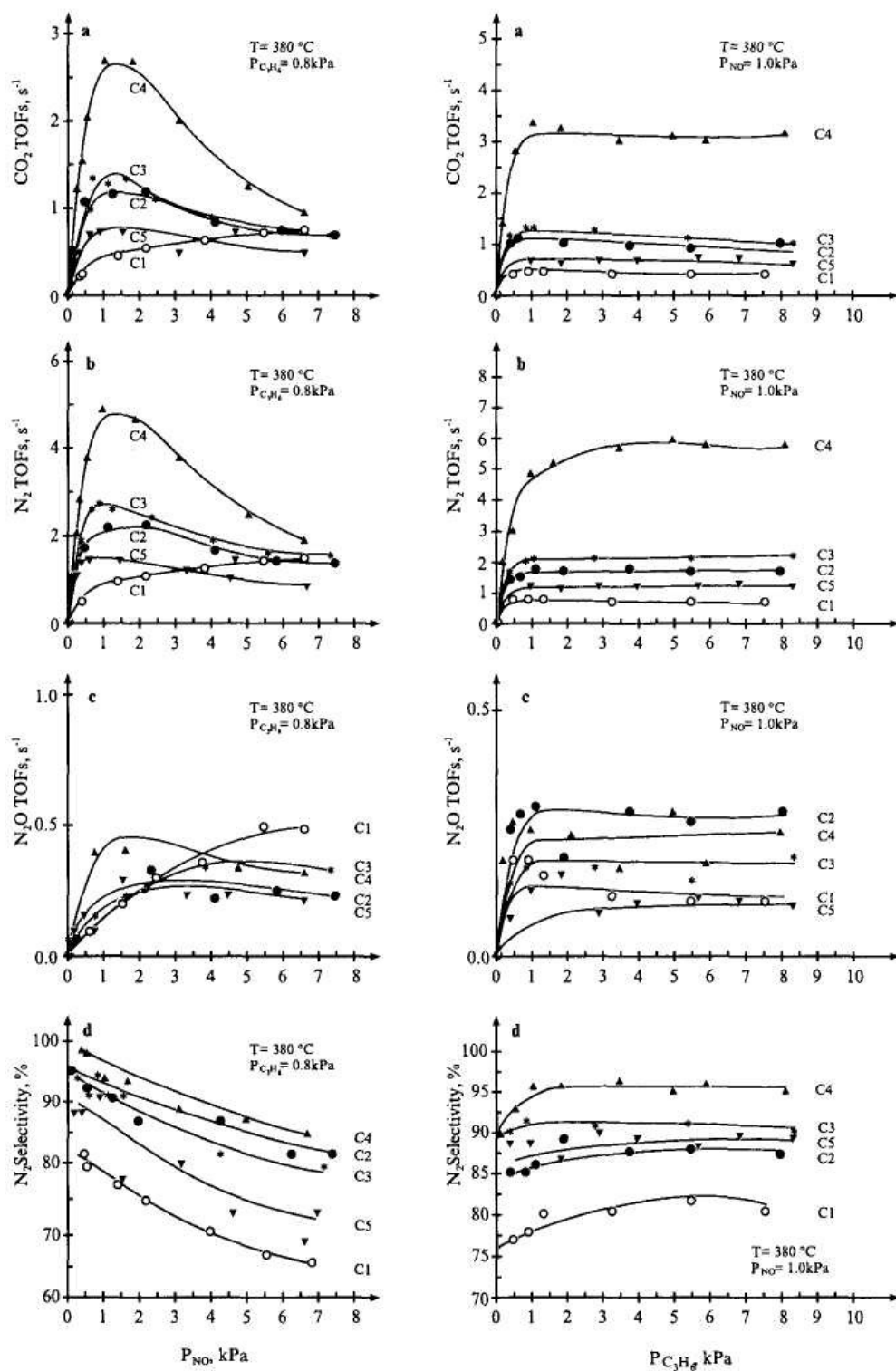
Σχήμα 8. Επίδραση της ποσότητας του προωθητή Na στις καταλυτικές ιδιότητες του Pt/γ- Al_2O_3 , για την αντίδραση αναγωγής του NO από προπυλένιο, (α) επίδραση στην ενεργότητα (ρυθμό αναστροφής, turnover frequency), (β) σύγκριση της ενεργότητας των προωθημένων με νάτριο καταλυτών Pt προς αυτή του μη-προωθημένου (TOF^0) και (γ) επίδραση στην N_2/N_2O εκλεκτικότητα [9]



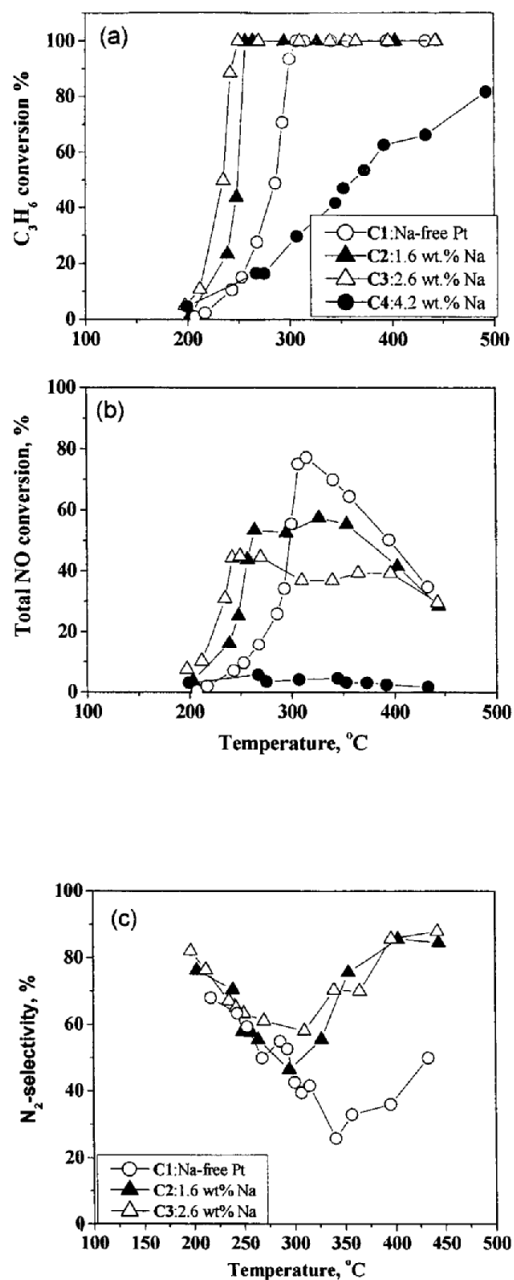
Σχήμα 9. Επίδραση της θερμοκρασίας στην μετατροπή του NO (διάγραμμα θερμοκρασίας έναυσης) για προωθημένους με Na καταλύτες Pt, κατά την αναγωγή του NO από προπυλένιο [9].

Παρόμοιες προσαυξήσεις ενεργότητας και εκλεκτικότητας παρουσιάστηκαν και κατά την ενίσχυση του Pd με Na [6]. Τυπικά αποτελέσματα δείχνονται στο σχήμα 10, όπου φαίνεται μια 10-πλάσια προσαύξηση των ρυθμών και μια βελτίωση της εκλεκτικότητας του Pd από περίπου 70% σε τιμές >95%, για την περίπτωση της βέλτιστης φόρτισης ενισχυτή που ήταν περίπου 0.068% κ.β. Na.

Είναι επίσης αξιοσημείωτο ότι αυτή η συμπεριφορά των ενισχυμένων με Na καταλυτών δουλεύει εκλεκτικά και υπό συνθήκες ύπαρξης οξυγόνου στο αντιδρών μίγμα, πράγμα που κάνει την χρήση αυτών των καταλυτών πιθανή και για την περίπτωση μηχανών lean-burn (δηλαδή μηχανών που λειτουργούν σε συνθήκες φτωχές σε καύσιμο). Όπως φαίνεται στο σχήμα 11 [10] η προσθήκη Na μέχρι και 2.6% κ.β. στον καταλύτη Pt/ γ -Al₂O₃ ενισχύει σημαντικά την αντίδραση οξείδωσης του προπυλενίου (σχήμα 11a) καθόσον προκαλεί μια μείωση της θερμοκρασίας έναυσης (T για 50% μετατροπή X_{C₃H₆}) κατά ~60°C. Μεγαλύτερες φορτίσεις σε Na προκαλούν δηλητηρίαση. Μια ανάλογη μείωση της θερμοκρασίας έναυσης για την αντίδραση αναγωγής των NO_x είναι φανερή και στο σχήμα 11b που σημαίνει προώθηση και της εν λόγω αντίδρασης. Την ίδια στιγμή η εκλεκτικότητα του συστήματος αυξάνεται σημαντικά ιδιαίτερα σε μεγάλες θερμοκρασίες (T>300°C) σχήματα 11c, 11d.



Σχήμα 10. Επίδραση του προωθητή Na στην καταλυτική συμπεριφορά του Pd κατά την αναγωγή του NO από προπυλένιο. C1: μη-ενισχυμένο Pd, C2: Pd με 0.017wt% Na, C3: Pd με 0.034wt% Na, C4: Pd με 0.068wt% Na (βέλτιστη φόρτιση ενισχυτή), C5: Pd με 0.102wt% Na [6].



Σχήμα 11. Συμπεριφορά του καταλύτη $Pt(Na)/\gamma-Al_2O_3$ σε διάφορες φορτίσεις προωθητή Na και σε συνθήκες που προσομοιάζουν τα καυσάερια των κινητήρων lean-burn [10].

4. ΣΤΕΡΕΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

4.1. Γενικά στοιχεία

Ως στερεοί ηλεκτρολύτες (solid electrolytes) χαρακτηρίζονται στερεά υλικά των οποίων η αγωγιμότητα οφείλεται ολικώς ή μερικώς σε μεταπηδήσεις ιόντων μεταξύ πλεγματικών ατελειών που παρουσιάζουν τα υλικά αυτά στην στερεά δομή τους. Ονομάζονται επίσης και *υπεριοντικοί αγωγοί* (superionic conductors).

Η συγκέντρωση των ατελειών του πλέγματος είναι της τάξης των 10^{20} - 10^{22} /cm³ (παραπλήσιος του αριθμού Avogadro). Παρουσιάζουν μια ευρεία περιοχή αγωγιμοτήτων, σε πολλές περιπτώσεις συγκρίσιμη με αυτή των υγρών ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων (Σχήμα 12).

Το γεγονός ότι εμφανίζουν ικανοποιητική αγωγιμότητα σε υψηλές σχετικά θερμοκρασίες, τους δίνει το πλεονέκτημα της ευρείας χρήσης τους στον τομέα της κατάλυσης. Ως γνωστόν η κατάλυση ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες (τυπικά 200-600°C), όπου η ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων είναι μεγάλη.

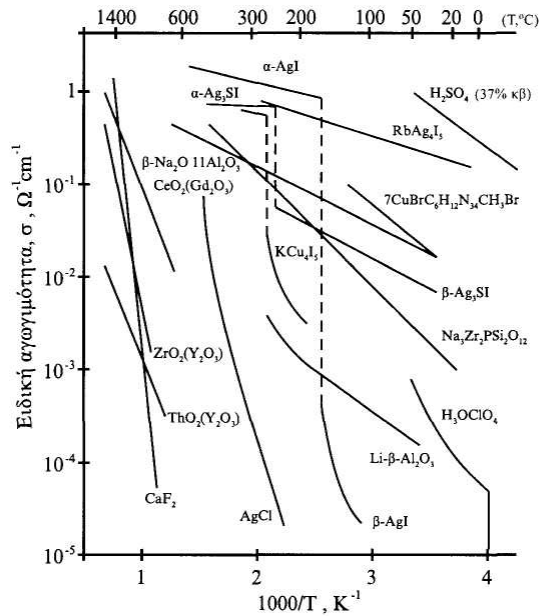
Μόλις το 1834 ο Michael Faraday παρατήρησε ότι το στερεό PdF₂ εμφανίζει έντονη αγωγιμότητα όταν θερμανθεί σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 500°C. Αν και πέρασαν 100 χρόνια από αυτή την παρατήρηση μέχρις ότου εξηγηθεί η αγωγιμότητα του PdF₂ και αποδοθεί σε ιόντα F⁻, στο διάστημα αυτό ανακαλύφθηκαν πολλά ακόμα υλικά με παρόμοιες ιδιότητες. Σπουδαία ονόματα όπως οι Frenkel, Wagner και Schottky συνέδεσαν το όνομα τους με την ανάπτυξη και την μελέτη αυτών των υλικών και των φαινομένων που τα συνοδεύουν.

Σήμερα έχει ανακαλυφθεί μια πληθώρα τέτοιων υλικών, τα περισσότερα από τα οποία άγουν με κάποιο από τους παρακάτω βασικούς μηχανισμούς:

- (i) **Μηχανισμός Frenkel:** Η αγωγιμότητα οφείλεται σε μεταπηδήσεις ιόντων μεταξύ ενδοπλεγματικών θέσεων. Τα υλικά αυτής της κατηγορίας λέγονται *αγωγοί τύπου Frenkel*.
- (ii) **Μηχανισμός Schottky:** Η αγωγιμότητα οφείλεται σε μεταπηδήσεις οπών (αδιάθετες πλεγματικές θέσεις) μεταξύ κανονικών πλεγματικών θέσεων. Οι στερεοί ηλεκτρολύτες που ακολουθούν αυτό το μηχανισμό αγωγιμότητας ονομάζονται *αγωγοί τύπου Schottky*.

Υπάρχει επίσης και μια ταξινόμηση των στερεών ηλεκτρολυτών που βασίζεται στην "αιτία" που προκαλεί την αγωγιμότητα, δηλαδή στο ιόν που μεταφέρεται. Τυπικά παραδείγματα αυτής της ταξινόμησης είναι:

1. Αγωγοί ιόντων O^{2-} : π.χ., ZrO_2 , CeO_2 , κτλ, σταθεροποιημένες με οξείδια με τάλλων διαφορετικού σθένους όπως Y_2O_3 , CaO κτλ.
2. Αγωγοί ιόντων Na^+ , K^+ : π.χ. $\beta''-Al_2O_3$. Δηλαδή αλουμίνες υποκατεστημένες με Na ή K (π.χ. $Na_{1+x}Al_nO_{17+x/2}$).
3. Αγωγοί ιόντων Ag^+ : π.χ. $\alpha-AgI$, Ag_2HgI_4 , κτλ.
4. Αγωγοί ιόντων H^+ και Li^+ : π.χ. οξείδια βασισμένα στο $SrCeO_3$, κτλ.
5. Αγωγοί ιόντων F^- : π.χ. CaF_2 , BaF_2 , κτλ.

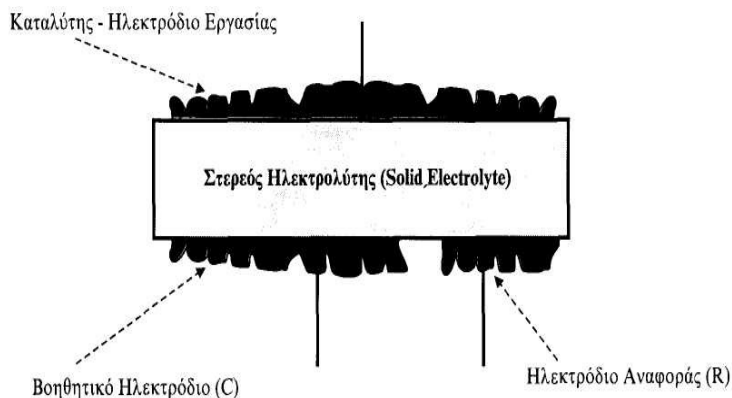


Σχήμα 12. Επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα ορισμένων στερεών ηλεκτρολυτών. Σύγκριση με την αγωγιμότητα υδατικού διαλύματος H_2SO_4 (37%κβ) [1]

4.2 Ηλεκτροχημικά στοιχεία στερεού ηλεκτρολύτη.

Δημιουργώντας ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων προσαρμοσμένων (κολλημένων) πάνω σε ένα στερεό ηλεκτρολύτη, αποκτάται ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο στερεού ηλεκτρολύτη με ιδιότητες και συμπεριφορά ανάλογες των ηλεκτρολυτικών κελιών υγρής μορφής, όπως είναι γνωστά από την υγρή ηλεκτροχημεία. Το ένα ηλεκτρόδιο αυτού του στοιχείου μπορεί να αποτελέσει το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode,

W) το άλλο να αποτελέσει το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter electrode, C) και το τρίτο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode, R) (Σχήμα 13).



