ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ»

Καταλυτική αντιμετώπιση πτητικών οργανικών ρύπων (VOCs): παρούσα κατάσταση και προοπτικές

ΚΟΥΤΟΥΣΗ ΒΑΣΙΛΙΚΗ

Επιβλέπων : Μιχαήλ Κονσολάκης, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Παραγωγής & Διοίκησης, Πολυτεχνείου Κρήτης

ΧΑΝΙΑ, 2014

Μεταπτυχιακή Διατριβή

«Καταλυτική αντιμετώπιση πτητικών οργανικών ρύπων (VOCs): παρούσα κατάσταση και προοπτικές»

Κουτούση Βασιλική

Γενικό Τμήμα
του
Πολυτεχνείου Κρήτης

Τριμελής Επιτροπή:

- **Μιχαήλ Κονσολάκης**
  Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης, Πολυτεχνείου Κρήτης (επιβλέπων)

- **Ιωάννης Γεντεκάκης**
  Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείου Κρήτης

- **Νικόλαος Καλλίθρακας-Κόντος**
  Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείου Κρήτης

Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια απόκτησης του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης (ΜΔΕ) στον τομέα Χημείας, του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

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

Ευχαριστίες στον κ. Ιωάννη Γεντεκάκη, και τον κ. Νικόλαο Καλλίθρακα-Κόντο, καθηγητές του Πολυτεχνείου Κρήτης, για το χρόνο που διέθεσαν για την παρούσα εργασία και την καλή συνεργασία.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην οικογένεια μου, και ιδιαιτέρως στο σύζυγο μου για την πολύτιμη ηθική συμπαράσταση τους.

Χανιά, 2014

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4Ο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^{Ο}

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^{Ο}

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Πολλές έρευνες έχουν γίνει με σκοπό την μελέτη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Ο άνθρωπος καθώς και κάθε ζωντανός οργανισμός που υπάρχει στο περιβάλλον, βρίσκεται εκτεθειμένος σε αυτήν. Το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης δεν είναι πρόσφατο, αλλά έχει παρατηρηθεί από πολύ παλιά, πριν την βιομηχανική επανάσταση.

Με την έννοια του ρύπου μπορούμε να χαρακτηρίσουμε κάθε αέριο που είναι τοξικό και έχει βλαβερές συνέπειες προς το περιβάλλον. Οι ρύποι ποικίλλουν ανάλογα με την προέλευση τους. Φυσικές πηγές είναι τα ηφαίστεια, οι πυρκαγιές των δασών, οι ωκεανοί, η βιολογική αποσύνθεση κ.α. Για την ανθρωπογενή ατμοσφαιρική ρύπανση μπορούμε να θεωρήσουμε σαν κύριες πηγές, τα μέσα μεταφοράς, την οικιακή θέρμανση, και τις βιομηχανικές εκπομπές.

Οι κύριοι αέριοι ρύποι είναι το CO, τα οξείδια του θείου και του αζώτου, τα αιωρούμενα σωματίδια και οι πτητικές οργανικές ενώσεις. Οι βασικές συνέπειες που σχετίζονται με αυτά είναι το φαινόμενο του θερμοκηπίου, η τρύπα του όζοντος, η όξινη βροχή, και το φωτοχημικό νέφος.

Με τον όρο πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) αναφερόμαστε στις οργανικές ενώσεις των οποίων η πίεση ατμού είναι τουλάχιστον 0,01 kPa, στους 25^{o}C, και χαρακτηρίζονται από μικρή διαλυτότητα στο νερό. Σε αυτές μπορούν να συμπεριληφθούν ενώσεις όπως αλκάνια, αλκοόλες, κετόνες, αλδεΰδες, αρωματικοί υδρογονάνθρακες κ.α. Συνήθως προέρχονται από βιομηχανίες, καυσαέρια οχημάτων, πρατήρια υγρών καυσίμων κλπ.

Οι οργανικές πτητικές ενώσεις έχουν υποστεί σοβαρούς περιορισμούς. Ελέγχονται από την Ευρωπαϊκή Οδηγία 1999/13/EC και οι βιομηχανικές εγκαταστάσεις ακολουθούν συγκεκριμένα πρότυπα εκπομπής.

Η χρήση αντιρρυπαντικών τεχνολογιών είναι διαδεδομένη για την αντιμετώπιση του προβλήματος της ρύπανσης. Οι τεχνολογίες αυτές, δραστηριοποιούνται κυρίως προς τον κλάδο της κατάλυσης. Η καταλυτική οξείδωση μπορεί να γίνει με την χρήση ευγενών μετάλλων υποστηριγμένα σε διάφορους

φορείς, οξείδια μετάλλων, μίγματα ευγενών μετάλλων με οξείδια, αλλά και με την χρήση συστημάτων μεικτών οξειδίων ενισχυμένα με σπάνιες γαίες.

Οι καταλύτες των ευγενών μετάλλων είναι πολύ αποτελεσματικοί για την οξείδωση των πτητικών οργανικών ενώσεων σε χαμηλή θερμοκρασία. Όμως το κόστος των μετάλλων σε συνδυασμό με το γεγονός ότι δηλητηριάζονται εύκολα, καθιστά αποτρεπτική την χρήση τους. Έτσι οι μελέτες κινούνται προς την εύρεση αποτελεσματικών καταλυτικών συστημάτων με μέταλλα και οξείδια μετάλλων ενισχυμένα με σπάνιες γαίες (La, Ce) ή οξείδια τους, που εμφανίζουν πολύ καλή καταλυτική δράση, και χαμηλό κόστος.

ABSTRACT

A lot of research has taken place in order to study air pollution. Mankind as well as every other living organism is exposed to this. This problem is not recent, in fact it was first observed a long time ago, before the industrial revolution.

With the term pollution we can describe all toxic gases which have harmful consequences towards the environment. Natural sources of pollutants are volcanoes, forest fires, oceans and biological deterioration. As far as air pollution caused by man, we can consider as main sources, transportation, home heating and industrial exhausts.

Main air pollutants are carbon monoxide, sulfur and nitrogen oxides, particulate matters, and volatile organic compounds. The main consequences related to the above are the greenhouse effect, the ozone layer issue, acid rain, and photochemical smog.

With the term volatile organic compounds we refer to organic compounds whose gas pressure is at least 0,01 kPa at 25 ^{o}C and which are characterized by their low solubility in water. VOCs include alkenes, alcohols, aldehydes, aromatics, halogenated hydrocarbons. They usually originate from industries emissions, car exhausts, gasoline stations etc.

VOC's emissions are controlled by European Guideline 1999/13/EC and industrial facilities follow specific exhaust standards.

The use of anti- pollution technologies is widespread in order to deal with the pollution problem. These technologies concentrate mainly in the process of catalysis. Catalytic oxidation may take place with either the use of noble metals supported on active phases, metal oxides, mixtures of noble metals with oxides, as well as the use of mixed oxide systems doped with rare earths.

