

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ



ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

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

**Συνέργια δομικών (CeO_2 , La_2O_3) και επιφανειακών (Κ) ενισχυτών κατά την
καταλυτική διάσπαση του N_2O σε μονολιθικούς καταλύτες $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$**

ΑΛΥΓΙΖΟΥ ΦΙΛΙΑ

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ : Μιχαήλ Κονσολάκης, Επίκουρος Καθηγητής , Γενικό Τμήμα, Πολυτεχνείου
Κρήτης**

ΧΑΝΙΑ, 2012

Μεταπτυχιακή Διατριβή

“Συνέργια δομικών (CeO_2 , La_2O_3) και επιφανειακών (K) ενισχυτών κατά την καταλυτική διάσπαση του N_2O σε μονολιθικούς καταλύτες $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ”

Αλυγίζου Φιλία

Ευχαριστίες

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

Αρχικά κα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Μιχάλη Κονσολάκη, επίκουρο καθηγητή του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την ανάθεση της παρούσας εργασίας καθώς και την άψογη καθοδήγηση, συνεργασία και υποστήριξη, συμβάλλοντας έτσι στο τελικό αποτέλεσμα. Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην δρ. Βάσω Ματσούκα, η οποία μου μετέδωσε τις πολύτιμες γνώσεις της, συμβάλλοντας τα μέγιστα στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας. Ευχαριστίες στον κο Ιωάννη Γεντεκάκη, καθηγητή του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης και τον κο Νικόλαο Καλλίθρακα-Κόντο, για τον χρόνο που διέθεσαν για την παρούσα εργασία και την καλή συνεργασία.

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

Χανιά, 2012

Περιεχόμενα

Μεταπτυχιακή Διατριβή.....	2
Ευχαριστίες	3
Περίληψη.....	9
Abstract	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	11
Εισαγωγή – Σκοπός.....	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	14
Υποξείδιο του αζώτου (N_2O): πηγές εκπομπής και επιπτώσεις	14
2.1 Εισαγωγή	14
2.2 Επιπτώσεις N_2O στο περιβάλλον	15
2.2.1 Επιπτώσεις στο στρατοσφαιρικό όζον	15
2.2.2 Συμβολή στο φαινόμενο του θερμοκηπίου	16
2.2.3 Συμβολή στο φαινόμενο της όξινης βροχής	20
2.3 Πηγές εκπομπής N_2O	22
2.3.1 Φυσικές πηγές.....	22
2.3.2 Ανθρωπογενείς πηγές	22
Βιβλιογραφία 2 ^{ου} κεφαλαίου	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	29
Επίδραση δομικών και επιφανειακών ενισχυτών στην διάσπαση του N_2O	29
3.1 Καταλυτική διάσπαση N_2O	29
3.2 Τροποποίηση ή ενίσχυση καταλυτικού συστήματος.....	31
Βιβλιογραφία 3 ^{ου} κεφαλαίου	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	53
Πειραματικό μέρος.....	53
4.1 Παρασκευή μονολιθικών καταλυτών	53
4.2 Πειραματική διάταξη	55
4.3 Πειραματική διαδικασία.....	58
4.4 Χαρακτηρισμός καταλυτών με τη μέθοδο BET	58
Βιβλιογραφία 4 ^{ου} κεφαλαίου	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	63

Αποτελέσματα και συζήτηση	63
5.1 Μελέτη της επιφανειακής χημείας των καταλυτών με τη μέθοδο BET	63
5.2 Καταλυτική μετατροπή του N_2O	67
5.3 Καταλυτική μετατροπή του N_2O παρουσία O_2	68
5.4 Καταλυτική μετατροπή του N_2O παρουσία CO (απουσία και παρουσία O_2)	69
5.5 Καταλυτική μετατροπή του N_2O παρουσία H_2O	74
Βιβλιογραφία 5ου κεφαλαίου	75
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	78
Συμπεράσματα - προτάσεις	78

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 1 Αέρια θερμοκηπίου, συγκέντρωση 1700-2005	19
Πίνακας 2 Εκπομπές N ₂ O ανά πηγή στις Η.Π.Α για τα έτη 1990-2008	23
Πίνακας 3 Ρυθμός διάσπασης N ₂ O στους 210°C εκφρασμένος ανά μονάδα επιφάνειας ή βάρους	35
Πίνακας 4 Σύσταση μονολιθικών δοκιμίων	55
Πίνακας 5 Αποτελέσματα μετρήσεων ειδικής επιφάνειας, συνολικού όγκου πόρων και διαμέτρου των πόρων	63

Πίνακας περιεχομένων

Σχήμα 1 Ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης του N ₂ O από το 1978 – σήμερα.....	4
Σχήμα 2 Η τρύπα του όζοντος στην Ανταρκτική όπως καταγράφηκε στις 12 Σεπτεμβρίου 2010.....	16
Σχήμα 3 Μηχανισμός λειτουργίας του φαινομένου του θερμοκηπίου	17
Σχήμα 4 Ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου από τις ανθρώπινες δραστηριότητες.....	18
Σχήμα 5 Μεταβολή συγκέντρωσης των αερίων του θερμοκηπίου 1978-2010	19
Σχήμα 6 Παγκόσμιες εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου από ανθρωπογενείς πηγές για το 2007	19
Σχήμα 7 Παγκόσμιες εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου (1970-2004) από ανθρωπογενείς πηγές	20
Σχήμα 8 Μηχανισμός σχηματισμού όξινης βροχής	21
Σχήμα 9 Επιμέρους συνεισφορά φυσικών πηγών στις εκπομπές του N ₂ O.....	22
Σχήμα 10 Πηγές εκπομπής N ₂ O	23
Σχήμα 11 Εκπομπές N ₂ O από ανθρωπογενείς πηγές (1970-2005).....	24
Σχήμα 12 Δομή CeO ₂	32
Σχήμα 13 Δομή La ₂ O ₃	33
Σχήμα 14 Οι θερμοκρασίες T ₅₀ και T ₁₀₀ (για 50% και 100% μετατροπή) για τους διάφορους καταλύτες	34
Σχήμα 15 Μετατροπή N ₂ O σε διαφορετικά ρεύματα τροφοδοσίας συναρτήσει της θερμοκρασίας	35
Σχήμα 16 Διάσπαση N ₂ O συναρτήσει της θερμοκρασίας χωρίς ή με την παρουσία 2% O ₂ και για τους τρεις καταλύτες.....	37
Σχήμα 17 Επίδραση αναγωγικών παραγόντων στη διάσπαση του N ₂ O σε οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες	37
Σχήμα 18 Επίδραση παρουσίας H ₂ O στη διάσπαση του N ₂ O σε οξειδωτικές συνθήκες	38
Σχήμα 19 Διάσπαση N ₂ O συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον μη-τροποποιημένο και τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες.....	40
Σχήμα 20 Διάσπαση N ₂ O συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον μη-τροποποιημένο και τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες παρουσία H ₂ O	40
Σχήμα 21 Θερμοκρασία για 50% διάσπαση N ₂ O(T50%) συναρτήσει του έργου εξόδου (Φ) για τον μη-προωθημένο και για τους Li-, Na-,K- και Cs- προωθημένους καταλύτες	41
Σχήμα 22 Μετατροπή N ₂ O σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για καταλύτες με διαφορετική περιεκτικότητα σε νάτριο.....	42

Σχήμα 23 Θερμοκρασία για 50% μετατροπή σε συνάρτηση με τη ποσότητα των Li, Na, K και Cs.	43
Σχήμα 24 Μετατροπή N ₂ O σε (α) CC-CP1, (b) CC-Im, (c) CC-CP2, (d) CC-Ct και (e) CC-DE καταλύτες. Ολική ροή 150 cm ³ min ⁻¹ , 1000 ppm N ₂ O/Ar, βάρος καταλύτη 0.5g.....	47
Σχήμα 25 Μετατροπή N ₂ O συναρτήσει της θερμοκρασίας για καταλύτες ενισχυμένους με αλκάλια.....	48
Σχήμα 26 Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής συσκευής: (1) σύστημα τροφοδοσίας και ελέγχου ροής, (2) αντιδραστήρας, (3) φούρνοι, (4) σύστημα ανάλυσης ...	57
Σχήμα 27 Αναλυτής Nova 2200e	60
Σχήμα 28 Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N ₂	65
Σχήμα 29 Κατανομή μεγέθους πόρων	66
Σχήμα 30 Διάσπαση N ₂ O συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Pt(K0)/Al-CeLa, Pt(K0.5)/Al-CeLa, Pt(K1.0)/Al-CeLa, Pt(K2.0)/Al-CeLa	67
Σχήμα 31 Διάσπαση N ₂ O συναρτήσει της θερμοκρασίας παρουσία 2% O ₂ για τους καταλύτες Pt(K0)/Al-CeLa, Pt(K0.5)/Al-CeLa, Pt(K1.0)/Al-CeLa, Pt(K2.0)/Al-CeLa	68
Σχήμα 32 Απεικόνιση της παρεμποδιστικής δράσης του O ₂	69
Σχήμα 33 Επίδραση αναγωγικού μέσου στην διάσπαση του N ₂ O, για τον βέλτιστα τροποποιημένο καταλύτη Pt(K2.0)/Al-CeLa, απουσία και παρουσία O ₂	70
Σχήμα 34 Επίδραση αναγωγικού μέσου στην διάσπαση του N ₂ O παρουσία O ₂	71
Σχήμα 35 Διάσπαση N ₂ O και CO απουσία και παρουσία O ₂	72
Σχήμα 36 Διάσπαση N ₂ O και CO απουσία και παρουσία O ₂ για τον μη-τροποποιημένο και τον βέλτιστα τροποποιημένο καταλύτη.	72
Σχήμα 37 Θερμοκρασία για 50% μετατροπή του N ₂ O συναρτήσει της φόρτισης.	73
Σχήμα 38 Θερμοκρασία για 100% μετατροπή του N ₂ O συναρτήσει της φόρτισης	73
Σχήμα 39 Διάσπαση N ₂ O παρουσία H ₂ O (3%) και O ₂ (2%)	74
Σχήμα 40 Διάσπαση N ₂ O παρουσία H ₂ O (3%)	76

Περίληψη

Αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας αποτέλεσε η διερεύνηση της συνέργειας δομικών (CeO_2 , La_2O_3) και επιφανειακών (K) ενισχυτών κατά την διάσπαση του υποξειδίου του αζώτου (N_2O) σε μονολιθικούς καταλύτες $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Προς τούτο αρχικά παρασκευάστηκαν φορείς Al_2O_3 κατάλληλα ενισχυμένοι με τα οξείδια CeO_2 και La_2O_3 με την μέθοδο της συγκαταβύθισης, ενώ στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε προσθήκη της ενεργούς φάσεως (Pt) και του προωθητή (K) με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Τα προκύπτοντα καταλυτικά υλικά εναποτέθηκαν σε κεραμικά μονολιθικά υποστρώματα κορδιερίτη και μελετήθηκαν σε σύστημα συνεχούς ροής ως προς την ικανότητα διάσπασης του N_2O κάτω από διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης.

Η μελέτη των καταλυτικών δοκιμών κατά την απευθείας διάσπαση του N_2O , ανέδειξε την ευεργετική επίδραση της συνύπαρξης δομικών και επιφανειακών ενισχυτών στην καταλυτική αποδοτικότητα του Pt: πλήρης μετατροπή του N_2O επιτεύχθηκε στους διπλά ενισχυμένους καταλύτες $\text{Pt}(\text{K})/\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{CeO}_2+\text{La}_2\text{O}_3)$ σε θερμοκρασίες μικρότερες από 440°C , ενώ στους δομικά ενισχυμένους καταλύτες $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{CeO}_2+\text{La}_2\text{O}_3)$ πλήρης μετατροπή παρατηρήθηκε στους $\sim 500^\circ\text{C}$.

Συστηματική μελέτη της επίδρασης του O_2 , του αναγωγικού μέσου (CO) και του H_2O πραγματοποιήθηκε στον βέλτιστα ενισχυμένο καταλύτη. Τα αποτελέσματα υπέδειξαν ότι η προσθήκη μονοξειδίου του άνθρακα (CO) στο ρεύμα τροφοδοσίας οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της διάσπασης του N_2O κάτω από αναγωγικές συνθήκες, συντελώντας στην πλήρη διάσπαση του σε θερμοκρασίες μικρότερες από 300°C . Ωστόσο, η προωθητική επίδραση του CO παρεμποδίζεται σημαντικά κάτω από οξειδωτικές συνθήκες εξαιτίας της εκλεκτικής του οξείδωσης με το οξυγόνο της αέριας φάσης. Τέλος, η παρουσία H_2O στο ρεύμα τροφοδοσίας βρέθηκε να επιδρά αρνητικά στην διάσπαση του N_2O , εξαιτίας κυρίως της ανταγωνιστικής χημειορόφησης με το N_2O . Ωστόσο, κάτω από συνθήκες έλλειψης O_2 το H_2 βρέθηκε να άρει αποτελεσματικά την δηλητηρίαση που προκαλείται εξαιτίας του H_2O .

Abstract

The present study aims at investigating the possible synergy between structure (CeO_2 , La_2O_3) and surface (K) modifiers during the N_2O decomposition over $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ honeycomb monoliths. To this end, the Al_2O_3 carrier was initially enriched with rare earth oxides (CeO_2 , La_2O_3) via the co-precipitation method. Subsequently, the addition of active phase (Pt) and surface promoter (K) was carried out through the wet impregnation method. Resulting catalytic materials were used as washcoats in ceramic monolithic samples and they were studied in a continuous flow system towards their de- N_2O efficiency under different reaction conditions.

Catalytic evaluation of monolithic samples during the direct N_2O decomposition reveals the pronounced effect of coexistence of structural and surface promoters on de- N_2O performance: complete elimination of N_2O was achieved in temperatures lower than 440°C over doubly promoted catalysts, i.e. $\text{Pt (K) } / \text{Al}_2\text{O}_3\text{- (CeO}_2\text{+La}_2\text{O}_3\text{)}$, compared to $\sim 500^\circ\text{C}$ over structurally modified samples, i.e. $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{- (CeO}_2\text{+La}_2\text{O}_3\text{)}$. The effect of O_2 , reducing agent (CO) and H_2O was also examined over the optimum modified samples, loaded with 2wt% K. The results indicated that under reducing conditions the addition of carbon monoxide (CO) in the feed stream leads to an important improvement of de- N_2O performance, resulting in a complete elimination of N_2O at temperatures lower than 300°C . However, the beneficial effect of CO is negligible under oxidation conditions due to its selective oxidation with gas phase oxygen.

Finally, the presence of H_2O in the feed stream was investigated. It was found that H_2O induces a detrimental effect on N_2O decomposition, mainly due to its competitive chemisorption with N_2O . However, under O_2 deficient conditions, the H_2 can effectively counterbalance the poisoning induced by H_2O .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή – Σκοπός

Το υποξείδιο του αζώτου (N_2O), γνωστό και ως ιλαρυντικό αέριο ή αέριο του γέλιου, τα τελευταία χρόνια αποτελεί αντικείμενο μελέτης της επιστημονικής κοινότητας, καθώς έχει γίνει πλέον γνωστή η συμβολή του τόσο στην καταστροφή της στιβάδας του όζοντος, όσο και στην όξυνση του φαινομένου του θερμοκηπίου.

Σε αντίθεση με τους χλωροφθοράνθρακες, που συμμετέχουν στην καταστροφή της στιβάδας του όζοντος και αποτέλεσαν στόχο του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ (1987), το υποξείδιο του αζώτου δεν συμπεριλήφθηκε σε αυτό εξαιτίας της υποεκτίμησης της συνεισφοράς του στο πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Πλέον, με την υπογραφή του Πρωτοκόλλου του Κιότο (1997), έχουν τεθεί δεσμευτικά όρια στις χώρες που το έχουν συνυπογράψει, για την ελάττωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου, στα οποία πλέον συμπεριλαμβάνεται και το υποξείδιο του αζώτου.

Εξαιτίας λοιπόν της επικινδυνότητας του υποξειδίου του αζώτου για το περιβάλλον, είναι αναγκαίος ο έλεγχος των εκπομπών του. Αυτό μπορεί να συμβεί με δυο τρόπους: είτε με την μείωση της παραγωγής του, είτε με την επεξεργασία των απαερίων που το περιέχουν. Δυστυχώς, ο έλεγχος των εκπομπών του N_2O κατά την παραγωγή του είναι δύσκολος ως προς την υλοποίηση του διότι, ένα μεγάλο μέρος από το παραγόμενο N_2O προέρχεται από φυσικές διεργασίες (βακτηριακή αποσύνθεση του αζώτου σε εδάφη και ωκεανούς). Ο έλεγχος των απαερίων στα οποία περιέχεται το N_2O , μπορεί να επιτευχθεί, καθώς σε αυτήν την κατηγορία περιλαμβάνονται εκπομπές N_2O που προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες όπως η καύση ορυκτών καυσίμων, η παραγωγή αδιπικού και νιτρικού οξέως και η γεωργική διαχείριση.

Προς την κατεύθυνση αυτή τα τελευταία χρόνια ένας μεγάλος αριθμός μεθόδων έχουν μελετηθεί και εφαρμοστεί για την μείωση του N_2O . Κάποιες από αυτές είναι: η θερμική διάσπαση, η εκλεκτική προσρόφηση, η τεχνολογία πλάσματος και η

καταλυτική διάσπαση. Από τις μεθόδους αυτές η τελευταία εμφανίζεται ως η πλέον κατάλληλη, συνδυάζοντας υψηλή αποδοτικότητα και χαμηλό κόστος.

Για την μελέτη της καταλυτικής διάσπασης του N_2O , έχουν αναπτυχθεί και μελετηθεί διάφορα καταλυτικά συστήματα, όπως οι καταλύτες ευγενών μετάλλων, οξείδια, μικτά οξείδια, μέταλλα μετάπτωσης και ζεόλιθοι ενισχυμένοι με ιόντα μετάλλων μετάπτωσης. Από τις μελέτες αυτές διαπιστώθηκε ότι οι καταλύτες ευγενών μετάλλων εμφανίζονται ως οι πλέον δραστικοί σε εργαστηριακή κλίμακα για την διάσπαση του N_2O . Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι παρά την έντονη ερευνητική δραστηριότητα στον τομέα δεν έχουν αναπτυχθεί επαρκώς δραστικά και σταθερά καταλυτικά υλικά, τα οποία να δύνανται να ελέγχουν αποτελεσματικά τις εκπομπές N_2O . Ο κυριότερος ανασταλτικός παράγοντας προς την κατεύθυνση της πρακτικής εφαρμογής έγκειται στο υψηλό κόστος των ευγενών μετάλλων καθώς και στην απενεργοποίηση που παρατηρείται παρουσία άλλων αερίων που συνυπάρχουν στο ρεύμα τροφοδοσίας (π.χ. O_2 , H_2O).

Προς άρση των παραπάνω περιοριστικών παραγόντων, εκτεταμένες ερευνητικές προσπάθειες έχουν αφιερωθεί στην ανάπτυξη δραστικών και συνάμα χαμηλού κόστους καταλυτικών συστημάτων για την διάσπαση του N_2O , μέσω της εφαρμογής του φαινομένου της προώθησης στην κατάλυση. Προς την κατεύθυνση αυτή σε προηγούμενη εργασία, που εκπονήθηκε στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών, βρέθηκε ότι η προσθήκη των δομικών ενισχυτών CeO_2 και LaO_3 , σε μονολιθικού τύπου καταλύτες Pt/Al_2O_3 , βελτιώνει σημαντικά την δραστικότητα του καταλυτικού συστήματος ακόμα και σε οξειδωτικές συνθήκες. Επιπλέον, πρόσφατες μελέτες έχουν καταδείξει την ευεργετική επίδραση και των επιφανειακών ενισχυτών (όπως είναι τα αλκάλια) κατά την διάσπαση του N_2O .

Βασιζόμενοι στα παραπάνω, **σκοπός της παρούσας μελέτης αποτελεί η διερεύνηση της πιθανής συνέργειας μεταξύ δομικών και επιφανειακών ενισχυτών κατά την διάσπαση του N_2O σε καταλυτικά φίλτρα Pt/Al_2O_3 .** Προς τούτο, αναπτύχθηκαν και μελετήθηκαν μονολιθικά δοκίμια Pt/Al_2O_3 , χαμηλής φόρτισης σε ευγενές μέταλλο (0,5 % wt Pt) τα οποία είχαν ενισχυθεί τόσο με τη βοήθεια δομικών (CeO_2 και LaO_3) όσο και επιφανειακών ενισχυτών (K). Τα μονολιθικά δοκίμια που

παρασκευάστηκαν αρχικά μελετήθηκαν για την αντίδρασης διάσπασης του N_2O και στη συνέχεια διερευνήθηκε και η επίδραση διαφόρων παραμέτρων όπως:

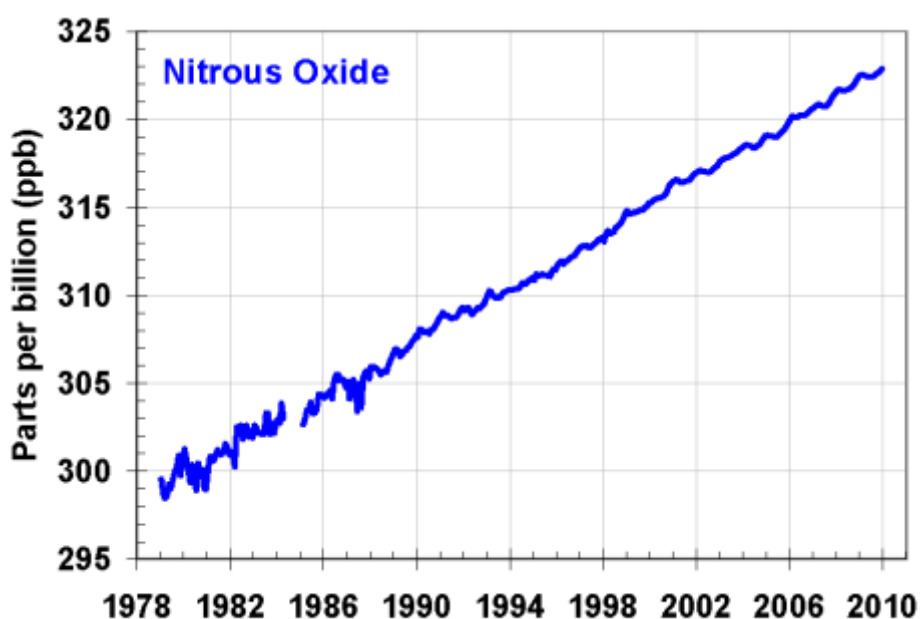
- Η επίδραση της παρουσίας O_2
- Η επίδραση της παρουσίας αναγωγικών μέσων (CO)
- Η επίδραση του H_2O

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Υποξείδιο του αζώτου (N_2O): πηγές εκπομπής και επιπτώσεις

2.1 Εισαγωγή

Το υποξείδιο του αζώτου (N_2O), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι άχρωμο, μη-εύφλεκτο και με μια ελαφρώς γλυκιά μυρωδιά και γεύση. Για αρκετά χρόνια θεωρούνταν ένα σχετικά αβλαβές αέριο από την επιστημονική κοινότητα χωρίς να δέχεται τη δέουσα προσοχή. Την τελευταία δεκαετία όμως έγινε αντιληπτή η επικίνδυνη δράση του για το περιβάλλον, αφού συμβάλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, στην καταστροφή του όζοντος αλλά και στην δημιουργία της όξινης βροχής. Αυτός είναι και ο λόγος που οι επιστήμονες έχουν θέσει ως στόχο τους τον περιορισμό των εκπομπών του.



Σχήμα 1: Ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης του N_2O από το 1978 – σήμερα [1].

Εξαιτίας ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, οι οποίες θα αναλυθούν εκτενώς παρακάτω, η συγκέντρωση του N_2O έχει αυξηθεί από 300 ppb σε σχεδόν 325 ppb,

από το 1978 μέχρι σήμερα (Σχήμα 1). Ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης του τις τελευταίες δεκαετίες κυμαίνεται περίπου στο 0,25% το χρόνο.

2.2 Επιπτώσεις N_2O στο περιβάλλον

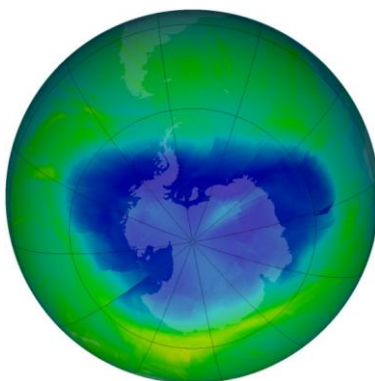
2.2.1 Επιπτώσεις στο στρατοσφαιρικό όζον

Το στρατοσφαιρικό όζον είναι ένα στρώμα στην ατμόσφαιρα της Γης και εντοπίζεται στα κατώτερα στρώματα της στρατόσφαιρας σε απόσταση 13-40 km από την επιφάνεια της Γης. Περιέχει σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος (O_3) και ευθύνεται για τη ύπαρξη ζωής στη Γη, αφού απορροφά το 97-99% της υπεριώδους ακτινοβολίας. Ανακαλύφθηκε το 1913 από τους Γάλλους φυσικούς Charles Fabry και Henri Buisson [2].