Σχήμα 13. Ηλεκτροχημικό στοιχείο στερεού ηλεκτρολύτη και διάταξη των ηλεκτροδίων [1].

Τέτοια ηλεκτροχημικά στοιχεία βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών, χαρακτηρι-
στικότερες των οποίων είναι οι παρακάτω:

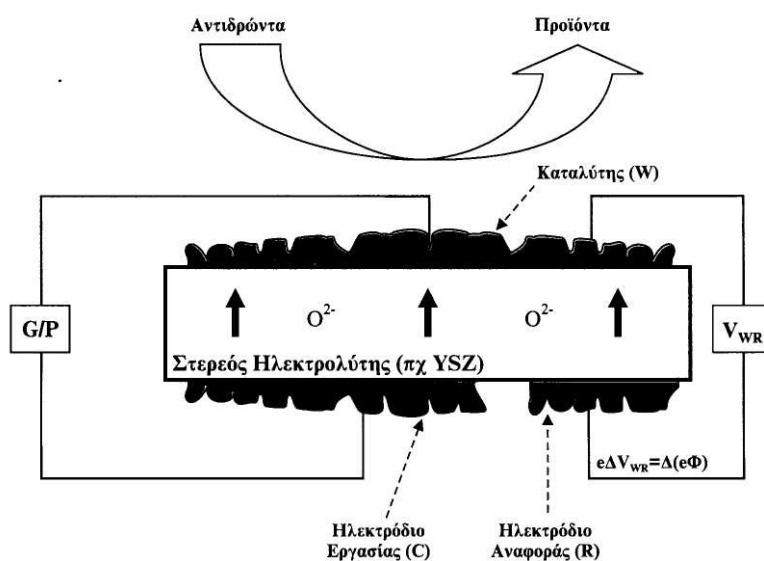
- (α) ως κελιά καυσίμου
- (β) ως αισθητήρες (μετρητές) ακαθαρσιών στην υγρή μεταλλουργία και στην μέτρηση
ρύπων σε αέρια ρεύματα και στην ατμόσφαιρα (ηλεκτροχημικοί αισθητήρες)
- (γ) για την μελέτη του μηχανισμού ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων με την
τεχνική της ποτενσιομετρίας στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Electrolyte
Potentiometry)
- (δ) για την μελέτη της επίδρασης των προωθητών στην κατάλυση, δηλαδή την
επίδραση επί της ενεργότητας και εκλεκτικότητας ετεροκαταλυτικών συστημάτων
με ηλεκτροχημικό τρόπο. Αυτό αναφέρεται στο *φαινόμενο της Ηλεκτροχημικής
Προώθησης* (Electrochemical Promotion) ή *φαινόμενο NEMCA* (Non-Faradaic
Electrochemical Modification of Catalytic Activity)

5. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΩΘΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ (ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ NEMCA)

Πρόσφατα, βρέθηκε ένας νέος τρόπος προώθησης, η **Ηλεκτροχημική Προώθηση (ΗΠ)** ή **φαινόμενο NEMCA** (από το ακρωνύμιο **Non-faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity**) [11], διαμέσου του οποίου μπορούν να επιτευχθούν in situ τεράστιες αυξήσεις της καταλυτικής ενεργότητας και εκλεκτικότητας και μάλιστα με αντιστρεπτό, άμεσα ελεγχόμενο και σε πολλές περιπτώσεις προβλέψιμο τρόπο.

Η ηλεκτροχημική προώθηση βασίζεται στην χρήση στερεών ηλεκτρολυτών. Όταν ένας στερεός ηλεκτρολύτης βρίσκεται σε επαφή με ένα ηλεκτρόδιο-καταλύτη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένας in situ (κατά την διάρκεια επιτέλεσης της αντίδρασης) δότης προωθητή ή δέκτης δηλητηρίου, δίνοντας την δυνατότητα ελεγχόμενης ενίσχυσης της καταλυτικής ενεργότητας και εκλεκτικότητας.

Η μεθοδολογία και ο μηχανισμός της Ηλεκτροχημικής Προώθησης (ΗΠ) έχει ως ακολούθως. Εάν διατίθεται ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο στερεού ηλεκτρολύτη σαν αυτό που δείχνεται στο σχήμα 14, εφαρμόζοντας κάποιο ρεύμα ή τάση μεταξύ του ηλεκτροδίου-καταλύτη (W) και του βοηθητικού ηλεκτροδίου (C) προκαλείται μια μεταφορά ιόντων (αυτών που μπορεί να άγει ο στερεός ηλεκτρολύτης) προς τον καταλύτη.



Σχήμα 14. Ηλεκτροχημικό κελί-αντιδραστήρας μέσω του οποίου επιτυγχάνεται το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής προώθησης (ΗΠ) ή φαινόμενο NEMCA [1].

Η διοχέτευση αυτή ιόντων θα ισούται σύμφωνα με τον νόμο του Faraday με:

$$G = I/zF \quad (5.1)$$

όπου I είναι το επιβαλλόμενο ρεύμα (με κάποιον γαλβανοστάτη/ποτενσιοστάτη, G/P, σχήμα 14), z είναι το φορτίο του μεταφερόμενου ιόντος και F η σταθερά Faraday. Τα ιόντα διασκορπίζονται σε όλη την καταλυτική επιφάνεια, αλληλεπιδρούν ηλεκτρονικά με αυτήν με επακόλουθο την αλλαγή του έργου εξόδου αυτής.

Το *έργο εξόδου* (Work Function), Φ, είναι μια σημαντική παράμετρος για την κατάλυση. Ορίζεται ως το έργο που απαιτείται για την απόσπαση ενός ηλεκτρονίου από το μέταλλο στο άπειρο. Για να αποκτηθεί μια εικόνα της τάξης μεγέθους αυτής της παραμέτρου, στον πίνακα 1 αναφέρεται το έργο εξόδου των ευγενών μετάλλων που χρησιμοποιούνται συχνά ως καταλύτες σε πολλές αντιδράσεις.

Μέταλλο	Έργο εξόδου (Φ), eV
Pt	5.65
Ir	5.27
Pd	5.12
Rh	4.98
Ru	4.71

Πίνακας 1 : έργο εξόδου ευγενών μετάλλων [1].

Το έργο εξόδου είναι κατά μια έννοια το μέτρο της ηλεκτρονιακής διαθεσιμότητας του μετάλλου, της παραμέτρου δηλαδή που αντικατοπτρίζει την ευχέρεια της καταλυτικής επιφάνειας για αλληλεπιδράσεις με μόρια ή άτομα που θα χημειοροφηθούν σε αυτή για να αντιδράσουν. Οποιαδήποτε μεταβολή αυτού θα έχει ως συνέπεια την μεταβολή της έντασης (σύσφιξη ή χαλάρωση) των δεσμών χημειορόφησης των ροφημένων αντιδρώντων στην καταλυτική επιφάνεια με ένα τρόπο εξαρτώμενο από τον ηλεκτρόφιλο ή ηλεκτρόφοβο χαρακτήρα των ροφημένων ειδών.

Συνεπακόλουθο αυτών των μεταβολών είναι η αλλαγή της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης της καταλυτικής αντίδρασης που λαμβάνει χώρα επί του ηλεκτροχημικά προωθημένου καταλύτη, με αποτέλεσμα την τροποποίηση των καταλυτικών ρυθμών με ένα εκθετικό τρόπο:

$$\ln(r/r_0) = a_{EP}\Delta(V_{WR}/RT) \quad (5.2)$$

όπου, r είναι ο προκύπτων τροποποιημένος (προωθημένος) ρυθμός, r_0 ο ρυθμός ανοικτού κυκλώματος, δηλαδή ο ρυθμός που παρουσιάζει ο καταλύτης όταν αυτός είναι ανεπηρέαστος από οποιεσδήποτε εξωτερικές ηλεκτρικές επιδράσεις (μη-προωθημένος ρυθμός), a_{EP} είναι ένας συντελεστής που παίρνει τιμές (ανάλογα με το καταλυτικό σύστημα) συνήθως από -1 μέχρι 1, και V_{WR} το μετρούμενο δυναμικό του καταλύτη σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (R) (Σχήμα 14).

Η σχέση (5.2), η οποία έχει παρατηρηθεί πειραματικά αλλά και εξηγηθεί θεωρητικά, ονομάζεται *εξίσωση NEMCA*. Κατόπιν της παρατήρησης ότι μεταβολές στο δυναμικό του καταλύτη αντιστοιχούν ένα προς ένα σε μεταβολές του έργου εξόδου αυτού δηλ.,

$$e\Delta V_{WR} = A(e\Phi) \quad (5.3)$$

όπου Φ το έργο εξόδου του καταλύτη, η εξίσωση NEMCA (εξίσωση 5.2) μετασχηματίζεται στην:

$$\ln(r/r_0) = a_{EP}\Delta(e\Phi)/k_bT \quad (5.4)$$

η οποία δείχνει την εξάρτηση του ρυθμού από τις όποιες μεταβολές προκληθούν στο έργο εξόδου του καταλύτη.

Ορίζονται λοιπόν δυο παράμετρες που έχουν σπουδαία σημασία στο νέο αυτό φαινόμενο :

(i) ο παράγοντας προσάυξησης, Λ :

$$\Lambda = \Delta r/(I/zF) = (r-r_0)/(I/zF) \quad (5.5)$$

όπου $\Delta r = r-r_0$ είναι η προκαλούμενη μεταβολή στον ρυθμό του καταλύτη κάτω από την επίδραση της ηλεκτροχημικής προώθησης και I το εξωτερικά επιβαλλόμενο ρεύμα που προκαλεί αυτή τη μεταβολή.

Είναι προφανές ότι εάν αυτός ο αριθμός είναι μονάδα τότε το φαινόμενο είναι καθαρά Φαρανταϊκό (δεν αποκλίνει από τον νόμο του Faraday). Σε αρκετά συστήματα που έχουν μελετηθεί σε συνθήκες ΗΠ έχουν επιτευχθεί τιμές του Λ μέχρι και 10^5 , δείχνοντας την ισχυρά μη-Φαρανταϊκή φύση του φαινομένου. Επομένως κάθε

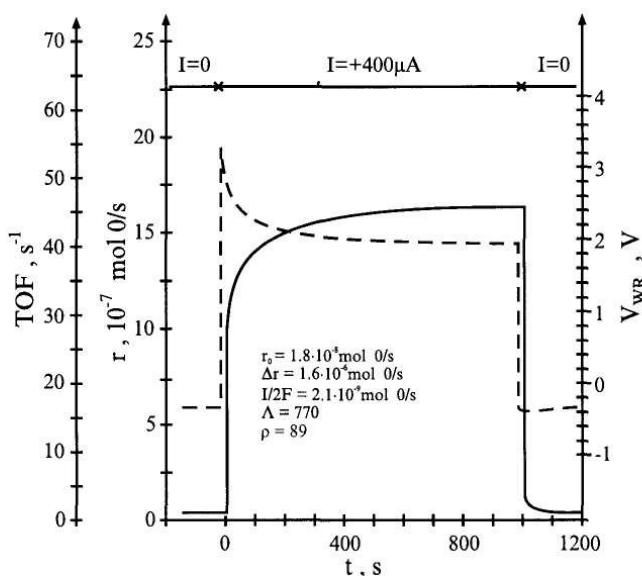
προσπάθεια εξήγησης τους με καθαρά ηλεκτροχημικές θεωρήσεις θα ήταν εσφαλμένη.

(ii) ο λόγος προσαύξησης του ρυθμού, ρ :

$$\rho = r/r_0 \quad (5.6)$$

Αυτός δείχνει την (ποσοστιαία αν πολλαπλασιασθεί με 100) τροποποίηση του ρυθμού σε σχέση με τον ρυθμό r_0 του μη-προωθημένου καταλύτη. Με την εφαρμογή του φαινομένου της ηλεκτροχημικής προώθησης έχουν επιτευχθεί προσαυξήσεις του ρυθμού μέχρι και 10.000% (δηλαδή $\rho=100$).

Το σχήμα 15 δείχνει ένα τυπικό πείραμα ηλεκτροχημικής προώθησης της αντίδρασης οξειδωσης του C_2H_4 σε Rh, όπου το Rh βρίσκεται σε επαφή με στερεό ηλεκτρολύτη YSZ. Η επιβολή ενός ρεύματος $I = 400\mu A$ (δηλαδή η διοχέτευση ιόντων O^{2-} προς την καταλυτική επιφάνεια με ρυθμό $G = I/2F = 2.1 \times 10^{-9} \text{ mol O/sec}$), προκαλεί μια μεταβολή του καταλυτικού ρυθμού από την τιμή $r_0 = 1.8 \times 10^{-8} \text{ mol O/sec}$ στην τιμή $r = 1.62 \times 10^{-6} \text{ mol O/sec}$. Η αύξηση αυτή του ρυθμού κατά $\Delta r = 1.6 \times 10^{-6} \text{ mol O/sec}$ προβλέπει ένα $\Lambda = 762$ και ένα λόγο προσαύξησης του ρυθμού $\rho = 89$ (δηλαδή περίπου 9,000% αύξηση του ρυθμού).

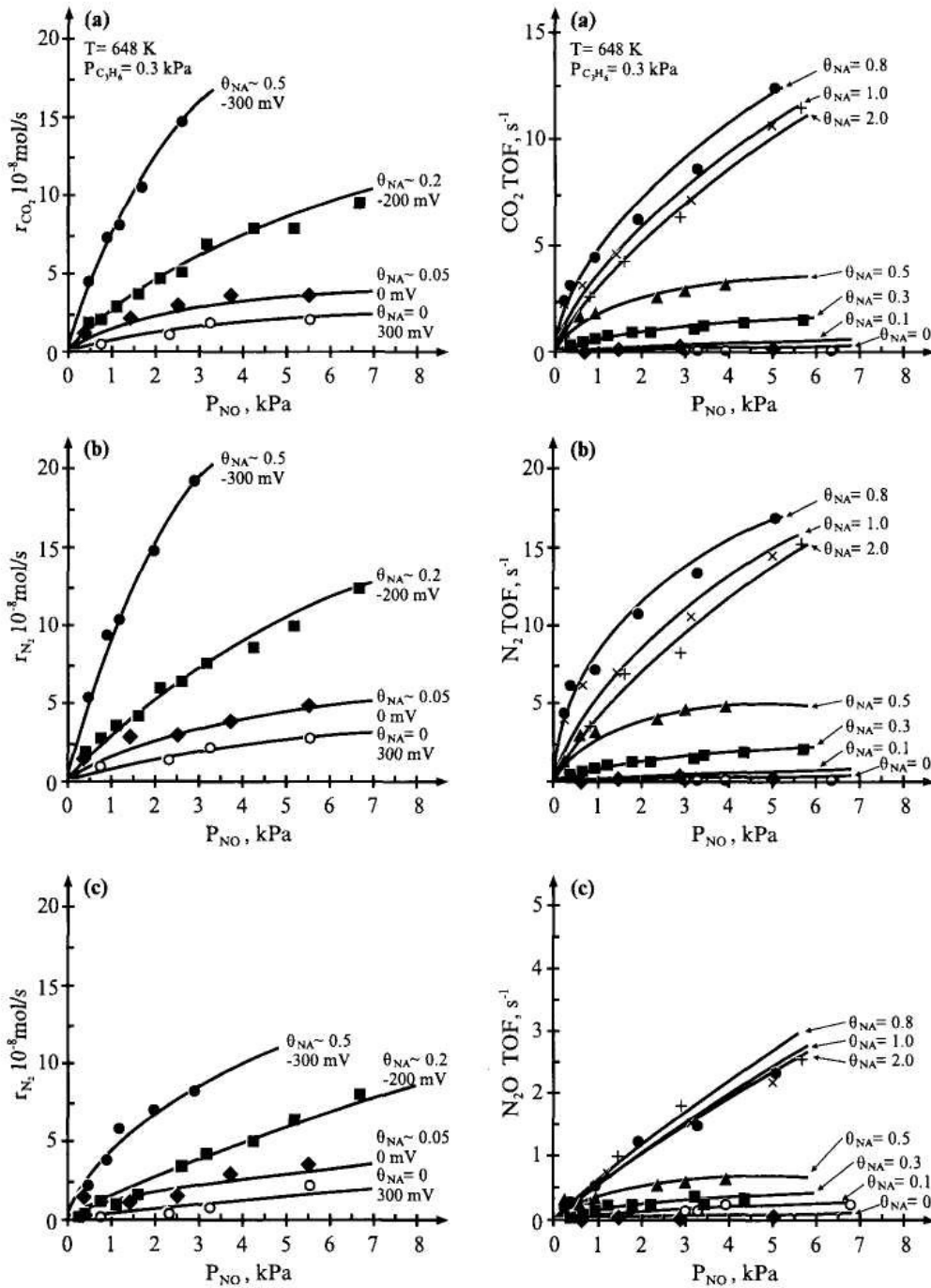


Σχήμα 15. Ένα τυπικό πείραμα ΗΠ για το σύστημα $C_2H_4 + O_2/Rh$ [1]