The catalysts of noble metals are very affective in the oxidation of VOCs in low temperatures. However, the cost of metals in combination with the fact that they are poisoned easily makes their use impractical. Thus, studies are moving towards the discovery of effective catalytic systems made of metals or metal oxides doped

with rare earths or their oxides, which have shown very effective catalytic action combined with low cost.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^{Ο}

ΕΙΣΑΓΩΓΗ -ΣΚΟΠΟΣ

Οι Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (VOC Volatile Organic Compound) θεωρούνται η πιο σημαντική τάξη αέριων ρύπων και προέρχονται από διάφορες βιομηχανικές διαδικασίες και δραστηριότητες μεταφοράς. Περιέχουν ένα ευρύ φάσμα ενώσεων όπως αλκάνια, αλκοόλες, κετόνες, αλδεΰδες, παραφίνες, ολεφίνες, αρωματικούς και αλογονομένους υδρογονάνθρακες. Η αντιμετώπιση των εκπομπών των VOCs είναι εξαιρετικού ενδιαφέροντος εξαιτίας της υψηλής τοξικότητάς τους και της ευκολίας τους να διασπείρονται στην ατμόσφαιρα. Η απελευθέρωση αυτών των βλαβερών ενώσεων στην ατμόσφαιρα έχει περιβαλλοντικές επιπτώσεις και σχετίζεται με την καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος και το σχηματισμό όζοντος σε πολύ χαμηλά επίπεδα επηρεάζοντας έτσι, το φαινόμενο του θερμοκηπίου και το σχηματισμό της όξινης βροχής.

Τα τελευταία χρόνια έντονο είναι το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας προς την κατεύθυνση της εφαρμογής διάφορων καταλυτικών συστημάτων με σκοπό την μείωση της συγκέντρωσης των πτητικών οργανικών ενώσεων.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι αφενός να καταδείξει τις αρνητικές συνέπειες των πτητικών οργανικών ρύπων και αφετέρου να καταγράψει τις πρόσφατες ερευνητικές προσπάθειες προς την κατεύθυνση της καταλυτικής αντιμετώπισης των πτητικών οργανικών ρύπων. Ειδικότερα στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται οι πηγές εκπομπής των VOCs, οι περιβαλλοντικές τους επιπτώσεις, οι νομοθετικές ρυθμίσεις που διέπουν τις εκπομπές VOCs, καθώς και οι τεχνολογίες αντιμετώπισης των VOCs, με ιδιαίτερη έμφαση στις καταλυτικές τεχνολογίες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^o

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρουσία ρύπων στην ατμόσφαιρα ονομάζεται ατμοσφαιρική ρύπανση. Οι ρύποι είναι κάθε είδος ουσιών, θορύβου, ακτινοβολίας ή άλλων μορφών ενέργειας, σε τέτοια ποσότητα, διάρκεια ή συγκέντρωση, έτσι ώστε να είναι δυνατόν να προκληθούν δυσμενείς επιπτώσεις για την ανθρώπινη υγεία, καθώς επίσης και σε ζωντανούς οργανισμούς, αλλά και στο περιβάλλον, μετατρέποντας το ακατάλληλο για τη διαβίωση των οργανισμών.

Στην περίπτωση που τα επίπεδα της ρύπανσης είναι υψηλά τότε λέγεται ότι έχουμε «Νέφος». Στην Αγγλική γλώσσα αναφέρεται ως SMOG (*αιθαλομίχλη*). Η λέξη προέρχεται από τις λέξεις SMOke (αιθάλη) και foG (ομίχλη). Η κατανάλωση υλικών καυσίμων είναι αυτή που ευθύνεται σχεδόν αποκλειστικά για την πρόκληση της βιομηχανικής αιθαλομίχλης, ειδικά κάρβουνου, σε στάσιμες πηγές όπως είναι τα χυτήρια και μεγάλοι σταθμοί παραγωγής ενέργειας. Τα κύρια συστατικά της βιομηχανικής αιθαλομίχλης είναι τα οξείδια του θείου (SO_X) και τα αιωρούμενα σωματίδια. Όταν συνδυαστεί με υψηλή σχετική υγρασία τότε έχουμε την παρουσία του Νέφους Αιθαλομίχλης. Η φωτοχημική αιθαλομίχλη μπορεί να δημιουργηθεί από εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα, οξειδίων του αζώτου, και υδρογονανθράκων τα οποία αντιδρούν μεταξύ τους παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας, προκαλώντας ατμοσφαιρική ρύπανση. Η εμφάνιση της φωτοχημικής αιθαλομίχλης οφείλεται κυρίως στις εκπομπές των τροχοφόρων, και σε μικρότερο βαθμό στις στάσιμες πηγές.

Ο άνθρωπος εισπνέει καθημερινά περίπου 15 m^3 αέρα. Η αναπνοή αποτελεί τον κυριότερο τρόπο έκθεσης του σε επικίνδυνες ουσίες. Η φύση της έκθεσης σε ατμοσφαιρικούς ρύπους και το μέγεθος του πληθυσμού που εκτίθεται σε αυτούς, εξετάζονται με ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την κατανόηση των διεργασιών που προκαλούν την ρύπανση της ατμόσφαιρας.

2.2 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΣΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

Η ιστορία της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης έχει ως σημείο αναφοράς την βιομηχανική επανάσταση, αφού η βιομηχανία διαδραμάτισε σημαντικό ρόλο.

· *Πριν από την βιομηχανική επανάσταση*

Η περιβαλλοντική ρύπανση είναι ένα φαινόμενο που εμφανίστηκε πολύ παλιά. Ο κύριος λόγος που οι πρώτες φυλές ζούσαν ως νομάδες, ήταν η ανάγκη να απομακρύνονται από την δυσοσμία την οποία δημιουργούσαν τα απόβλητα των ζώων και των ανθρώπων. Η ανακάλυψη της φωτιάς δημιούργησε επιπλέον ρύπους στην ατμόσφαιρα, στις περιοχές που κατοικούσαν, με προϊόντα που προέρχονταν από ατελή καύση. Το πρόβλημα μετατοπίστηκε προς την ευρύτερη περιοχή, με την ανακάλυψη της καμινάδας, με αποτέλεσμα η ατμόσφαιρα να είναι καπνώδης σε πυκνοκατοικημένες περιοχές. Ο πατέρας της Ιατρικής ο Ιπποκράτης ήταν ο πρώτος που έγραψε για την συσχέτιση ανάμεσα σε επιδημικά φαινόμενα και τις καιρικές συνθήκες τον 4^o αι. π.Χ. και ήταν ο πρώτος που χαρακτήρισε την υγιεινή των πόλεων ανάλογα με τον προσανατολισμό τους και τις τοπικές μετεωρολογικές συνθήκες. Αυτές οι γνώσεις εμπλουτίσθηκαν από την περίφημη Ιατρική σχολή της Αλεξάνδρειας (1ο αι. π.Χ.) και τον Βιτρούβιο ο οποίος έγραψε σχετικά με τον ορθό προσανατολισμό κτιρίων, δρόμων και πόλεων. Χαρακτηριστική είναι η αναφορά του Ρωμαίου φιλόσοφου Σενέκα στην κακή ποιότητα του αέρα στην Ρώμη το 61 μ.Χ.