Όμως οι ρύποι που παράγονται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες καταστρέφουν το όζον, με αποτέλεσμα να προκαλείται αραίωση της στιβάδας του, γνωστή και ως «τρύπα του όζοντος». Οι κυριότεροι ρύποι που οδήγησαν σε αυτό το φαινόμενο είναι οι χλωροφθοράνθρακες (CFC's), ενώ πρόσφατα διαπιστώθηκε και η σημαντική επίδραση του N_2O στην αραίωση της στιβάδας του όζοντος.

Η μείωση της στιβάδας του όζοντος και κατά συνέπεια η μη-απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας, έχει βλαβερές συνέπειες στη βιοποικιλότητα και στα οικοσυστήματα καθώς και στην ανθρώπινη υγεία, αφού η αυξημένη έκθεση σε υπεριώδους ακτινοβολία μπορεί να συμβάλει στη γήρανση του δέρματος και στη εμφάνιση μορφών καρκίνου του δέρματος.

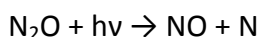
Η μείωση της στιβάδας του όζοντος παρατηρήθηκε για πρώτη φορά το 1982 στο Halley Bay της Ανταρκτικής και η ύπαρξη της «τρύπας του όζοντος», διαπιστώθηκε το 1985. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, το 1987 υπογράφηκε το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ, στόχος του οποίου ήταν η μείωση των αέριων ρύπων, που προκαλούν τη μείωση του όζοντος. Δυστυχώς το N_2O δεν συμπεριλήφθηκε στο Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ.



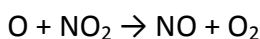
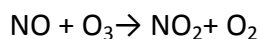
Σχήμα 2 : Η τρύπα του όζοντος στην Ανταρκτική όπως καταγράφηκε στις 12 Σεπτεμβρίου 2010 [3].

Η αρνητική συμβολή του υποξειδίου του αζώτου στο στρατοσφαιρικό όζον αποδίδεται κυρίως στο κάτωθι σχήμα αντιδράσεων [4].

Το N_2O αρχικά φωτολύεται παρουσία ακτινοβολίας προς NO .



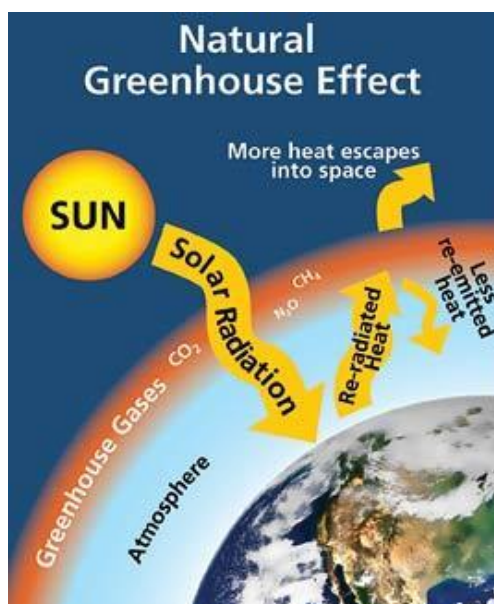
το οποίο στη συνέχεια συμμετέχει στον κύκλο του Crutzen



2.2.2 Συμβολή στο φαινόμενο του θερμοκηπίου

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι ένα φυσικό φαινόμενο το οποίο συμβάλει στην θέρμανση του πλανήτη και ανακαλύφθηκε το 1824 από τον Γάλλο, Ζοζέφ Φουριέ. Ο μηχανισμός του μοιάζει με το μηχανισμό λειτουργίας ενός θερμοκηπίου και σε αυτό οφείλει το όνομα του (Σχήμα 3). Η Γη δέχεται ένα ποσό ηλιακής ακτινοβολίας του οποίου ένα μέρος απορροφάται από το σύστημα Γης-ατμόσφαιρας, ενώ το υπόλοιπο διαφεύγει στο διάστημα. Περίπου το 30% της ηλιακής ακτινοβολίας ανακλάται, ενώ το υπόλοιπο 70% απορροφάται από την ατμόσφαιρα, τα νέφη, από την επιφάνεια της Γης και από τους ωκεανούς. Υπάρχει λοιπόν ένα ποσοστό ακτινοβολίας που περνά αναλλοίωτο από την ατμόσφαιρα, το οποίο φτάνει στην επιφάνεια του εδάφους και στην συνέχεια ανακλάται

επιστρέφοντας στην ατμόσφαιρα με μεγαλύτερο μήκος κύματος. Ένα μέρος αυτής της ακτινοβολίας απορροφάται από την ατμόσφαιρα, τη θερμαίνει και επανεκπέμπεται στην επιφάνεια του εδάφους.

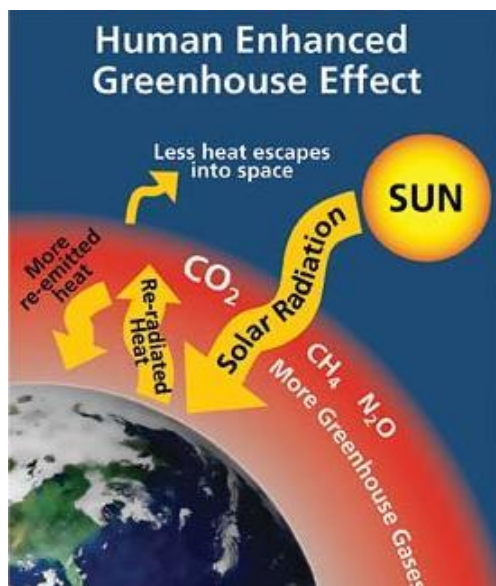


Σχήμα 3 : Μηχανισμός λειτουργίας του φαινομένου του θερμοκηπίου [5].

Αποτέλεσμα αυτού είναι η αύξηση της μέσης επιφανειακής θερμοκρασίας της Γης, γεγονός που την καθιστά κατοικήσιμη. Χωρίς αυτό το φαινόμενο, η θερμοκρασία της γήινης επιφάνειας θα ήταν -18°C , ενώ τώρα διατηρείται στο επίπεδο των 15°C .

Ως αέρια του θερμοκηπίου, ονομάζονται όλα τα αέρια συστατικά της ατμόσφαιρας, που συμβάλουν σε αυτό το φαινόμενο, απορροφώντας την μεγάλη μήκους κύματος γήινη ακτινοβολία και επανεκπέμποντας θερμική ακτινοβολία προς την επιφάνεια της Γης.

Το φαινόμενο αυτό, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, είναι φυσικό. Όμως διάφορες ανθρώπινες δραστηριότητες συμβάλουν στην ενίσχυση του μέσω της περαιτέρω αύξησης στις συγκεντρώσεις των αερίων του θερμοκηπίου (Σχήμα 4). Έτσι, τα τελευταία χρόνια, το φαινόμενο του θερμοκηπίου συνδέεται με την παγκόσμια θέρμανση (global warming) [6].

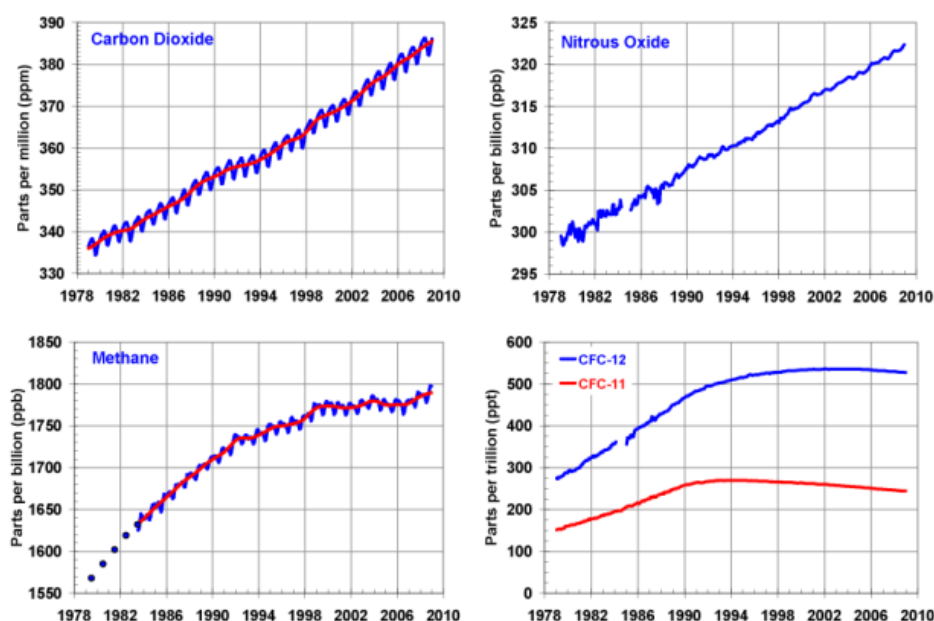


Σχήμα 4: Ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου από τις ανθρώπινες δραστηριότητες [7].

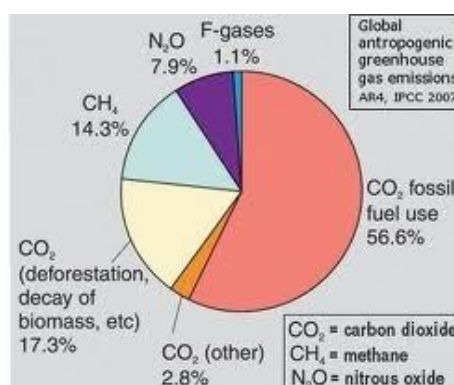
Οι επιπτώσεις του φαινομένου του θερμοκηπίου είναι η ανύψωση της στάθμης της θάλασσας από το λιώσιμο των πάγων, η ερημοποίηση δασικών εκτάσεων καθώς και διατάραξη της βιοποικιλότητας. Στον πίνακα και στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των αερίων του θερμοκηπίου τα τελευταία χρόνια. Να σημειωθεί η σχεδόν γραμμική αύξηση της συγκέντρωσης του N_2O τα τελευταία περίπου 30 χρόνια (Σχήμα 5), η οποία πρέπει να αποδοθεί σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

Πίνακας 1: Αέρια θερμοκηπίου, συγκέντρωση 1700 - 2005 [8].

Αέρια θερμοκηπίου	Συγκέντρωση 1700	Συγκέντρωση 2005	Ποσοστό μεταβολής
CO ₂	278 ppm	379 ppm	36%
CH ₄	715 ppb	1774 ppb	152%
N ₂ O	270 ppb	319 ppb	18%



Σχήμα 5: Μεταβολή συγκέντρωσης των αερίων του θερμοκηπίου 1978-2010 [9].

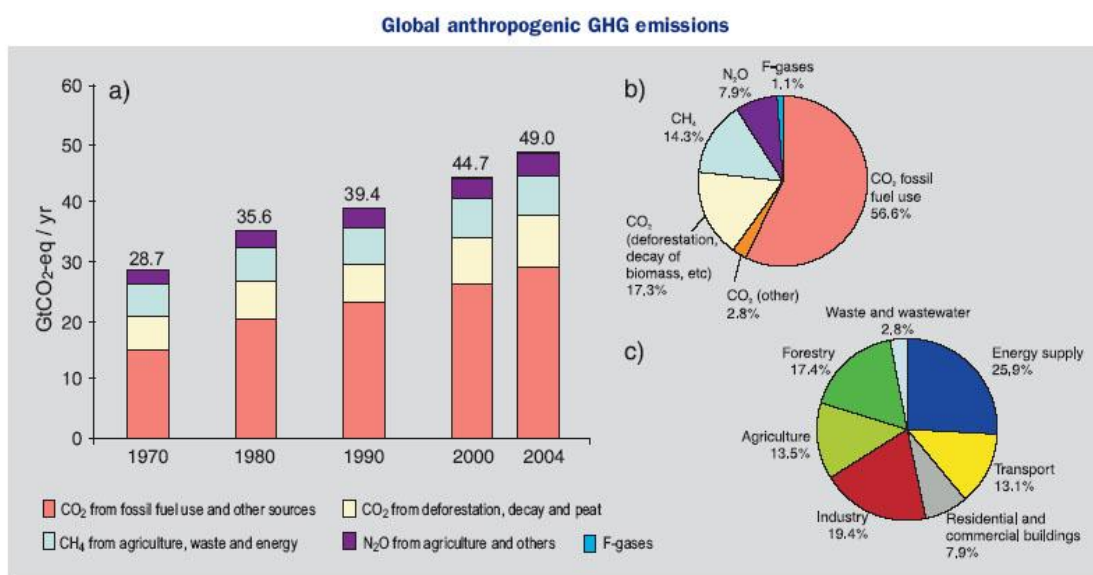


Σχήμα 6: Παγκόσμιες εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου από ανθρωπογενής πηγές για το 2007 [10].

Αν και οι εκπομπές υποξειδίου του αζώτου είναι μικρότερες από αυτές των άλλων αερίων του θερμοκηπίου (Σχήμα 7), εντούτοις έχει σημαντική συμβολή στο φαινόμενο του θερμοκηπίου εξαιτίας της μεγάλης διάρκειας ζωής του στην

ατμόσφαιρα (περίπου 120 χρόνια) και του παγκόσμιου δυναμικού θέρμανσης (GWP) το οποίο είναι περίπου 300 φορές μεγαλύτερο από του CO₂. Αυτό σημαίνει ότι 1 kg N₂O που ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, ενισχύει το φαινόμενο του θερμοκηπίου τόσο, όσο θα το ενίσχυε και η εκπομπή 300 kg CO₂ που πραγματοποιείται σε 100 χρόνια [11].

Αναγνωρίζοντας λοιπόν την επικινδυνότητα του υποξειδίου του αζώτου, καθώς και των υπολοίπων αερίων του θερμοκηπίου, η διεθνής κοινότητα το 1997, υπέγραψε το Πρωτόκολλο του Κιότο, σύμφωνα με το οποίο ισχύουν δεσμευτικά όρια για την μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου, συμπεριλαμβανομένου και του N₂O.



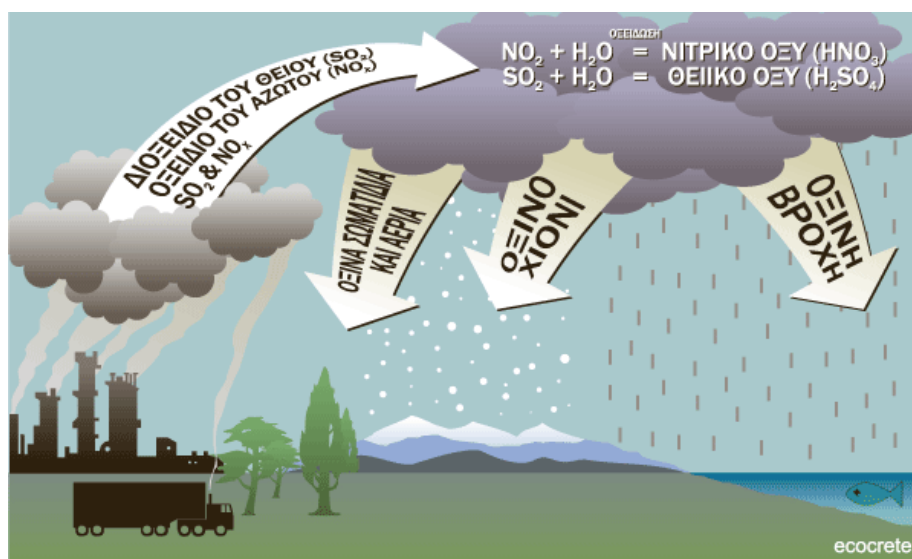
Σχήμα 7: Παγκόσμιες εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου (1970-2004) από ανθρωπογενής πηγές [12].

2.2.3 Συμβολή στο φαινόμενο της όξινης βροχής

Με τον όρο «όξινη βροχή» εννοούμε όλες τις ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις (βροχή, χιόνι, χαλάζι) οι οποίες έχουν χαμηλότερο pH από εκείνο της κανονικής βροχής (Σχήμα 8). Η βροχή στη φυσική της κατάσταση έχει pH γύρω στο 5,6 (ελαφρώς όξινο) και αυτό οφείλεται στην ύπαρξη CO₂ στην ατμόσφαιρα το οποίο όταν διαλυθεί στις σταγόνες της βροχής σχηματίζεται ανθρακικό οξύ.

Τα τελευταία χρόνια όμως το pH της βροχής γίνεται ολοένα και πιο όξινο με αποτέλεσμα η τιμή του να κυμαίνεται μεταξύ 3,5 και 4,5. Η οξύτητα αυτή οφείλεται σε αέριους ρύπους που προέρχονται από ανθρωπογενείς πηγές, οι οποίοι όταν ενωθούν με τους υδρατμούς της ατμόσφαιρας σχηματίζουν θειικά και νιτρικά οξέα.

Η οξείδωση του υποξειδίου του αζώτου είναι η κύρια πηγή οξειδίων του αζώτου (NO_x) στην στρατόσφαιρα, τα οποία στη συνέχεια οδηγούν στον σχηματισμό νιτρικού οξέως (HNO_3) στα χαμηλότερα επίπεδα της [13].



Σχήμα 8: Μηχανισμός σχηματισμού όξινης βροχής [14].

Οι επιπτώσεις της όξινης βροχής είναι :

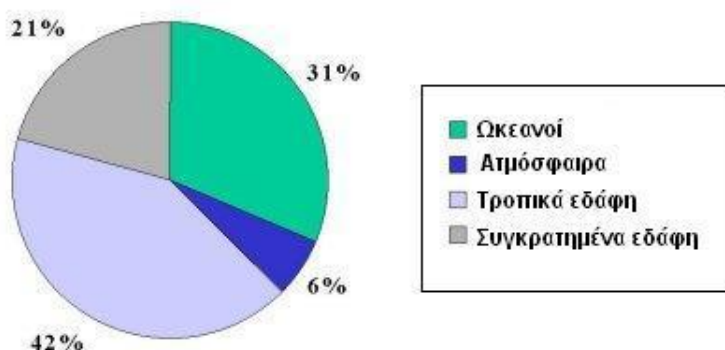
- Πλήττει το φύλλωμα των δέντρων παρεμποδίζοντας έτσι τους μηχανισμούς άμυνας και την αναπαραγωγική τους ικανότητα
- Καταστρέφει τα θρεπτικά συστατικά που υπάρχουν στο έδαφος τα οποία είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των φυτών
- Προκαλεί αύξηση της οξύτητας των υδάτινων οικοσυστημάτων με αποτέλεσμα να απειλούνται όλοι οι υδρόβιοι οργανισμοί
- Καταστρέφει κτίρια και μνημεία καθώς προκαλεί διάβρωση στα οικοδομικά υλικά τους όπως το μάρμαρο, ο γρανίτης, τα μέταλλα και τα χρώματα.

2.3 Πηγές εκπομπής N₂O

Οι πηγές εκπομπής του N₂O χωρίζονται σε δυο κατηγορίες : τις φυσικές πηγές και τις ανθρωπογενείς. Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες, υπολογίζεται ότι το συνολικό ποσό του N₂O που εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα και από όλες τις πηγές, ανέρχεται σε 18,8 Tg N/yr.

2.3.1 Φυσικές πηγές

Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό εκπομπών υποξειδίου του αζώτου, το οποίο αγγίζει περίπου το 60% των συνολικών εκπομπών του (σύμφωνα με την ICCP), δηλαδή περίπου 12,1 Tg N/yr. Οι φυσικές διαδικασίες που συμβάλουν στην παραγωγή υποξειδίου του αζώτου είναι οι βιολογικές διεργασίες που γίνονται στο νερό και το έδαφος με κυριότερη την βακτηριακή αποσύνθεση του αζώτου [15, 16] (Σχήμα 9).



Σχήμα 9 : Επιμέρους συνεισφορά φυσικών πηγών στις εκπομπές του N₂O [16].

2.3.2 Ανθρωπογενείς πηγές

Σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνεται το 40% των εκπομπών του υποξειδίου του αζώτου, δηλαδή περίπου 6,7 TgN/yr. Οι πηγές αυτές είναι η γεωργική διαχείριση, η καύση ορυκτών καυσίμων από κινητές και σταθερές πηγές, η επεξεργασία των αποβλήτων και λυμάτων, η παραγωγή αδιπικού και νιτρικού

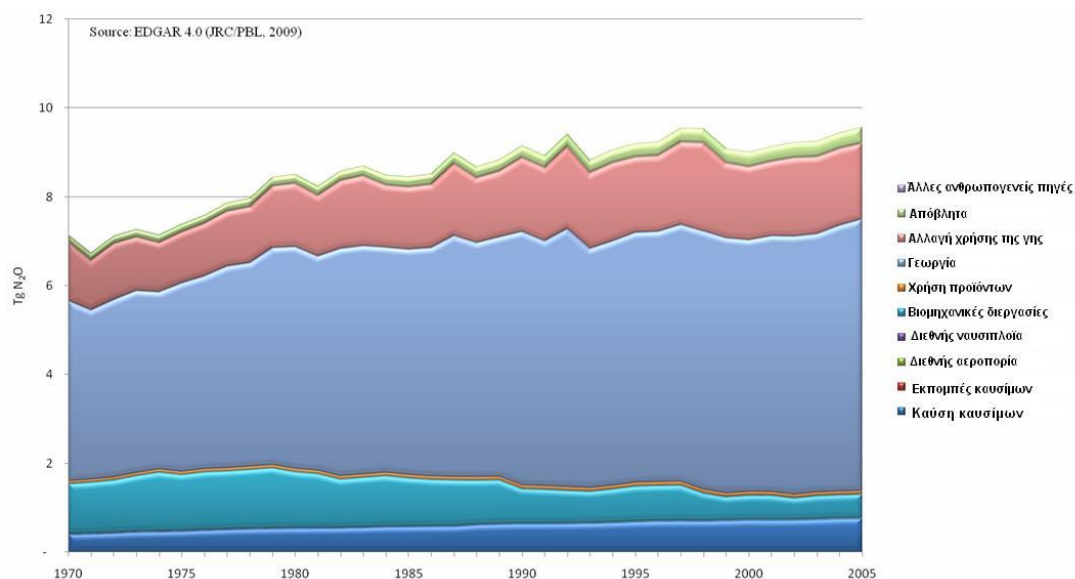
οξέως. Στα σχήματα 10, 11 καθώς και στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται οι πηγές εκπομπής N_2O καθώς και η επιμέρους συνεισφορά τους στις εκπομπές N_2O .



Σχήμα 10: Πηγές εκπομπής N_2O [17].

Πίνακας 2: Εκπομπές N_2O ($TgCO_2$ Equivalents) ανά πηγή στις Η.Π.Α. για τα έτη 1990-2008 [18].

Πηγή	1990	1995	2000	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Γεωργία										
Λίπανση εδαφών με αζωτούχα λιπάσματα	142.8	143.4	146.2	142.6	143.3	162.3	165.6	168.1	161.0	165.0
Στερεά απόβλητα οικόσιτων ζώων	53.2	55.4	52.4	51.7	51.3	51.0	51.7	52.2	52.3	52.3
Κάψιμο υπολειμμάτων συγκομιδών	0.4	0.4	0.5	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5	0.6
Υποσύνολο	196.4	199.2	199.1	194.8	195.1	213.9	217.9	220.8	213.9	217.9
Χρήση ενέργειας										
Καύση από κινητές πηγές	37.7	55.9	55.2	55.4	55.7	55.7	53.1	51.6	51.2	48.8
Καύση από σταθερές πηγές	13.9	14.5	15.7	15.1	15.3	15.6	15.7	15.4	15.6	15.1
Υποσύνολο	51.6	70.4	71.0	70.4	71.0	71.4	68.8	67.1	66.8	63.9
Βιομηχανικές πηγές	28.8	33.1	16.7	15.3	13.7	13.7	14.0	14.0	15.9	15.1
Διαχείριση αποβλήτων										
Ανθρώπινα λύματα στα απόνερα	2.3	2.5	2.8	2.9	2.8	2.9	2.9	3.0	3.0	3.0
Καύση αποβλήτων	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4
Υποσύνολο	2.6	2.8	3.1	3.2	3.2	3.2	3.3	3.3	3.4	3.4
Σύνολο	279.3	305.6	289.8	283.7	283.0	302.2	304.0	305.2	299.8	300.3



Σχήμα 11: Εκπομπές N_2O από ανθρωπογενείς πηγές (1970-2005) [19].