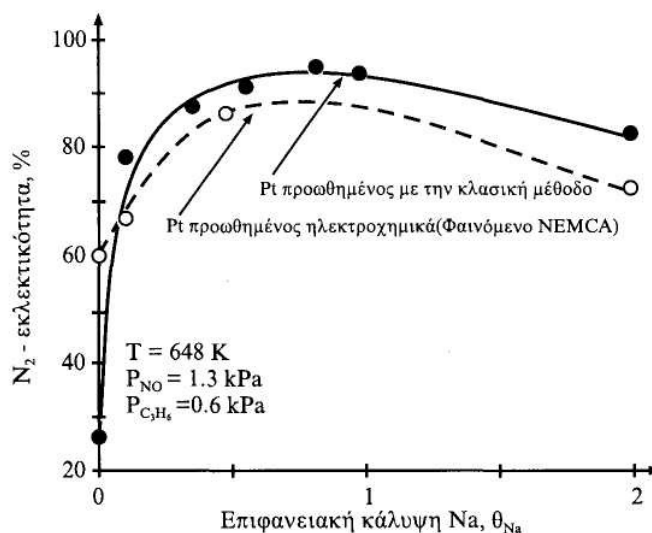
Στο παράδειγμα ΗΠ που μόλις περιγράφηκε, το είδος που προκάλεσε την προώθηση του Rh ήταν ιόντα οξυγόνου που μεταφέρθηκαν από τον στερεό ηλεκτρολύτη YSZ. Έχουν δοκιμαστεί με επιτυχία και άλλου τύπου στερεοί ηλεκτρολύτες όπως αγωγοί ιόντων Na^+ , H^+ , F^- κτλ, όπου στην κάθε περίπτωση το είδος που παίζει τον ρόλο προωθητή είναι το ιόν που μεταφέρεται. Ο ηλεκτρολύτης $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, που είναι ένας αγωγός ιόντων Na^+ , έχει δοκιμαστεί με επιτυχία στην προώθηση περιβαλλοντικά σπουδαίων αντιδράσεων. Ένα τέτοιο παράδειγμα προώθησης της αντίδρασης αναγωγής του NO από C_3H_6 σε Pt [4] δείχνεται στο σχήμα 16(a).

Οι ίδιοι ερευνητές, σε μια πρόσφατη κατ' αντιπαράθεση μελέτη του φαινομένου της ΗΠ με την κλασική προώθηση κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι δυο μέθοδοι προώθησης διέπονται από τις ίδιες βασικές αρχές [8]. Έτσι τα συμπεράσματα που εξάγονται από την εύκολη και επιτόπια (in situ) μελέτη ΗΠ κάποιου καταλυτικού συστήματος μπορούν να εφαρμοστούν σε καταλύτες κλασικού τύπου. Μια τέτοια διαδικασία επιτρέπει την "ανακάλυψη" νέων, ισχυρά δραστικών και εκλεκτικών καταλυτών, που δεν είχαν μέχρι σήμερα εντοπιστεί. Σχετική προσπάθεια έχει ήδη καρποφορήσει [9]: παρασκευάστηκαν καταλύτες Pt υψηλά διεσπαρμένοι σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και προωθημένοι με Na που παρουσιάζουν μεγάλη δραστικότητα και εκλεκτικότητα στην αντίδραση αναγωγής των οξειδίων του αζώτου από C_3H_6 (Σχήμα 16(b) και σχήμα 17). Το βέλτιστο φορτίο προωθητή που χρησιμοποιήθηκε σε αυτούς τους καταλύτες κλασικής μορφής (υψηλά διεσπαρμένοι), υποδείχθηκε από την μελέτη ΗΠ του συστήματος που είχε προηγηθεί.

Από το σχήμα 16 παρατηρείται ότι σε αρνητικά δυναμικά τα οποία αντιστοιχούν σε συνθήκες τέτοιες που έχει μεταφερθεί ποσότητα Na πάνω στον καταλύτη (γνωστής κάλυψης [4]) ο Pt παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερους ρυθμούς παραγωγής CO_2 και N_2 (δηλαδή οξείδωσης του υδρογονάνθρακα και αναγωγής του NO) που σημαίνει ότι ενισχύθηκε σημαντικά σε σύγκριση με τον καθαρό Pt (θετικά δυναμικά + 300mV). Επίσης από το σχήμα 17 είναι προφανής η αντιστοιχία μεταξύ των δύο μεθόδων προώθησης όσον αφορά την εκλεκτικότητα του συστήματος ως προς N_2 .



Σχήμα 16. (Α): Ηλεκτροχημική Προώθηση (με Na) του Pt κατά την σπουδαία από αποψη προστασίας του περιβάλλοντος αντίδραση $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6$. (Β): Προώθηση με Na καταλύτη Pt υψηλά διεσπαρμένου σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, για την αντίδραση $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6$. Οι καταλύτες αυτοί παρασκευάστηκαν με υγρό εμποτισμό και έχουν την κλασσική μορφή (μικρά σωματίδια) [4].



Σχήμα 17. Σύγκριση της εκλεκτικότητας που εμφανίζει ο ηλεκτροχημικά προωθημένος και ο προωθημένος με κλασικές μεθόδους καταλύτης Pt κατά την αντίδραση $NO + C_3H_8$. Συνθήκες: $P_{NO}=1.3kPa$, $P_{prop}=0.6kPa$, $T=648K$ [9].

6. ΜΟΝΤΕΛΟ ΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΤΙΚΩΝ ΠΡΟΩΘΗΤΩΝ ΓΙΑ ΤΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ NO_x ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΤΟΥ CO ΚΑΙ ΤΩΝ H/Cs .

Σύμφωνα με τα προηγούμενα οι ηλεκτροθετικοί προωθητές (αλκάλια και αλκαλικές γαίες) ανεξαρτήτως του τρόπου με τον οποίο αυτοί διασπείρονται στην επιφάνεια των μετάλλων της ομάδας του λευκόχρυσου (Pt-group metals), είτε δηλαδή με την μέθοδο της κλασσικής επιφανειακής προώθησης είτε με την μέθοδο της ηλεκτροχημικής προώθησης, επιφέρουν μια δραστική ενίσχυση στις καταλυτικές ιδιότητες των εν λόγω μετάλλων για αντιδράσεις που σχετίζονται με τον έλεγχο των καυσαερίων από χρήση συμβατικών καυσίμων, δηλαδή για αντιδράσεις όπως η οξείδωση του CO και των υδρογονανθράκων και η αναγωγή των οξειδίων του αζώτου (NO_x). Παρακάτω θα περιγραφεί με συντομία ένα μοντέλο που αναπτύχθηκε για τον τρόπο δράσης των ηλεκτροθετικών προωθητών στα εν λόγω καταλυτικά συστήματα, το οποίο εξηγεί επαρκώς όλες τις μέχρι σήμερα πειραματικές παρατηρήσεις.

Το μοντέλο [12] βασίζεται στην επίδραση που έχουν οι ηλεκτροθετικοί προωθητές στην ηλεκτρονιακή διαθεσιμότητα των μετάλλων της ομάδας του λευκόχρυσου όταν βρίσκονται διάσπαρτοι στην επιφάνειά τους. Τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες έχουν (σε σχέση με τα ευγενή μέταλλα) υψηλό δυναμικό ιονισμού. Αυτό σημαίνει ότι

ηλεκτρόνια δύνανται να μεταβιβαστούν με ευκολία από την εξωτερική ηλεκτρονιακή στοιβάδα (στοιβάδα σθένους) των αλκαλίων και να εμπλουτίσουν την ηλεκτρονιακή διαθεσιμότητα του εν επαφή ευγενούς μετάλλου. Μια τέτοια εξέλιξη θα έχει ως επακόλουθο την μείωση του έργου εξόδου των κρυσταλλιτών του ευγενούς μετάλλου (που σημαίνει ότι διαθέτει με μεγαλύτερη ευκολία ηλεκτρόνια για να σχηματίσει ομοιοπολικούς δεσμούς με μόρια ή άτομα που ροφόνται σε αυτό). Αυτό έχει θετικές ή αρνητικές συνέπειες στην χημειορόφηση αντιδρώντων ειδών στην επιφάνεια του ευγενούς μετάλλου, ανάλογα με τον ηλεκτρόφιλο ή ηλεκτρόφοβο χαρακτήρα του ροφημένου είδους. Στην ουσία ενισχύεται η ρόφηση (ο δεσμός ρόφησης) των ηλεκτρόφιλων ροφημένων ειδών ενώ υποβαθμίζεται αυτή των ηλεκτρόφοβων ειδών (χαλαρώνει ο δεσμός ρόφησης).

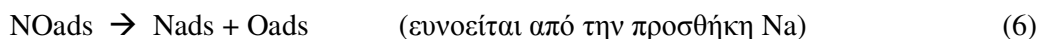
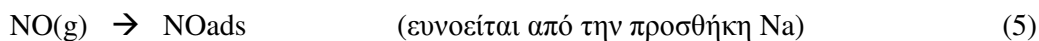
Συγκεκριμενοποιώντας την γενική αυτή θεώρηση των πραγμάτων στις υπό μελέτη καταλυτικές αντιδράσεις, η προσθήκη αλκαλίου στα ευγενή μέταλλα ενισχύει την ρόφηση των ηλεκτρόφιλων ειδών NO, O₂, O, CO, N, κλπ ενώ αντίθετα χαλαρώνει τον δεσμό χημειορόφησης των ηλεκτρόφοβων H/Cs (πχ C₃H₆).

Το αποτέλεσμα που θα έχουν αυτά τα γεγονότα στον ρυθμό και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης αναγωγής των NO_x από το προπυλένιο, για παράδειγμα, δείχνεται παραστατικά στο σχήμα 18. . Το σχήμα αναφέρεται στην αντίδραση αναγωγής του NO από προπυλένιο (NO+C₃H₆), πάνω σε λευκόχρυσο που είναι ενισχυμένος με Na. Όπως δείχθηκε νωρίτερα το συγκεκριμένο καταλυτικό σύστημα παρουσιάζει δραματική ενίσχυση μέσω του αλκαλίου. Είναι γνωστό ότι στον καθαρό (μη-προωθημένο) Pt η ρόφηση ίου C₃H₆ είναι πιο ισχυρή από αυτή του NO σε τυπικές θερμοκρασίες TWCs [4, 7].

Έτσι όταν αναφέρεται κάποιος για τον καθαρό Pt και την αντίδραση NO+C₃H₆ εκείνο που περιμένει να συμβαίνει είναι μια εκτεταμένη ρόφηση του προπυλενίου στην επιφάνεια και μια περιορισμένη του NO, όπως δείχνεται στο πρώτο σκέλος του σχήματος 18. Για μια αντίδραση που ακολουθεί το μηχανισμό Langmuir-Hinshelwood, όπως είναι η συγκεκριμένη, δηλαδή για μια αντίδραση στην οποία τα αντιδρώντα ροφούνται ανταγωνιστικά (στις ίδιες ενεργές θέσεις) το ένα με το άλλο, αυτό σημαίνει επικράτηση της ρόφησης του προπυλενίου σε βάρος της ρόφησης του άλλου αντιδρώντος (NO) και ως εκ τούτου την υποβάθμιση του ρυθμού της αντίδρασης, όπως πράγματι παρατηρείται στην πράξη (ο μη-προωθημένος Pt είναι σχεδόν ανενεργός στην εν λόγω αντίδραση [9]).

Η επίδραση που έχει η προσθήκη Na στο σύστημα δείχνεται στο δεύτερο βήμα του σχήματος 18: Το Na αυξάνει την ηλεκτρονιακή διαθεσιμότητα του Pt. Αυτό έχει ως επακόλουθο την ενίσχυση της ρόφησης του ηλεκτόφιλου-NO (ενίσχυση του δεσμού Pt-NO), με συνεπακόλουθο και την χαλάρωση του δεσμού N-O στο μόριο του ροφημένου NO, πράγμα που προκαλεί ευρεία διασπαστική ρόφηση του εν λόγω μορίου. (Ο καθαρός Pt δεν ευνοεί την διασπαστική ρόφηση του NO). Ταυτόχρονα υφίσταται μια χαλάρωση του δεσμού Pt-C₃H₆ του ηλεκτρόφοβου μορίου του προπυλενίου με συνέπεια την ελάττωση του πληθυσμού του ροφημένου C₃H₆ σε κέρδος της ρόφησης του NO: μια ισοκατανομή των αντιδρώντων συστατικών αρχίζει να συμβαίνει στην επιφάνεια η οποία προηγουμένως ήταν σχεδόν εξολοκλήρου καλυμμένη από την ρόφηση του υδρογονάνθρακα. Όλα τα παραπάνω γεγονότα δρουν συνεργατικά στην θεαματική αύξηση του ρυθμού (τελευταίο βήμα στο σχήμα 18).

Το γιατί ευνοείται η εκλεκτικότητα προς N₂ αντί για N₂O εξηγείται ως ακολούθως: Όπως δείχθηκε η προσθήκη του αλκαλίου στον Pt ευνοεί την ρόφηση (και μάλιστα διασπαστικά) του NO οπότε ο μηχανισμός των αντιδράσεων που συμβαίνουν στον καταλύτη μπορεί να περιγραφεί ως εξής:



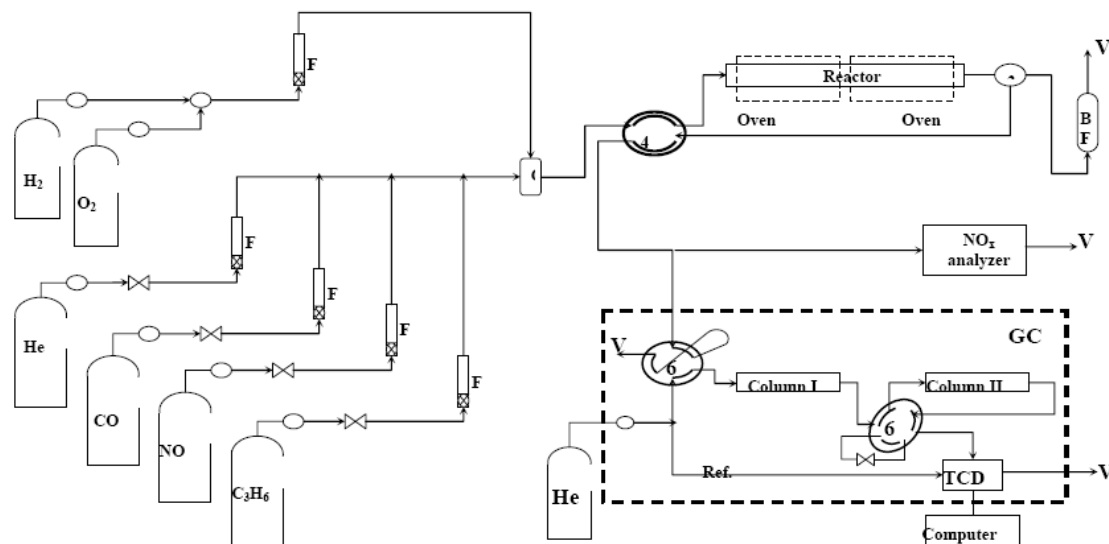
Στον περιγραφέντα μηχανισμό (αντιδράσεις 5-9) οι ρυθμοί παραγωγής N₂ και N₂O, και ως εκ τούτου η εκλεκτικότητα του συστήματος ως προς το N₂, εξαρτάται άμεσα από τον βαθμό διάσπασης του NO (αντίδραση 6). Η παρατηρούμενη πειραματικά αύξηση της εκλεκτικότητας προς N₂ οφείλεται στην εύνοια της αντίδρασης (6) από την προσθήκη Na η οποία επιφέρει αύξηση του πληθυσμού του Nads σε βάρος του NOads πάνω στην επιφάνεια, με συνέπεια την εύνοια της αντίδρασης (7) που οδηγεί σε N₂, αντί της αντίδρασης (8) που οδηγεί στο ανεπιθύμητο N₂O.