«Μόλις έφυγα μακριά από τον πνιγερό αέρα
της Ρώμης και από τη βρωμιά των
καπνοδόχων που κάπνιζαν, διαχέοντας
ολόγυρα θανατηφόρα αέρια και αιθάλη,
ένοιωσα να αλλάζει η διάθεσή μου»,
Σενέκας, 61 μ.Χ.

Μερικούς αιώνες αργότερα, την εποχή του Μεσαίωνα και συγκεκριμένα το 1157, η σύζυγος του βασιλιά Ερρίκου του 2ου της Αγγλίας, Ελεονόρα, μετακόμισε από το Tutbury Castle του Nottingham, γιατί θεώρησε ανυπόφορη τη ρύπανση του αέρα εξ αιτίας της καύσης των ξύλων. Άλλες αναφορές από τον Μεσαίωνα γίνονται στα προβλήματα καπνού που ήταν αποτέλεσμα της καύσης του κάρβουνου, με αποτέλεσμα, ο Βασιλιάς Εδουάρδος ο $1^{ος}$, το 1307 να απαγορεύσει την χρήση του κάρβουνου στις ασβεστοκάμινους του Λονδίνου. Μαρτυρίες αναφέρουν ότι ένα άτομο τιμωρήθηκε με απαγχονισμό για παράβαση του νόμου. Η μεταλλουργία, η κεραμοποιεία και οι διαδικασίες συντήρησης κτηνοτροφικών προϊόντων ήταν οι κυριότερες δραστηριότητες που συσχετίζονταν άμεσα με την ατμοσφαιρική ρύπανση, την εποχή πριν από την βιομηχανική επανάσταση.

· *Η βιομηχανική επανάσταση*

Κατά την διάρκεια της βιομηχανικής επανάστασης τον $19^ο$ αιώνα, το κάρβουνο σε μεγάλο βαθμό, και σε μικρότερο το πετρέλαιο ήταν οι ύλες που χρησιμοποιούσαν για την παραγωγή ενέργειας, κίνησης ατμομηχανών και πλοίων, καθώς και οικιακής θέρμανσης, προκαλώντας έτσι μεγάλες ποσότητες καπνού και στάχτης με αποτέλεσμα την μόλυνση της ατμόσφαιρας. Στο Λονδίνο συνέβη το πρώτο σοβαρό επεισόδιο ατμοσφαιρικής ρύπανσης το 1875, όπου σημειώθηκαν αρκετοί θάνατοι ανθρώπων και ζώων. Σε χώρες όπως το Ηνωμένο Βασίλειο και οι ΗΠΑ, αναλαμβάνεται δράση για τον περιορισμό της αέριας ρύπανσης και αναπτύσσονται αντιρρυπαντικές τεχνολογίες.

· *Εικοστός Αιώνας*

Παρόλο, λοιπόν, που η ατμοσφαιρική ρύπανση είναι γνωστό φαινόμενο από πολύ παλιά, και δεν μπορεί να θεωρηθεί αποκλειστικό προνόμιο της σύγχρονης εποχής, μια σειρά από σοβαρά επεισόδια τις τελευταίες δεκαετίες μας υπενθύμισαν τη σοβαρότητα του προβλήματος και την ανάγκη ελέγχου της ποιότητας του αέρα που αναπνέουμε. Η αιθαλομίχλη, το 1909, στη Γλασκώβη και το Εδιμβούργο αναφέρθηκε ότι ήταν η κύρια αιτία για τον θάνατο περίπου 1000 ανθρώπων. Το 1930, πάλι σε επεισόδιο αιθαλομίχλης, στη βιομηχανική περιοχή της κοιλάδας του Meuse στο Βέλγιο εκατοντάδες άτομα αρρώστησαν, από τα οποία 60 έχασαν την ζωή τους τις επόμενες μέρες. Το 1948 στην πόλη Donora των Ηνωμένων Πολιτειών κατά την διάρκεια ενός τετραήμερου επεισοδίου ρύπανσης σημειώθηκαν 20 θάνατοι και 6,000 ασθένειες οι οποίες συσχετίστηκαν άμεσα με την αέρια ρύπανση. Για να εκτιμηθεί σωστά η σοβαρότητα του προβλήματος θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι ο πληθυσμός της πόλης ήταν μόνο 14,000 κάτοικοι. Όταν ο άνθρακας έδωσε την θέση του στο πετρέλαιο εξ’ αιτίας των αυξημένων αναγκών, το πρόβλημα της ρύπανσης μεγάλωσε καθώς και ένας άλλος τύπος ρύπανσης εμφανίστηκε, η φωτοχημική. Πρωτοεμφανίστηκε στο Λος Άντζελες των ΗΠΑ στις αρχές της δεκαετίας του 1940. Βασικές τεχνολογικές αλλαγές αυτής της περιόδου (1925-1950) είναι η εγκατάσταση αγωγών φυσικού αερίου που συνέβαλε στην αντικατάσταση του άνθρακα και πετρελαίου στη οικιακή θέρμανση με πολύ καλά αποτελέσματα στην ποιότητα του αέρα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα η μείωση του μαύρου καπνού στο Pittsburgh και St. Louis των ΗΠΑ λόγω της χρήσης του φυσικού αερίου.

Το σημαντικότερο, όμως, επεισόδιο σημειώθηκε στο Λονδίνο το 1952 όταν μια εβδομάδα υψηλών επιπέδων ρύπανσης οδήγησε στο να συμβούν 4,000 «πλεονάζοντες» θάνατοι (σύγκριση των ρυθμών θανάτου πριν και μετά το επεισόδιο) οι οποίοι ήταν αποτέλεσμα της ρύπανσης. Το επεισόδιο ρύπανσης χαρακτηρίστηκε από υψηλά επίπεδα SO_2 και αιωρούμενων σωματιδίων υπό την παρουσία πυκνής χαμηλής ομίχλης με χαμηλή και ισχυρή θερμοκρασιακή αναστροφή. Σαν αποτέλεσμα, η Αγγλία ακολούθησε τη δράση “Clean Air Act” για να μειώσει τις εκπομπές ρύπων, αλλά ένα ακόμη σοβαρό επεισόδιο καπνομίχλης έγινε το 1962 στο Λονδίνο με 700 νεκρούς.

Κατά την διάρκεια της περιόδου 1950-1980 σε όλες σχεδόν τις Ευρωπαϊκές χώρες καθώς και στην Ιαπωνία, στη Νέα Ζηλανδία και στη Αυστραλία σημειώθηκαν σοβαρά προβλήματα αέριας ρύπανσης στις μεγάλες πόλεις με αποτέλεσμα αυτές οι χώρες να κινηθούν προς την δημιουργία εθνικής νομοθεσίας ελέγχου της αέριας ρύπανσης. Επίσης κατά την διάρκεια αυτής της περιόδου τα αυτοκίνητα εξακολουθούν να αυξάνονται με μεγάλους ρυθμούς.