Γεωργική διαχείριση

Το υποξείδιο του αζώτου, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως παράγεται φυσικά στο έδαφος από τις διάφορες βιολογικές διεργασίες. Αυτές όμως οι φυσικές εκπομπές ενισχύονται σημαντικά από τις γεωργικές δραστηριότητες όπως η χρήση συνθετικών και οργανικών λιπασμάτων, η χρήση βελτιωτικών ανάπτυξης, η καλλιέργεια εδαφών με υψηλό οργανικό περιεχόμενο κ.α. Όλες αυτές οι εφαρμογές, αυξάνουν την ποσότητα του αζώτου που υπάρχει στο έδαφος το οποίο στη συνέχεια μπορεί να μετατραπεί σε N_2O .

Η διαχείριση του γεωργικού εδάφους αποτελεί την μεγαλύτερη ανθρωπογενή πηγή υποξειδίου του αζώτου, με ποσοστό συμμετοχής περίπου 51%, επί του συνολικού ποσοστού εκπομπής N_2O από ανθρωπογενείς πηγές.

Καύση ορυκτών καυσίμων

Η καύση ορυκτών καυσίμων τόσο από σταθερές πηγές (βιομηχανίες) όσο και από κινητές πηγές (μέσα μεταφοράς), συνεισφέρει και αυτή στην εκπομπή υποξειδίου του αζώτου στην ατμόσφαιρα, αποδίδοντας περίπου 0,7 Tg N τον χρόνο [20].

Το υποξείδιο του αζώτου είναι προϊόν της αντίδρασης που συμβαίνει μεταξύ οξυγόνου και αζώτου κατά τη διάρκεια της καύσης. Οι εκλυόμενες ποσότητες σε αυτή την περίπτωση ποικίλουν ανάλογα με τον τύπο καυσίμου, την τεχνολογία που χρησιμοποιείται (καταλυτικοί μετατροπείς) καθώς και την συντήρηση των μηχανών.

Καύση βιομάζας

Η καύση της βιομάζας συμβάλει στην εκπομπή περίπου 0,5 Tg N₂O τον χρόνο. Οι εκπομπές αυτές οφείλονται στην ατελή καύση κατά τη διάρκεια καύσης μεγάλων δασικών περιοχών, σαβάνας και γεωργικών αποβλήτων.

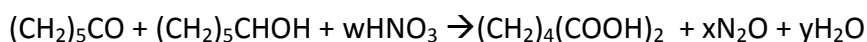
Αν και οι πυρκαγιές μπορούν να προκληθούν και από τη φύση (π.χ. κεραυνοί), οι ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν ενισχύσει σημαντικά αυτό φαινόμενο, καθώς τεράστιες δασικές περιοχές καίγονται για γεωργική χρήση.

Επίσης, το κάψιμο των γεωργικών αποβλήτων, η καύση ξύλων για θέρμανση και για την παραγωγή κάρβουνου συμβάλουν σημαντικά στην απελευθέρωση υποξειδίου του αζώτου.

Παραγωγή αδιπικού οξέως

Το αδιπικό οξύ είναι μια οργανική ένωση με χημικό τύπο (CH₂)₄(COOH)₂ και αποτελεί πρόδρομη ένωση για τον σχηματισμό του νάυλον. Επίσης χρησιμοποιείται για τον σχηματισμό πολυουρεθάνης. Άλλες χρήσεις του είναι ως συστατικό στις ζελατίνες και ως ενισχυτικό γεύσης.

Η παρασκευή του γίνεται σε δύο στάδια. Το πρώτο περιλαμβάνει την οξείδωση της κυκλοεξανόλης για τον σχηματισμό ενός μίγματος κυκλοεξανόνης και κυκλοεξανόλης. Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει την οξείδωση αυτού του μίγματος με νιτρικό οξύ, ώστε να σχηματισθεί το αδιπικό οξύ. Το υποξείδιο του αζώτου παράγεται ως παραπροϊόν στο δεύτερο στάδιο όπως φαίνεται και από την παρακάτω αντίδραση :



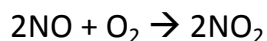
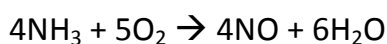
Οι κυριότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την μείωση των εκπομπών N_2O κατά την παραγωγή αδιπικού οξέως είναι η χρήση διαφορετικού οξειδωτικού αντί για νιτρικό οξύ, η θερμική και καταλυτική αποσύνθεση, η ανακύκλωση του N_2O σε αδιπικό και νιτρικό οξύ. Αυτές οι μέθοδοι μπορούν να επιτρέψουν την μείωση των εκπομπών του N_2O μέχρι 90% - 99% [21].

Παραγωγή νιτρικού οξέως

Το νιτρικό οξύ είναι μια ανόργανη ένωση, η οποία χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή συνθετικών λιπασμάτων. Επίσης χρησιμοποιείται για την παραγωγή αδιπικού οξέως, εκρηκτικών και στην εγχάραξη μετάλλων.

Η παραγωγή νιτρικού οξέως γίνεται μέσω της οξείδωσης της αμμωνίας σε υψηλές θερμοκρασίες, έχοντας σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία του υποξειδίου του αζώτου ως παραπροϊόν.

Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν είναι οι εξής :



Αν και η δημιουργία υποξειδίου του αζώτου, κατά τη διάρκεια παραγωγής του νιτρικού οξέως, δεν είναι καλά τεκμηριωμένη, πιστεύεται ότι η διάσπαση του μονοξειδίου του αζώτου κάτω από υψηλές πιέσεις, οδηγεί στη δημιουργία του N_2O .

Δυστυχώς, η επεξεργασία των απαερίων από τις μονάδες παραγωγής νιτρικού οξέως, για την μείωση των εκπομπών του υποξειδίου του αζώτου είναι δύσκολη, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε N_2O στα απαέρια και των χαμηλών θερμοκρασιών στις οποίες πραγματοποιείται η αντίδραση παραγωγής [21]. Προς την κατεύθυνση αυτή απαιτείται η ανάπτυξη καταλυτικών συστημάτων εξαιρετικά ενεργών σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Βιβλιογραφία 2^{ου} κεφαλαίου

- [1] <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/aggi/>
- [2] http://en.wikipedia.org/wiki/Ozone_layer
- [3] <http://www.flickr.com/photos/gsfrc/4994781316/>
- [4] A. R. Ravishankara, John S. Daniel, Robert W. Portmann, Nitrous Oxide (N₂O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century Science, 326, 2009.
- [5] <http://www.nps.gov/goga/naturescience/climate-change-causes.htm>
- [6] <http://el.wikipedia.org>
- [7] <http://www.nps.gov/goga/naturescience/climate-change-causes.htm>
- [8] http://www.eoearth.org/article/Greenhouse_effect?topic=49664
- [9] http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%91%CF%81%CF%87%CE%B5%CE%AF%CE%BF:Major_greenhouse_gas_trends.png
- [10] <http://biokohle.org/de/news/9-biokohle-nachrichten/61-reducing-greenhouse-gases.html>
- [11] http://www.eoearth.org/article/Nitrous_oxide
- [12] http://www.gbrmpa.gov.au/corp_site/about_us/great_barrier_reef_outlook_report/outlook_report/evidence/evidence_template26
- [13] O. Badr & S. D. Probert, *Applied Energy* 44 (1993) 197-231
- [14] http://envis.tropmet.res.in/kidscorner/acid_rain.htm
- [15] <http://www.epa.gov/nitrousoxide/pdfs/Methane-and-Nitrous-Oxide-Emissions-From-Natural-Sources.pdf>
- [16] <http://www.ghgonline.org/aboutnitrousoxide.htm>
- [17] <http://www.whatsyourimpact.eu.org/n2o-sources.php>

[18] <http://www.eia.doe.gov/oiaf/1605/ggrpt/nitrous.html>

[19] http://edgar.jrc.ec.europa.eu/part_N2O.php

[20] Donald J. Wuebbles, Science 326, 56 (2009)

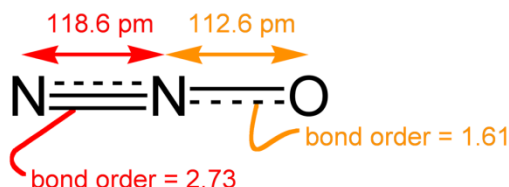
[21] http://www.ipccggip.iges.or.jp/public/gp/bgp/3_2_Adipic_Acid_Nitric_Acid_Production.pdf

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

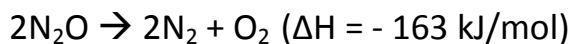
Επίδραση δομικών και επιφανειακών ενισχυτών στην διάσπαση του N₂O

3.1 Καταλυτική διάσπαση N₂O

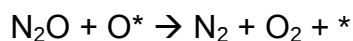
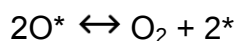
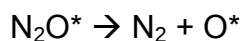
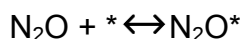
Είναι γνωστό ότι το N₂O, μπορεί να μετατραπεί σε N₂ σε υψηλές θερμοκρασίες (T>500° C). Το μόριο του N₂O είναι θερμοδυναμικά ασταθές, αλλά παρουσιάζει μια σχετική σταθερότητα σε θερμοκρασία δωματίου.



Στο ασύμμετρο μόριο του N₂O, ο δεσμός N-O είναι ασθενέστερος και είναι πιο εύκολο να σπάσει πρώτος. Η αντίδραση διάσπασης του είναι :



Για την καταλυτική διάσπαση του N₂O, έχουν μελετηθεί πολλά καταλυτικά συστήματα και έχουν προταθεί πολλοί μηχανισμοί για τη διάσπαση του. Ένας γενικός μηχανισμός διάσπασης είναι ο εξής: προσρόφηση του N₂O στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, διάσπαση προς N₂ και ατομικό οξυγόνο με ταυτόχρονη οξείδωση των ενεργών θέσεων και στη συνέχεια εκρόφηση του προσροφημένου οξυγόνου είτε μέσω αντίδρασης με ένα άλλο άτομο οξυγόνου, είτε με απευθείας αντίδραση του με το N₂O [1].



Παρεμπόδιση καταλυτικής δραστηριότητας κατά την διάσπαση N_2O

Ένα καταλυτικό σύστημα θα πρέπει να διαθέτει και κάποιες ιδιότητες, οι οποίες θα το καθιστούν αποτελεσματικό. Έτσι, ένας καταλύτης θα πρέπει να έχει τα εξής χαρακτηριστικά: (α) υψηλή καταλυτική δραστηριότητα, ώστε να επιτυγχάνονται υψηλά ποσοστά μετατροπής του ρύπου, (β) υψηλή εκλεκτικότητα, (γ) υψηλή θερμική σταθερότητα.

Η συνύπαρξη όμως και άλλων αερίων (NO , CO , CO_2 , SO_2 , H_2O , O_2) μαζί με το N_2O , μπορεί να επιδράσει στον ρυθμό διάσπασης του, είτε λόγω ανταγωνιστικής προσρόφησης τους στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, είτε λόγω δηλητηρίασης του καταλύτη. Πιο αναλυτικά:

- Το NO μπορεί να παρουσιάσει ανταγωνιστική προσρόφηση και απενεργοποίηση του καταλύτη μέσω του σχηματισμού νιτρωδών ή νιτρικών.
- Το H_2O παρεμποδίζει την διάσπαση του N_2O λόγω κυρίως της ανταγωνιστικής προσρόφησης με το N_2O στα ίδια ενεργά κέντρα του καταλύτη. Η απενεργοποίηση του καταλύτη από το νερό είναι μερικώς αντιστρεπτή [1,2].
- Το SO_2 ασκεί τη μεγαλύτερη επίδραση στη δραστηριότητα του καταλύτη καθώς προκαλεί δηλητηρίαση του και μόνιμη απενεργοποίηση του. Αυτό συμβαίνει διότι το SO_2 ροφάται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη με αποτέλεσμα να εμποδίζει την διάσπαση του N_2O . Επίσης λόγω της οξείδωσης του σε SO_3 , σχηματίζονται θειικές ενώσεις στην επιφάνεια του καταλύτη [3].
- Το CO αποτελεί έναν αναγωγικό παράγοντα. Ενισχύει τη διάσπαση του N_2O , απομακρύνοντας το οξυγόνο από την επιφάνεια του καταλύτη [4,5].
- Το O_2 προκαλεί αναστολή της καταλυτικής δραστηριότητας, καθώς διασπάται στην επιφάνεια του καταλύτη και ροφάται ισχυρά σε αυτόν. Έτσι εμποδίζει την διάσπαση του N_2O [5].

Καταλυτικά συστήματα διάσπασης N_2O

Τα τελευταία χρόνια, έχει μελετηθεί ένας μεγάλος αριθμός καταλυτών για τη διάσπαση του N_2O , όπως καταλύτες μετάλλων, καθαρών οξειδίων, μικτών οξειδίων και ζεολιθικά συστήματα.

Οι καταλύτες μετάλλων περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων τους Pt, Pd, Ag, Au και Ge, όπου η διάσπαση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες άνω των $\sim 350^\circ C$. Οι πρώτες ερευνητικές προσπάθειες επικεντρώθηκαν στον Pt και γι' αυτό έχει μελετηθεί και περισσότερο.

Στα καθαρά οξείδια, μεγαλύτερη δραστικότητα για την διάσπαση του N_2O εμφανίζουν τα οξείδια των μετάλλων της ομάδας VIII (Rh, Ir, Co, Fe, Ni). Επίσης, υψηλή δραστικότητα εμφανίζουν τα CaO , SrO , V_2O_5 . Μειωμένη δραστικότητα εμφανίζουν τα μέταλλα των ομάδων III-VII (Mn, Ce, Th, Sn, Cr) και της ομάδας II (Mg, Zn, Cd) [1, 6, 7].

Σημαντική έρευνα έχει πραγματοποιηθεί στα συστήματα μικτών οξειδίων όπως οι περοβσκίτες, τα σπινέλια, στερεά διαλύματα, ορυκτά και υδροταλκίτες [8, 9, 10].

Τέλος, τα υποστηριγμένα οξείδια και οι ζεόλιθοι, βρίσκονται στο επίκεντρο των ερευνών τα τελευταία χρόνια καθώς συνδυάζουν μεγάλο εύρος διασποράς και μεγάλη ειδική επιφάνεια του υποστρώματος.

3.2 Τροποποίηση ή ενίσχυση καταλυτικού συστήματος

Η τροποποίηση ή η ενίσχυση ενός καταλυτικού συστήματος, μελετάται έντονα τα τελευταία χρόνια, καθώς αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη τεχνική για την επίτευξη της μέγιστης απόδοσης κατά την καταλυτική διάσπαση του N_2O .

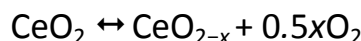
Η τροποποίηση ή ενίσχυση πραγματοποιείται με τους ενισχυτές (ή προωθητές), οι οποίοι είναι υλικά τα οποία προστίθενται σε μικρές ποσότητες στην καταλυτική επιφάνεια ή στον φορέα, ώστε να προσδώσουν τις επιθυμητές ιδιότητες στο καταλυτικό σύστημα (αύξηση ενεργότητας, εκλεκτικότητας, θερμική σταθερότητα κλπ.) και τα οποία δεν παρουσιάζουν από μόνα τους καταλυτική δραστικότητα. Στα ετερογενή καταλυτικά συστήματα διακρίνονται: α) οι δομικοί ενισχυτές και β) οι επιφανειακοί (ηλεκτρονιακοί ή χημικοί) ενισχυτές.

Δομικοί ενισχυτές και μελέτες

Ως δομικοί ενισχυτές, αναφέρονται τα υλικά τα οποία προστίθενται στον φορέα με σκοπό να τροποποιήσουν τόσο αυτές καθαυτές τις ιδιότητες του φορέα, όσο και αυτές της ενεργούς φάσης μέσω αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα.

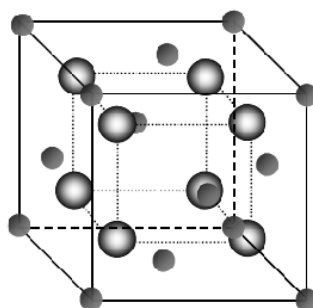
Οι πιο κοινοί και περισσότερο μελετημένοι δομικοί ενισχυτές είναι το CeO₂ και το La₂O₃. Παρακάτω παρατίθενται τα κυριότερα χαρακτηριστικά τους, ενώ στην συνέχεια θα αναφερθούν και μερικές από τις μελέτες που έχουν γίνει, για την επίδραση των δυο αυτών ενισχυτών, στην καταλυτική διάσπαση του N₂O.

Το CeO₂, αποτελεί ένα σταθεροποιητή/ενισχυτή των καταλυτικών ιδιοτήτων των εμπορικών καταλυτικών μετατροπών (τριοδικοί καταλύτες TWC), οι οποίοι αποτελούνται από ένα ευγενές μέταλλο (συνήθως Pt, Pd ή Rh) υποστηριγμένο σε γ-αλούμινα. Η ευεργετική του δράση αποδίδεται τόσο στην επίδραση του στην καταλυτική ενεργότητα των κέντρων του μετάλλου όσο και στη σταθερότητα του φορέα. Μάλιστα, ο συνδυασμός του με οξειδία μετάλλων εμφανίζει συχνά επιπτώσεις στην κινητικότητα του οξυγόνου στις επιφάνειες τους. Αυτό οφείλεται στην δυνατότητα του CeO₂ να μεταβαίνει εύκολα από την ανηγμένη στην οξειδωμένη κατάσταση σαν αποτέλεσμα της αλλαγής της συγκέντρωσης του οξυγόνου στην αέρια φάση σύμφωνα με την αντίδραση:



Αυτό επιτρέπει στο CeO₂ να δρα ως ρυθμιστής του οξυγόνου, προσφέροντας οξυγόνο σε πλούσιες συνθήκες (rich conditions) και απομακρύνοντας οξυγόνο σε φτωχές συνθήκες (lean conditions) [11]. Ακόμη, βοηθάει το μέταλλο να παραμένει διασκορπισμένο στην επιφάνεια του καταλύτη, ενώ επίσης πιστεύεται ότι διατηρεί την κατανομή του μεγέθους των πόρων του καταλύτη.

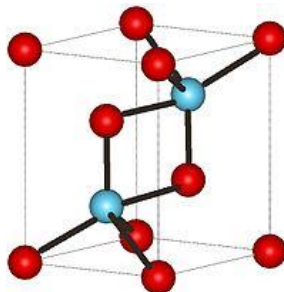
Στο παρακάτω σχήμα, παρουσιάζεται η δομή του CeO₂.



Σχήμα 12 : Δομή CeO₂

Η παραπάνω δομή, διατηρείται αναλλοίωτη ακόμα και μέχρι τους 900K και κάτω από αναγωγικές συνθήκες. Χρησιμοποιώντας όμως το CeO_2 στους τριοδικούς καταλύτες, η βασική ανησυχία είναι η θερμική σταθερότητα του, σε θερμοκρασίες από τους 1200K και πάνω. Σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες, η ικανότητα αποθήκευσης του οξυγόνου μειώνεται σημαντικά λόγω της θερμικής γήρανσης και της αύξησης του μεγέθους του κρυστάλλου. Η βελτίωση των θερμικών ιδιοτήτων του CeO_2 και η διατήρηση της επιφάνειας του ακόμα και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, είναι απαραίτητη για την εκμετάλλευση των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων του CeO_2 , για όλες τις εφαρμογές του και ειδικότερα στους τριοδικούς καταλύτες [12, 13].

Το La_2O_3 , επηρεάζει την καταλυτική δραστηριότητα, τη διασπορά των ευγενών μετάλλων καθώς και τη σταθερότητα του φορέα Al_2O_3 . Συγκεκριμένα τα ιόντα La^{+3} προωθούν την θερμική σταθερότητα και την κινητικότητα του οξυγόνου και περιορίζουν τον μετασχηματισμό φάσης από $\gamma-Al_2O_3$ σε $\alpha-Al_2O_3$ σε υψηλές θερμοκρασίες [14]. Το θετικό αυτό αποτέλεσμα φαίνεται ότι προέρχεται από τον σχηματισμό μικροδομών $LaAlO_3$ στην επιφάνεια της αλούμινας. Για να συμβεί αυτό πρέπει τα ιόντα λανθανίου να βρίσκονται σε μια ικανοποιητική συγκέντρωση ώστε να διασφαλιστεί ο πλήρης σχηματισμός $LaAlO_3$ από τα πιο δραστικά επιφανειακά ιόντα αλουμινίου [15]. Επίσης, συμβάλει στην αποφυγή της μείωσης της καταλυτικής δραστηριότητας από την ύπαρξη υδρογονανθράκων, καθώς η παρουσία του φαίνεται ότι μειώνει την προσροφητική τους ικανότητα [16]. Στο σχήμα 13, παρουσιάζεται η δομή του La_2O_3 .



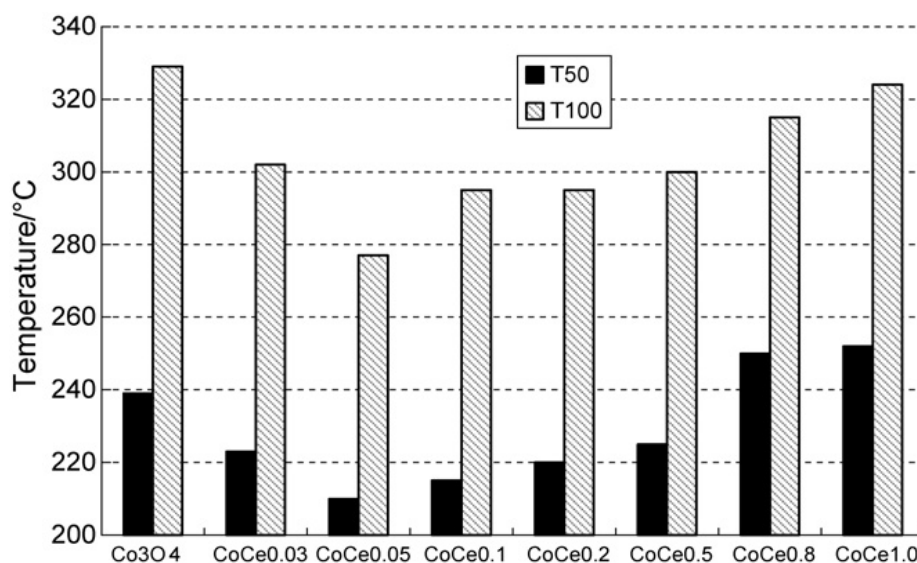
Σχήμα 13 : Δομή La_2O_3 [17]

Η διάσπαση του N_2O , όπως αναφέρθηκε παραπάνω, επηρεάζεται σημαντικά τόσο από τις ηλεκτρονικές ιδιότητες της ενεργούς φάσεως, όσο και από το ρυθμό εκρόφησης του ισχυρά ροφημένου οξυγόνου. Στο πλαίσιο αυτό η τροποποίηση της

επιφανειακής χημείας του καταλύτη από οξείδια CeO_2 και La_2O_3 , αναμένεται να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη διάσπαση του N_2O .

Προς την κατεύθυνση αυτή, οι Xue et al. [18] μελέτησαν την καταλυτική διάσπαση του N_2O σε καταλύτη Co_3O_4 ενισχυμένο με CeO_2 . Οι καταλύτες κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης και με διαφορετικά ποσοστά φόρτισης CeO_2 . Η μελέτη των καταλυτών έγινε με την χρήση μιγμάτων αερίων : N_2O (1000 ppm), 0 ή 10 vol.% O_2 , 0 ή 3 vol.% H_2O σε Ar με ροή $150\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Επίσης χρησιμοποιήθηκαν και οι μέθοδοι XRD, FE-SEM, BET, XPS, H_2 -TPR και O_2 -TPD, για τον χαρακτηρισμό των καταλυτών.

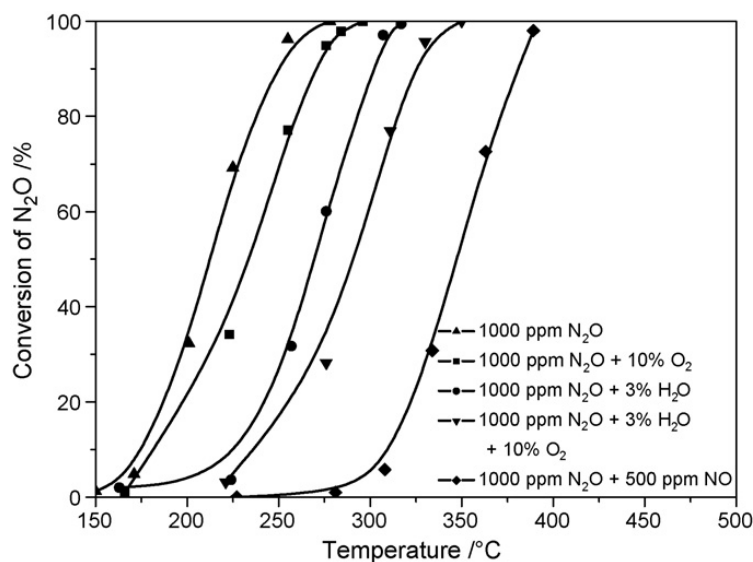
Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες για τους διάφορους καταλύτες για ποσοστά μετατροπής 50% και 100%.