7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

7.1 Πειραματική διάταξη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η αντίδραση $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών (250-400°C) και συγκεντρώσεων οξυγόνου (0-5%) σε ηλεκτροχημικά τροποποιημένες με K καταλυτικές επιφάνειες Ir, χρησιμοποιώντας στερεό ηλεκτρολύτη $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, αγωγό ιόντων K^+ .

Η συνολική πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε απεικονίζεται στο σχήμα 19 και αποτελείται από τρία επιμέρους τμήματα: το τμήμα τροφοδοσίας, το τμήμα του αντιδραστήρα και το τμήμα ανάλυσης.

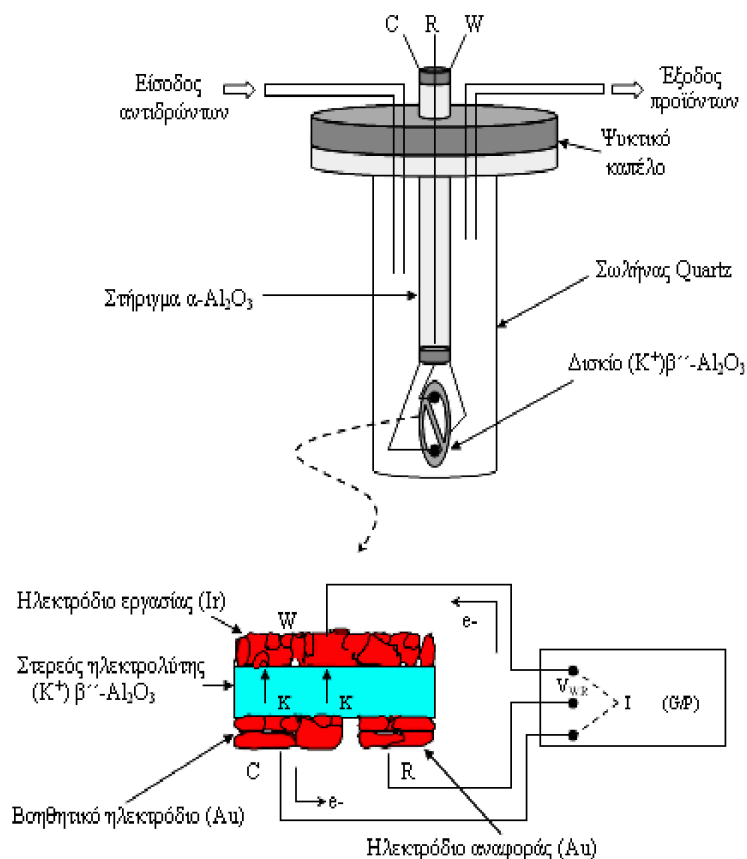


Σχήμα 19. Πειραματική συσκευή (P: ρυθμιστής πίεσης, F: ροόμετρο μπίλιας, 3: τρίπορτη βαλβίδα, 4: τετράπορτη βαλβίδα, 6: εξαπορτη βαλβίδα, BF: ροόμετρο)

Το τμήμα τροφοδοσίας περιλαμβάνει πιστοποιημένες φιάλες αερίων υψηλής πίεσης και καθαρότητας, αραιωμένες με He, που χρησιμοποιούνται για την σύσταση του αέριου μίγματος. Οι φιάλες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν περιεκτικότητας : 10% C_3H_6 , 7.83% NO, 20.7% O_2 και 20% H_2 . Έπειτα το αέριο μίγμα υπέστη επιπλέον αραιώση με He υψηλής καθαρότητας (99.999%) προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή σύσταση τροφοδοσίας. Η τροφοδοσία αποτελούνταν από 2000 ppm NO, 2000 ppm C_3H_6 και 0-5% O_2 . Στη συνέχεια το αέριο μίγμα διοχετεύτηκε στον αντιδραστήρα με ηλεκτρονικά ροόμετρα μάζας (τύπου MKS 247) σε πίεση 1 bar και

με συνολικό ρυθμό παροχής 140 cm³/min.

Η διάταξη του αντιδραστήρα "ενός δισκίου" (single-pellet) που χρησιμοποιήθηκε απεικονίζεται στο σχήμα 20 . Πρόκειται για ένα αντιδραστήρα συνεχούς ανάδευσης (CSTR) όγκου 25 cm³ από quartz, ο οποίος έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε διατάξεις ηλεκτροχημικής προώθησης [13,14,15]. Ο προς μελέτη καταλύτης Ir βρίσκεται υπό την μορφή λεπτού φιλμ εναποθεθειμένος στην μια πλευρά του στερεού ηλεκτρολύτη β"-Al₂O₃ (αγωγού ιόντων K⁺) και παίζει το ρόλο του ηλεκτροδίου εργασίας (working electrode W) . Δυο άλλα ηλεκτρόδια από χρυσό (Au) τοποθετούνται στην άλλη πλευρά του στερεού ηλεκτρολύτη και αναλαμβάνουν τον ρόλο των ηλεκτροδίων αναφοράς (reference electrode R) και βοηθητικού (counter electrode C). Αποτέλεσμα αυτής της διάταξης είναι όλα τα ηλεκτρόδια να είναι εκτεθειμένα στο αντιδρών αέριο μίγμα.



Σχήμα 20. Καταλυτικός αντιδραστήρας και διάταξη ηλεκτροδίων

Το σύστημα ανάλυσης περιλαμβάνει τρία καταγραφικά όργανα για την ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων της αντίδρασης (σχήμα 19) α) Έναν αναλυτή οξειδίων του αζώτου (NO_x analyzer) τύπου Thermo Environmental Instruction για την ανάλυση του NO και των NO_x = NO + NO₂. β) Έναν αέριο χρωματογράφο τύπου Shimadzu 14B με ανιχνευτή TCD, όπου ο διαχωρισμός των N₂, O₂ και CO πραγματοποιείται σε μια στήλη molecular sieve 5A, ενώ ο διαχωρισμός των βαρύτερων μορίων CO₂, N₂O και C₃H₆ πραγματοποιείται σε μια στήλη Porapak-N. Η θερμοκρασία λειτουργίας και των δύο στηλών είναι 80 °C και τα μόνα παράγωγα αζώτου και άνθρακα που βρέθηκαν κατά την εκτέλεση των πειραμάτων ήταν N₂, N₂O, NO₂ και CO₂. Δεν ανιχνεύτηκε NH₃ και CO εντός των ορίων (<5-10ppm) από την χρήση των οργάνων γ) Έναν φασματογράφο μάζας τύπου Pfeiffer-Vaccum, Omnistar Prisma, που χρησιμοποιείται για την ταυτόχρονη και συνεχόμενη καταγραφή των σημάτων 28 (N₂), 32 (O₂), 42 (C₃H₆), 44 (CO₂ + N₂O) και 46 (NO₂).

Επίσης οι καταλυτικές μετρήσεις κάτω από συνθήκες ποτενσιοστατικής (σταθερή τάση) ή γαλβανοστατικής (σταθερό ρεύμα) λειτουργίας πραγματοποιήθηκαν με την βοήθεια ενός γαλβανοστάτη/ποτενσιοστάτη (τύπου G/P Amel model 553), ο οποίος επιτρέπει την εφαρμογή σταθερών ηλεκτρικών τάσεων ή ρευμάτων τα οποία οδηγούν στην μεταφορά ιόντων K⁺ από ή προς την επιφάνεια του Ir. Η γαλβανοστατική λειτουργία συμπεριφοράς του καταλυτικού δυναμικού V_{WR} χρησιμοποιήθηκε για να υπολογιστεί η κλίμακα κάλυψης του K για ένα εύρος συνθηκών. Ωστόσο τα περισσότερα πειράματα πραγματοποιήθηκαν κάτω από συνθήκες ποτενσιοστατικής λειτουργίας, παρακολουθώντας την επίδραση του δυναμικού μεταξύ του καταλύτη και του ηλεκτροδίου αναφοράς (V_{WR}) στον ρυθμό της αντίδρασης. Τα αποτελέσματα εκφράζονται με όρους συχνότητας αναστροφής (TOF turnover frequency), δηλαδή moles του αντιδρώντος i που καταναλώθηκαν ή moles του προϊόντος i που παράχθηκαν ανά ενεργή θέση καταλύτη Ir ανά δευτερόλεπτο.

7.2 Προεπεξεργασία και μέτρηση της ενεργής επιφάνειας του καταλύτη Ir/β''-Al₂O₃(K⁺).

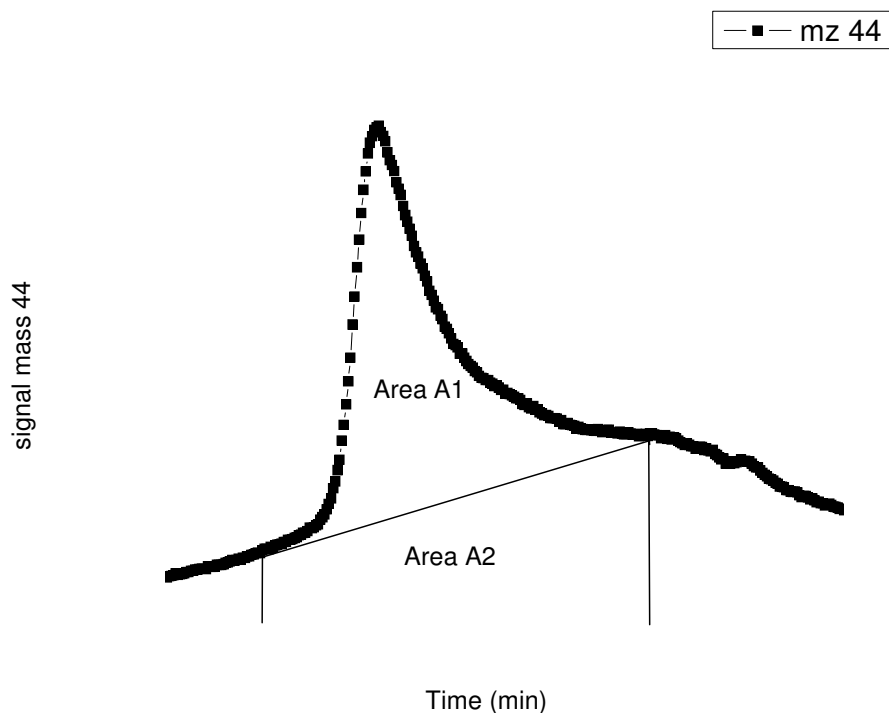
Πριν ληφθούν πειραματικές μετρήσεις, ο καταλύτης υπέστη προεπεξεργασία προκειμένου να εξασφαλιστεί η σταθερή λειτουργία του (μεταλλική κρυσταλλική σταθερότητα σαν αποτέλεσμα της αντίδρασης ή της θερμικής συσσωμάτωσης). Έτσι εκτέθηκε μια ημέρα σε αέρα και μια ημέρα στο αντιδρών αέριο μίγμα που είχε

σύσταση 2000 ppm NO, 2000 ppm C₃H₆ και 5% O₂ στους 420 °C. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται συχνά σε καταλύτες Ir για μελέτες αναγωγής των NO_x, μιας και έχει αναφερθεί ότι αυτή η διαδικασία καθιστά τον καταλύτη πιο ενεργό επιτυγχάνοντας ένα καθορισμένο λόγο Ir/IrO₂ πάνω στην καταλυτική επιφάνεια [16,17,18].

Μετά την προεπεξεργασία μετρήθηκε η πραγματική (ενεργή) επιφάνεια του καταλύτη Ir με την μέθοδο της θερμό-προγραμματισμένης αντίδρασης (TPR) έπειτα από ρόφηση CO και βρέθηκε ίση με 4.08×10^{-7} mole Ir (186 cm²).

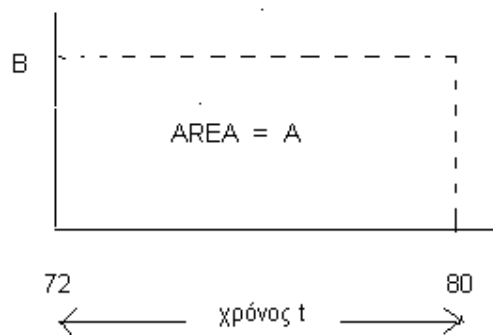
Μέθοδος υπολογισμού της ενεργής επιφάνειας

Αρχικά υπολογίστηκε η συνολική επιφάνεια $A=A_1+A_2$ όπως φαίνεται στο σχήμα 21 και βρέθηκε ίση με $A= 34.5 \times 10^{-10}$. Το εμβαδόν του τραπεζίου που απεικονίζεται στο σχήμα είναι ίσο με $A_2=18.8 \times 10^{-10}$. Επομένως ισχύει ότι $A_1=A-A_2$, δηλαδή $A_1= 1.57 \times 10^{-9}$.



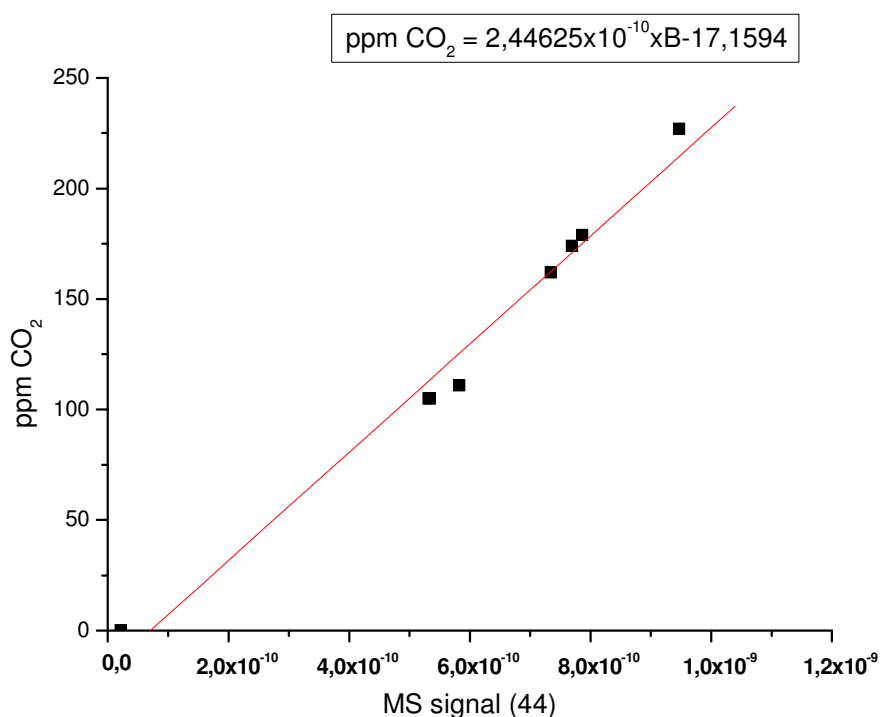
Σχήμα 21. Μεταβολή του σήματος 44(CO₂) σε συνάρτηση με τον χρόνο t

Για χρονική διάρκεια 8 λεπτών ($t = 72-80 \text{ min}$) η επιφάνεια υπολογίζεται αντιστοιχώντας την με ένα παραλληλόγραμμο συνολικού εμβαδού $B=1.96 \times 10^{-10}$ όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα 22.



Σχήμα 22

Έπειτα από την καμπύλη βαθμονόμησης που φαίνεται στο σχήμα 23, βρέθηκε ότι για $B=1.96 \times 10^{-10}$ η συγκέντρωση του CO_2 είναι 30.7871 ppm.