Πίνακας 2.1: Κάποια σοβαρά επεισόδια ατμοσφαιρικής ρύπανσης με σημαντικές επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία [1]

Χρονολογία	Τοποθεσία	Προκαλούμενοι θάνατοι	Ασθενήσαντες
Δεκέμβρης, 1930	Βέλγιο (Muese Valley)	63	6000
Οκτώβρης , 1948	Donora, Pa	20	6000
26-30 Νοεμ., 1948	Λονδίνο	700-800	δεν υπάρχουν στοιχεία
21 Νοεμ., 1950	Μεξικό (Poza Rica)	22	320
5-9 Δεκ., 1952	Λονδίνο	4000	δεν υπάρχουν στοιχεία
Νοέμβρης, 1953	Νέα Υόρκη, πολιτεία	δεν υπάρχουν στοιχεία	δεν υπάρχουν στοιχεία
3-6 Ιαν., 1956	Λονδίνο	1000	δεν υπάρχουν στοιχεία
5-10 Δεκ., 1957	Λονδίνο	700-800	δεν υπάρχουν στοιχεία
26-31 Ιαν., 1959	Λονδίνο	200-250	δεν υπάρχουν στοιχεία
5-10 Δεκ., 1962	Λονδίνο	700	δεν υπάρχουν στοιχεία
7-22 Ιαν., 1963	Λονδίνο	700	δεν υπάρχουν στοιχεία
9 Ιαν.-12 Φεβ., 1963	Νέα Υόρκη, πολιτεία	200-400	δεν υπάρχουν στοιχεία
23-25 Νοεμ., 1966	Νέα Υόρκη, πολιτεία	δεν υπάρχουν στοιχεία	δεν υπάρχουν στοιχεία
24-30 Νοεμ., 1966	Νέα Υόρκη, Πόλη	168	δεν υπάρχουν στοιχεία

Στην περίοδο 1950-1980 η επιστημονική και η τεχνολογική έρευνα σε Ευρώπη και Αμερική αυξάνονται εκθετικά. Το τεχνολογικό ενδιαφέρον επικεντρώνεται στα εξής:

α) στην αέρια ρύπανση από τα αυτοκίνητα και τον έλεγχό της,

β) στην ρύπανση του SO_2 και τον έλεγχο της με την διαδικασία της αποθείωσης των καυσίμων,

γ) στον έλεγχο των NO_X που παράγονται από διεργασίες καύσης.

Στην επιστημονική έρευνα αναπτύσσονται μαθηματικά μοντέλα και όργανα μέτρησης διαφόρων χημικών ενώσεων, ενώ αρχίζουν να εγκαθίστανται οι πρώτες μονάδες παρακολούθησης και μέτρησης της ποιότητας του αέρα.

Μετά το 1980 γίνεται κατανοητό ότι το πρόβλημα της ρύπανσης του αέρα δεν είναι τοπικό αλλά επιδρά σε πολύ μεγαλύτερη κλίμακα · από την περιφερειακή έως την ημισφαιρική και παγκοσμίως, ενώ εντείνεται το ενδιαφέρον για α) το φαινόμενο του θερμοκηπίου λόγω CO_2 και άλλων θερμοκηπικών αερίων με μεγάλο χρόνο ζωής, β) την καταστροφή όζοντος στην στρατόσφαιρα λόγω αλογονούχων ενώσεων και γ) την περιφερειακή, διακρατική και διηπειρωτική μεταφορά αέριων ρύπων (όξινη βροχή, αύξηση του υποβάθρου τροποσφαιρικού όζοντος σε ημισφαιρική κλίμακα). Αυτή την περίοδο έχουμε την εμφάνιση διάφορων Οργανισμών και Κυβερνήσεων που προσεγγίζουν το πρόβλημα οικολογικά και περιβαλλοντικά, ενώ παράλληλα υπογράφονται και παγκόσμιες συμφωνίες κρατών, όπως το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ για την αντιμετώπιση του στρατοσφαιρικού όζοντος, και το Πρωτόκολλο του Κιότο για την αντιμετώπιση της ενίσχυσης του φαινομένου του θερμοκηπίου.

2.3 ΟΙ ΡΥΠΟΙ

Με την έννοια του ρύπου μπορεί να χαρακτηρισθεί ένα αέριο που είναι τοξικό και έχει βλαβερές συνέπειες για ένα οργανισμό, οι οποίες όμως δεν είναι άμεσα αντιληπτές αλλά εμφανίζονται σε βάθος χρόνου. Μπορεί επίσης να είναι ένα μη ορατό ραδιενεργό, το οποίο έχει καταστροφικά αποτελέσματα στην εξέλιξη της ζωής. Ρύποι επίσης, χαρακτηρίζονται και εκείνες οι ενώσεις οι οποίες εισχωρούν στην ατμόσφαιρα, είτε εσκεμμένα, είτε μέσω μιας φυσικής διαδικασίας, και έχουν έμμεσα αποτελέσματα, λόγου χάρη, η μείωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στην ατμόσφαιρα, ή η αλλαγή συγκέντρωσης των υπόλοιπων συστατικών του αέρα. Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι που εμφανίζονται στην ατμόσφαιρα δεν είναι οπωσδήποτε ανθυγιεινοί, δηλαδή δεν προκαλούν άμεσα βλαβερές συνέπειες σε ζώντες οργανισμούς. Αλλά έχουν την δυνατότητα να προκαλέσουν την ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου, όταν έχουμε για παράδειγμα αύξηση των συγκεντρώσεων των CO_2, CH_4, N_2O, CFCs και O_3 που αποτελούν τα θερμοκηπικά αέρια. Συνεπώς, έχουμε αλλαγή του κλίματος του πλανήτη με σοβαρές επιδράσεις στους ζώντες οργανισμούς. Στο θέμα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, συμπεριλαμβάνονται τα CFCs και άλλοι αλογονούχοι υδρογονάνθρακες που καταφέρνουν να προσεγγίσουν το στρατοσφαιρικό όζον και να το καταστρέψουν. Το στρατοσφαιρικό όζον αποτελεί ασπίδα προστασίας για τον πλανήτη, προστατεύοντας τον, από την υπεριώδη ακτινοβολία (UV) που είναι επικίνδυνη για την ζωή. Είναι προφανές, ότι το πρόβλημα αυτό διευρύνεται σε μεγάλη κλίμακα και έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Παρατηρείται μία συνεχής διεύρυνση της γνώσης, όσον αφορά την έμμεση ή άμεση βλαβερή επίδραση των διαφόρων ουσιών στους ζώντες οργανισμούς, για την αντιμετώπιση του προβλήματος.