Σχήμα 14 : Οι θερμοκρασίες T50 και T100 (θερμοκρασίες για 50% και 100% μετατροπή N_2O , αντίστοιχα) για τους διάφορους καταλύτες [18].

Από τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι η προσθήκη του CeO_2 στο Co_3O_4 , βελτιώνει την καταλυτική δραστηριότητα για την διάσπαση του N_2O . Μάλιστα, όπως φαίνεται και από το παραπάνω διάγραμμα, την μεγαλύτερη δραστηριότητα εμφανίζει ο καταλύτης του οποίου η μοριακή αναλογία Ce/Co είναι 0,05.

Παράλληλα, επιτεύχθηκε πλήρης διάσπαση του N_2O με τον καταλύτη $CoCe_{0.05}$ σε θερμοκρασία χαμηλότερη των $400^\circ C$ ακόμη και παρουσία O_2 , H_2O ή NO όπως φαίνεται από το σχήμα 15.



Σχήμα 15: Μετατροπή N_2O σε διαφορετικά ρεύματα τροφοδοσίας συναρτήσει της θερμοκρασίας [18].

Στον παρακάτω πίνακα 3, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που αφορούν στον ρυθμό διάσπασης του N_2O στους ενισχυμένους με διαφορετικά ποσοστά CeO_2 καταλύτες Co_3O_4 .

Πίνακας 3: Ρυθμός διάσπασης N_2O στους $210^\circ C$ εκφρασμένος ανά μονάδα επιφάνειας ή βάρους. Συνθήκες: 1000 ppm N_2O σε Ar, ροή $150\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ και βάρος καταλύτη 0.5 g [18].

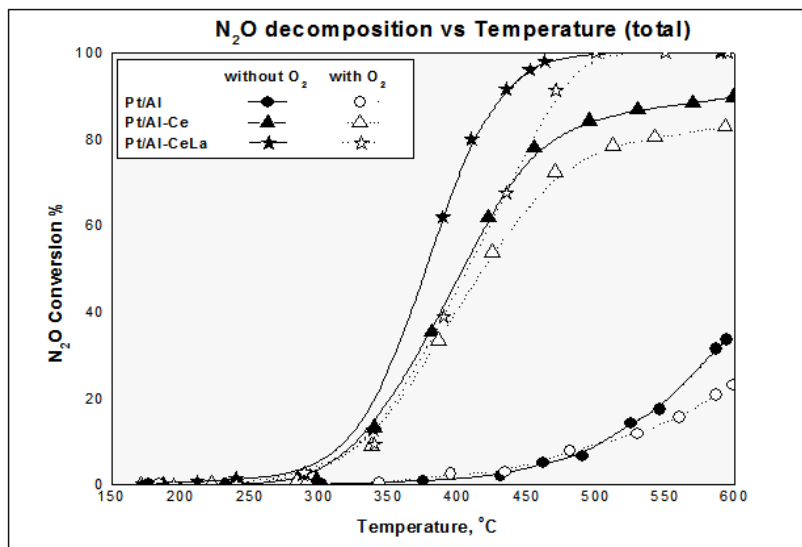
Catalyst	BET area ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	Reaction rate ($\times 10^{-8}\text{ molN}_2\text{O s}^{-1}\text{ g}^{-1}$)	Reaction rate ($\times 10^{-10}\text{ molN}_2\text{O s}^{-1}\text{ m}^{-2}$)
Co_3O_4	68	6.34	9.32
$CoCe_{0.03}$	90	8.44	9.38
$CoCe_{0.05}$	106	10.4	9.79
$CoCe_{0.1}$	119	8.35	7.02
$CoCe_{0.2}$	118	8.04	6.81
$CoCe_{0.5}$	79	5.36	6.78
$CoCe_{0.8}$	63	4.00	6.34
$CoCe_{1.0}$	53	3.10	5.85
CeO_2	32	-	-

Όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα, ο καταλύτης $CoCe_{0.05}$ εμφανίζει τον μεγαλύτερο ρυθμό αντίδρασης για τη διάσπαση του N_2O , τόσο από πλευράς βάρους όσο και από πλευράς επιφάνειας. Εντούτοις, η αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, από επιφανειακής πλευράς, δεν είναι και τόσο προφανής κατά την σύγκριση των καταλυτών Co_3O_4 και $CoCe_{0.05}$, υποδεικνύοντας ότι η αυξημένη επιφάνεια είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για την υψηλή καταλυτική δραστηριότητα του $CoCe_{0.05}$. Επιπλέον, η παρουσία του κατάλληλου ποσού CeO_2 θα μπορούσε να ελαχιστοποιήσει τους κρυστάλλους του Co_3O_4 και κατ' επέκταση να βελτιώσει την αναγωγική του δράση. Όταν προστέθηκε επιπλέον CeO_2 ($x > 0.05$), η προωθητική επίδραση του CeO_2 στην αναγωγική συμπεριφορά του Co_3O_4 αποδυναμώθηκε. Επίσης, τα διαθέσιμα ενεργά κέντρα (Co^{2+}) στην επιφάνεια των καταλυτών μειώθηκαν εξαιτίας του επιφανειακού διαχωρισμού του CeO_2 . Έτσι, η καταλυτική δραστηριότητα των καταλυτών $CoCe_x$ ($x > 0.05$) μειώθηκε, παρά το γεγονός ότι έχουν μεγαλύτερη επιφάνεια από τον $CoCe_{0.05}$.

Σύμφωνα με τους συγγραφείς [18] η προσθήκη CeO_2 προωθεί την αναγωγή του Co^{3+} σε Co^{2+} με αποτέλεσμα να ευνοείται η εκρόφιση του προσροφημένου οξυγόνου, η οποία φαίνεται να είναι και το ρυθμιστικό βήμα της διεργασίας διάσπασης του N_2O . Επομένως, παρόλο που το CeO_2 μόνο του είναι ανενεργό για τη διάσπαση του N_2O , ο συνδυασμός του με Co_3O_4 , οδηγεί στην ανάπτυξη εξαιρετικά δραστηριών καταλυτών εν συγκρίσει με τον μη-προωθημένο καταλύτη Co_3O_4 .

Σε προηγούμενη εργασία που εκπονήθηκε στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών διεργασιών [19], διερευνήθηκε η επίδραση των δομικών ενισχυτών CeO_2 και La_2O_3 κατά τη διάσπαση του N_2O σε μονολιθικούς καταλύτες $Pt/\gamma-Al_2O_3$. Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης και η μελέτη τους έγινε με τη χρήση μιγμάτων αέριων : N_2O , O_2 , CO , C_3H_6 και H_2O .

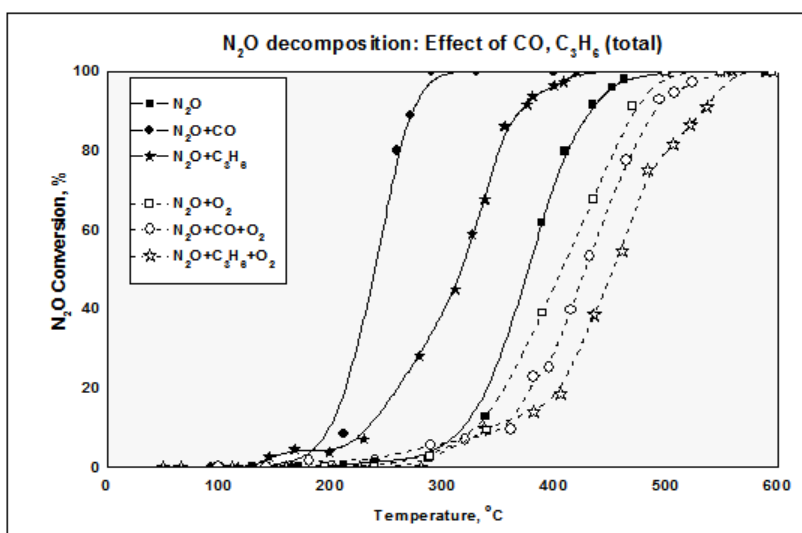
Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση των δομικών ενισχυτών στην καταλυτική διάσπαση του N_2O , παρουσία ή όχι O_2 (σχήμα 16).



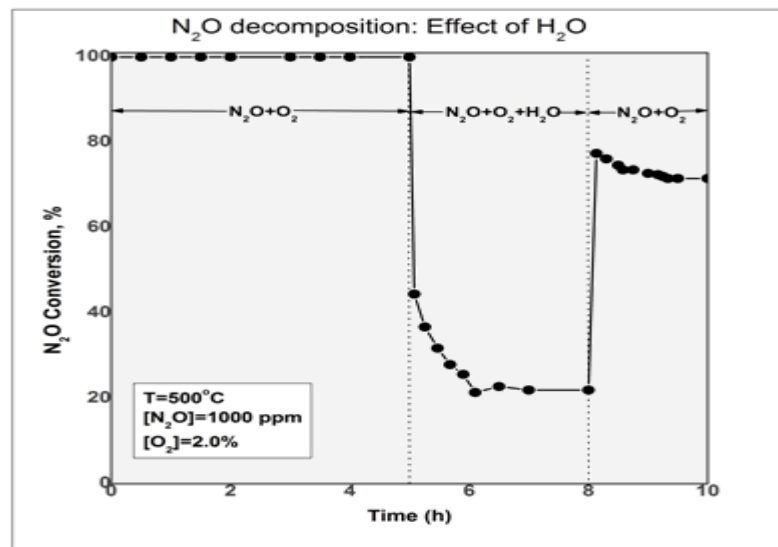
Σχήμα 16 : Διάσπαση N_2O συναρτήσει της θερμοκρασίας χωρίς ή με την παρουσία 2% O_2 και για τους τρεις καταλύτες [19].

Όπως φαίνεται και από το παραπάνω σχήμα, η προσθήκη των ενισχυτών CeO_2 και La_2O_3 στον φορέα, ενισχύει σημαντικά την καταλυτική δραστηριότητα, επιτυγχάνοντας την πλήρη διάσπαση του N_2O στους 480 °C, σε αντίθεση με τον μη τροποποιημένο καταλύτη ο οποίος είναι σχεδόν ανενεργός. Επίσης, ο βέλτιστα τροποποιημένος καταλύτης (Pt/Al-CeLa), επηρεάζεται σε μικρότερο βαθμό από την παρουσία του O_2 στο ρεύμα τροφοδοσίας.

Στη συνέχεια, ο βέλτιστα τροποποιημένος καταλύτης μελετήθηκε παρουσία αναγωγικών μέσων (CO , C_3H_8) και παρουσία H_2O .



Σχήμα 17 : Επίδραση αναγωγικών παραγόντων στη διάσπαση του N_2O σε οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες [19].



Σχήμα 18 : Επίδραση παρουσίας H_2O στη διάσπαση του N_2O σε οξειδωτικές συνθήκες [19].

Όπως φαίνεται από το σχήμα 17, η προσθήκη αναγωγικών μέσων στο ρεύμα τροφοδοσίας, βελτίωσε την απόδοση του καταλυτικού συστήματος, επιτυγχάνοντας την πλήρη διάσπαση του N_2O σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Ωστόσο, η παρουσία νερού επιδρά αρνητικά στη διάσπαση του N_2O (σχήμα 18).

Συμφώνα με τους συγγραφείς, η ενσωμάτωση οξειδίων CeO_2 και $CeO_2-La_2O_3$ στον φορέα Al_2O_3 , μπορεί να αυξήσει σημαντικά την διαθέσιμη επιφάνεια του μετάλλου (αυξάνεται η διασπορά του Pt), ενώ ταυτόχρονα έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία νέων κέντρων Pt, υψηλής ηλεκτρονιακής πυκνότητας, τα οποία βρίσκονται στην διεπιφάνεια μετάλλου/φορέα. Επίσης, η οξειδο-αναγωγική ιδιότητα του δημητρίου επιδρά στην κινητικότητα του οξυγόνου και κατ' επέκταση στην οξειδωτική κατάσταση των ενεργών κέντρων. Παράλληλα, ενισχύει τη θερμική σταθερότητα του φορέα Al_2O_3 και συμβάλει στην υψηλή διασπορά των ευγενών μετάλλων. Τέλος, το La_2O_3 επηρεάζει την καταλυτική δραστηριότητα, τη διασπορά των ευγενών μετάλλων καθώς και τη σταθερότητα του φορέα Al_2O_3 .

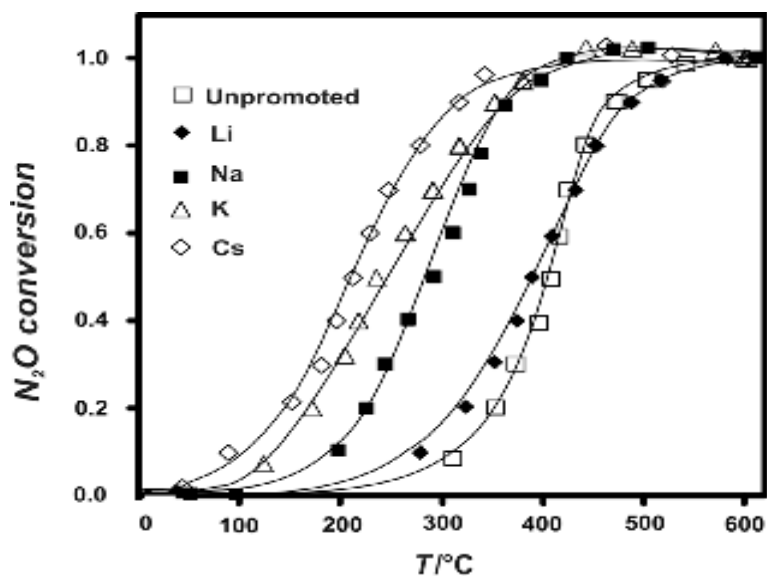
Παρόμοιες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί και από άλλους ερευνητές. Για παράδειγμα οι Karásková et al. [20] μελέτησαν την καταλυτική διάσπαση του N_2O σε καταλύτη Co–Mn–Al ενισχυμένο με μικρές ποσότητες La και Ce. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, δεν παρατηρήθηκε κάποια αξιολογή μεταβολή στη δραστηριότητα του συστήματος σε σχέση με τον μη-προωθημένο καταλύτη. Οι Parres-Esclapez et al. [21], μελέτησαν καταλύτες Rh, Pd και Pt υποστηριγμένους σε $\gamma-Al_2O_3$, καθαρό

CeO_2 και CeO_2 ενισχυμένο με La, για τη διάσπαση του N_2O . Για τους καταλύτες Rh, οι ενισχυμένοι ή μη φορείς CeO_2 έδωσαν τα καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με τον φορέα της Al_2O_3 . Η ενίσχυση αποδόθηκε στις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες του CeO_2 . Όσον αφορά τους καταλύτες Pd υποστηριγμένους σε καθαρό αλλά και σε ενισχυμένο CeO_2 , βρέθηκε να έχουν παρόμοια δραστηριότητα, αλλά μεγαλύτερη από τον Pd/ $\gamma-Al_2O_3$. Από τους καταλύτες Pt, ο καταλύτης Pt/ CeO_2 βρέθηκε να είναι ο πιο δραστήσιμος.

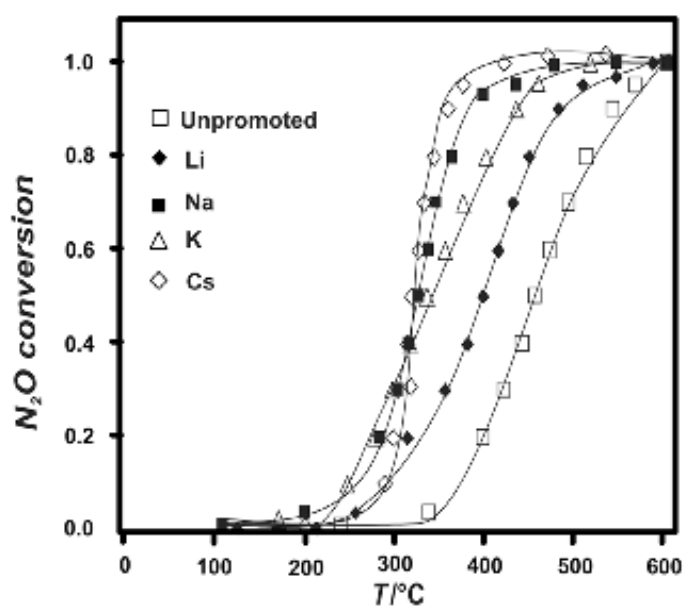
Επιφανειακοί ενισχυτές και μελέτες

Ως επιφανειακοί ενισχυτές, αναφέρονται τα υλικά εκείνα τα οποία προστίθενται στην επιφάνεια του καταλύτη, ώστε να προσδώσουν τις επιθυμητές ιδιότητες στο καταλυτικό σύστημα. Οι επιφανειακοί ενισχυτές επηρεάζουν άμεσα τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες της ενεργού φάσεως, με αποτέλεσμα να επηρεάζονται σημαντικά οι χημειορροφητικές και κατ' επέκταση οι καταλυτικές της ιδιότητες. Παρακάτω παρουσιάζονται κάποιες ενδεικτικές μελέτες που αφορούν στην επίδραση των επιφανειακών προωθητών (κυρίως αλκαλίων) στην διάσπαση του N_2O , προκειμένου να αναδειχθεί η σημαντική επίδραση αυτών των ουσιών στο μηχανισμό διάσπασης του N_2O .

Οι Pawel Stelmachowski et al. [22] μελέτησαν την καταλυτική διάσπαση του N_2O με καταλύτη Co_3O_4 , ενισχυμένο με αλκάλια (Li, K, Na, Cs). Τα δείγματα παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, ενώ μελετήθηκαν με ή χωρίς την παρουσία H_2O .



Σχήμα 19 : Διάσπαση N_2O συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον μη-τροποποιημένο και τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες [22].

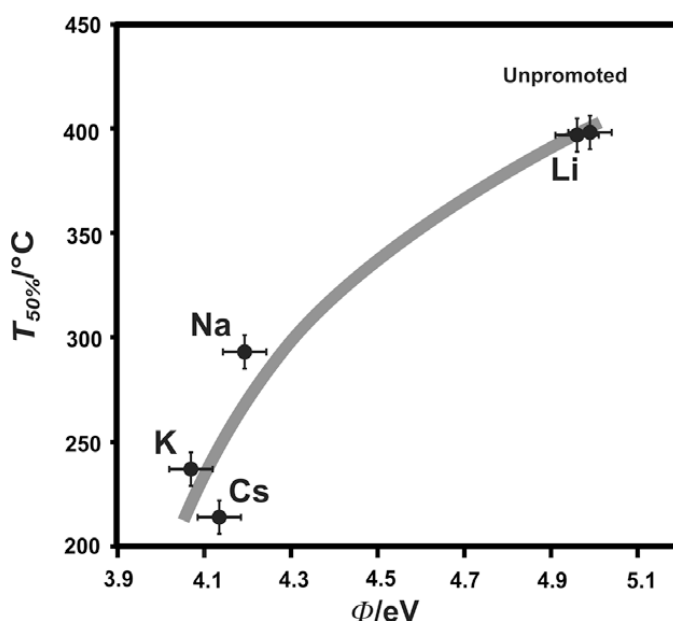


Σχήμα 20 : Διάσπαση N_2O συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον μη-τροποποιημένο και τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες παρουσία H_2O [22].

Όπως φαίνεται και από τα σχήματα 19 και 20, η προσθήκη των αλκαλίων ενισχύει σημαντικά την καταλυτική απόδοση για τη διάσπαση του N_2O , σε σχέση με τον μη-τροποποιημένο καταλύτη, ακόμα και υπό την παρουσία H_2O . Μάλιστα η

ενισχυτική ικανότητα των αλκαλίων αυξάνει με τη σειρά $Li < Na < K < Cs$ και αποδίδεται σε ηλεκτρονικού τύπου αλληλεπιδράσεις.

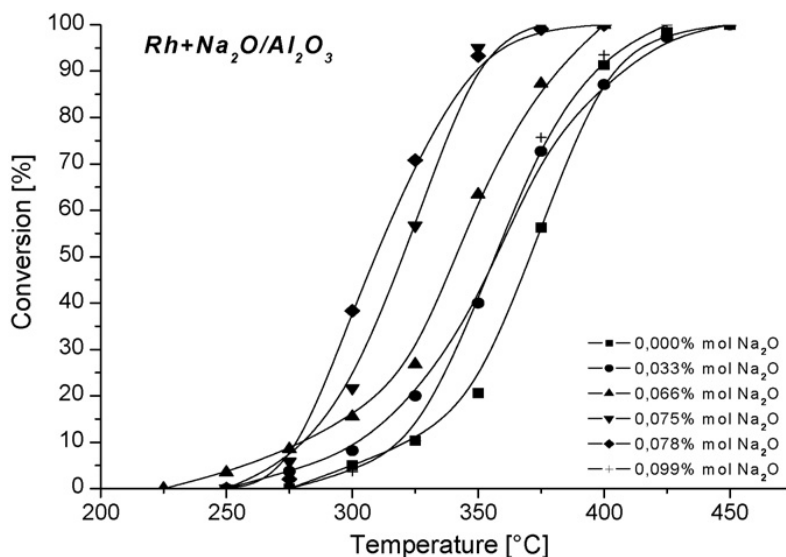
Η ηλεκτρονική φύση της προώθησης του Co_3O_4 από τα αλκάλια, γίνεται εμφανής από το σχήμα 21, στο οποίο η θερμοκρασία για 50% μετατροπή του N_2O εκφράζεται συναρτήσει του έργου εξόδου του καταλύτη, μετρημένο με τη μέθοδο του Kelvin. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα όσο μικρότερο είναι το έργο εξόδου, τόσο πιο δραστήσιος είναι ο καταλύτης για την διάσπαση του N_2O .



Σχήμα 21 : Θερμοκρασία για 50% διάσπαση N_2O ($T_{50\%}$) συναρτήσει του έργου εξόδου (Φ) για τον μη-προωθημένο αλλά και για τους Li-, Na-, K- και Cs προωθημένους καταλύτες [22].

Όπως αναφέρουν οι ερευνητές, η εξάρτηση του έργου εξόδου από το πόσο κάλυψη του Co_3O_4 από αλκάλια, μπορεί να εξηγηθεί από το μοντέλο Topping το οποίο δείχνει ότι τα αποτιθέμενα αλκάλια βρίσκονται στην επιφάνεια του καταλύτη επηρεάζοντας τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των ενεργών κέντρων. Αυτή η επίδραση επέρχεται από τον επιφανειακό ιοντισμό των αλκαλίων στην επιφάνεια του Co_3O_4 , με συνέπεια τον σχηματισμό επιφανειακών δίπολων και την μεταφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας στον καταλύτη.

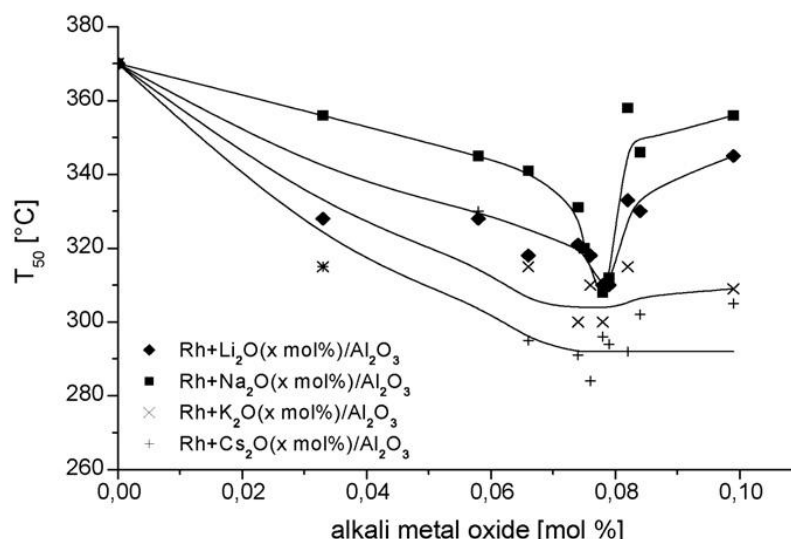
Οι Jerzy Haber et al. [23] μελέτησαν την καταλυτική δραστηριότητα του Rh υποστηριγμένο σε $\gamma-Al_2O_3$ με ίχνη Na_2O και ενισχυμένο περαιτέρω με Li, K, Na και Cs (Σχήμα 22).



Σχήμα 22 : Μετατροπή N_2O σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για καταλύτες με διαφορετική περιεκτικότητα σε Νάτριο [23].