Σχήμα 23. Καμπύλη βαθμονόμησης CO_2 κατά την TPR

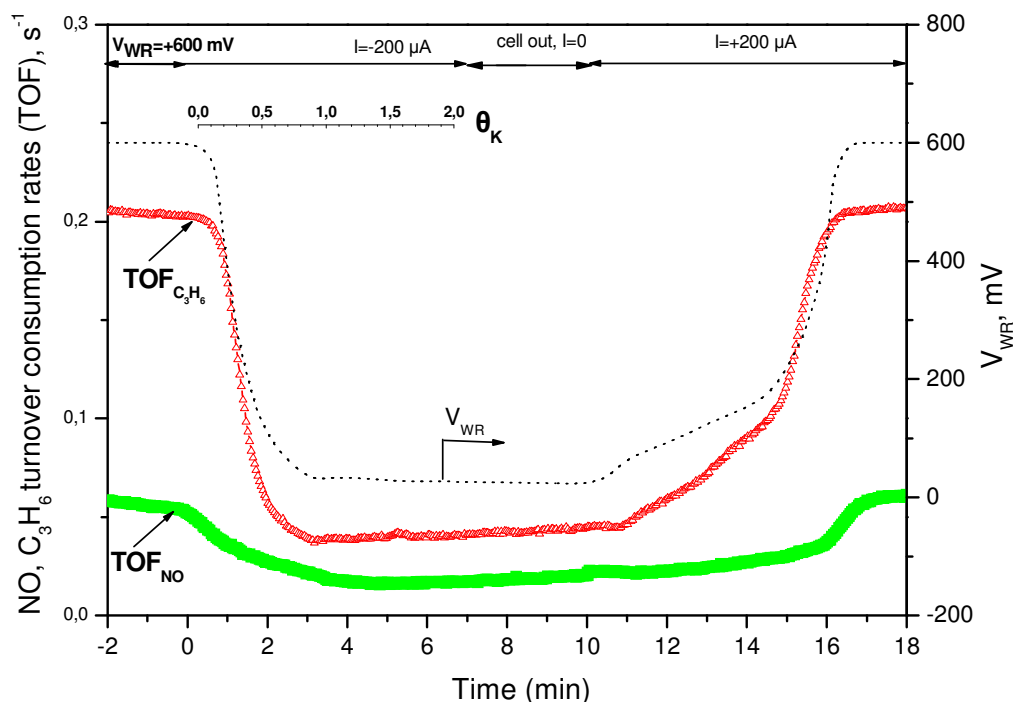
Στη συνέχεια υπολογίζεται ο ρυθμός παραγωγής του CO₂ σε mol/min (R). Ο ρυθμός βρίσκεται από την σχέση: $R = \frac{[CO_2] \times F (cm^3 / min)}{24450 cm^3 / mol} = 5.036 \times 10^{-8}$, όπου F είναι ο ρυθμός παροχής 40cc/min. Πολλαπλασιάζοντας τώρα τον ρυθμό παραγωγής με τον χρόνο παραγωγής βρίσκονται τα συνολικά mole του CO₂ ίσα με 40.8×10^{-8} mole. Επομένως και τα mole του CO είναι 40.8×10^{-8} mole. Ένα μόριο CO έχει 2.4266×10^{17} άτομα και επειδή το CO ροφάται μοριακά στην επιφάνεια του Ir, σημαίνει πως και τα άτομα του Ir είναι επίσης 2.4266×10^{17} . Γνωρίζοντας τώρα ότι η επιφανειακή πυκνότητα του Ir είναι ίση με 1.3×10^{19} άτομα/m², η πραγματική (ενεργή) επιφάνεια A του Ir υπολογίζεται από τον τύπο:

$$A_{Ir} = \frac{2.4266 \times 10^{17} \text{ άτομα}}{1.3 \times 10^{19} \text{ άτομα} / m^2} = 186 cm^2$$

7.3 Αποτελέσματα

7.3.1 Γαλβανοστατική λειτουργία

Το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής προώθησης των καταλυτών παρέχει μια απλή μέθοδο για την άμεση συσχέτιση μεταξύ της κάλυψης του προωθητή στην επιφάνεια του καταλύτη και της τιμής του καταλυτικού δυναμικού V_{WR} (διαφορά δυναμικού μεταξύ του καταλύτη και του ηλεκτροδίου αναφοράς). Ειδικότερα η γαλβανοστατική λειτουργία στην ηλεκτροχημική προώθηση παρέχει μια γρήγορη μέθοδο για την αποτίμηση της ανταπόκρισης του ρυθμού της αντίδρασης σε σχέση με την κάλυψη του προωθητή για ένα εύρος συνθηκών. Μια τέτοια γαλβανοστατική μεταβολή στους 320°C και κοντά σε στοιχειομετρικές συνθήκες, S=1.22([NO]=2000ppm, [C₃H₆]=2000ppm, [O₂]=1%) απεικονίζεται στο σχήμα 24 .



Σχήμα 24. Τυπικό διάγραμμα γαλβανοστατικής λειτουργίας: Ρυθμός κατανάλωσης (συχνότητα αναστροφής) του C_3H_6 και NO και καταλυτικό δυναμικό (V_{WR}) σε σχέση με τις βηματικές αλλαγές του εφαρμοζόμενου ρεύματος.

Αρχικά η επιφάνεια καθαρίζεται από το κάλιο ηλεκτροχημικά, εφαρμόζοντας ένα θετικό δυναμικό ($V_{WR}=+600\text{mV}$) μέχρι το ρεύμα ($I>0$) μεταξύ του καταλύτη και του counter ηλεκτροδίου εξαλειφθεί. Μετά χρησιμοποιείται η γαλβανοστατική λειτουργία του ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη (P/G) προκειμένου να επιβληθεί ένα σταθερό αρνητικό ρεύμα $I=-200\mu\text{A}$ σε $t=0$. Αυτό αντιστοιχεί σε μια ροή καλίου προς την καταλυτική επιφάνεια με ρυθμό ίσο με $I/F=2.08\times 10^{-9}\text{ mol K/sec}$. Η κάλυψη αυτή του καλίου στην επιφάνεια του ιριδίου (θ_K) μπορεί να υπολογιστεί από τον νόμο του Faraday ως εξής: $d\theta_K/dt = - I/FN_o$ όπου $N_o=4.08\times 10^{-7}\text{ mol Ir}$ είναι η ενεργός καταλυτική επιφάνεια του Ir που μετρήθηκε όπως περιγράφηκε νωρίτερα. Έτσι μπορεί να κατασκευαστεί η ακριβής συνιστώσα (τετμημένη) της κάλυψης θ_K .

Κάτω από αυτές τις συνθήκες η αύξηση της θ_K στην επιφάνεια του ιριδίου προκαλεί μια μείωση στο καταλυτικό δυναμικό V_{WR} (και στο έργο εξόδου) και μια

προοδευτική υποβάθμιση τόσο στο ρυθμό οξείδωσης του προπενίου όσο και στον ρυθμό αναγωγής του NO, $\text{TOF}_{\text{C}_3\text{H}_6}$ και TOF_{NO} αντίστοιχα. Για $\theta_k \sim 0.9$ η μείωση έφτασε περίπου σε ποσοστά 80% και 65% των $\text{TOF}_{\text{C}_3\text{H}_6}$ και TOF_{NO} αντίστοιχα. Μετά οι ρυθμοί παραμένουν ανεπηρέαστοι για υψηλότερες καλύψεις καλίου ($\theta_k > 0.9$). Από τις παρατηρήσεις αυτές είναι προφανές ότι το κάλιο δρα ως ισχυρό δηλητήριο για την οξείδωση των υδρογονανθράκων και γενικότερα στην απόδοση του καταλύτη Ir στην διάσπαση των NOx. Θέτοντας τώρα $I=0$ σε χρόνο $t=5 \text{ min}$ το V_{WR} και οι ρυθμοί παραμένουν σταθεροί (η ποσότητα του καλίου που μεταφέρθηκε στην επιφάνεια παραμένει σταθερή επηρεάζοντας την απόδοση). Εφαρμόζοντας τελικά το αντίθετο ρεύμα ($I=+200\mu\text{A}$ σε $t=10\text{min}$) ο καταλύτης ανακτά την αρχική μη προωθημένη ενεργότητά του μέσα σε μερικά λεπτά. Η περιγραφόμενη αυτή συμπεριφορά του καταλύτη Ir κατά την γαλβανοστατική λειτουργία είναι σε πλήρη συμφωνία με την συμπεριφορά του και κατά την ποτενσιοστατική λειτουργία (όπου το καταλυτικό δυναμικό V_{WR} παραμένει σταθερό) κάτω από τις ίδιες ακριβώς συνθήκες.

7.3.2 Ποτενσιοστατική λειτουργία

Κατά την διάρκεια της ποτενσιοστατικής λειτουργίας μελετήθηκε εκτενώς η αντίδραση $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών ($250\text{--}400^\circ\text{C}$) και συγκεντρώσεων οξυγόνου (0-5%), όπου το δυναμικό V_{WR} έπαιρνε διάφορες τιμές από +600 έως -600mV.

Επίδραση της συγκέντρωσης οξυγόνου

Το διάγραμμα 1 απεικονίζει την επίδραση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στους ρυθμούς κατανάλωσης αναστροφής του C_3H_6 (διαγ.1α) και του NO (διαγ.1β) καθώς και στην αντίστοιχη εκλεκτικότητα ως προς N_2 (διαγ.1γ) για διαφορετικές τιμές καταλυτικού δυναμικού V_{WR} ή ισοδύναμα καλύψεις καλίου. (Οι συγκεντρώσεις των άλλων αντιδρώντων παρέμειναν σταθερές ($[\text{NO}]=2000\text{ppm}$, $[\text{C}_3\text{H}_6]=2000\text{ppm}$) στους 320°C).

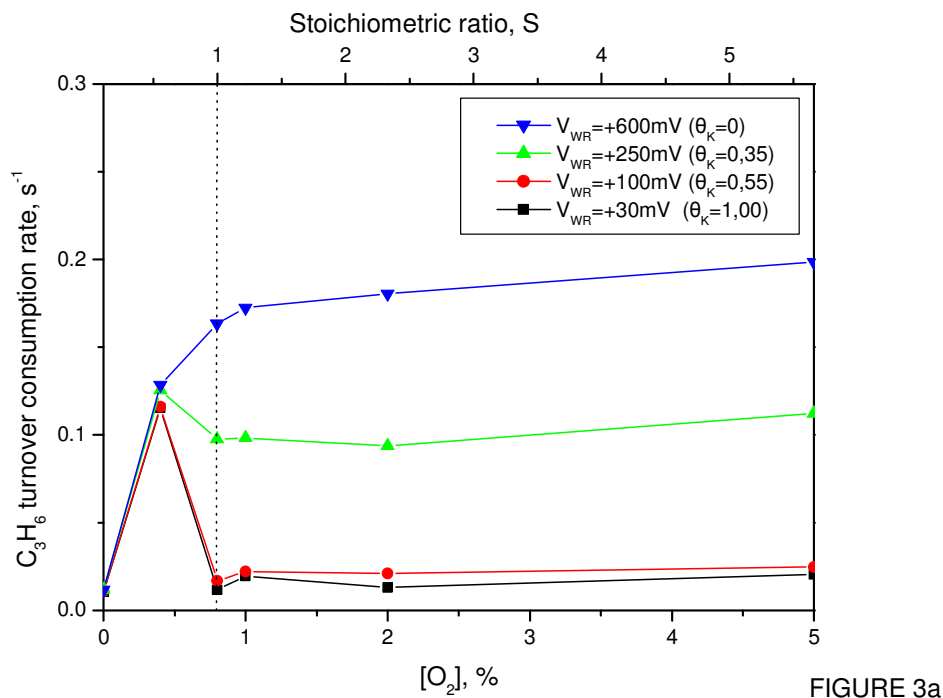
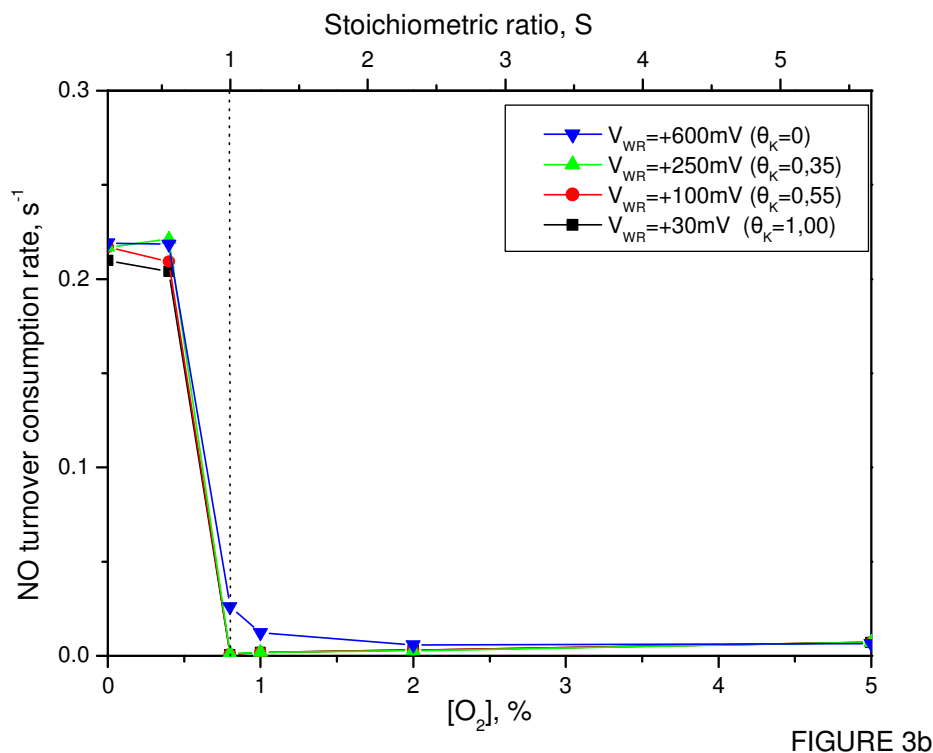


FIGURE 3a

Διάγραμμα 1α: Ρυθμός κατανάλωσης C_3H_6 για διαφορετικές συγκεντρώσεις O_2 και διάφορες τιμές δυναμικού V_{WR} .

Η καμπύλη της $TOF_{C_3H_6}$ στα +600mV (διαγρ.1α) που αντιστοιχεί σε ηλεκτροχημικά καθαρό Ir (χωρίς κάλιο) έχει μια θετική εξάρτηση από το οξυγόνο σε αναγωγικές συνθήκες ($S < 1$), ενώ στην συνέχεια για οξειδωτικές συνθήκες ($S > 1$) δεν μεταβάλλεται σημαντικά σε σχέση με την συγκέντρωση του οξυγόνου. Η εικόνα αυτή μεταβάλλεται έντονα στις τροποποιημένες με κάλιο επιφάνειες ιριδίου, όπου αυξάνοντας την συγκέντρωση του οξυγόνου και για $S > 1$, ο ρυθμός ελαττώνεται σε σχέση με το οξυγόνο και μειώνεται δραματικά μέχρι να σταθεροποιηθεί σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα. Όσο πιο υψηλή είναι η κάλυψη του καλίου τόσο χαμηλότερος είναι ο ρυθμός. Από τα δεδομένα του διαγράμματος 1α είναι φανερό ότι το αλκάλιο προκαλεί ισχυρή δηλητηρίαση στον ρυθμό κατανάλωσης του προπενίου, η οποία γίνεται εντονότερη σε υψηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου (τυπικά για $S > 1$). Η δηλητηρίαση αυτή αυξάνεται προοδευτικά καθώς αυξάνεται η κάλυψη θκ. Για την μέγιστη τιμή της κάλυψης ($\theta_K > 1$) που χρησιμοποιήθηκε, μια μείωση της τάξης του 88% επήρθε στον ρυθμό κατανάλωσης του προπενίου. Είναι ενδιαφέρον ωστόσο ότι

για συγκεντρώσεις οξυγόνου μικρότερες του στοιχειομετρικού σημείου ($S < 1$) και ειδικά εν απουσία οξυγόνου ($[O_2] = 0\%$), η επίδραση του καλίου στον $TOF_{C_3H_6}$ είναι αμελητέα.



Διάγραμμα 1β: Ρυθμός κατανάλωσης NO για διαφορετικές συγκεντρώσεις O_2 και διάφορες τιμές δυναμικού V_{WR} .

Από την άλλη παρατηρώντας το διαγ.1β (εξάρτηση του ρυθμού αναστροφής κατανάλωσης του NO από το οξυγόνο) παρατηρείται μια απότομη μείωση στον TOF_{NO} για όλες τις περιπτώσεις (καθαρό ιρίδιο και τροποποιημένο με κάλιο ιρίδιο) στο όριο από τις αναγωγικές στις οξειδωτικές συνθήκες ($S \sim 1$), λόγω του ανταγωνισμού από την παρουσία περίσσειας οξυγόνου. Συγκρίνοντας την καμπύλη του TOF_{NO} που αναφέρεται σε καθαρό ιρίδιο με την καμπύλη που αναφέρεται σε προωθημένο με κάλιο ιρίδιο παρατηρείται ξανά δηλητηρίαση που προέρχεται από το κάλιο για όλες τις τιμές του λόγου S που ερευνήθηκε.