2.3.1 Πρωτογενείς και δευτερογενείς ρύποι

Πρωτογενείς ρύποι, ονομάζονται οι ρύποι που εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα (π.χ. SO_2, NO, υδρογονάνθρακες, κ.α). Υπάρχει όμως και η κατηγορία των δευτερογενών ρύπων. Οι ρύποι αυτοί δεν εκπέμπονται απευθείας από κάποια πηγή, αλλά είναι αποτέλεσμα σχηματισμού από άλλους πρωτογενείς ρύπους στην ατμόσφαιρα(π.χ. το SO_3 σχηματίζεται στην ατμόσφαιρα από την οξείδωση πρωτογενούς εκπεμπόμενου SO_2). Μπορεί επίσης, οι ρύποι αυτοί να είναι προϊόντα διαφόρων αντιδράσεων (π.χ. όζον, νιτρικό υπεροξυ-ακετύλιο, θειικό αμμώνιο, κ.α.). Ο σχηματισμός τους γίνεται σε χρόνο και τόπο εκπομπής των ουσιών από τις οποίες προέρχονται, (πρόδρομες ενώσεις (precursors)). Στον πίνακα αναφέρονται οι βασικότερες διεργασίες που γίνονται, και από τις οποίες προέρχονται διάφορες κατηγορίες ρύπων.

Πίνακας 2.2 : Εκπομπές ρύπων από διάφορες διεργασίες [1]

Διεργασία	**Σκοπός**	**Εκπομπές**
Καύση	Θέρμανση, μεταφορές, παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας	Αιωρούμενα σωματίδια, καπνός, CO, SO_2,NO_X, υδρογονάνθρακες κ.α.
Εξάτμιση	Βιομηχανικές εφαρμογές	Αέριοι ρύποι (υδρογονάνθρακες, υδρόθειο, πτητικές οργανικές ενώσεις, κ.α.)
Τριβή	Βιομηχανικές εφαρμογές, αστικές δραστηριότητες	Αιωρούμενα σωματίδια

2.3.2 Πηγές Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης

Η εκπομπή ρύπων στην ατμόσφαιρα προέρχεται από φυσικές διεργασίες (π.χ. βιολογικές δραστηριότητες, ηφαίστεια, πυρκαγιές, κ.α.) αλλά και από ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως την βιομηχανία, θέρμανση, αυτοκίνητα αλλά και την παραγωγή ενέργειας. Σε παγκόσμια κλίμακα παρατηρείται ότι οι εκπομπές ορισμένων αέριων ρύπων που προέρχονται από την ίδια την φύση είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες που προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες. Το πρόβλημα όμως είναι εμφανές όταν οι εκπομπές των ρύπων ξεπερνούν τα επιτρεπτά όρια σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές, εξ' αιτίας της ανθρώπινης δραστηριότητας.

Η μεγαλύτερη φυσική πηγή εκπομπής των αέριων ρύπων είναι η χλωρίδα της γης. Τα δέντρα και τα φυτά συμβάλλουν στην μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) σε οξυγόνο μέσω την χημικής διεργασίας της φωτοσύνθεσης, παρ' όλα αυτά όμως, τα ίδια αποτελούν την μεγαλύτερη πηγή του πλανήτη σε υδρογονάνθρακες.

Τη δεύτερη σημαντικότερη πηγή «φυσικών ρύπων» αποτελούν οι ωκεανοί. Μεγάλες ποσότητες από θειούχες ενώσεις παράγονται από την δράση των βενθικών και οργανισμών του φυτοπλαγκτόν. Επίσης, παράγεται σημαντική ποσότητα αιωρούμενων σωματιδίων, από την μηχανική δράση των κυμάτων που προκαλεί διάβρωση των βράχων και δημιουργία σωματιδίων που είναι ικανά να αιωρηθούν στην ατμόσφαιρα. Τέλος, ο άνεμος συμπαρασύρει υδροσταγονίδια που περιέχουν άλατα, με αποτέλεσμα την ύπαρξη συνεχής πηγής ατμοσφαιρικών αιωρημάτων (αεροζόλ). Ο άνεμος ωστόσο επιδρά και στο έδαφος, δημιουργώντας έτσι ατμοσφαιρικά αιωρήματα από στοιχεία που βρίσκονται στην επιφάνεια του εδάφους. Τα ατμοσφαιρικά αιωρήματα κάποιες φορές φτάνουν ή ξεπερνούν τα όρια προστασίας που έχουν θεσπιστεί με αποτέλεσμα την μειωμένη ικανότητα όρασης στην ατμόσφαιρα, λόγω της υψηλής συγκέντρωσής τους.

Μια ακόμη σημαντική πηγή φυσικών ρύπων αποτελεί και η καύση της βιομάζας. Με αυτό τον όρο, γίνεται αναφορά στις πυρκαγιές μεγάλων διαστάσεων που λαμβάνουν χώρα σε δάση και λειβαδικές εκτάσεις, και δεν προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες. Οι πυρκαγιές αυτές είναι αποτέλεσμα των υψηλών θερμοκρασιών κατά τους θερινούς μήνες του έτους, ή λόγω κεραυνών μετά από ισχυρές καταιγίδες.

Τελειώνοντας τις αναφορές στις φυσικές πηγές δεν μπορούμε να παραλείψουμε τα ηφαίστεια. Από την έκρηξη του ηφαιστείου, παράγονται σημαντικές ποσότητες αιωρούμενων σωματιδίων αλλά και αερίων όπως διοξείδιο του θείου (SO_2), μεθάνιο (CH_4), και υδρόθειο (H_2S). Τα σύννεφα που δημιουργούνται από τα σωματίδια και τα αέρια εκτοξεύονται σε μεγάλο ύψος, μπορούν να παραμείνουν στην ατμόσφαιρα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Από την έκρηξη του ηφαιστείου του Pinatubo παράχθηκε σημαντική ποσότητα σωματιδίων με αποτέλεσμα να σημειωθεί μικρή μείωση της θερμοκρασίας στον πλανήτη.

Παρακάτω συγκεντρώνονται οι σημαντικότερες φυσικές πηγές:

1. Τα ηφαίστεια (κυρίως αιωρούμενα σωματίδια, διοξείδιο του θείου, υδρόθειο και μεθάνιο).
2. Οι πυρκαγιές δασών (κυρίως αιωρούμενα σωματίδια, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα).
3. Οι ωκεανοί και γενικότερα οι θαλάσσιες εκτάσεις (κυρίως χλωριούχο νάτριο και θειικά άλατα).
4. Βιολογική αποσύνθεση των φυτών και των ζώων (κυρίως υδρογονάνθρακες, αμμωνία και υδρόθειο).
5. Η αποσάθρωση του εδάφους (αιωρούμενα σωματίδια).
6. Τα φυτά και τα δέντρα (κυρίως υδρογονάνθρακες).