Βλέποντας το σχήμα 22, εύκολα καταλαβαίνουμε ότι το ποσοστό μετατροπής του N_2O συναρτάται της θερμοκρασίας, αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας του Νατρίου. Επίσης βρέθηκε ότι και τα άλλα αλκαλιμέταλλα είχαν την ίδια επίδραση όταν προστέθηκαν ως ενισχυτές.

Στο σχήμα 23, φαίνεται η εξάρτηση της δραστηριότητας του καταλύτη από την συγκέντρωση του εκάστοτε αλκαλίου, εκφρασμένη σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για 50% μετατροπή του N_2O .



Σχήμα 23: Θερμοκρασία για 50% μετατροπή σε συνάρτηση με τη ποσότητα των Li, Na, K και Cs[23].

Στην περίπτωση των Li και Na, η καταλυτική δραστηριότητα αυξάνεται αργά ανάλογα με την ποσότητα του ενισχυτή φτάνοντας σε ένα μέγιστο σε συγκέντρωση περίπου 0.078 mol% και έπειτα μειώνεται γρήγορα, ενώ η προσθήκη ακόμα και μικρών ποσοτήτων καλίου και καισίου, προκαλεί μια σημαντική άνοδο της δραστηριότητας.

Οι ερευνητές καταλήγουν στο συμπέρασμα, ότι η προσθήκη κατιόντων αλκαλίων ως ενισχυτές, επηρεάζει έντονα τη διασπορά του Ροδίου και ως εκ τούτου αυξάνει και τη δραστηριότητα του καταλύτη. Επίσης, στην προσπάθειά τους να ερμηνεύσουν τον τρόπο δράσης των αλκαλίων ως ενισχυτές κατέληξαν στα εξής συμπεράσματα:

α) η ενίσχυση του καταλύτη με αλκάλια επηρεάζει τη διασπορά του Ροδίου. Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκαν ως ενισχυτές το Λίθιο και το Νάτριο η διασπορά του μετάλλου αυξήθηκε και επιτεύχθηκε ένα μέγιστο στην επιφανειακή συγκέντρωση στα 0.07-0.08 mol%, ενώ κατά τη χρήση Καλίου και Καισίου η διασπορά αυξήθηκε και παρέμεινε σταθερή.

β) οι αλλαγές στη διασπορά απεικονίζονται στις αλλαγές της καταλυτικής δραστηριότητας για τη διάσπαση του N_2O .

γ) η εξάρτηση της δραστηριότητας από τη διασπορά του μετάλλου είναι γραμμική για το Κάλιο και το Καίσιο, ενώ στην περίπτωση του Νατρίου

παρατηρείται δραματική μείωση της δραστικότητας όταν η συγκέντρωση του ξεπερνά τα 0.07–0.08 mol%.

Παρόμοιες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί από τους Pasha et al. [24] οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση του Καισίου (Cs) σε καταλύτες Co_3O_4 για την διάσπαση του N_2O και τα αποτελέσματα της ερευνάς τους έδειξαν ότι η προσθήκη του Cs αυξάνει την δραστικότητα για τη διάσπαση του N_2O . Μάλιστα, τα αποτελέσματα από τον χαρακτηρισμό του καταλυτικού συστήματος, υπέδειξαν ότι η προσθήκη αλκαλίων εξασθενεί τον δεσμό Co–O και προωθεί την εκρόφηση οξυγόνου από την επιφάνεια του καταλύτη, οδηγώντας έτσι στην αύξηση της δραστικότητας.

Οι Asano et al. [25], μελέτησαν τον καταλύτη Co_3O_4 ενισχυμένο με K. Το καταλυτικό σύστημα εμφάνισε μεγάλη δραστικότητα για τη διάσπαση του N_2O ακόμα και υπό την παρουσία H_2O , ενώ βρέθηκε ότι η δραστικότητα εξαρτάται σημαντικά από την ποσότητα του καλίου στον καταλύτη, υποδεικνύοντας ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ K και Co_3O_4 παίζει σημαντικό ρόλο στην καταλυτική δραστικότητα. Επίσης, από τα αποτελέσματα των μεθόδων XPS, TPR και TPD, αποκαλύφθηκε ότι ο αριθμός των ενεργών κέντρων αυξήθηκε και η εκρόφηση οξυγόνου ενισχύθηκε από τη προσθήκη του καλίου.

Οι Obaloná et al. [26], μελέτησαν την επίδραση του Καλίου σε καταλύτες Co–Mn–Al για την διάσπαση του N_2O παρουσία O_2 , NO_x και H_2O . Η προσθήκη του Καλίου ενισχύει την καταλυτική δραστικότητα και οδηγεί σε μια τροποποίηση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του ενεργού μετάλλου αλλά και της οξεοβασικής ικανότητας της καταλυτικής επιφάνειας.

Οι A. Lucas-Consuegra et al. [27], μελέτησαν την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του N_2O από προπένιο στον ηλεκτροχημικό καταλύτη Pt/K- $\beta-Al_2O_3$, ενώ αξιολογήθηκε και η επιρροή των συνθηκών της αντίδρασης (θερμοκρασία, συγκέντρωση οξυγόνου, παρουσία υδρατμών) στην καταλυτική απόδοση. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μελετητών η αποδοτικότητα της ηλεκτροχημικής προώθησης για την βελτίωση της απόδοσης του καταλυτικού συστήματος, εξαρτάται από τις συνθήκες της αντίδρασης. Σε χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου, η παρουσία του Καλίου ως ενισχυτή, αύξησε έντονα την καταλυτική δραστικότητα, ενεργοποιώντας τον καταλύτη σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες. Όμως, όταν

αυξήθηκε η συγκέντρωση του οξυγόνου, το προωθητικό φαινόμενο μειώθηκε φτάνοντας και στο σημείο να προκληθεί δηλητηρίαση από την παρουσία του Καλίου. Από την άλλη πλευρά, οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ηλεκτροχημική προώθηση είναι μια ελπιδοφόρα τεχνική για την μείωση της αρνητικής επίδρασης του νερού στον καταλύτη. Η παρουσία ιόντων Καλίου, μείωσε την προσρόφηση νερού στον καταλύτη, οδηγώντας σε ενεργοποίηση του καταλύτη.

Στα πλαίσια της έρευνας για την εύρεση του τρόπου με τον οποίο επιδρούν τα αλκάλια στην καταλυτική συμπεριφορά, όταν προστίθενται ως ενισχυτές, οι I.V. Yentekakis et al. [28] μελέτησαν την επίδραση του Νατρίου σε καταλύτες Pt/γ-Al₂O₃ για την αντίδραση αναγωγής του NO από προπένιο. Σύμφωνα με τους συγγραφείς η προσθήκη Νατρίου ως ενισχυτή ενισχύει σημαντικά την απόδοση του καταλύτη για την αναγωγή του NO από προπένιο, ενώ προτάθηκε ένα μοντέλο για τον τρόπο με τον οποίο η προσθήκη Νατρίου επηρεάζει την αντίδραση. Σύμφωνα με αυτό, η προσθήκη του νατρίου προκαλεί αύξηση στην χημειορόφηση του NO. Αυτό συνοδεύεται από την εξασθένιση του δεσμού N-O, οδηγώντας τελικά στην διάσπαση του NO. Επιπλέον, εξαιτίας της προσθήκης αλκαλίου ο πληθυσμός του NO αυξάνεται, σε μια επιφάνεια που καλύπτεται κυρίως από τον ισχυρά προσροφημένο υδρογονάνθρακα. Αυτό με τη σειρά του οδηγεί σε αυξημένη πιθανότητα αντίδρασης μεταξύ των αντιδρώντων και ως εκ τούτου σε αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης.

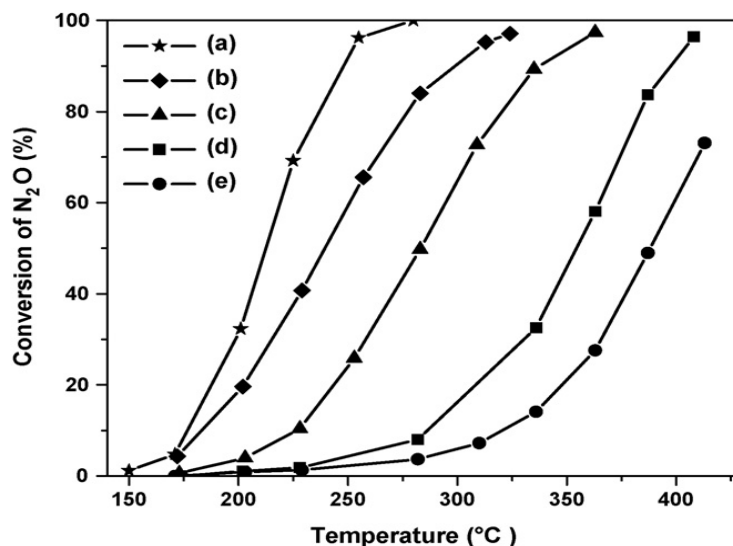
Επίσης οι M. Konsolakis et al. [29] μελέτησαν την ενίσχυση της καταλυτικής δραστηριότητας για την αναγωγή του NO από προπένιο από την προσθήκη Li, K, Rb και Cs στον καταλύτη Pt/γ-Al₂O₃. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, οι ερευνητές κατέληξαν στα παρακάτω συμπεράσματα. Καταρχάς, η αντίδραση αναγωγής του NO από προπένιο προωθείται από την προσθήκη αλκαλίων, με το Rb να εμφανίζει την καλύτερη ενισχυτική δράση. Η προώθηση αυτή οφείλεται στην επίδραση των αλκαλίων στους δεσμούς χημειορόφησης των αντιδρώντων συστατικών. Η προσθήκη αλκαλίων στον καταλύτη ενδυναμώνει τον δεσμό Pt-NO (αυξάνοντας την κάλυψη από NO) και αποδυναμώνει τον δεσμό N-O (προωθώντας τη διάσπαση του NO). Παράλληλα, εμποδίζει την προσρόφηση προπενίου στην

επιφάνεια του καταλύτη, η οποία καλύπτεται κυρίως από το προπένιο και τα θραύσματα του.

Συνέργια επιφανειακών και δομικών ενισχυτών

Μια πολλά υποσχόμενη τεχνική, για την εύρεση ενός καταλυτικού συστήματος το οποίο θα είναι αποτελεσματικό για την διάσπαση του N_2O , είναι ο συνδυασμός επιφανειακών και δομικών ενισχυτών.

Οι Xue et al. [30], μελέτησαν την δραστικότητα του καταλύτη Co_3O_4 τύπου σπινελίου ενισχυμένο με CeO_2 και Κάλιο (Κ). Στο πλαίσιο αυτής της μελέτης παρασκευάστηκαν μια σειρά από καταλύτες $Co_3O_4-CeO_2$, με την μοριακή αναλογία Ce/Co να είναι 0,05. Η παρασκευή τους έγινε με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους (συγκαταβύθιση, υγρό εμποτισμό, μέθοδος κιτρικού οξέως, θερμική αποσύνθεση). Στο διάγραμμα 24 παρουσιάζεται η μετατροπή του N_2O σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τους καταλύτες: α) CC-CP1, ο οποίος παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης και με K_2CO_3 ως μέσο καταβύθισης, β) CC-Im, του οποίου η παρασκευή έγινε εμποτίζοντας Co_3O_4 , το οποίο έχει προκύψει από καταβύθιση με K_2CO_3 , σε διάλυμα $Ce(NO_3)_3$, γ) CC-CP2, ο οποίος παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης χρησιμοποιώντας KOH ως μέσο καταβύθισης, δ) CC-Ct, ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του κιτρικού οξέως και ε) CC-DE, ο καταλύτης που η παρασκευή του έγινε με τη μέθοδο της θερμικής αποσύνθεσης των πρόδρομων ενώσεων $Ce(NO_3)_3$ και $Co(NO_3)_2$.



Σχήμα 24: Μετατροπή N_2O (α) CC-CP1, (β) CC-Im, (γ) CC-CP2, (δ) CC-Ct και (ε) CC-DE καταλύτες. Ολική ροή $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $1000 \text{ ppm } N_2O/Ar$, βάρος καταλύτη $0.5g$ [30].

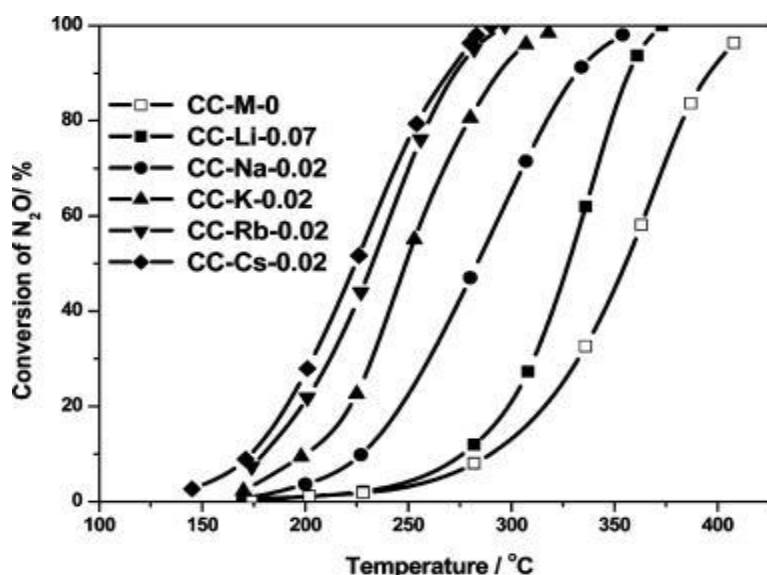
Όπως φαίνεται και από το σχήμα 24, σημαντικό ρόλο στην καταλυτική αποδοτικότητα διαδραματίζει και η μέθοδος παρασκευής του καταλύτη. Ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης με πρόδρομη ένωση το K_2CO_3 (CC-CP1), παρουσίασε την μεγαλύτερη δραστικότητα ακολουθούμενος από τον καταλύτη που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού (CC-Im). Όταν χρησιμοποιήθηκε το KOH σαν πρόδρομη ένωση τότε η καμπύλη μετατροπής του N_2O μετατοπίστηκε σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι άλλοι δυο καταλύτες είναι πολύ λιγότερο δραστικοί.

Οι συγγραφείς κατά την προσπάθειά τους να αποσαφηνίσουν τον τρόπο με τον οποίο επηρεάζει τον καταλύτη το Κάλιο, κατέληξαν στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Η προσθήκη ενός κατάλληλου ποσού καλίου στον καταλύτη $Co_3O_4-CeO_2$ μπορεί να βελτιώσει τη δραστικότητα του για την αντίδραση διάσπασης του N_2O . Όταν το ποσό του Καλίου στον καταλύτη ήταν σταθερό, η δραστικότητα του καταλύτη φάνηκε να σχετίζεται με την επιφάνεια.
- Η παρουσία του Καλίου και η μεγάλη επιφάνεια ήταν οι κύριοι παράγοντες για την υψηλότερη δραστικότητα του CC-CP1. Επιπλέον, η χαμηλή ηλεκτραρνητικότητα των αλκαλίων, μπορεί να διευκολύνει την μεταφορά ηλεκτρονιακού φορτίου από τα ενεργά κέντρα στα αντιδεσμικά τροχιακά του N_2O .

- Από τα αποτελέσματα της μεθόδου O_2 -TPD, προτείνουν ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες, το στάδιο εκρόφησης του οξυγόνου είναι το καθοριστικό στάδιο για την ταχύτητα της αντίδρασης για τους καταλύτες CC-CP1 και CC-Im. Η επιφανειακή αντίδραση του N_2O με τα ενεργά κέντρα φαίνεται να είναι το καθοριστικό στάδιο της αντίδρασης για τους καταλύτες CC-CP2, CC-Ct και CC-DE σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Επίσης, από τους Xue et al. [31], μελετήθηκε ο τρόπος δράσης των αλκαλίων στους καταλύτες Co_3O_4 - CeO_2 , χρησιμοποιώντας μια σειρά καταλυτών με μοριακή αναλογία $Ce/Co=0.05$ και ενισχυμένους με αλκάλια. Για τον χαρακτηρισμό των καταλυτών χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι: XRD, BET, XPS, CO_2 -TPD, O_2 -TPD και H_2 -TPR.



Σχήμα 25: Μετατροπή N_2O συναρτήσει της θερμοκρασίας για καταλύτες ενισχυμένους με αλκάλια [31].

Όπως φαίνεται και από το παραπάνω σχήμα 25, η προσθήκη αλκαλίων αυξάνει τη δραστηριότητα του καταλύτη και μάλιστα με τη σειρά $Li < Na < K < Rb < Cs$.

Ο τρόπος δράσης των αλκαλίων διευκρινίστηκε από τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των καταλυτών. Από τα αποτελέσματα αυτών των μεθόδων, βρέθηκε ότι η προσθήκη αλκαλίων δεν είχε μεγάλη επίδραση στην κρυσταλλική δομή και στην επιφάνεια του καταλύτη. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μεθόδων O_2 -TPD και H_2 -TPR, η οξειδοαναγωγική ικανότητα των

ενεργών κέντρων του Co^{2+} ενισχύθηκε σημαντικά από την προσθήκη των αλκαλίων. Τα αλκάλια βρέθηκε ότι διευκολύνουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το Co^{2+} στα αντιδεσμικά τροχιακά του N_2O και επίσης βοηθούν την αναγωγή του Co^{3+} σε Co^{2+} . Το στάδιο αυτό είναι σημαντικό για την εκρόφιση των προσροφημένων ατόμων οξυγόνου, που προέρχονται από την διάσπαση του N_2O και έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας του συστήματος $Co_3O_4-CeO_2$.

Σε μια προσπάθεια αποσαφήνισης του ρόλου και του μηχανισμού δράσης τόσο των δομικών όσο και των επιφανειακών ενισχυτών οι Matsuka et al. [32] μελέτησαν μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS) την επίδραση των δομικών ($CeO_2-La_2O_3$) και επιφανειακών (Na) ενισχυτών στην επιφανειακή συμπεριφορά του καταλύτη $Pt/\gamma-Al_2O_3$ κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσασερίων. Τα αποτελέσματα υπέδειξαν ότι η ενσωμάτωση CeO_2 και La_2O_3 στον φορέα, αλλάζει σημαντικά την οξειδωτική κατάσταση του λευκόχρυσου σε Pt^0 με ευεργετικά αποτελέσματα στη δραστηριότητα και την εκλεκτικότητα του καταλύτη. Επιπλέον, η προσθήκη Na οδηγεί σε ακόμα πιο αποτελεσματική προώθηση, εξαιτίας του ηλεκτρονιακού εμπλουτισμού του μετάλλου.

Να σημειωθεί ότι η βιβλιογραφία που αφορά στον συνδυασμό επιφανειακών και δομικών ενισχυτών για την καταλυτική διάσπαση του N_2O , είναι περιορισμένη. Ωστόσο, από τις παραπάνω εργασίες κατέστη φανερό ότι τόσο οι δομικοί όσο και οι επιφανειακοί ενισχυτές μπορούν να τροποποιήσουν σημαντικά τα δομικά/επιφανειακά χαρακτηριστικά των καταλυτών, με αποτέλεσμα να αναμένονται σημαντικές τροποποιήσεις και στην καταλυτική συμπεριφορά.

Παρακινούμενοι από τα παραπάνω, στόχος της παρούσας μελέτης είναι η διερεύνηση της συνέργιας δομικών και επιφανειακών ενισχυτών κατά την καταλυτική διάσπαση του N_2O . Η έρευνα προς την κατεύθυνση αυτή αποσκοπεί στην εξεύρεση ενός καταλυτικού συστήματος με ικανοποιητική δραστηριότητα και σταθερότητα καθώς και με ανθεκτικότητα στην δηλητηρίαση ή απενεργοποίηση από την παρουσία άλλων αερίων (O_2 , H_2O). Ιδιαίτερη επίσης σημασία δίδεται στην ανάπτυξη των εν λόγω καταλυτικών συστημάτων υπό μορφή μονολιθικών φίλτρων, τα οποία μπορούν να τύχουν άμεσης πρακτικής εφαρμογής.

Βιβλιογραφία 3^{ου} κεφαλαίου

- [1] F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, J. A. Moulin, *Applied Catalysis B: Environmental* 9 (1996) 25-64
- [2] H.C. Zeng, X.Y. Pang, *Applied Catalysis B: Environmental* 13 (1997) 113-122
- [3] G. Centi, S. Perathoner, F. Vazzana, M. Marella, M. Tomaselli, M. Mantegazza, *Advances in Environmental Research* 4 (2000) 325-338
- [4] F. Kapteijn, G. Marbán, J. Rodriguez-Mirasol, J. A. Moulin, *Journal of Catalysis* 167, 256-265 (1997)
- [5] V. Boissel, S. Tahir, C.A. Koh, *Applied Catalysis B: Environmental* 64 (2006) 234-242
- [6] R.S. Drago, K. Jurczyk, N. Kob, *Applied Catalysis B: Environmental* 13 (1997) 69-79
- [7] A. Satsuma, H. Maeshima, K. Watanabe, T. Hattori, *Energy Conversion and Management* 42 (2001) 1997-2003
- [8] J. Christopher, C.S. Swamy, *Journal of Molecular Catalysis* 68 (1991) 199-213
- [9] S. Alini, F. Basile, S. Blasioli, C. Rinaldi, A. Vaccari, *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007) 323-329
- [10] N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Catalysis Today* 119 (2007) 228-232
- [11] S. Colussi, C. Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Journal of Alloys and Compounds* 374 (2004) 387-392
- [12] J. Soria, A. Martinez-Arias, J.M. Coronado, J.C. Conesa, *Applied Surface Science* 70/71 (1993) 245-249
- [13] G. Rao, B. G. Mishra, *Bulletin of the Catalysis Society of India* 2 (2003) 122-134
- [14] X. Zhang, E. Long, Y. Li, J. Guo, L. Zhang, M. Gong, M. Wang, Y. Chen, *Journal of Natural Gas Chemistry* 18 (2009) 139-144
- [15] B. Béguin, E. Garbowski, M. Primet, *Applied Catalysis*, 75 (1991) 119-132

- [16] H. Muraki, H. Shinjoh, Y. Fujitani, *Applied Catalysis* 22 (1986) 325–335
- [17] http://en.wikipedia.org/wiki/Lanthanum%28III%29_oxide
- [18] L. Xue, C. Zhang, H. He, Y. Teraoka, *Applied Catalysis B: Environmental* 75 (2007) 167–174
- [19] Α. Δρόσου, ‘Επίδραση των δομικών ενισχυτών CeO_2 και La_2O_3 στην επιφανειακή και καταλυτική συμπεριφορά μονολιθικών καταλυτών Pt/Al_2O_3 κατά τη διάσπαση του N_2O ’, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [20] K. Karásková, L. Obalová, K. JirátoVá, F. Kovanda *Chemical Engineering Journal* 160 (2010) 480–487
- [21] S. Parres-Esclapez, M.J. Illan-Gomez, C. Salinas-Martinez de Lecea, A. Bueno-Lopez, *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (2010) 370–378
- [22] P. Stelmachowski, G. Maniak, A. Kotarba, Z. Sojka, *Catalysis Communications* 10 (2009) 1062–1065
- [23] J. Haber, T. Machej, J. Janas, M. Nattich, *Catalysis Today* 90 (2004) 15–19
- [24] N. Pasha, N. Lingaiah, N. Seshu Babu, P. Siva Sankar Reddy, P. S. Sai Prasad, *Catalysis Communications* (2008)
- [25] K. Asano, C. Ohnishi, S. Iwamoto, Y. Shioya, M. Inoue, *Applied Catalysis B: Environmental* 78 (2008) 242–249
- [26] L. Obalová, K. Karásková, K. JirátoVá, F. Kovanda *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 132–140
- [27] A. Lucas-Consuegra, F. Dorado, C. Jime´nez-Borja, J. L. Valverde *Applied Catalysis B: Environmental* 78 (2008) 222–231
- [28] I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, R.M. Lambert, N. Macleod, L. Nalbantian *Applied Catalysis B: Environmental* 22 (1999) 123–133

[29] M. Konsolakis, I.V. Yentekakis *Applied Catalysis B: Environmental* 29 (2001) 103–113

[30] L. Xue, C. Zhang, H. He, Y. Teraoka, *Catalysis Today* 126 (2007) 449–455

[31] L. Xue, C. Zhang, H. He, C. Liu, B. Zhang, *Environmental Science Technology* (2009), 43, 890–895

[32] V. Matsouka, M. Konsolakis, R.M. Lambert, I.V. Yentekakis, *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 715–722

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Πειραματικό μέρος

4.1 Παρασκευή μονολιθικών καταλυτών

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο στην παρούσα εργασία πραγματοποιείται η μελέτη ενός καταλυτικού συστήματος το οποίο αποτελείται από ένα ευγενές μέταλλο (Pt), σε πολύ χαμηλή φόρτιση, υποστηριγμένο σε φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Τα καταλυτικά αυτά υλικά ενισχύθηκαν με τη χρήση τόσο δομικών (CeO_2 , La_2O_3) όσο και επιφανειακών ενισχυτών (K) και χρησιμοποιήθηκαν ως επίστρωμα (washcoat) σε κεραμικά μονολιθικά δοκίμια. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των μονολιθικών δοκιμών περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- Παρασκευή καταλυτικών επιστρωμάτων.
- Ξήρανση στους 110°C για 12 ώρες και έψηση στους 600°C για 2 ώρες, για την διάσπαση των νιτρικών των πρόδρομων ενώσεων.
- Υγρή λειοτρίβηση των καταλυτικών σωματιδίων σε πλανητικό σφαιρόμετρο για την λήψη της κατάλληλης κοκκομετρίας.
- Ήπια θέρμανση του γαλακτώματος υπό ανάδευση και εμβάπτιση των μονολιθικών δοκιμών. Η διαδικασία της εμβάπτισης επαναλαμβάνεται μέχρι το ποσοστό φόρτισης του επιστρώματος να φτάσει το 20% κ.β επί του συνολικού βάρους.
- Ξήρανση στους 200°C για 2 ώρες.