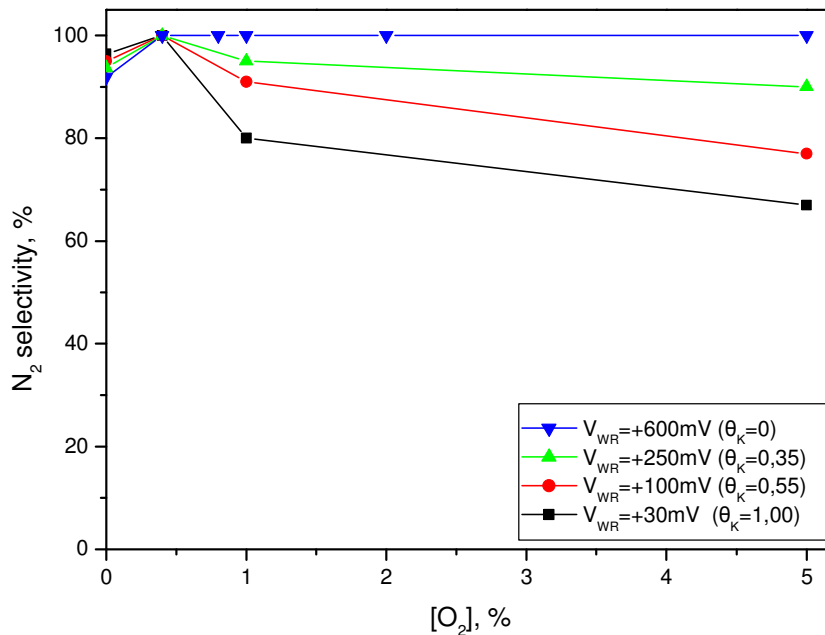


FIGURE 3c

Διάγραμμα 1γ: Εκλεκτικότητα ως προς N₂ για διαφορετικές συγκεντρώσεις O₂ και διάφορες τιμές δυναμικού V_{WR}.

Εστιάζοντας τώρα στην εκλεκτικότητα ως προς N₂ (διαγ.3γ) παρατηρείται ότι στην περίπτωση μηδενικής συγκέντρωσης οξυγόνου που αναλογεί στην τροφοδοσία (αντίδραση C₃H₆ + NO), η εκλεκτικότητα του καθαρού ιριδίου είναι περίπου 90%. Η παρουσία οξυγόνου στο αέριο μίγμα κάνει το καθαρό Ir αρκετά εκλεκτικό για τον σχηματισμό του N₂. Η εκλεκτικότητά του σταθεροποιήθηκε στο 100% για όλο το υπόλοιπο εύρος συγκεντρώσεων οξυγόνου. Επίσης εκτός από το σημείο μηδενικής συγκέντρωσης οξυγόνου, όπου το κάλιο προκαλεί αύξηση στην εκλεκτικότητα ως προς N₂, υπό την παρουσία οξυγόνου η προωθημένη με κάλιο επιφάνεια ιριδίου έχει σημαντικά χαμηλότερες τιμές για την εκλεκτικότητα του N₂. Αυτό δείχνει ότι η υψηλή ικανότητα της καθαρής επιφάνειας του Ir να προσροφά το NO με διασπαστικό τρόπο, ελαττώνεται στο προωθημένο με κάλιο Ir όπου υπάρχει οξυγόνο.

Επίδραση της θερμοκρασίας

Το διάγραμμα 2 απεικονίζει την επίδραση του καταλυτικού δυναμικού V_{WR} στους ρυθμούς αναστροφής σχηματισμού CO_2 (διαγ.2α) και N_2 (διαγ.2β), καθώς και στην εκλεκτικότητα ως προς N_2 (διαγ.3γ) για τέσσερις διαφορετικές καταλυτικές θερμοκρασίες υπό σταθερή σύσταση τροφοδοσίας ($[NO]=2000\text{ppm}$, $[C_3H_6]=2000\text{ppm}$, $[O_2]=1\%$, $S=1.22$).

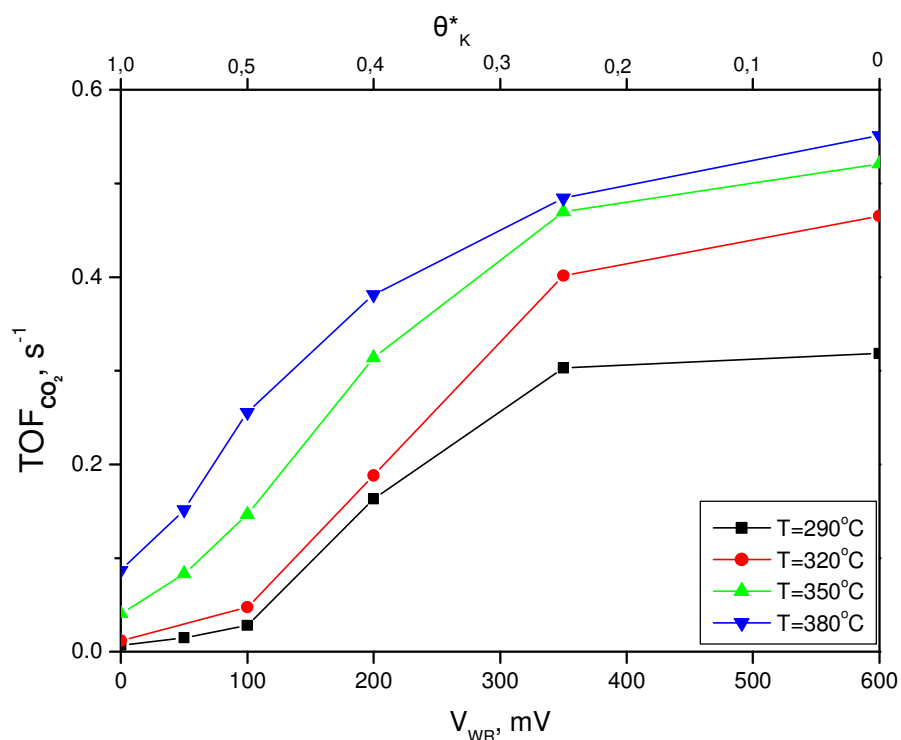


FIGURE 4a

Διάγραμμα 2α: Ρυθμός σχηματισμού CO_2 σε συνάρτηση με το δυναμικό V_{WR} για διάφορες θερμοκρασίες.

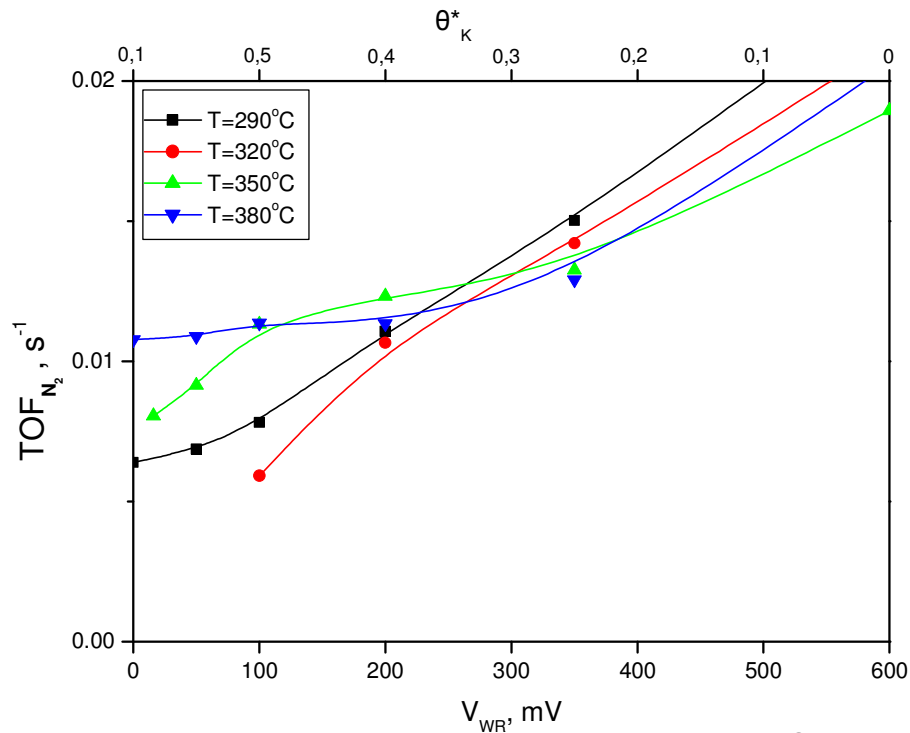


FIGURE 4b

Διάγραμμα 2β: Ρυθμός σχηματισμού N_2 σε συνάρτηση με το δυναμικό V_{WR} για διάφορες θερμοκρασίες.

Από το διαγράμματα γίνεται φανερό ότι σε όλες τις περιπτώσεις ο ρυθμός μειώνεται σημαντικά, καθώς μειώνεται το δυναμικό V_{WR} ή διαφορετικά καθώς αυξάνεται η κάλυψη θ_K . Ο πάνω άξονας απεικονίζει την προσεγγιστική γραμμικοποιημένη κλίμακα κάλυψης του καλίου θ_K^* , όπως απορρέει από την ξεχωριστή γαλβανοστατική λειτουργία, καθορίζοντας το χρονικό διάστημα που απαιτείται υπό σταθερό ρεύμα ($I=-200\mu A$), προκειμένου το δυναμικό V_{WR} να αλλάξει από την τιμή των +600mV της καθαρής επιφάνειας στην τιμή του εκάστοτε ενδιαφέροντος. Από τα δεδομένα του διαγράμματος 2 αποδεικνύεται καθαρά ότι το κάλιο δρα ως δηλητήριο στην καταλυτική ενεργότητα του Ir κατά την αντίδραση $NO+C_3H_6+O_2$ σε όλες τις θερμοκρασίες που ερευνήθηκαν.

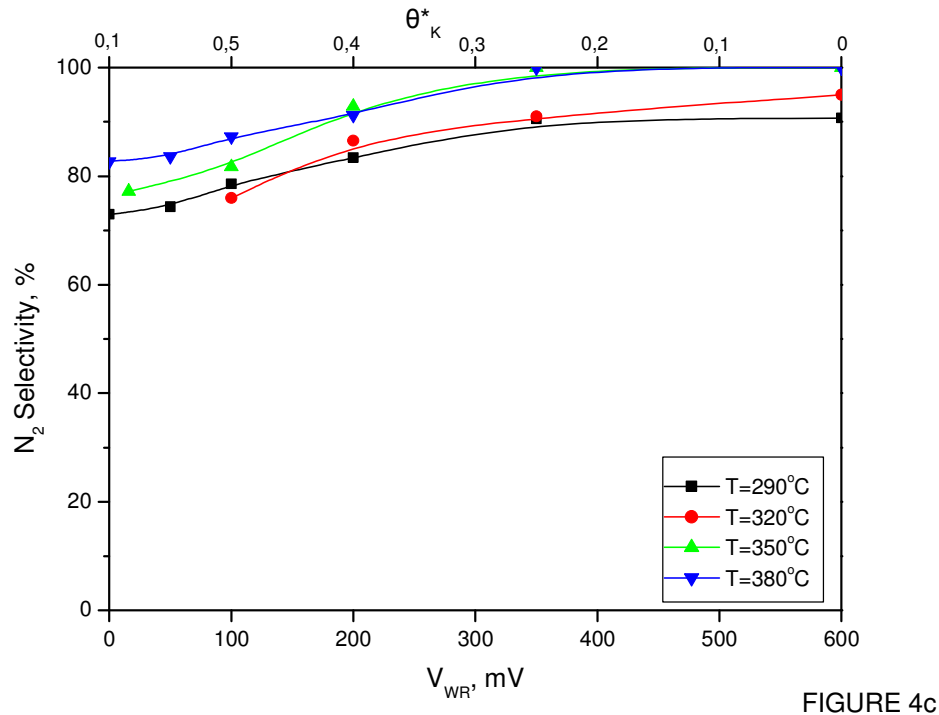


FIGURE 4c

Διάγραμμα 2γ: Εκλεκτικότητα ως προς N_2 σε συνάρτηση με το δυναμικό V_{WR} για διάφορες θερμοκρασίες.

Στη συνέχεια απεικονίζονται τα διαγράμματα Arrhenius του ρυθμού αναστροφής σχηματισμού του CO_2 (διαγ.3α) και του N_2 (διαγ.3β) για τέσσερις διαφορετικές τιμές καταλυτικού δυναμικού V_{WR} (ή ισοδύναμα καλύψεις θ_K) για ένα εύρος θερμοκρασιών από 250-450 °C, καθώς και το διάγραμμα εκλεκτικότητας ως προς N_2 (διαγ.3γ). Τα δεδομένα αυτών των διαγραμμάτων ελήφθησαν για σταθερή σύσταση τροφοδοσίας προσομοιάζοντας συνθήκες περίσσειας οξυγόνου (lean burn conditions) ($[\text{NO}]=2000\text{ppm}$, $[\text{C}_3\text{H}_6]=2000\text{ppm}$, $[\text{O}_2]=5\%$).

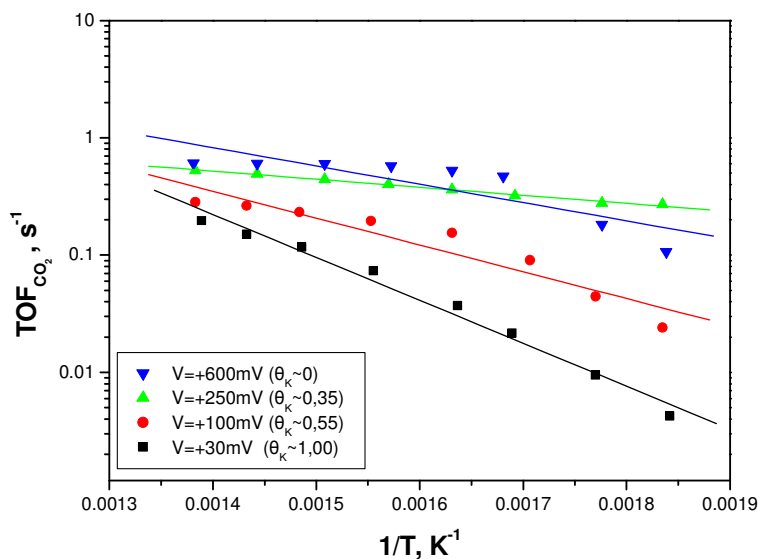


FIGURE 5a

Διάγραμμα 3α: Ρυθμός σχηματισμού CO_2 σε συνάρτηση με την θερμοκρασία ($1/T$) για τέσσερις διαφορετικές τιμές καταλυτικού δυναμικού. Συνθήκες: $[NO]=2000ppm$, $[C_3H_6]=2000ppm$, $[O_2]=5\%$.

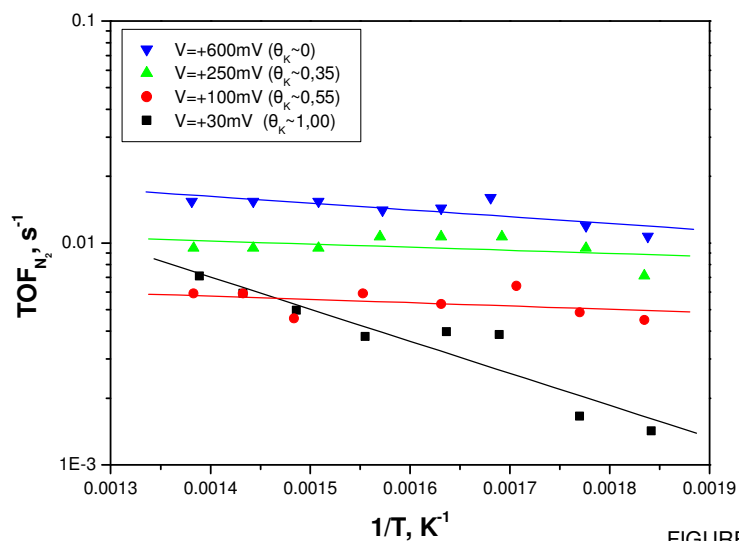
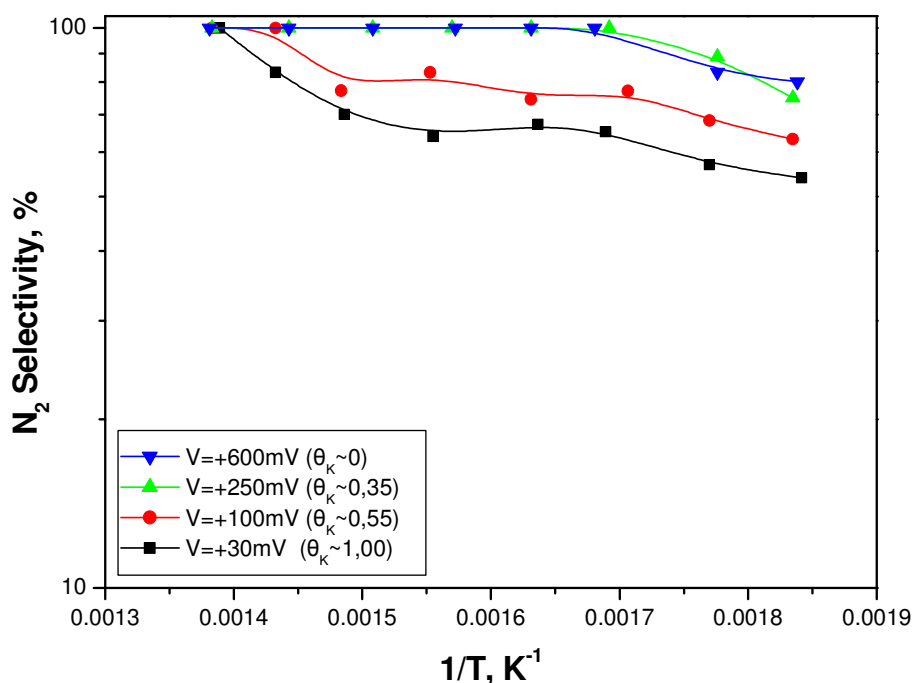


FIGURE 5b

Διάγραμμα 3β: Ρυθμός σχηματισμού N_2 σε συνάρτηση με την θερμοκρασία ($1/T$) για τέσσερις διαφορετικές τιμές καταλυτικού δυναμικού. Συνθήκες: $[NO]=2000ppm$, $[C_3H_6]=2000ppm$, $[O_2]=5\%$.