Ως κύριες πηγές ανθρωπογενούς ατμοσφαιρικής ρύπανσης μπορούμε να θεωρήσουμε:

(i) τα μέσα μεταφοράς,

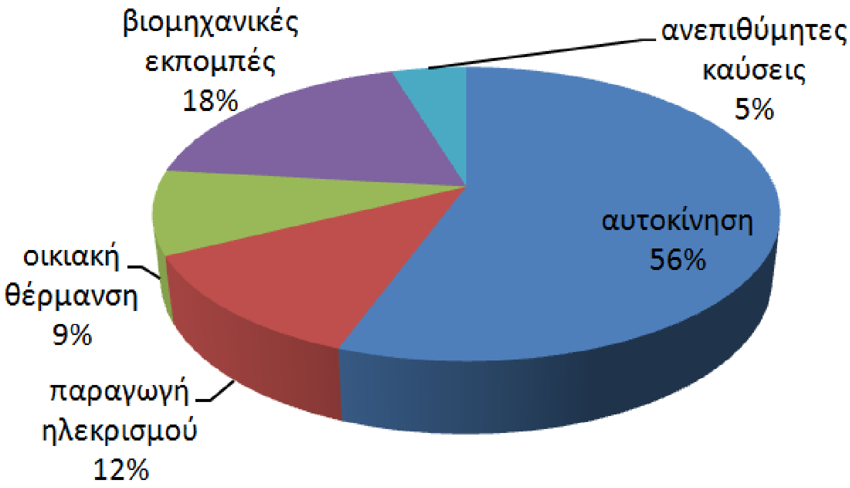
(ii) την οικιακή θέρμανση,

(iii) τις διεργασίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας,

(iv) τις ανεπιθύμητες καύσεις και

(v) τις βιομηχανικές καύσεις καυσίμων και γενικότερα τις υπόλοιπες βιομηχανικές εκπομπές

Δεν είναι εύκολο να προσδιοριστεί το ποσοστό ευθύνης που αναλογεί σε κάθε μια από αυτές τις πηγές. Μια γενική κατανομή θα ήταν η ακόλουθη: η συνεισφορά όλων των τύπων μηχανών εσωτερικής καύσης για την κίνηση αυτοκινήτων στο 60%, οι γεννήτριες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας συνεισφέρουν στο 10-15% της συνολικής ετήσιας εκπομπής, η οικιακή θέρμανση περίπου 10% , ενώ οι βιομηχανικές καύσεις και βιομηχανικές εκπομπές αντιστοιχούν στο 20%. Τέλος, οι ανεπιθύμητες καύσεις είναι περίπου το 5%. Φυσικά δεν μπορούμε να στηριχτούμε σε αυτά τα προσεγγιστικά ποσοστά αφού η κοινωνία μας εξελίσσεται συνεχώς. Το βέβαιο είναι ότι όσο κατασκευάζονται και διατίθενται περισσότερα αυτοκίνητα, θα αυξάνεται συνεχώς το ποσοστό της συνεισφοράς της αυτοκίνησης στην ατμοσφαιρική ρύπανση.



Σχήμα 2.1: Συνεισφορά διάφορων πηγών στο πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης [1].

Σε αυτές τις βασικές κατηγορίες εκπομπών προστίθεται και ένας σπουδαίος αριθμός από άλλες μικρότερες εκπομπές, που ενώ δεν φαίνεται να είναι ιδιαίτερα σημαντικές, παρ' όλα αυτά συνεισφέρουν στο συνολικό πρόβλημα. Κάποιες από τις εκπομπές, που μπορούν να αναφερθούν με την μορφή παραδειγμάτων είναι οι παρακάτω:

- Τα σωματίδια της ύλης, που εκτινάσσονται από τα λάστιχα των οχημάτων κατά την κίνηση αλλά κυρίως κατά την πέδηση.
- Τα οργανικά συστατικά που εμπεριέχονται στα αρώματα, καθώς και σε άλλα καλλυντικά προϊόντα, που αναδύουν μεν ευχάριστες οσμές, αλλά παράλληλα συνεισφέρουν κατά ένα μικρό ποσοστό στην ατμοσφαιρική ρύπανση.
- Οι διεργασίες κατασκευής οδοστρωμάτων, οικοδομών και συγκροτημάτων συνεισφέρουν επίσης στην αύξηση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.
- Ο καπνός των τσιγάρων. Τουλάχιστον το 50% των ανθρώπων καπνίζουν. Ο καπνός είναι σίγουρα μια πηγή μόλυνσης του αέρα, ιδιαίτερα σε κλειστούς χώρους.
- Στο συνολικό πρόβλημα συμβάλλουν επίσης το υδρόθειο (H_2S) και οι υδρογονάνθρακες (HCs), που προέρχονται από φυσικές πηγές, εκρήξεις ηφαιστείων, καθώς και από την χρήση συνηθισμένων αεροζόλ για ψεκασμό εκτάσεων ή απλά για φρεσκάρισμα του αέρα κλειστών χώρων.
- Η αποσύνθεση της βλάστησης στα δάση, στα έλη, αλλά και στην αυλή του σπιτιού συμμετέχει στην ρύπανση της ατμόσφαιρας. Απλές ουσίες όπως η ναφθαλίνη που χρησιμοποιούμε καθημερινά για την συντήρηση των ρούχων, ακόμα και το βάδισμα μας στο δρόμο συνοδεύονται από εκπομπές ουσιών στην ατμόσφαιρα.
- Κατά τον εφοδιασμό καυσίμων στα αυτοκίνητα με βενζίνη, εξατμίζονται πτητικοί υδρογονάνθρακες, που αποτελούν μέρος της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Συνειδητά ή ασυνείδητα λοιπόν, ο καθένας συμβάλει στο πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Είναι δυνατή, μια γενική κατηγοριοποίηση των πρωτογενών ρύπων με στόχο την καλύτερη αξιολόγηση του συνολικού προβλήματος της ρύπανσης του αέρα όπως φαίνεται παρακάτω:

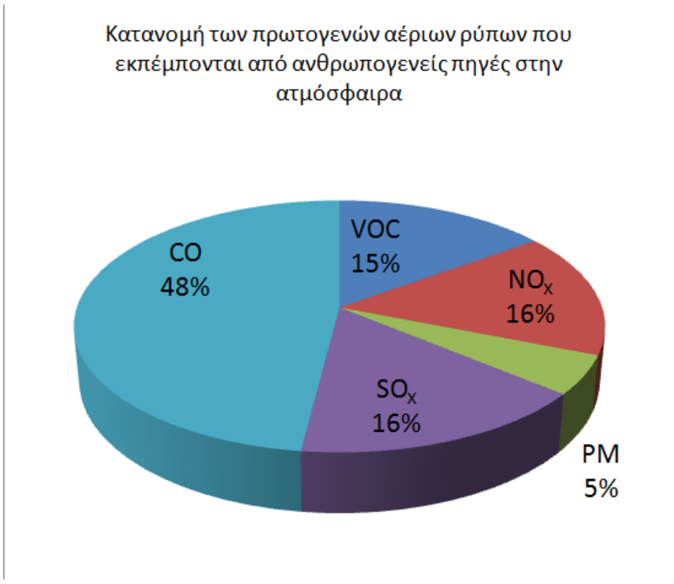
♦ Μονοξείδιο του άνθρακα (CO).