Παρασκευή φορέα

Ως βασικός φορέας στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε ο φορέας Al_2O_3 , ενισχυμένος με 16.2% CeO_2 και 3.8% La_2O_3 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{1.9}$). Η επιλογή του συγκεκριμένου φορέα βασίστηκε σε προηγούμενη εργασία η οποία υπέδειξε την ανωτερότητα του φορέα αυτού κατά τη διάσπαση του N_2O [1].

Η παρασκευή του φορέα έγινε με τη μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε με διάλυση και ανάμειξη των κατάλληλων ποσοτήτων των πρόδρομων νιτρικών ενώσεων $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ σε 100 ml δις αποσταγμένου νερού σε ποτήρι ζέσεως. Στη συνέχεια προστίθεται υδροξείδιο του αμμωνίου NH_4OH (13.4M) και το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για περίπου 2 ώρες ώστε το pH του διαλύματος να σταθεροποιηθεί στην τιμή 10. Ακολουθεί διήθηση και η διαδικασία ολοκληρώνεται με ξήρανση του ιζήματος στους 110°C για 12 ώρες και έψηση στους 600°C για άλλες 2 ώρες.

Παρασκευή διπλά ενισχυμένων καταλυτών

Η προσθήκη της ενεργής φάσης (Pt) αλλά και του επιφανειακού ενισχυτή (K) στον φορέα, έγινε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού και την χρήση των πρόδρομων διαλυμάτων $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ και KNO_3 . Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων ήταν τέτοιες ώστε να επιτευχθεί φόρτιση σε Pt ίση με 0.5 wt% και σε K από 0 έως 2 wt%. Στη συνέχεια τα διαλύματα αφέθηκαν υπό ανάδευση και ήπια θέρμανση ώστε να εξατμιστεί το H_2O και να παραμείνει μια παχύρρευστη γέλη. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με ξήρανση στους 110°C για 12 ώρες και έψηση στους 600°C για 2 ώρες.

Παρασκευή μονολιθικών δοκιμίων

Για την παρασκευή ομοιόμορφων και ισχυρά προσροφημένων επιστρωμάτων στα μονολιθικά δοκίμια, είναι απαραίτητη η μείωση της μέσης διαμέτρου των καταλυτικών σωματιδίων. Γι' αυτό το λόγο τα προς εναπόθεση καταλυτικά υλικά υπόκεινται υγρή λειοτρίβηση με σφαιρίδια $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ διαφορετικών διαμέτρων (3-12 mm). Πιο αναλυτικά, σε ειδικά πλαστικά φιαλίδια προστίθεται γαλάκτωμα το οποίο αποτελείται από 15 wt% καταλύτη και 85 wt% H_2O και στη συνέχεια τα σφαιρίδια $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, έτσι ώστε η υγρή φάση να αντιστοιχεί στο 1/3 του συνολικού όγκου. Για την σταθεροποίηση τους διαλύματος και τη λήψη της κατάλληλης κοκκομετρίας, προστίθενται 2-3 σταγόνες οργανικού άλατος του αμμωνίου, γνωστό με την ονομασία Darvan C. Τα φιαλίδια τοποθετούνται στον πλανητικό σφαιρόμετρο για λειοτρίβηση, για 6 ώρες.

Στη συνέχεια, το γαλάκτωμα μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως, στο οποίο εφαρμόζεται ήπια θέρμανση ώστε να φύγει η απαραίτητη ποσότητα νερού και το τελικό αιώρημα να περιλαμβάνει 20 wt% στερεά.

Έπειτα τα μονολιθικά δοκίμια, πυκνότητας 400 κελιών/in² (Corning, USA), διαμέτρου 22 mm και μήκους 10 mm, εμβαπτίζονται στο αιώρημα και ανακινούνται για περίπου 1 min. Μετά την εξαγωγή τους από αιώρημα, τινάσσονται έντονα πάνω από αυτό και στη συνέχεια υπόκεινται σε εμφύσηση με πεπιεσμένο αέρα ώστε να αποβληθεί η περίσσεια του αιωρήματος, η οποία προκαλεί φράξιμο στα κανάλια του μονόλιθου.

Ακολούθως, οι εμποτισμένοι μονόλιθοι υπόκεινται σε ξήρανση στους 200°C για 2 ώρες. Μετά από τη ξήρανση, ακολουθεί ζύγισμα του μονόλιθου ώστε να μπορέσουμε να προσδιορίσουμε την % κ.β φόρτιση σε επίστρωμα και οι εμβαπτίσεις συνεχίζονται μέχρι να επιτευχθεί φόρτιση 20 ± 0.5 wt% σε σχέση με το αρχικό βάρος του μονόλιθου. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με την έψηση των μονόλιθων στους 600°C για 2 ώρες [1].

Στον πίνακα 4 παρουσιάζεται η σύσταση των μονολιθικών δοκιμίων που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία.

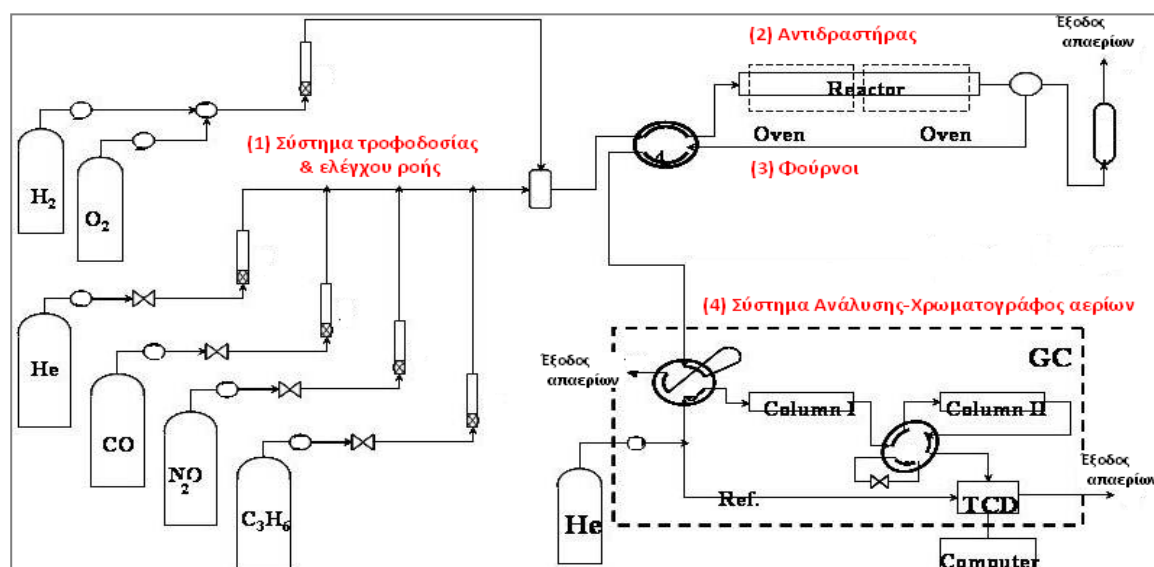
Πίνακας 4: Σύσταση μονολιθικών δοκιμίων

Monoliths' Code	Washcoat constitution (wt %)				
	Pt	K	Al ₂ O ₃	CeO ₂	La ₂ O ₃
Pt(K0)/Al-CeLa	0.5	0	79.6	16.09	3.81
Pt(K0.5)/Al-CeLa	0.5	0.5	79.2	16.01	3.79
Pt(K1.0)/Al-CeLa	0.5	1.0	78.8	15.93	3.77
Pt(K2.0)/Al-CeLa	0.5	2.0	78.0	15.77	3.73

4.2 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων αποτελείται από τα παρακάτω μέρη :

- **Σύστημα τροφοδοσίας και ελέγχου ροής** : αποτελείται από φιάλες πεπιεσμένων αερίων και είναι εφοδιασμένο με ρυθμιστές πίεσης, βαλβίδες και ηλεκτρονικά ροόμετρα μάζας για τη παρασκευή του κατάλληλου μίγματος των αντιδρώντων αερίων που χρησιμοποιήθηκαν στο κάθε πείραμα, καθώς και για τη ρύθμιση και τον έλεγχο της ροής του. Τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν N_2O , CO , H_2 , O_2 και H_2O ενώ χρησιμοποιήθηκε H_2 και He για την προεργασία. Για να επιτευχθεί η επιθυμητή σύσταση του αέριου μίγματος, τα αέρια αυτά αραιώνονται με υπερκάθαρο He (καθαρότητα 99.999%) και στη συνέχεια διαβιβάζονται στον αντιδραστήρα. Στο σύστημα τροφοδοσίας η ύπαρξη μιας βαλβίδας μας επιτρέπει την παράκαμψη του αντιδραστήρα (by pass), κατευθύνοντας το αέριο μίγμα κατευθείαν στο σύστημα ανάλυσης.
- **Αντιδραστήρας** : είναι κατασκευασμένος από ένα κυλινδρικό σωλήνα χαλαζία μήκους 30 cm και εσωτερικής διαμέτρου 24 mm. Είναι συνεχούς ροής και στο κέντρο του τοποθετούνται τα μονολιθικά δοκίμια. Η θέρμανση του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται με φούρνο κυλινδρικής διατομής από χαλαζία, η θερμοκρασία του οποίου ρυθμίζεται με αναλογικό ρυθμιστή. Η μέτρηση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα γίνεται μέσω ενός θερμοστοιχείου K-τύπου.
- **Σύστημα ανάλυσης** : το σύστημα ανάλυσης αποτελείται από ένα χρωματογράφο αερίων (Shimadzu 14B) ο οποίος είναι εφοδιασμένος με δυο χρωματογραφικές στήλες, ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και ειδικό λογισμικό για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των διαφόρων συστατικών του μίγματος. Οι στήλες που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό των αερίων είναι η Porapak-N (PN) και η Molecular Sieve 5A (MS). Οι δυο στήλες είναι παράλληλα συνδεδεμένες και η εναλλαγή τους επιτυγχάνεται μέσω μιας τετράπορτης βαλβίδας. Η MS λειτουργεί σε θερμοκρασία 80 °C και χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό των αερίων O_2 , N_2 και CO , ενώ η PN λειτουργεί και με πρόγραμμα ανόδου θερμοκρασίας (80°C→120 °C) και χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό των αερίων CO_2 και N_2O .



Σχήμα 26: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής συσκευής: (1) σύστημα τροφοδοσίας και ελέγχου ροής, (2) αντιδραστήρας, (3) φούρνοι, (4) σύστημα ανάλυσης [1].

4.3 Πειραματική διαδικασία

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για όλα τα πειράματα είναι η παρακάτω :

- Αύξηση της θερμοκρασίας από θερμοκρασία δωματίου στους 400 °C υπό ροή He.
- Αναγωγή σε σταθερή θερμοκρασία ($T = 400$ °C) για 1 ώρα με H_2 .
- Μείωση της θερμοκρασίας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό ροή He.
- Παροχή του μίγματος αερίου, με τη ροή να παρακάμπτει τον αντιδραστήρα (by pass), ώστε να ρυθμιστεί η παροχή των αερίων.
- Εισαγωγή μίγματος αερίων στον αντιδραστήρα, σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 600 °C και λήψη μετρήσεων

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν αφορούν στην:

- Επιλογή βέλτιστου καταλύτη ως προς την διάσπαση του υποξειδίου του αζώτου (N_2O).
- Μελέτη της επίδρασης του οξυγόνου στην απόδοση των καταλυτικών συστημάτων.

- Μελέτη της επίδρασης του CO ως αναγωγικό μέσο.
- Μελέτη της επίδρασης του H₂O.

4.4 Χαρακτηρισμός καταλυτών με τη μέθοδο BET

4.4.1 Μέθοδος BET

Όταν ένα στερεό βρίσκεται σε ισορροπία με ένα αέριο, η ποσότητα του αερίου που προσροφάται μπορεί να προσδιοριστεί με στατικές ογκομετρικές ή βαρυμετρικές τεχνικές και δυναμικές τεχνικές. Προσδιορίζοντας τον όγκο του αερίου που προσροφάται σε διάφορες πιέσεις ισορροπίας, λαμβάνεται η ισόθερμος προσρόφησης. Η ανάλυση των ισόθερμων προσρόφησης αποτελεί χρήσιμη και τυποποιημένη μέθοδο για τον χαρακτηρισμό της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους των υλικών. Το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο αέριο είναι το άζωτο του οποίου η προσρόφηση μελετάται στο κανονικό σημείο ζέσης (77 K) και σε χαμηλές πιέσεις (< 1atm).

Η ειδική επιφάνεια ενός καταλύτη ή υποστρώματος προσδιορίζεται μετρώντας τον όγκο ενός αερίου, συνήθως N₂, που απαιτείται για μονομοριακή κάλυψη σύμφωνα με τη μέθοδο των Brunauer–Emmett–Teller (BET). Ο προσδιορισμός του μονομοριακού στρώματος αζώτου γίνεται χρησιμοποιώντας την εξίσωση BET:

$$\frac{P}{(P_0 - P)V} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C - 1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Όπου, V : ο όγκος του ροφημένου αερίου σε πίεση P

V_m: ο όγκος του ροφημένου αερίου για τη δημιουργία μονοστιβάδας

P₀: η τάση ατμών του αερίου στη θερμοκρασία του πειράματος

C: σταθερά, συνάρτηση της θερμότητας ρόφησης και της λανθάνουσας θερμότητας υγροποίησης αερίου, η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$C = \exp(q_1 - q_2)/RT$$

Όπου, q₁: η θερμότητα ρόφησης της πρώτης στιβάδας

q_2 : η λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης του αερίου ή θερμότητα ρόφησης σε όλες τις επόμενες στιβάδες.

Ο ειδικός όγκος πόρων, η διάμετρος των πόρων και η κατανομή των μεγεθών τους μπορούν να προσδιοριστούν με την προσρόφηση αερίων, συνήθως N_2 . Συγκεκριμένα για τους μεσοπόρους, η μέθοδος βασίζεται στην εξάρτηση της πίεσης της τριχοειδούς συμπύκνωσης από την ακτίνα ενός κυλινδρικού πόρου στον οποίον η συμπύκνωση λαμβάνει χώρα, και που δίνεται από την εξίσωση Kelvin:

$$\ln(p/p_0) = \frac{V}{RT} \left(\frac{\sigma}{r_k} \right)$$

Όπου, p/p_0 : είναι ο λόγος πίεση/πίεση κορεσμού

V : ο μοριακός όγκος

σ : η επιφανειακή τάση του υγρού που προσροφήθηκε

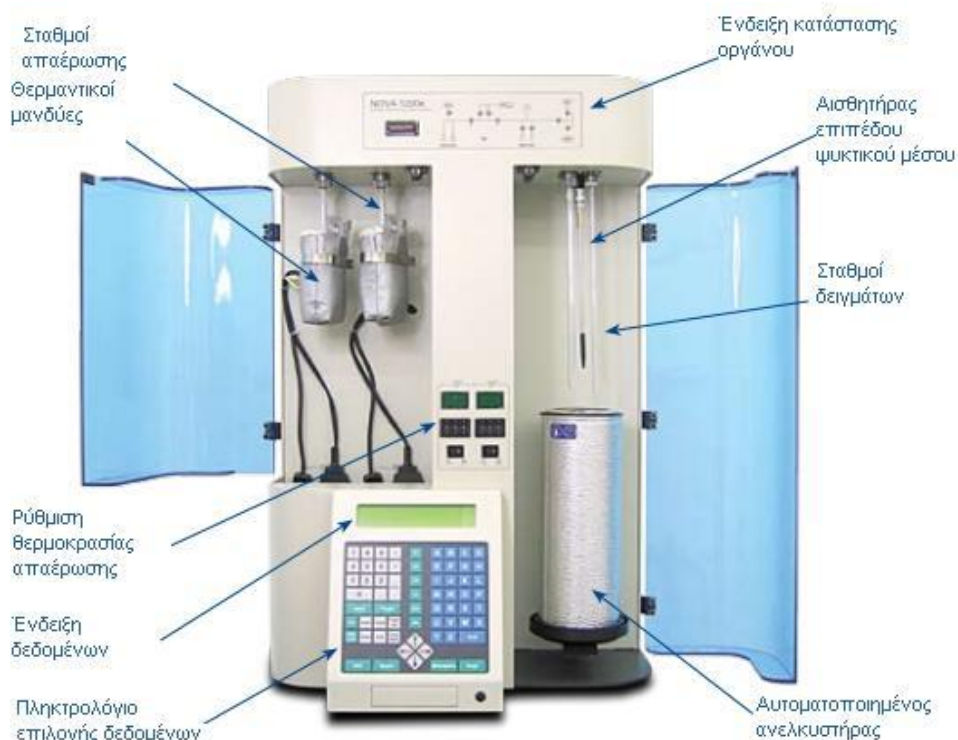
r_k : η ακτίνα Kelvin των πόρων

Οι κατανομές μεγέθους πόρων μπορούν να υπολογιστούν όταν οι ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης ληφθούν σε όλο το εύρος πιέσεων ως $p/p_0 = 0.95$ [2].

4.4.2 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων απαρτίζεται από:

- **Σύστημα τροφοδοσίας**: το οποίο περιλαμβάνει μια φιάλη αζώτου και μια αντλία.
- **Αναλυτής NOVA 2200e**: για την μέτρηση της ολικής επιφάνειας, του όγκου των πόρων και της διαμέτρου των πόρων (σχήμα 27).



Σχήμα 27: Αναλυτής Nova 2200e [3].

- **Ηλεκτρονικός υπολογιστής:** για την ανάλυση των αποτελεσμάτων.

4.4.3 Πειραματική διαδικασία

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για όλα τα δείγματα είναι η εξής:

- Ζύγιση του σωλήνα, μέσα στον οποίο θα τοποθετηθεί το προς ανάλυση δείγμα και σημείωση της μέτρησης.
- Προσθήκη δείγματος και σημείωση της μέτρησης, ώστε να προσδιορίσουμε το ακριβές βάρος του δείγματος.
- Εισαγωγή του σωλήνα στην κατάλληλη υποδοχή για την πραγματοποίηση της απαέρωσης του δείγματος.
- Επιλογή των κατάλληλων παραμέτρων για την έναρξη της απαέρωσης.
- Έναρξη της διαδικασίας απαέρωσης με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας. Αρχικά αυξάνουμε τη θερμοκρασία στους 60°C και την αφήνουμε σταθερή για 30 min. Ακολουθεί σταδιακή αύξηση της

θερμοκρασίας ανά 20°C μέχρι τους 120°C παραμένοντας σε κάθε θερμοκρασία 30 min. Τέλος, αυξάνουμε στους 350°C και αφήνουμε το δείγμα σε αυτή τη θερμοκρασία για 3 ώρες.

- Ακολουθεί σταδιακό κατέβασμα της θερμοκρασίας.
- Ζύγιση του δείγματος και σημείωση της μέτρησης.
- Από το λογισμικό του υπολογιστή επιλέγουμε τις παραμέτρους για την έναρξη της ανάλυσης του δείγματος.
- Εισαγωγή του σωλήνα στην κατάλληλη υποδοχή
- Τοποθέτηση ψυκτικού μέσου (υγρό άζωτο).
- Έναρξη ανάλυσης δείγματος.

Βιβλιογραφία 4^{ου} κεφαλαίου

[1] Α. Δρόσου, 'Επίδραση των δομικών ενισχυτών CeO_2 και La_2O_3 στην επιφανειακή και καταλυτική συμπεριφορά μονολιθικών καταλυτών $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ κατά τη διάσπαση του N_2O ', Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.

[2] Β. Κομβόκης, 'Σύνθεση, χαρακτηρισμός και αξιολόγηση νέων νανοδομημένων καταλυτικών υλικών για διεργασίες μείωσης των οξειδίων του αζώτου από απαέρια βιομηχανικών μονάδων', Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Θεσσαλονίκης.

[3] http://www.quantachrome.com/pdf_brochures/07122.pdf

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Αποτελέσματα και συζήτηση

5.φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των καταλυτών με τη μέθοδο BET

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά (επιφάνεια BET, συνολικός όγκος πόρων και διάμετρος πόρων) για τον μη προωθημένο αλλά και για τους προωθημένους με K καταλύτες, όπως αυτά προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο BET απεικονίζονται στον πίνακα 5. Για την εύρεση της ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων μας, εφαρμόσθηκε η μέθοδος BET πολλών σημείων (multi-point BET). Για την χάραξη της ευθείας BET χρησιμοποιήθηκαν σημεία σε μερικές πιέσεις P/P_0 μικρότερες από 0.1. Ο συνολικός όγκος των πόρων υπολογίστηκε από τον όγκο του υγρού αζώτου σε $P/P_0=0.99$.