Από τα διαγράμματα είναι φανερό ότι και σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου, η απόδοση του συστήματος όσον αφορά την προσθήκη του καλίου είναι γενικά παρόμοια με αυτή που παρατηρήθηκε κάτω από στοιχειομετρικές συνθήκες. Η επίδραση του καλίου ως ισχυρό δηλητήριο στον ρυθμό σχηματισμού του CO₂ (ή στον ρυθμό κατανάλωσης του C₃H₆) καθώς και στον ρυθμό σχηματισμού του N₂ (ή στον ρυθμό κατανάλωσης του NO) για όλο το εύρος θερμοκρασιών που ερευνήθηκε είναι προφανής (διαγράμματα 3α και 3β αντίστοιχα).



Διάγραμμα 3γ: Εκλεκτικότητα ως προς N₂ σε συνάρτηση με την θερμοκρασία (1/T) για τέσσερις διαφορετικές τιμές καταλυτικού δυναμικού. Συνθήκες: [NO]=2000ppm, [C₃H₆]=2000ppm, [O₂]=5%.

Επίσης, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3γ, η αντιστοιχούμενη εκλεκτικότητα μειώνεται μονοτονικά καθώς αυξάνεται η κάλυψη θ_κ, ωστόσο σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και για όλες τις περιπτώσεις η τιμή της εκλεκτικότητας πλησίασε στο 100%.

7.4 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Έχει αποδειχτεί από πολλές μελέτες ότι οι ηλεκτροθετικοί προωθητές (τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες) στην μεταλλική επιφάνεια του Pt, προκαλούν ενίσχυση στους δεσμούς χημορρόφησης των ηλεκτρονιοδεκτών ροφημένων ειδών (όπως το CO, NO, O₂ και των παράγωγών τους), ενισχύοντας έτσι την ρόφησή τους και εξασθενούν τους δεσμούς χημορρόφησης των ηλεκτρονιοδοτών ροφημένων ειδών (όπως τα αλκένια). Αυτές οι επιδράσεις οφείλονται στην δράση του ηλεκτροστατικού πεδίου του ηλεκτροθετικού προωθητή στα γειτονικά ροφημένα μόρια και έχει αναλυθεί θεωρητικά λεπτομερώς από τον Lang κ.α.[14]. Επιπρόσθετα των θεωρητικών υπολογισμών του Lang, ξεκάθαρες πειραματικές αποδείξεις για αυτές τις επιδράσεις έχουν αναφερθεί σε μελέτες από την Koukίου κ.α.[19] που αφορούσαν την αλληλεπίδραση του NO με ντοπαρισμένους με αλκάλια καταλύτες όπως ο Pt(Na)/Al₂O₃. Επίσης ο Vernoux κ.α.[20,21] ανέφεραν ότι το Na ως προωθητής ενισχύει τον δεσμό Pt-O όπως επιβεβαιώθηκε από μελέτες O₂-TPD σε τροποποιημένους με Na καταλύτες Pt/Al₂O₃.

Σύμφωνα με τις παραπάνω περιγραφόμενες επιδράσεις στην περίπτωση για παράδειγμα του NO, το ηλεκτροστατικό πεδίο των γειτονικών ηλεκτροθετικών προωθητών χαμηλώνει την ενέργεια του π* αντιδεσμικού τροχιακού του NO σε σχέση με το επίπεδο Fermi. Αυτό προφανώς εμπεριέχει μια μείωση στο έργο εξόδου του ευγενούς μετάλλου από τον ηλεκτροθετικό ενισχυτή. Επίσης προκαλεί αύξηση της μεταφοράς φορτίου από το μέταλλο στο π* τροχιακό του NO, με αποτέλεσμα την ενίσχυση του δεσμού μέταλλο-NO και ταυτόχρονα την εξασθένιση του δεσμού N-O του ροφημένου NO. Αυτό το φαινόμενο ενισχύει τελικά την ρόφηση του NO και στη συνέχεια την διάσπασή του.

Βασιζόμενοι στις παραπάνω επιδράσεις των ηλεκτροθετικών προωθητών στις χημορροφητικές ιδιότητες των οξειδωτικών και αναγωγικών ροφημένων ειδών στις καταλυτικές επιφάνειες των ευγενών μετάλλων, ερμηνεύτηκαν επιτυχώς οι προωθητικές επιδράσεις των αλκαλίων στην εκλεκτική αναγωγή των υδρογονανθράκων από το NO για τους καταλύτες Pt, Pd και Rh που χρησιμοποιούνται ευρέως στην τριοδική καταλυτική χημεία. Έτσι για τους καταλύτες Pt και Pd, όπου η ρόφηση του προπενίου είναι πολύ ισχυρή εμποδίζοντας την ρόφηση των οξειδωτικών (όπως το NO και το O), η προσθήκη των ηλεκτροθετικών προωθητών έχει σαν αποτέλεσμα την εξασθένιση του δεσμού μέταλλο-C₃H₆ και

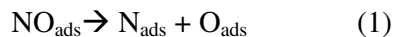
ταυτόχρονα την ενίσχυση του δεσμού μέταλλο-οξειδωτικό. Αυτή η μείωση στην δηλητηρίαση, λόγω της ισχυρής ρόφησης του υδρογονάνθρακα, δρα συνεργατικά με την ενίσχυση της ρόφησης των οξειδωτικών επιτρέποντας σε όλες τις αντιδράσεις (οξείδωση του υδρογονάνθρακα και του CO και αναγωγή του NO) να πραγματοποιηθούν αποτελεσματικότερα. Μάλιστα η αύξηση του ρυθμού γίνεται εντονότερη καθώς αυξάνεται η ποσότητα του προωθητή, φτάνοντας σε μια μέγιστη τιμή και στη συνέχεια ελαττώνεται στην περιοχή της υπερπροώθησης. Στην περιοχή αυτή τα πλεονεκτήματα που αποκτήθηκαν εξαιτίας της ενίσχυσης της διάσπασης/ρόφησης του NO και της εξασθένισης της ρόφησης του υδρογονάνθρακα μπορούν να αντιστραφούν λόγω της ισχυρής ρόφησης πλέον του NO και των διασπασμένων παράγωγών του και την επερχόμενη δηλητηρίαση από το επακόλουθο οξυγόνο. Αυτό εξηγεί το παρατηρούμενο πειραματικά μέγιστο κατά την διάρκεια της ηλεκτροθετικής προώθησης σε συνάρτηση με το φορτίο του προωθητή.

Από την άλλη στην περίπτωση του Rh η ρόφηση των ηλεκτραρνητικών ειδών (NO, O₂ και CO) είναι σημαντικά ισχυρότερη απ' ότι στο Pt και στο Pd, ευνοώντας έτσι την ισορροπία μεταξύ των καλύψεων των ηλεκτροθετικών (π.χ. προπένιο) και των ηλεκτραρνητικών (π.χ. NO, O) ροφημένων ειδών στην επιφάνεια του καταλύτη. Αποτέλεσμα αυτού είναι τα φαινόμενα δηλητηρίασης που εμφανίζονται στην περίπτωση του Pt και του Pd, λόγω της επικρατούσας ρόφησης του C₃H₆, να μην υπάρχουν στον καταλύτη Rh. Σύμφωνα με αυτό το σενάριο ο Macleod κ.α.[15] εξήγησαν την διαφορετική συμπεριφορά του Rh σε σχέση με αυτή του Pd (ή Pt) κατά την προώθηση Na στην αντίδραση εκλεκτικής αναγωγής των υδρογονανθράκων από NO στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς. Απόδειξαν ότι η παρατηρούμενη ισχυρή δηλητηρίαση της οξείδωσης του προπενίου πάνω στο Rh, που οφείλεται στην προσθήκη του Na στον καταλύτη, απλά αντανakλά επιπλέον μετατόπιση της ισορροπίας των επιφανειακών ειδών προς λάθος κατεύθυνση, προς την ρόφηση δηλαδή των οξειδωτικών σε βάρος της ρόφησης του προπενίου (το NO και το O δηλητηριάζουν την επιφάνεια). Γνωρίζοντας τώρα ότι το Rh και το Ir, σε αντίθεση με τον Pt και το Pd, παρουσιάζουν πανομοιότυπη συμπεριφορά όσον αφορά τις διαδικασίες διάσπασης των οξειδίων του αζώτου (de-NO_x), είναι επόμενο να υποθέσει κάποιος ότι και στην συγκεκριμένη μελέτη εμφανίζονται παρόμοια φαινόμενα και ότι οι επιδράσεις του αλκαλίου στον καταλύτη Ir μπορούν να εξηγηθούν κατά τον ίδιο τρόπο.

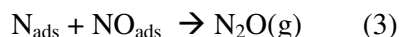
Συμπερασματικά η συμπεριφορά του προωθημένου με κάλιο καταλύτη Ir στην καταλυτική χημεία της διάσπασης των οξειδίων του αζώτου μπορεί να εξηγηθεί σύμφωνα με τα παρακάτω. Η προσθήκη του καλίου ευνοεί την ρόφηση του NO και του O σε βάρος του προπενίου. Επομένως σε οξειδωτικές συνθήκες ($S > 1$) η προσθήκη του καλίου προκαλεί ισχυρή δηλητηρίαση της οξείδωσης του υδρογονάνθρακα, λόγω της ισχυρής ρόφησης στην καταλυτική επιφάνεια των οξειδωτικών ειδών, η οποία επιπρόσθετα ευνοείται από την καλή τους κατανομή στην αέρια φάση. Αποτέλεσμα είναι μια εκτεταμένη μεταβολή της ισορροπίας των επιφανειακών ειδών προς την ρόφηση των οξειδωτικών σε βάρος της ρόφησης του προπενίου (το O δηλητηριάζει την επιφάνεια). Αυτό γίνεται φανερό από την αρνητική τάξη εξάρτησης του ρυθμού κατανάλωσης του C_3H_6 καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του O_2 πάνω στο ντοπαρισμένο με κάλιο καταλύτη Ir (διάγραμμα 1α). Καθώς αυξάνεται η κάλυψη του O, εξαιτίας της αύξησης της κάλυψης του καλίου, το μεταλλικό Ir τελικά οξειδώνεται προς IrO_2 και μάλιστα όσο ισχυρότερος είναι ο δεσμός Ir–O τόσο μεγαλύτερος είναι ο λόγος IrO_2/Ir πάνω στην καταλυτική επιφάνεια. Οι δύο αυτές ενώσεις βρίσκονται σε ισορροπία στις συνθήκες αντίδρασης και η αναλογία τους εξαρτάται σημαντικά από την κάλυψη του O και το μέγεθος των κρυσταλλιτών. Επειδή το IrO_2 είναι ανενεργό για την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των οξειδίων του αζώτου (SCR of NO_x), εξηγείται γιατί οι ρυθμοί αναστροφής κατανάλωσης του C_3H_6 και NO σταθεροποιούνται σταδιακά σε χαμηλότερες τιμές καθώς αυξάνεται η κάλυψη του καλίου στην επιφάνεια του καταλύτη (διαγράμματα 1α και 1β).

Από τα διαγράμματα 1γ, 2γ και 3γ είναι φανερό μια μείωση της εκλεκτικότητας ως προς άζωτο σαν συνάρτηση της κάλυψης του καλίου. Αυτό το φαινόμενο είναι γενικά αντιφατικό σε σχέση με αυτό που παρατηρήθηκε στους τροποποιημένους με αλκάλια καταλύτες Pt και Pd κάτω από πανομοιότυπες συνθήκες καθώς και στα θεωρητικά και πειραματικά στοιχεία σύμφωνα με τα οποία τα αλκάλια ενισχύουν την διάσπαση του NO. Η αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς N_2 στους τροποποιημένους με αλκάλια καταλύτες Pt και Pd εξηγήθηκε σύμφωνα με τον παρακάτω μηχανισμό αντιδράσεων.

Η προσθήκη του αλκαλίου ευνοεί την διασπαστική ρόφηση του NO στην καταλυτική επιφάνεια σύμφωνα με τον ακόλουθο μηχανισμό:



Καθώς το O_{ads} αντιδρά με τα ροφημένα είδη υδρογονανθράκων προς την παραγωγή CO_2 και H_2O , το άζωτο και τα νιτρώδη οξείδια παράγονται από την επανένωση του N_{ads} ή αντίστοιχα από την αντίδραση $\text{N}_{\text{ads}} + \text{NO}_{\text{ads}}$:



Στην περίπτωση λοιπόν του Pt και του Pd η αύξηση στην εκλεκτικότητα ως προς N_2 ήταν κατανοητή σαν συνέπεια της διασπαστικής ρόφησης του NO (εξαιτίας της προσθήκης του αλκαλίου-προωθητή) υπό την παρουσία ισχυρά ροφημένου C_3H_6 . Μείωση και αύξηση αντίστοιχα στην ποσότητα των ροφημένων μορίων NO και ατομικού N_{ads} στην επιφάνεια (αντίδραση 1), ευνοεί την αντίδραση (2) σε σχέση με την αντίδραση (3). Ωστόσο, όπως προαναφέρθηκε, το Ir παρουσιάζει αντίθετη συμπεριφορά σε σχέση με το Pt και το Pd όσον αφορά την εκλεκτικότητα ως προς N_2 και μάλιστα κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Εύλογα λοιπόν προκύπτει το ερώτημα: Που οφείλεται αυτή η διαφορετική συμπεριφορά του καταλύτη Ir σε σχέση με τους άλλους;

Παρατηρώντας τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας μελέτης μπορεί να ειπωθεί ότι: Εν απουσία οξυγόνου και υπό αναγωγικές συνθήκες (αντίδραση $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{NO}$, $[\text{O}_2]=0$, διάγραμμα 1β) ο ρυθμός μείωσης του NO είναι σημαντικά μεγαλύτερος απ' ότι στην περίπτωση που επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες και πράγματι η προσθήκη του K στο Ir προκάλεσε μικρές αλλά ευδιάκριτες αυξήσεις στην εκλεκτικότητα ως προς N_2 (διάγραμμα. 1γ για $[\text{O}_2]=0$). Η προσθήκη του καλίου επιδρά αρνητικά στην εκλεκτικότητα ως προς N_2 όταν υπάρχει οξυγόνο (διαγράμματα 1γ,2γ,3γ). Από τις πειραματικές αυτές παρατηρήσεις γίνεται φανερό ότι η παρουσία του O_2 παίζει το ρόλο «κλειδί» όσον αφορά την εκλεκτικότητα στον τροποποιημένο με κάλιο καταλύτη ιριδίου.

Είναι γνωστό από την βιβλιογραφία ότι υψηλές καλύψεις οξυγόνου στην επιφάνεια ενός ευγενούς μετάλλου δρουν ισχυρά ανασταλτικά για την διάσπαση του NO. Είναι επίσης φανερό ότι η δηλητηρίαση του Ir όσον αφορά την διάσπαση (αναγωγή) του NO και την εκλεκτικότητα ως προς N_2 ξεκινά από χαμηλές καλύψεις οξυγόνου πάνω

στην καταλυτική επιφάνεια. Συμπερασματικά η προσθήκη του καλίου στην καταλυτική επιφάνεια του Ir φαίνεται να έχει δύο αντιφατικές επιδράσεις στην εκλεκτικότητα ως προς το N_2 :

α) Βελτιώνει την διάσπαση του NO, η οποία γενικά είναι αρκετά σημαντική και για καθαρό Ir χωρίς προσθήκη αλκαλίου, υπό μηδενικές καλύψεις οξυγόνου στην επιφάνεια.