♦ Διοξείδιο του θείου (SO_2).

♦ Διοξείδιο του Αζώτου (NO_2) και μονοξείδιο του αζώτου (NO).

♦ Υδρογονάνθρακες και άλλες πτητικές οργανικές ενώσεις (H/Cs, VOCs)

♦ Αιωρούμενα σωματίδια (PM)



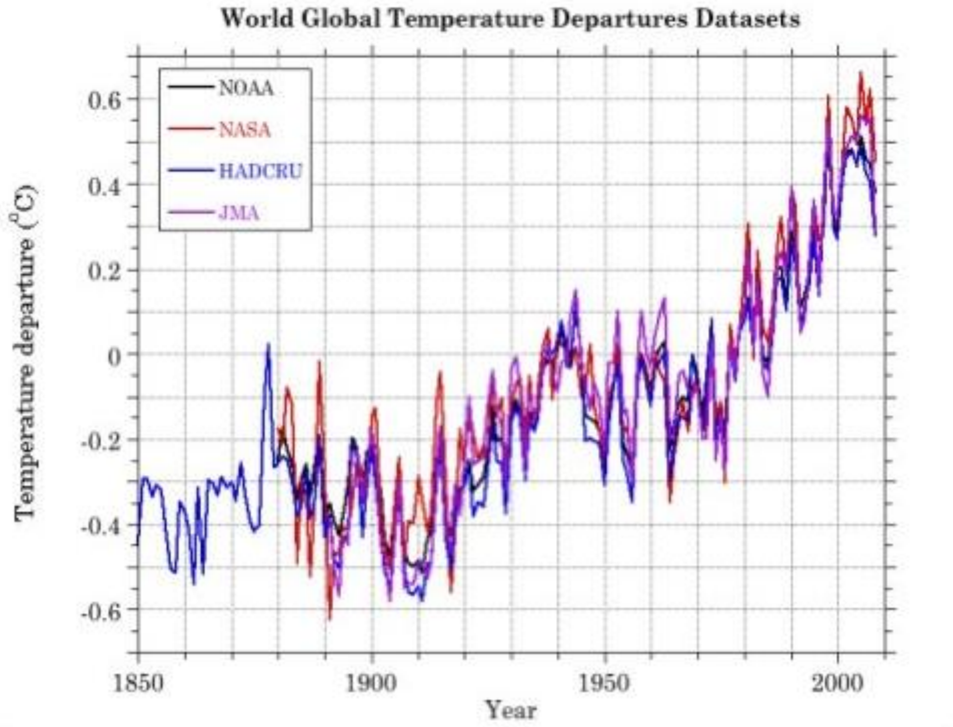
Σχήμα 2.2: Κατανομή των πρωτογενών αέριων ρύπων που εκπέμπονται από ανθρωπογενείς πηγές στην ατμόσφαιρα [1].

2.4 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Σύμφωνα με τα παραπάνω, είναι φανερό ότι, η ατμοσφαιρική ρύπανση έχει άμεση επίδραση στον άνθρωπο, αλλά και στο περιβάλλον. Οι κύριες συνέπειες που σχετίζονται με την ατμοσφαιρική ρύπανση είναι το φαινόμενο του θερμοκηπίου, η τρύπα του όζοντος, η όξινη βροχή, και το φωτοχημικό νέφος.

2.4.1 Φαινόμενο του θερμοκηπίου

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου πήρε το όνομα του από το χαρακτηριστικό φαινόμενο θέρμανσης που παρατηρείται στα θερμοκήπια. Βάσει του φαινομένου αυτού, η ηλιακή ακτινοβολία διαπερνά την γυάλινη κατασκευή ή θόλο, ένα μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται, στην συνέχεια διαχέεται και επανεκπέμπεται. Η κατασκευή είναι αδιαφανής, οπότε η δευτερογενής ακτινοβολία «παγιδεύεται» στον χώρο και τελικά μετατρέπεται σε θερμότητα (αρχή του θερμοκηπίου). Κατά αυτό τον τρόπο, θερμαίνεται το εσωτερικό του θερμοκηπίου, με συνέπεια να διατηρείται ο χώρος σε κατάλληλη θερμοκρασία ιδανική για τις καλλιέργειες. Το ίδιο φαινόμενο συναντάμε και στη φύση κατά το οποίο, η ατμόσφαιρα ενός πλανήτη συμβάλει στην θέρμανση του. Για πρώτη φορά ανακαλύφθηκε από τον Γάλλο φυσικό, αστρολόγο και μαθηματικό Ζοζέφ Φουριέ, το 1824, ενώ διερευνήθηκε αναλυτικότερα από τον Σβάντε Αρρένιους το 1896. Ο όρος σχετίζεται άμεσα με την παγκόσμια θέρμανση (*global warming*), ενώ θεωρείται πως το φαινόμενο συσχετίζεται με την ανθρώπινη δραστηριότητα. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και στους άλλους πλανήτες, που διαθέτουν επίσης το στρώμα της ατμόσφαιρας. Ο πλανήτης που παρατηρείται το πιο εντυπωσιακό φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι η Αφροδίτη.

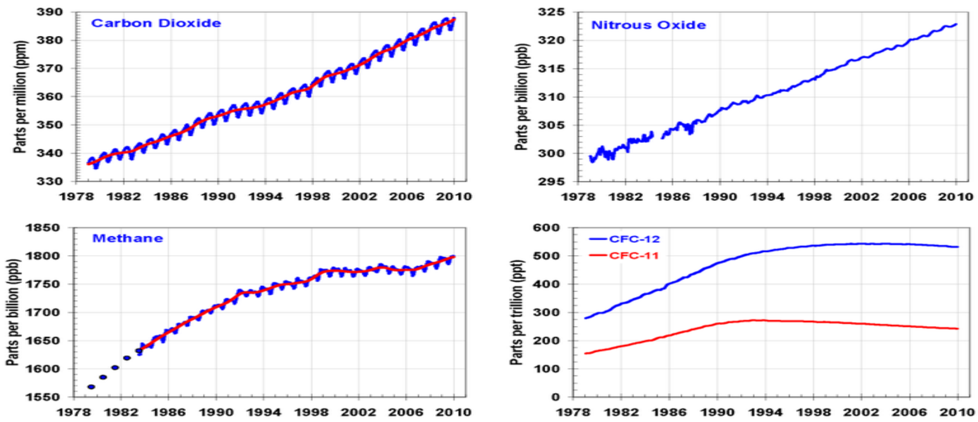


Σχήμα 2.3: Μεταβολή της θερμοκρασίας. Ο πάγος στην Αρκτική θάλασσα μειώθηκε κατά 34% το διάστημα από το 1979 μέχρι το 2007 [2].