Πίνακας 5: Αποτελέσματα μετρήσεων επιφάνειας BET, συνολικού όγκου πόρων και διαμέτρου των πόρων για τους ενισχυμένους με K καταλύτες

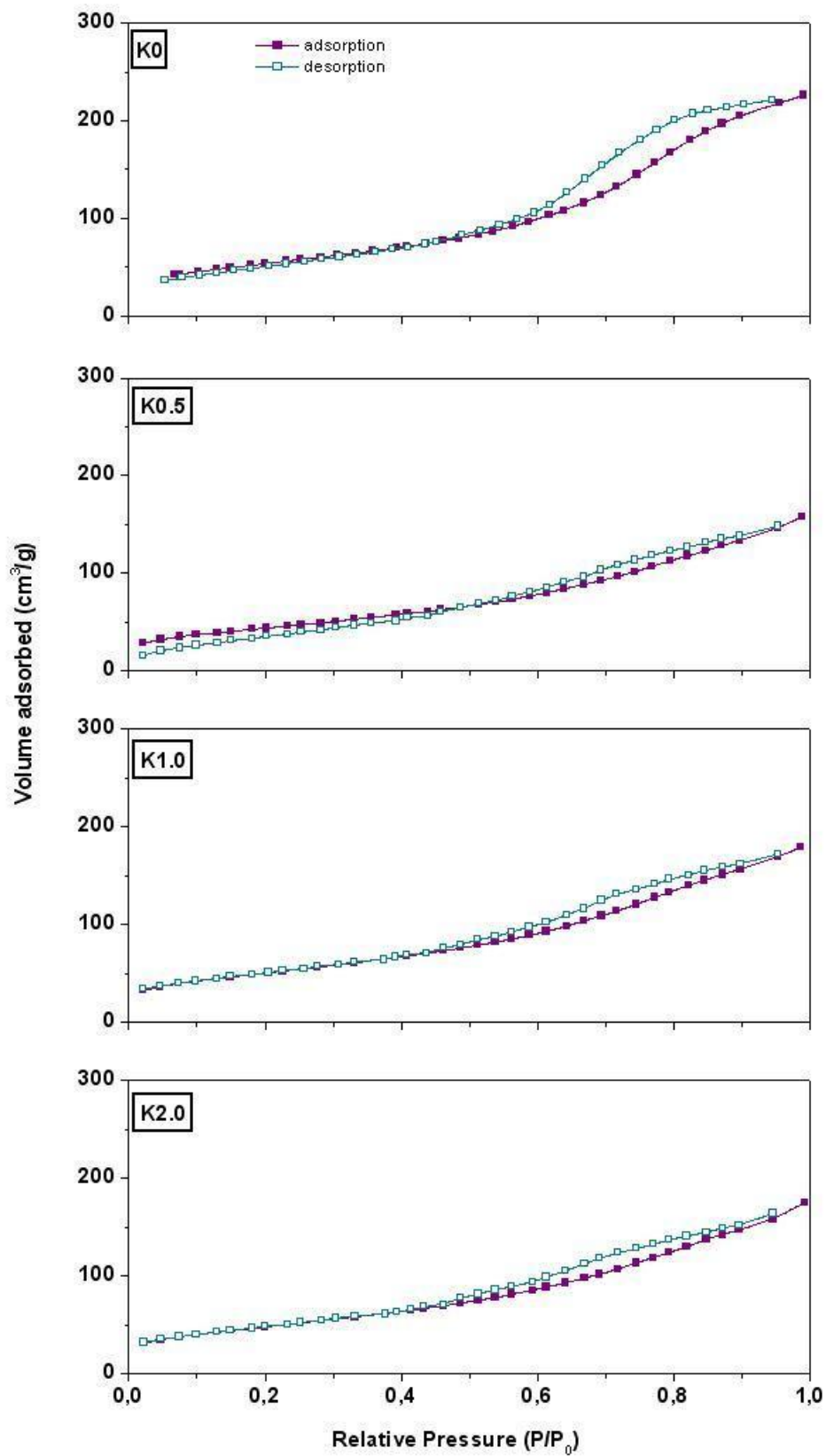
Monoliths' Code	Washcoat constitution (wt %)					Washcoats' textural properties		
	Pt	K	Al ₂ O ₃	CeO ₂	La ₂ O ₃	BET surface area (m ² /g)	Total pore volume (cc/g)	Pore size diameter (nm)
	0.5	-	99.5	-	-	200	0.42	8.44
K0	0.5	0	79.6	16.09	3.81	192	0.35	7.28
K0.5	0.5	0.5	79.2	16.01	3.79	160	0.24	6.22
K1.0	0.5	1.0	78.8	15.93	3.77	182	0.28	6.08
K2.0	0.5	2.0	78.0	15.77	3.73	173	0.27	6.25

Όπως είναι φανερό ο μη προωθημένος καταλύτης εμφανίζει τις υψηλότερες τιμές της επιφάνειας BET (192 m²/g), όγκου πόρων (0.35 cc/g) καθώς και διαμέτρου πόρων (7.28 nm). Η προσθήκη του καλίου οδηγεί σε μια βαθμιαία υποβάθμιση των

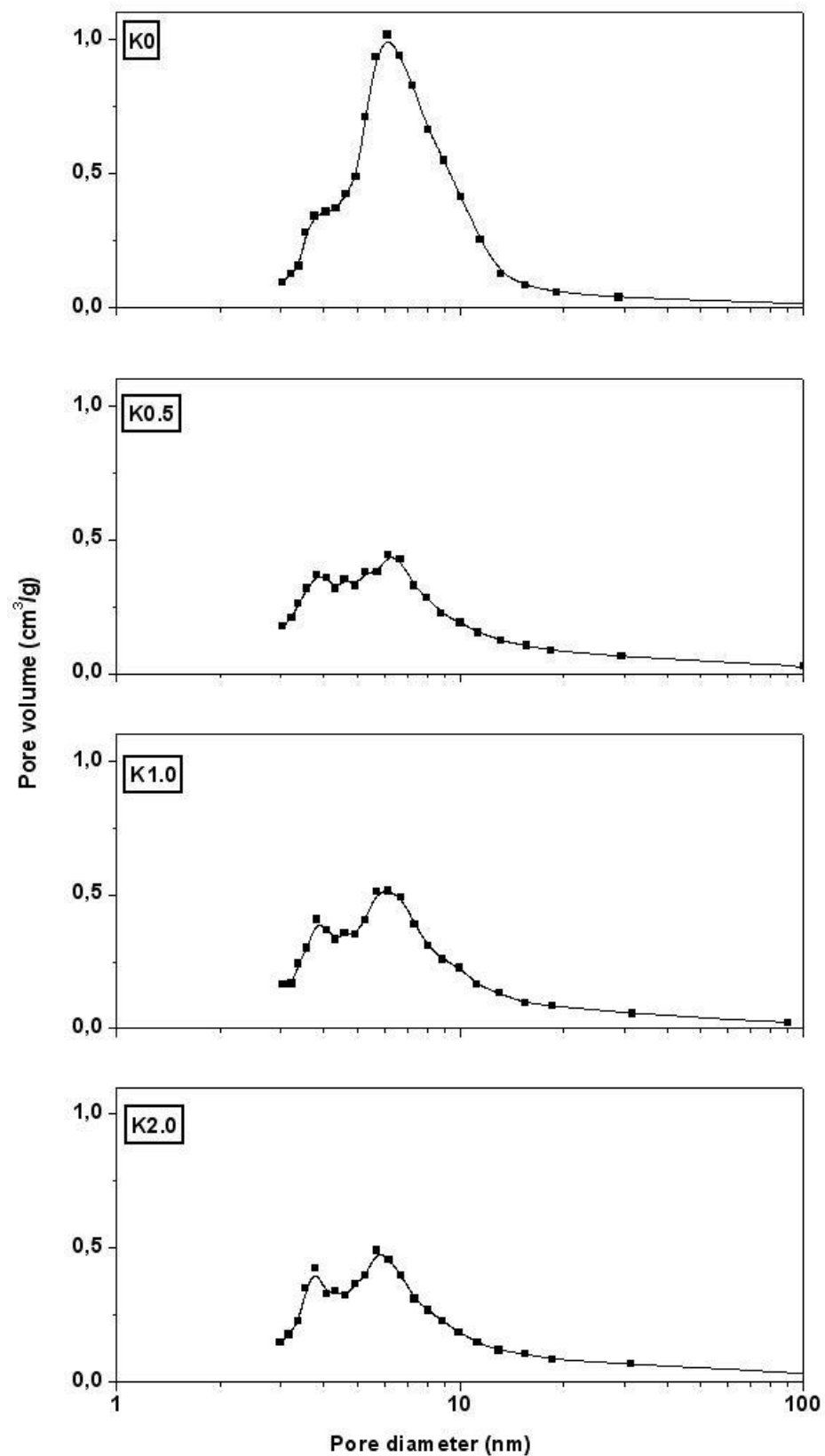
μορφολογικών χαρακτηριστικών καθώς αυξάνεται το ποσοστό ενίσχυσης του καταλύτη, έχοντας ως αποτέλεσμα τη μείωση της επιφάνειας BET και του όγκου των πόρων.

Από τα πειράματα φυσικής ρόφησης-εκρόφησης του N_2 στα δείγματα των καταλυτών προέκυψαν οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης που δίνονται στο σχήμα 28. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί όλες οι καμπύλες παρουσιάζουν τον χαρακτηριστικό τύπο IV ισόθερμης, σύμφωνα με την ταξινόμηση IUPAC, με ένα βρόγχο υστέρησης χαρακτηριστικό των μεσοπορόδων στερεών.

Οι αντίστοιχες καμπύλες κατανομής μεγέθους πόρων απεικονίζονται στο σχήμα 29. Το μη προωθημένο δείγμα εμφανίζει μια κατανομή μεγέθους πόρων (PSD) που χαρακτηρίζεται από μια κύρια κορυφή στα 6.0 nm και έναν ώμο στα 4.0 nm. Μια παρόμοια δίμορφη κατανομή παρατηρείται και στους ενισχυμένους με K καταλύτες, αν και σε αυτή την περίπτωση ο όγκος των πόρων με διάμετρο περίπου στα 6.0 nm μειώνεται φανερά. Μια παρόμοια επίδραση εξαιτίας της προσθήκης K έχει παρατηρηθεί σε δείγματα K/Al_2O_3 [1]. Μια μείωση περίπου 20% στην S_{BET} και στον όγκο των πόρων λαμβάνεται από την προσθήκη ~5wt.% K_2O σε υπόστρωμα Al_2O_3 και αποδίδεται σε μια ουσιαστική μείωση του ποσού των πόρων με διάμετρο μεγαλύτερη των 6.0 nm. Σύμφωνα με τους συγγραφείς αυτή η δραστική αλλαγή στην κατανομή μεγέθους πόρων με την προσθήκη του καλίου θα μπορούσε να αποδοθεί στον φραγμό των στενώσεων μεταξύ των πόρων ή στο φραγμό των στενών εισόδων των πόρων.



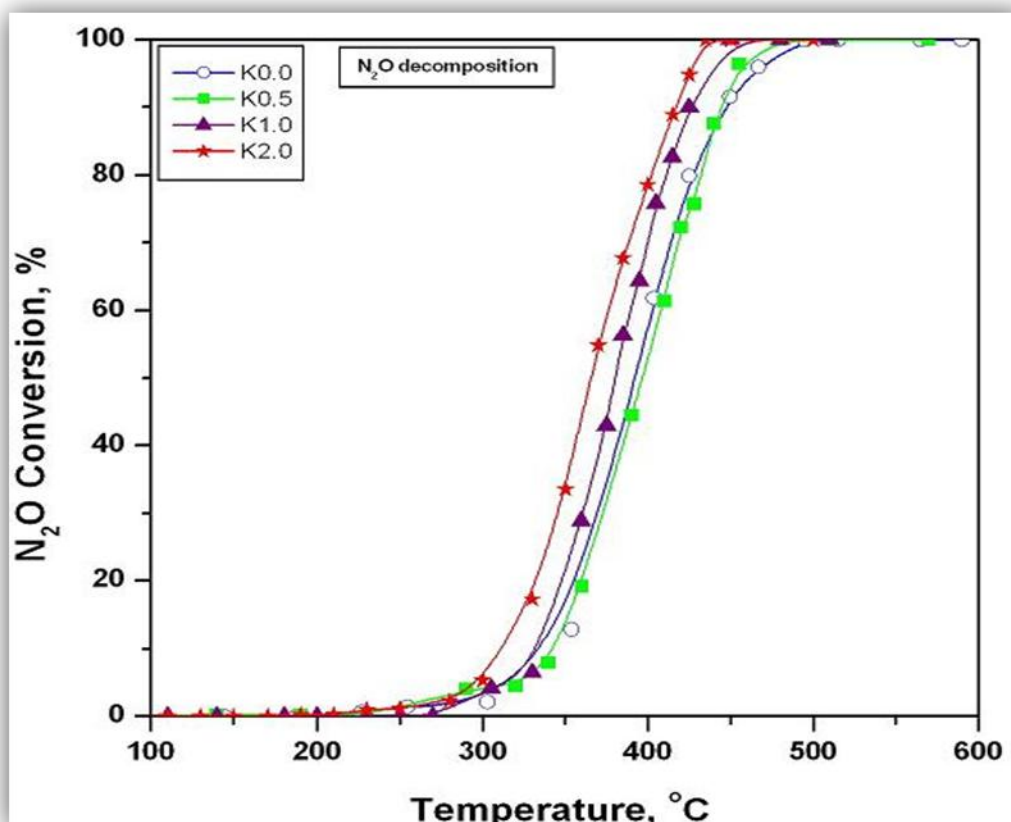
Σχήμα 28 : Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N₂



Σχήμα 29 : Κατανομή μεγέθους πόρων

5.2 Καταλυτική μετατροπή του N_2O

Στο σχήμα 30 απεικονίζεται η διάσπαση του N_2O συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες: Pt(K0)/Al-CeLa, Pt(K0.5)/Al-CeLa, Pt(K1.0)/Al-CeLa και Pt(K2.0)/Al-CeLa.



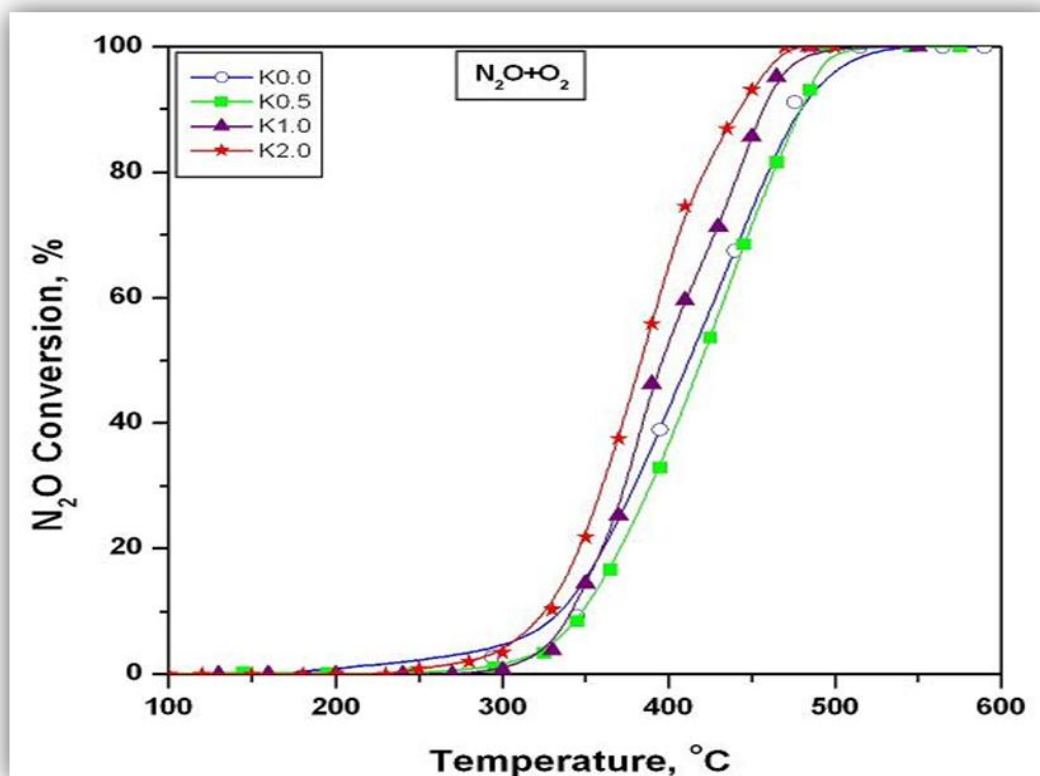
Σχήμα 30: Διάσπαση N_2O συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Pt(K0)/Al-CeLa, Pt(K0.5)/Al-CeLa, Pt(K1.0)/Al-CeLa, Pt(K2.0)/Al-CeLa

Παρατηρώντας τις καμπύλες μετατροπής, είναι εμφανές ότι ο μη-τροποποιημένος καταλύτης, επιτυγχάνει πλήρης μετατροπή του N_2O σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία (600 °C).

Η προσθήκη όμως του Καλίου βελτιώνει την δραστικότητα των καταλυτών, μετατοπίζοντας τις καμπύλες μετατροπής σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, με τον καταλύτη Pt(K2.0)/Al-CeLa να εμφανίζει την βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά και να επιτυγχάνει πλήρης μετατροπή του N_2O στους 440 °C.

5.3 Καταλυτική μετατροπή του N_2O παρουσία O_2

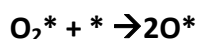
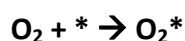
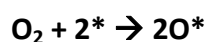
Η προσθήκη O_2 στο ρεύμα τροφοδοσίας επηρεάζει την δραστικότητα των καταλυτών, μετατοπίζοντας την καμπύλη μετατροπής του N_2O σε υψηλότερες θερμοκρασίες (σχήμα 31).

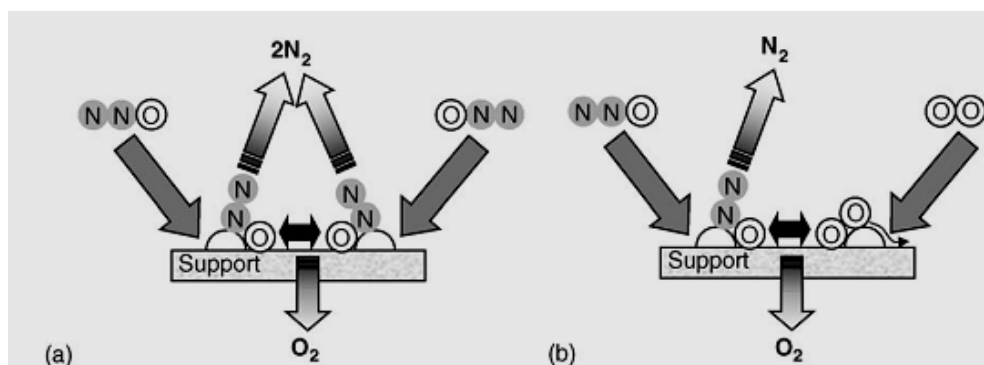


Σχήμα 31: Διάσπαση N_2O συναρτήσει της θερμοκρασίας παρουσία 2% O_2 για τους καταλύτες Pt(K0)/Al-CeLa, Pt(K0.5)/Al-CeLa, Pt(K1.0)/Al-CeLa, Pt(K2.0)/Al-CeLa

Είναι φανερό ότι την βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά εμφανίζει ο τροποποιημένος καταλύτης Pt(K2.0)/Al-CeLa, καθώς φαίνεται να επηρεάζεται σε μικρότερα βαθμό από την παρουσία του O_2 .

Η παρεμπόδιση που προκαλεί το O_2 αποδίδεται στην ανταγωνιστική προσρόφησή του στην μεταλλική επιφάνεια (*), στις ίδιες θέσεις που προσροφάται και το N_2O , σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



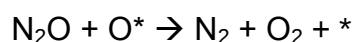
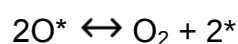
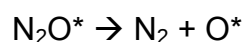
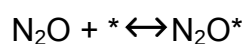


Σχήμα 32: Απεικόνιση της παρεμποδιστικής δράσης του O₂.

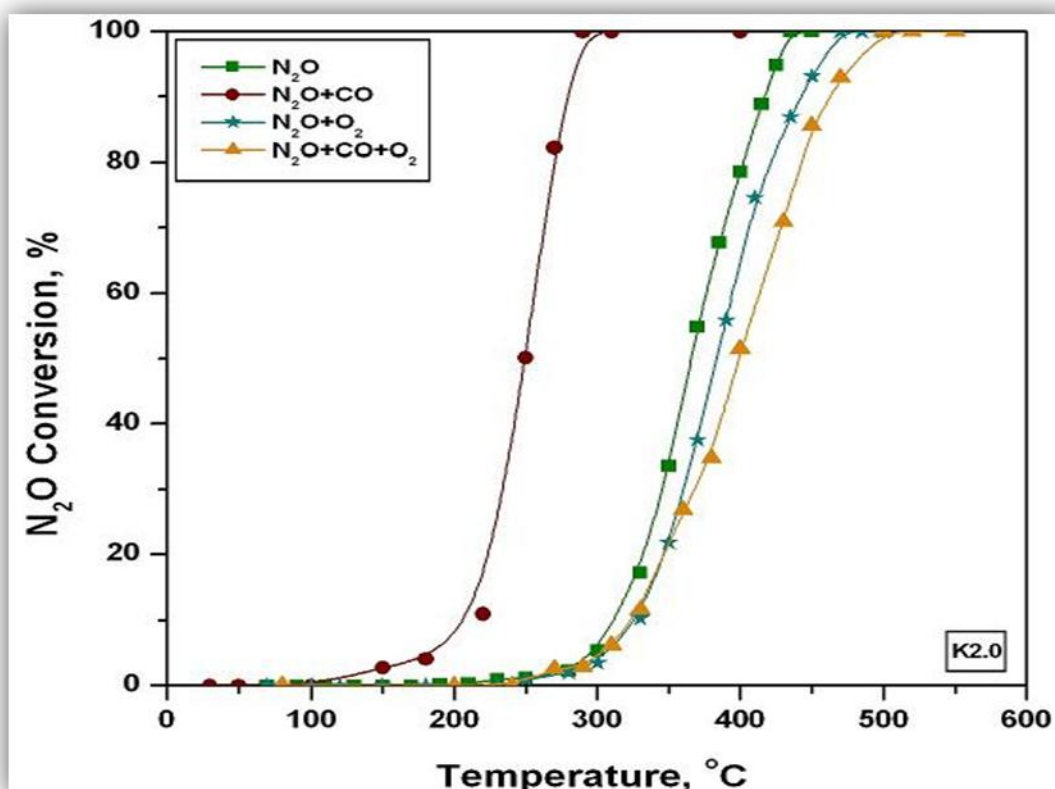
Το O₂ στην τροφοδοσία προκαλεί αντιστρεπτή παρεμπόδιση της δραστηρότητας του καταλύτη και δεν απενεργοποιεί μόνιμα τον καταλύτη καθώς σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν απουσία ή παρουσία O₂ παρατηρήθηκε ότι μετά την αφαίρεση του O₂ από την τροφοδοσία η μετατροπή του N₂O επανέρχεται στα επίπεδα που αντιστοιχούν στην απόδοση του καταλύτη κατά την απουσία O₂ στην τροφοδοσία.

5.4 Καταλυτική μετατροπή του N₂O παρουσία CO (απουσία και παρουσία O₂)

Λαμβάνοντας υπόψη τον μηχανισμό της καταλυτικής διάσπασης του N₂O,



η ύπαρξη ενός αναγωγικού μέσου (CO) στο ρεύμα τροφοδοσίας αναμένεται να βελτιώσει την καταλυτική δραστηρότητα του συστήματος, καθώς η απομάκρυνση του προσροφημένου οξυγόνου από την επιφάνεια του καταλύτη, είναι δυνατόν να επιτευχθεί ευκολότερα.

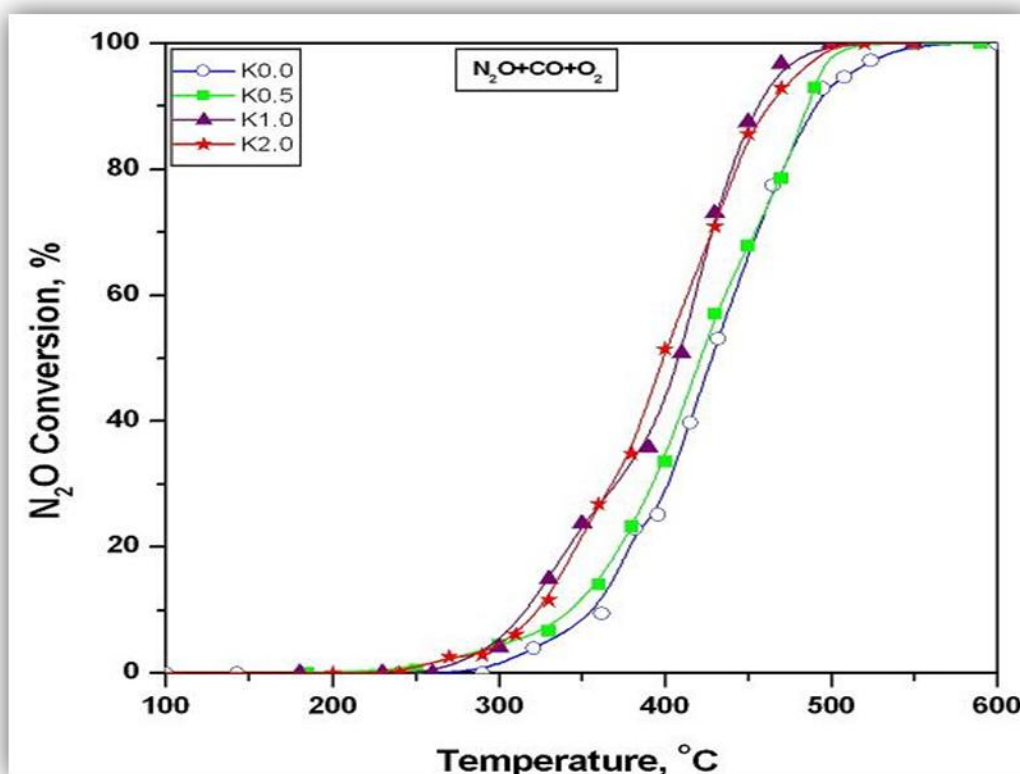


Σχήμα 33: Επίδραση αναγωγικού μέσου στην διάσπαση του N_2O , για τον βέλτιστα τροποποιημένο καταλύτη Pt(K2.0)/Al-CeLa, απουσία και παρουσία O_2 .

Όπως φαίνεται από το σχήμα 33, η παρουσία του αναγωγικού μέσου CO στο ρεύμα τροφοδοσίας, αυξάνει σημαντικά την απόδοση του καταλύτη μετατοπίζοντας την καμπύλη μετατροπής του N_2O σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με αυτές που παρατηρήθηκαν στην άμεση διάσπαση του N_2O . Συγκεκριμένα, παρουσία CO, επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή του N_2O σε θερμοκρασία $290^\circ C$ σε σύγκριση με τους $440^\circ C$ απουσία αναγωγικού μέσου.

Η θετική επίδραση του CO αποδίδεται στην απομάκρυνση των επιφανειακών ατόμων οξυγόνου που σχηματίζονται κατά την διασπαστική ρόφηση του N_2O στις ενεργές επιφανειακές θέσεις.