β) Αναστέλλει την διάσπαση του NO εξαιτίας της δηλητηρίασης που προκαλεί η παρουσία οξυγόνου και μάλιστα αυτό επιτυγχάνεται για μικρές καλύψεις οξυγόνου στην επιφάνεια.

Αποτέλεσμα αυτού είναι η εκλεκτικότητα να εξαρτάται σημαντικά από την αλληλεπίδραση αυτών των δύο παραγόντων και τη σχέση ισορροπίας μεταξύ τους. Επομένως στους προωθημένους με K καταλύτες Ir για μηδενική συγκέντρωση O_2 στο αέριο μίγμα, επικρατεί το φαινόμενο (α) και η εκλεκτικότητα αυξάνεται, αντίθετα υπό την παρουσία O_2 στο αέριο μίγμα επικρατεί το φαινόμενο (β) και η εκλεκτικότητα μειώνεται, κάτι που είναι φανερό και από τα παρόντα πειραματικά αποτελέσματα.

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Ο έλεγχος των ρύπων NOx, CO και H/Cs που παράγονται κυρίως από τα οχήματα αλλά και από σταθερές πηγές είναι το κύριο αντικείμενο της περιβαλλοντικής κατάλυσης. Αν και οι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς έχουν υψηλή επιτυχία στον έλεγχο των καυσαερίων των συμβατικών μηχανών οι οποίες λειτουργούν κοντά στο στοιχειομετρικό σημείο, δεν είναι αποτελεσματικοί στον έλεγχο των καυσαερίων NOx από μηχανές lean-burn (περίσσειας οξυγόνου) που λειτουργούν σε οξειδωτικές συνθήκες. Προς αυτή την κατεύθυνση σημαντικές προσπάθειες έχουν γίνει για την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NOx από υδρογονάνθρακες χρησιμοποιώντας διάφορα καταλυτικά συστήματα.
- Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι η ηλεκτροθετική προώθηση από αλκάλια ή αλκαλικές γαίες προκαλεί σημαντικές επιδράσεις (αυξήσεις) τόσο στην ενεργότητα όσο και στην εκλεκτικότητα της ομάδας μετάλλων του Pt για την αναγωγή (μετατροπή) του NO από προπένιο ή CO εν απουσία ή παρουσία οξυγόνου σε lean-burn ή σε προσομοιωμένους στοιχειομετρικά

τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς.

- Από τα τρία ευγενή μέταλλα Pt, Pd και Rh που έχουν μελετηθεί μέχρι στιγμής υπό συνθήκες ηλεκτροθετικής προώθησης, η προώθηση βρέθηκε πιο ενεργή για τον Pt. Στην συνέχεια για το Pd, ενώ για το Rh η προώθηση ήταν λιγότερο αποτελεσματική και εμφανίστηκε μόνο απουσία οξυγόνου (παρουσία οξυγόνου ηλεκτροθετικοί προωθητές βρέθηκαν να δηλητηριάζουν την ικανότητα μετατροπής του NO). Επιπλέον η μετατροπή του NO από προπένιο ή CO και η οξείδωση του CO και των υδρογονανθράκων βρέθηκε να προωθείται σημαντικά από ηλεκτροθετικά τροποποιημένα ευγενή μέταλλα όπως Pt, Pd και Rh.
- Το ιρίδιο είναι ένα στοιχείο της οικογένειας των ευγενών μετάλλων το οποίο βρίσκεται κάτω από υψηλό ερευνητικό ενδιαφέρον για την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NOx. Μέχρις στιγμής υπάρχουν λίγες μελέτες που αναφέρουν την επίδραση των ηλεκτροθετικών ή ηλεκτραρνητικών προωθητών στην χημεία μετατροπής των NOx, οπότε η συγκεκριμένη μελέτη αντικατοπτρίζει τις σύγχρονες ερευνητικές τάσεις.
- Η προσθήκη του K στην επιφάνεια καταλύτη Ir κατά την αντίδραση $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ είναι επιβλαβής τόσο στους ρυθμούς κατανάλωσης των αντιδρώντων (οξείδωση του C_3H_6 και αναγωγή του NO). Η προσθήκη του καλίου ευνοεί την ρόφηση του NO και του O σε βάρος του προπενίου. Επομένως σε οξειδωτικές συνθήκες ($S > 1$) η προσθήκη του καλίου προκαλεί ισχυρή δηλητηρίαση της οξείδωσης του υδρογονάνθρακα, λόγω της ισχυρής ρόφησης στην καταλυτική επιφάνεια των οξειδωτικών ειδών.
- Καθώς αυξάνεται η κάλυψη του O, εξαιτίας της αύξησης της κάλυψης του καλίου, το μεταλλικό Ir τελικά οξειδώνεται προς IrO_2 . Επειδή το IrO_2 είναι ανενεργό για την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των οξειδίων του αζώτου, εξηγείται γιατί οι ρυθμοί κατανάλωσης του C_3H_6 και NO σταθεροποιούνται σταδιακά σε χαμηλότερες τιμές καθώς αυξάνεται η κάλυψη του καλίου στην επιφάνεια του καταλύτη
- Η προσθήκη του K στην επιφάνεια του Ir επιδρά αρνητικά και στην εκλεκτικότητα ως προς N_2 κάτω από ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων οξυγόνου. Η μόνη περίπτωση που το καταλυτικό σύστημα παραμένει

ανεπηρέαστο από την δηλητηρίαση είναι για μηδενική συγκέντρωση οξυγόνου, όπου υπό αναγωγικές συνθήκες παρατηρήθηκε μια μικρή βελτίωση όσον αφορά την εκλεκτικότητα ως προς N_2 . Η αρνητική αυτή επίδραση αποδίδεται στην δηλητηρίαση της επιφάνειας του Ir από ισχυρά ροφημένο Oads σε βάρος της ρόφησης του C_3H_6 .

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ♦ [1] Ιωάννης Β. Γεντεκάκης « Ατμοσφαιρική ρύπανση: Επιπτώσεις, Έλεγχος και Εναλλακτικές τεχνολογίες», Πανεπιστήμιο Πάτρας, Τμήμα Χημ. Μηχανικών, Εκδόσεις Τζιόλα
- ♦ [2] Ιωάννης Β. Γεντεκάκης « Κατάλυση: Ζωτικό εργαλείο για την αναβάθμιση του περιβάλλοντος και την παραγωγή ενέργειας. Αντιρρυπαντικές τεχνολογίες κατά την παραγωγή και χρήση συμβατικών καυσίμων», Πολυτεχνείο Κρήτης
- ♦ [3]. I.V.Yentekakis, G.Moggridge, C.G.Vayenas and R.M.Lambert, “ In situ Controlled Promotion of Catalyst Surfaces via NEMCA : The Effect of Na on Pt Catalysed CO Oxidation”, J. Catalysis, 146 (1994) 292
- ♦ [4]. I.V.Yentekakis, A. Palermo, M. Tinkov, N.C.Filkin and R.M.Lambert, “ In situ Electrochemical Promotion by Sodium of the Platinum – Catalysed Reduction of NO by propene”, J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 3759
- ♦ [5]. I.V.Yentekakis, A. Palermo, M. Tinkov, N.C.Filkin and R.M.Lambert, “ In situ Electrochemical Promotion in Emission Control Catalysis : The Role of Na for the Pt-catalysed Reduction of NO by Propene”, Stud. Surf. Sci. Catal., 116 (1998) 255
- ♦ [6]. I.V. Yentekakis, R.M.Lambert, M.Tinkov, M.Konsolakis and V.Kiousis “Promotion by Sodium in Emission Control Catalysis: A kinetic and spectroscopic study of the Pd-catalysed reduction of NO by propene”, J. Catalysis, 176 (1998) 82
- ♦ [7]. I.V. Yentekakis, M.Konsolakis, V.Kiousis, R.M.Lambert and M.Tinkov, “Promotion by Sodium in Emission Control Catalysis: The difference between alkanes and alkenes in the Pd-catalysed reduction of NO by hydrocarbons”, G-NEST Int. Journal, in press (1999)
- ♦ [8]. M.Konsolakis, A.Palermo, M.S.Tinkov, R.M.Lambert and I.V. Yentekakis, “Electrochemical versus Conventional Promotion : a New Tool for Design Effective, Highly Dispersed, Conventional Catalysts”, Ionics, 4 (1998) 148
- ♦ [9]. I.V. Yentekakis, M.Konsolakis, R.M.Lambert, N.Macleod and L.Nalbantian, “Extraordinarily Effective Promotion by Sodium in Emission Control Catalysis : NO Reduction by Propene over Na-Promoted Pt/ γ -Al₂O₃”, Appl. Catalysis B: Environmental, 22 (1999) 123
- ♦ [10] I.V. Yentekakis, V.Tellou, G. Botzolakaki, I.A. Rapakousios, Applied Catalysis B: Environmental 56 (2005) 229
- ♦ [11]. C.G.Vayenas, S.Bebelis, I.V.Yentekakis and H.Lintz, “Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity : A Status Report”, Catalysis Today, Elsevier, 11 (1992) 303
- ♦ [12] Κονσολάκης Μιχαήλ « Προώθηση αντιδράσεων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος-Ο ρόλος και η δράση των προωθητών στην ετερογενή κατάλυση», Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, 2001
- ♦ [13] O.Foti, O.Lavanchy, C.Comminellis, “Electrochemical Promotion of Rh catalyst in gas-phase reduction of NO by propylene”, J. Appl. Electrochem., 30 (2000) 1223
- ♦ [14] N.D. Lang, S. Holloway, J.K. Norskov, Surf. Sci. 150 (1985) 24

- ♦ [15] N. Macleod, J. Isaac, R.M. Lambert, J. Catal. 198 (2001) 128 N. Macleod, J. Isaac, R.M. Lambert, Appl. Catal. B 33 (2001) 335
- ♦ [16] C.Wogerbauer, M. Maciejewski, A.Baiker, Appl. Catal. B 34(2001) 11
- ♦ [17] C.Wogerbauer, M. Maciejewski, A.Baiker, U. Gobel, J. Catal. 201 (2001) 113
- ♦ [18] C.Wogerbauer, M. Maciejewski, M.M. Schubert, A.Baiker, Catal. Lett. 74 (2001) 1
- ♦ [19] S. Koukiou, M. Konsolakis, R.M. Lambert, I.V. Yentekakis, Appl. Catal. B, 2007
- ♦ [20] P. Vernoux, A.Y. Leinekugel –Le-Cocq, F. Gaillard, J.Catal. 219 (2003) 247
- ♦ [21] P.Vernoux, F.Gaillard, C.Lopez and E.Siebert “Coupling catalysis to electrochemistry: A solution to selective reduction of nitrogen oxides in lean-burn engine exhausts”, J. of Catal. 217 (2003) 203
- ♦ [22]. F.J.Williams, M.S.Tikhov, A.Palermo, N.Macleod and R.M.Lambert, ”Electrochemical promotion of Rhodium-Catalysed NO Reduction by CO and by Propene in the Presence of Oxygen”, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 2800
- ♦ [23] F.J.Williams, N.Macleod, M.S.Tikhov and R.M.Lambert, “Electrochemical promotion of bimetallic Rh-Ag/YSZ catalysts for the reduction of NO under lean-burn conditions”, Electrochem. Acta 47 (2002) 1259.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή.....	1
2. Καταλυτικός μετατροπέας.....	3
2.1 Μορφολογία τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα.....	4
2.2 Τριοδική καταλυτική χημεία. Βασικά στοιχεία.....	7
2.3 Ρύθμιση των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων.....	8
2.4 Απενεργοποίηση των καταλυτικών μετατροπέων.....	11
2.5 Αδυναμίες της τεχνολογίας των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων(TWCs).....	12
2.6 Σύγχρονες τάσεις στην περιβαλλοντική κατάλυση.....	13
3. Το φαινόμενο της προώθησης(ενίσχυσης)στην κατάλυση.....	14
3.1 Επιφανειακή προώθηση.....	16
4. Στερεοί ηλεκτρολύτες.....	22
4.1 Γενικά στοιχεία.....	22
4.2 Ηλεκτροχημικά στοιχεία στερεού ηλεκτρολύτη.....	23
5. Ηλεκτροχημική προώθηση καταλυτών (φαινόμενο NEMCA).....	25
6. Μοντέλο δράσης των ηλεκτροθετικών προωθητών για τις αντιδράσεις αναγωγής των NOx και οξείδωσης του CO και των H/Cs.....	31
7. Πειραματικό μέρος.....	35
7.1 Πειραματική διάταξη.....	35
7.2 Προεπεξεργασία και μέτρηση της ενεργής επιφάνειας του καταλύτη Ir/ β "-Al ₂ O ₃ (K ⁺).....	37
7.3 Αποτελέσματα.....	40
7.4 Συζήτηση αποτελεσμάτων.....	51
8. Συμπεράσματα.....	55
9. Βιβλιογραφία.....	58

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή και διευθυντή του εργαστηρίου Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών του Πολυτεχνείου Κρήτης κύριο Γεντεκάκη Ιωάννη για την πολύτιμη προσφορά του τόσο σε γνωστικό αντικείμενο όσο και σε προσωπικό επίπεδο. Υπήρξε αρωγός σε όλη μου την προσπάθεια. Επίσης θερμές ευχαριστίες στο λέκτορα κύριο Κονσολάκη Μιχάλη, αναπόσπαστο μέλος του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών, για την στήριξη και την βοήθεια του κατά την εκπόνηση της μεταπτυχιακής μου διατριβής. Τέλος θέλω να ευχαριστήσω και όλα τα μέλη του εργαστηρίου (μεταπτυχιακούς, διδακτορικούς και μόνιμο προσωπικό) για τη συνεργασία που είχαμε κατά την παραμονή μου στο εργαστήριο.

Με εκτίμηση

Κατζουράκης Παύλος

Χημικός Μηχανικός

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή μελετήθηκε η σπουδαία από περιβαλλοντικής άποψη αντίδραση αναγωγής του NO από C₃H₆ παρουσία οξυγόνου (C₃H₆+NO+O₂) σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών (250-400°C) και συγκεντρώσεων οξυγόνου (0-5% O₂) πάνω σε τροποποιημένες με κάλιο καταλυτικές επιφάνειες Ir. Η επίδραση του Καλίου στην καταλυτική αποδοτικότητα του Ir, διερευνήθηκε μέσω του φαινομένου της ηλεκτροχημικής προώθησης (Electrochemical Promotion – NEMCA). Ως στερεός ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε K/β'Al₂O₃ σε μορφή δίσκου (αγωγός ιόντων K⁺), ενώ τον ρόλο του καταλύτη επιτέλεσε ένα πολυκρυσταλλικό λεπτό φιλμ Ir στην μια πλευρά του στερεού ηλεκτρολύτη.

Βρέθηκε ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου (αναγωγικές συνθήκες) η επίδραση του K στην ενεργότητα και στην εκλεκτικότητα του Ir είναι αμελητέα. Ωστόσο σε υψηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου (οξειδωτικές συνθήκες) παρατηρήθηκε ισχυρή δηλητηρίαση από το K στους ρυθμούς κατανάλωσης τόσο του C₃H₆ όσο και του NO σε ποσοστό 85% και 65% αντίστοιχα. Επίσης παρατηρήθηκε σημαντική μείωση στην εκλεκτικότητα του συστήματος ως προς άζωτο κάτω από αυτές τις συνθήκες (από 100% στο καθαρό Ir σε 70% στις τροποποιημένες με K επιφάνειες Ir).

Η συμπεριφορά του Ιριδίου κάτω από συνθήκες προώθησης με αλκάλια είναι δραματικά διαφορετική από αυτή που αναφέρεται στην βιβλιογραφία για τον Pt ή το Pd κάτω από παρόμοιες συνθήκες όπου ισχυρά προωθητικά φαινόμενα έχουν βρεθεί. Αυτή η διαφορετική συμπεριφορά μπορεί να γίνει κατανοητή επί τη βάση της ηλεκτρονιακής επίδρασης του Καλίου στους δεσμούς χημορόφησης μεταξύ των αντιδρώντων στην επιφάνεια του Ιριδίου.