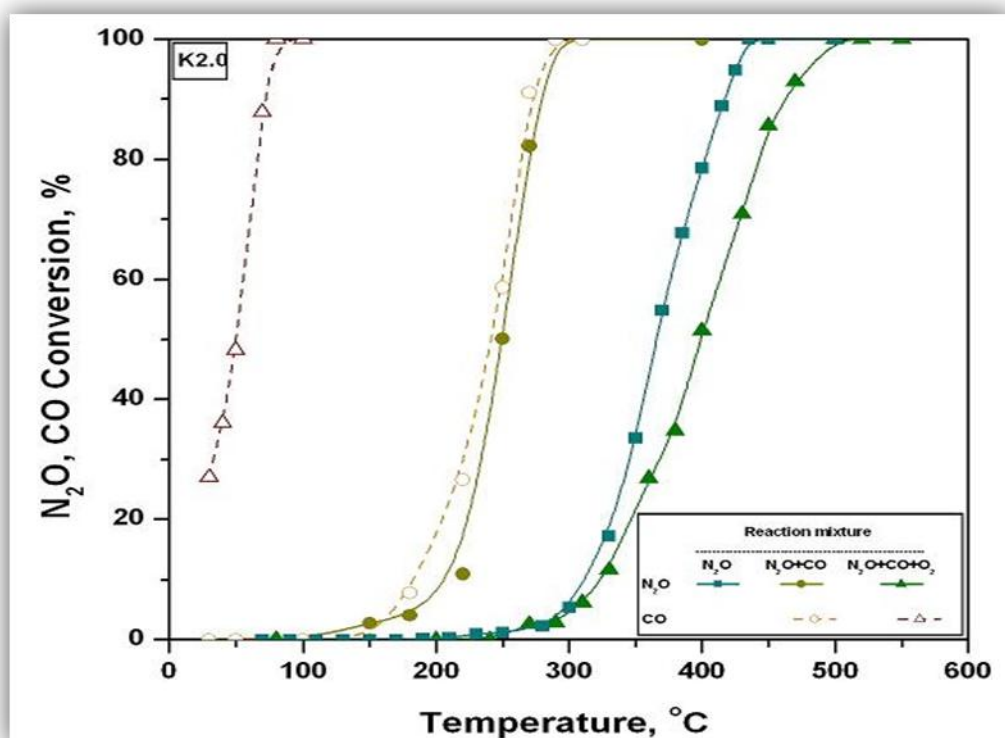
Η προσθήκη O_2 (2%) στην τροφοδοσία οδήγησε σε μείωση της δραστηριότητας των καταλυτών στην διάσπαση του N_2O , μετακινώντας τις καμπύλες μετατροπής σε υψηλότερες θερμοκρασίες από την αρχικές καμπύλες μετατροπής του N_2O (σχήμα 34).



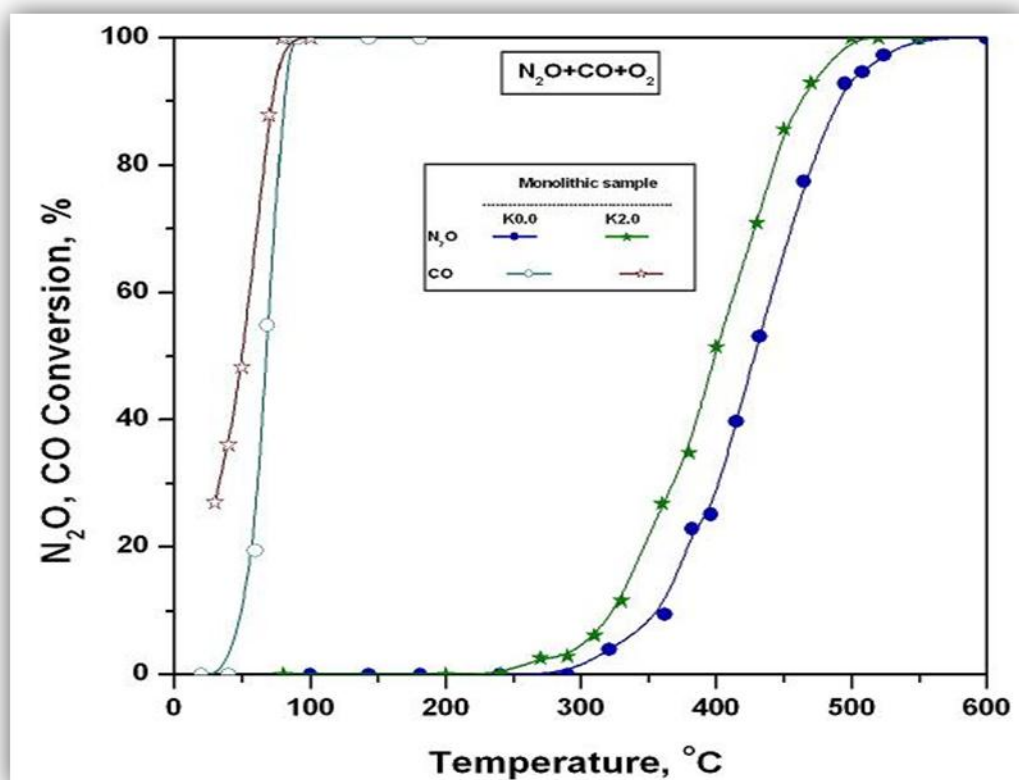
Σχήμα 34: Επίδραση αναγωγικού μέσου στην διάσπαση του N₂O παρουσία O₂.

Αυτή η συμπεριφορά αποδίδεται στην σχεδόν πλήρη οξείδωση του CO σε CO₂ σε θερμοκρασίες μικρότερες των 250°C.

Στο σχήμα 35 απεικονίζονται οι καμπύλες μετατροπής των N₂O και CO απουσία και παρουσία O₂. Είναι φανερό ότι κάτω από αναγωγικές συνθήκες (απουσία O₂) οι καμπύλες μετατροπής του N₂O και του CO σχεδόν συμπίπτουν, κάτι που υποδηλώνει ότι η οξείδωση του CO πραγματοποιείται μέσω του O_{ads} που παράγεται κατά την διάσπαση του N₂O. Ωστόσο, παρουσία O₂, το CO μετατρέπεται πλήρως, σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία (~80° C) μέσω της αντίδρασης του με το O₂, ενώ η καμπύλη διάσπασης του N₂O μετατοπίζεται σε αρκετά υψηλότερες θερμοκρασίες.

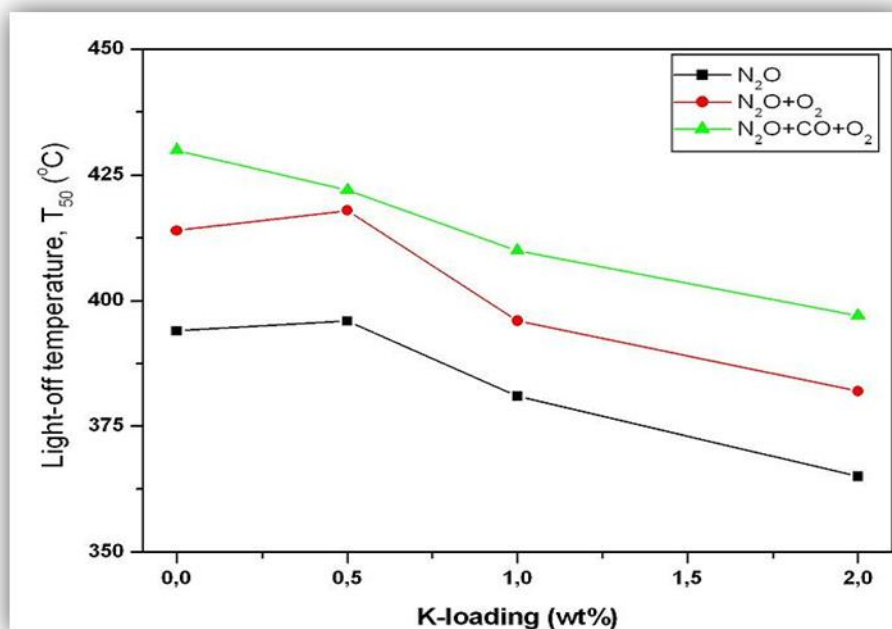


Σχήμα 35: Διάσπαση N_2O και CO απουσία και παρουσία O_2 .

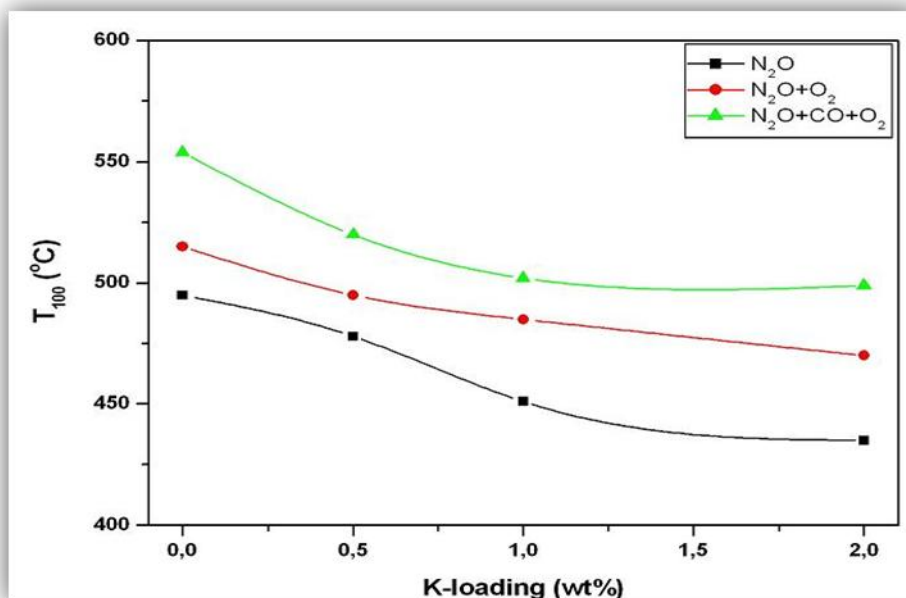


Σχήμα 36: Διάσπαση N_2O και CO απουσία και παρουσία O_2 για τον μη-τροποποιημένο και τον βέλτιστα τροποποιημένο καταλύτη.

Στα σχήματα 37 και 38, απεικονίζονται οι θερμοκρασίες για 50% (T_{50}) και για 100% (T_{100}) μετατροπή του N_2O συναρτήσει της φόρτισης με Κ.



Σχήμα 37: Θερμοκρασία για 50% μετατροπή του N_2O συναρτήσει της φόρτισης.



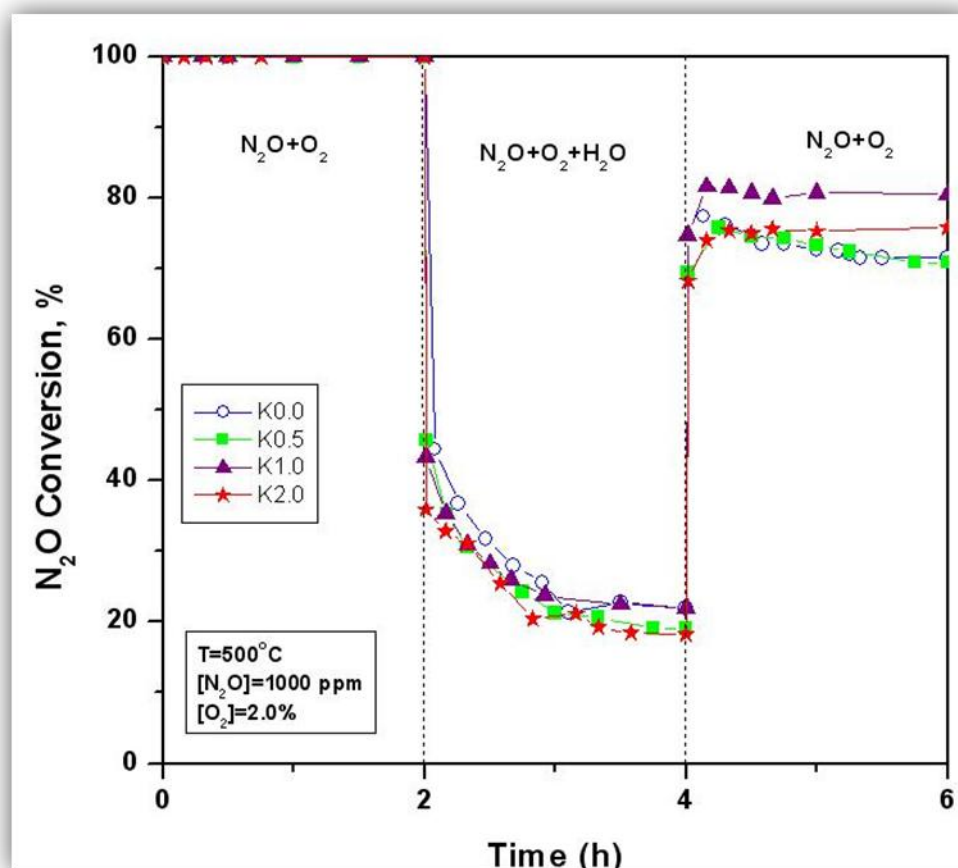
Σχήμα 38 : Θερμοκρασία για 100% μετατροπή του N_2O συναρτήσει της φόρτισης

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, η απομάκρυνση των ατόμων οξυγόνου που προήρθαν από την διάσπαση του N_2O είναι ένας κρίσιμος παράγοντας για την καταλυτική δραστηριότητα. Επομένως, η προσθήκη CO ενισχύει σημαντικά την διάσπαση του N_2O «δεσμεύοντας» το οξυγόνο (O_{ads}) που έχει ροφηθεί στα ενεργά κέντρα.

Αντιθέτως, η μετατροπή του N_2O δεν ενισχύεται από τα αναγωγικά μέσα, όταν στην αέρια φάση υπάρχει οξυγόνο. Το αναγωγικό μέσο αντιδρά σε χαμηλές θερμοκρασίες με το O_2 , με αποτέλεσμα να περιορίζεται ο ρόλος που έχει να δεσμεύει το ροφημένο οξυγόνο από την επιφάνεια του καταλύτη.

5.5 Καταλυτική μετατροπή του N_2O παρουσία H_2O

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση του H_2O (3%) παρουσία O_2 (2%) και για τους τέσσερις καταλύτες (σχήμα 39).



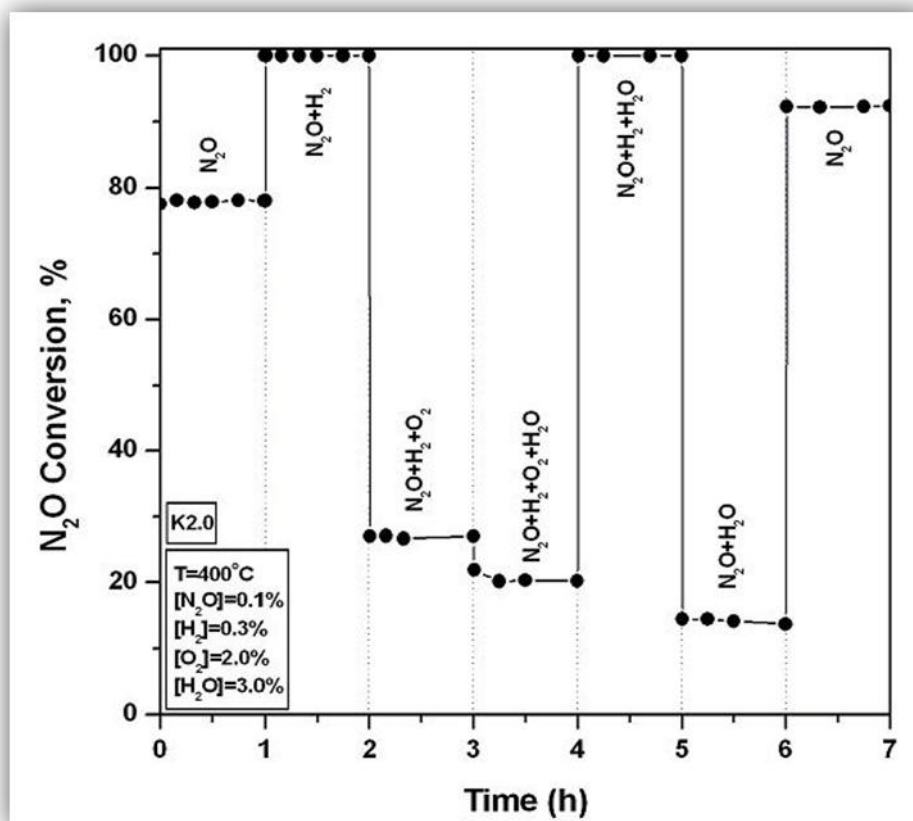
Σχήμα 39 : Διάσπαση N_2O παρουσία H_2O (3%) και O_2 (2%)

Όπως φαίνεται και από το παραπάνω διάγραμμα, η παρουσία 3% H_2O στο ρεύμα τροφοδοσίας παρεμπόδισε σε μεγάλο βαθμό την διάσπαση του N_2O (ποσοστό διάσπασης 20-25% N_2O), υποδηλώνοντας την αρνητική επίδραση της παρουσίας H_2O στην διάσπαση του N_2O . Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των ενισχυμένων με K καταλυτών, πράγμα που υποδηλώνει ότι η έκταση της δηλητηρίασης από το H_2O είναι ανεξάρτητη του φορτίου του ενισχυτή. Η απομάκρυνση του H_2O από το ρεύμα τροφοδοσίας, είχε ως αποτέλεσμα την ανάκτηση της δραστηριότητας των καταλυτών σε ποσοστό 70-80%, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η επίδραση του H_2O είναι μερικώς αντιστρεπτή. Παρόμοια επίδραση από την παρουσία του H_2O παρατηρήθηκε κατά την διάσπαση του N_2O σε καταλύτες $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [2] αν και σ' αυτή την περίπτωση η παρεμποδιστική δράση του H_2O ήταν πλήρως αντιστρεπτή.

Η μη αντιστρεπτή επίδραση του H_2O στην παρούσα περίπτωση αποδίδεται στην οξείδωση των ενεργών κέντρων Pt, η οποία παρεμποδίζει την ρόφηση και κατ' επέκταση την διάσπαση του N_2O . Η εξήγηση αυτή συνηγορεί με την πλήρη επαναφορά της δραστηριότητας του καταλύτη μετά από επιτόπια αναγωγή με H_2 [3].

Προκειμένου να διερευνηθεί περαιτέρω η επίδραση του H_2O καθώς οι πιθανές συνθήκες επανεργοποίησης του καταλύτη, μελετήθηκε η διάσπαση του N_2O κατά τη διάρκεια ενός πειράματος βηματικών μεταβολών, όπου οι συνθήκες αντίδρασης μεταβάλλονταν περιοδικά (σχήμα 40). Κατά τη διάρκεια του πρώτου βήματος, όταν ο καταλύτης εκτίθεται μόνο σε N_2O , η μετατροπή του N_2O παραμένει σταθερή και ίση με 80%. Προσθήκη H_2 στο μίγμα αντίδρασης οδηγεί σε πλήρη μετατροπή του N_2O , υποδηλώνοντας την ευεργετική επίδραση του H_2 , λόγω του «καθαρισμού» της επιφάνειας από ροφημένο O_2 . Όμως η προσθήκη O_2 στο μίγμα $\text{N}_2\text{O}+\text{H}_2$ οδηγεί σε σημαντική πτώση της μετατροπής N_2O στο ~25%. Η τιμή αυτή είναι αρκετά χαμηλότερη απ' αυτήν που αντιστοιχεί στο μίγμα $\text{N}_2\text{O}+\text{O}_2$ υποδηλώνοντας την συνεργιστική δράση του H_2 και του O_2 προς την κατεύθυνση της απενεργοποίησης. Να σημειωθεί ότι παρόμοια παρεμπόδιση παρατηρείται και στην περίπτωση της ανεξάρτητης παρουσίας H_2O (μίγμα $\text{N}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}$), δείχνοντας ότι το μίγμα H_2+O_2 έχει παρόμοια επίδραση με το H_2O . Τέλος, αυτό που είναι εξαιρετικά ενδιαφέρον είναι ότι όταν το H_2O συνυπάρχει με το H_2 αλλά όχι με το O_2 (μίγμα $\text{N}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$) η

μετατροπή του N_2O είναι 100%. Το τελευταίο είναι ιδιαίτερης σημασίας αφού υποδηλώνει ότι κάτω από συνθήκες έλλειψης O_2 το H_2 μπορεί να άρει την δηλητηρίαση που προκαλείται εξαιτίας του H_2O .



Σχήμα 40 : Διάσπαση N_2O παρουσία H_2O (3%)

Βιβλιογραφία 5^{ου} κεφαλαίου

- [1] R. N. Nickolov, R. M. Edreva-Kardjieva, V. J. Kafedjiysky, D. A. Nikolova, N. B. Stankova, D. R. Mehandjiev, Appl. Catal. A 190 (2000) 191
- [2] V. G. Komvokis, G. E. Marnellos, I. A. Vasalos, K. S. Triantafyllidis, Appl. Catal. B 89(2009) 627
- [3] Α. Δρόσου, Έπίδραση των δομικών ενισχυτών CeO_2 και La_2O_3 στην επιφανειακή και καταλυτική συμπεριφορά μονολιθικών καταλυτών $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ κατά τη διάσπαση του N_2O , Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Συμπεράσματα - προτάσεις

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης τόσο δομικών (CeO_2 , La_2O_3) όσο και επιφανειακών ενισχυτών (K), σε μονολιθικούς καταλύτες $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, κατά την αντίδραση διάσπαση του N_2O . Τα κυριότερα συμπεράσματα που απορρέουν από την παρούσα μελέτη συνοψίζονται παρακάτω:

1. Η καταλυτική αποδοτικότητα μονολιθικών καταλυτών $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ κατά την διάσπαση του N_2O βελτιώθηκε σημαντικά μέσω τροποποίησης του φορέα με οξειδία λανθανιδών (CeO_2 , La_2O_3) και παράλληλη προσθήκη αλκαλίων (K).
2. Η βέλτιστη de- N_2O συμπεριφορά παρατηρήθηκε για τον καταλύτη $\text{Pt}(\text{K}2.0)/\text{Al-CeLa}$, ο οποίος επιτυγχάνει πλήρη μετατροπή του N_2O σε θερμοκρασίες $< 450^\circ\text{C}$, ακόμα και κάτω από οξειδωτικές συνθήκες.
3. Η προσθήκη CO στο ρεύμα τροφοδοσίας κάτω από αναγωγικές συνθήκες οδηγεί σε σημαντική ενίσχυση της διάσπασης του N_2O , οδηγώντας στην πλήρη μετατροπή του σε θερμοκρασίες $< 300^\circ\text{C}$. Η ευεργετική επίδραση του CO αποδίδεται στον “καθαρισμό” της επιφάνειας από ισχυρά ροφημένο οξυγόνο, το οποίο παρεμποδίζει την διάσπαση του N_2O .
4. Η προωθητική επίδραση του CO, παρεμποδίζεται σημαντικά κάτω από οξειδωτικές συνθήκες εξαιτίας της εκλεκτικής του οξείδωσης με το οξυγόνο της αέριας φάσης και την μετέπειτα παρεμπόδιση του “καθαρισμού” της επιφάνειας από ισχυρά ροφημένο οξυγόνο (O_{ads}).
5. Η παρουσία νερού ρεύμα τροφοδοσίας επιδρά αρνητικά στην διάσπαση του N_2O εξαιτίας κυρίως της ανταγωνιστικής χημειορόφησης με το N_2O .
6. Κάτω από συνθήκες έλλειψης O_2 το H_2 μπορεί να άρει αποτελεσματικά την δηλητηρίαση που προκαλείται εξαιτίας του H_2O .

Προτάσεις για περαιτέρω μελέτη

- Μελέτη μέσω προηγμένων τεχνικών δομικής και επιφανειακής ανάλυσης (XRD, TEM, XPS, ..) του μηχανισμού δράσης τόσο των δομικών όσο και των επιφανειακών ενισχυτών, προκειμένου να αποσαφηνιστεί η ανεξάρτητη ή εν συνεργία επίδραση των προωθητών στην επιφανειακή και κατ' επέκταση στην καταλυτική συμπεριφορά.
- Μελέτη της επίδρασης τόσο των δομικών όσο και των επιφανειακών ενισχυτών κατά την επιτέλεση αντιδράσεων οξείδωσης (π.χ. οξείδωση πτητικών οργανικών ρύπων) δεδομένης της εξαιρετικής οξειδωτικής συμπεριφοράς των καταλυτών που αναπτύχθηκαν.
- Μελέτη διαφορετικών υποστρωμάτων, με σκοπό την ανάπτυξη υδροθερμικά σταθερών καταλυτικών συστημάτων κάτω από συνθήκες που προσομοιάζουν βιομηχανικά απαέρια καύσης.
- Επίδραση της παρουσίας και άλλων ρύπων που συνυπάρχουν στα απαέρια διεργασιών καύσης (NO_x , SO_2 , κ.α.) στην απομάκρυνση του N_2O .