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι φυσικό φαινόμενο, όμως ενισχύεται από την ανθρωπογενή δραστηριότητα, η οποία συμμετέχει στην αύξηση των συγκεντρώσεων των θερμοκηπικών αερίων, όπως επίσης και στην έκλυση άλλων ιχνοστοιχείων, όπως των χλωροφθορανθράκων (CFC's). Τα τελευταία χρόνια, σημειώνεται μια αύξηση στην συγκέντρωση των αερίων που συμμετέχουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, πιο συγκεκριμένα για το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), η αύξηση αυτή ήταν 31% την περίοδο 1750-1998. Η παραγωγή του διοξειδίου του άνθρακα μέσω της ανθρωπογενούς δραστηριότητας, οφείλεται κυρίως σε χρήση ορυκτών καυσίμων, ενώ ένα μικρό ποσοστό (το ένα τέταρτο) προέρχεται από αλλαγές που γίνονται στο έδαφος, κυρίως κατά την διαδικασία της αποδάσωσης. Εκτός από τον άνθρωπο, μεθάνιο παράγεται και από τα ζώα, με τις ερυγές τους.

Πίνακας 2.3 :Αέρια θερμοκηπίου με τη μεγαλύτερη αύξηση συγκέντρωσης [3]

Αέριο	**Επίπεδα 1998**	**Αύξηση από το 1750**	**Ποσοστό αύξησης**	**Συνεισφορά στο φαινόμενο [W/m²]**
Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2)	365 ppm	87 ppm	31%	1,46
Μεθάνιο (CH_4)	1,745 ppb	1,045 ppb	150%	0,48
Υποξείδιο του Αζώτου (N_2O)	314 ppb	44 ppb	16%	0,15



Σχήμα 2.4 : Περιεκτικότητα σε ppm, ppb, ppt των αερίων που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα στο πέρασμα των χρόνων [4]

2.4.2 Τρύπα του Όζοντος

Είναι γνωστό ότι η Γή περιβάλλεται από την ατμόσφαιρα, που αποτελείται από διάφορα στρώματα, ανάλογα με την σύσταση των αερίων και τις συνθήκες που επικρατούν. Το πρώτο στρώμα είναι η Τροπόσφαιρα, στην οποία διαμορφώνεται το κλίμα του καιρού. Πάνω από αυτή σε ύψος 10.000 μέτρα ξεκινά η Στρατόσφαιρα, η οποία εκτίνεται μέχρι τα 40.000 μέτρα περίπου. Το συγκεκριμένο στρώμα παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, λόγω της ύπαρξης του Όζοντος. Το Όζον μπορεί να χαρακτηρισθεί σαν ένα είδος Οξυγόνου, αφού το μόριο του αποτελείται από τρία άτομα Οξυγόνου, έναντι των δύο ατόμων που αποτελούν το μόριο του Οξυγόνου. Το Όζον σχηματίζει ένα λεπτό στρώμα στην Στρατόσφαιρα σε ύψος μεταξύ 19.000 και 30.000 μέτρων, το οποίο είναι πιο λεπτό πάνω από τις τροπικές περιοχές και πιο παχύ πάνω από τις πολικές. Το στρώμα αυτό καλείται Οζονόσφαιρα ή στρώμα Chapman. Η ποσότητα του Όζοντος μετριέται σε μονάδες Dobson (DU), και μια τυπική του τιμή είναι 260 DU πάνω από της τροπικές περιοχές η οποία εξαρτάται από την εποχή και την υψομετρική διαφορά. Το Όζον δημιουργείται υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας (UV) από μόρια Οξυγόνου, βάσει μιας σειράς αντιδράσεων, γνωστές και ως *Αντιδράσεις Chapman*.

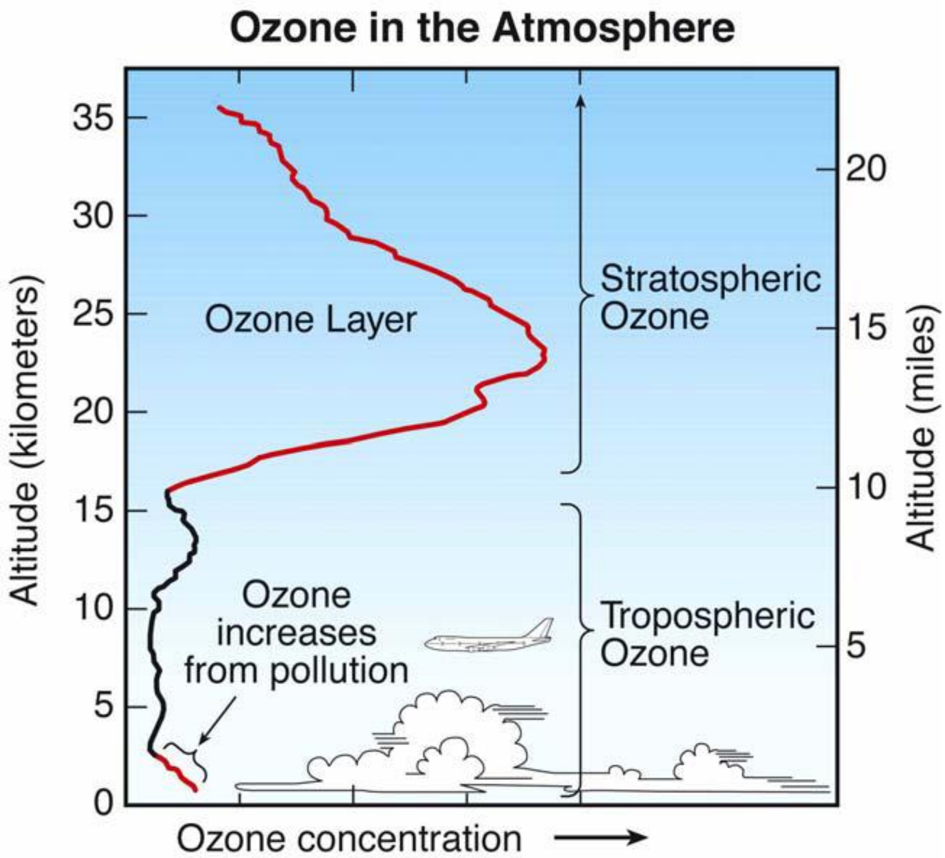
Η ίδια ακτινοβολία προκαλεί και την καταστροφή του Όζοντος, αφού όταν πέφτουν οι ακτίνες πάνω του το διασπούν στα μέρη από τα οποία αποτελείται, επιβάλλοντας έτσι ένα ισοζύγιο: Όζον που καταστρέφεται, και Όζον που δημιουργείται, με αποτέλεσμα η περιεκτικότητα αυτού στην ατμόσφαιρα να παραμένει σταθερή και περίπου ίση με 10 ppm.

Το Όζον κοντά στο έδαφος, είναι βλαβερό για την υγεία του ανθρώπου, αφού συμμετέχει στην ρύπανση του αέρα κατά την διαδικασία της δημιουργίας του φωτοχημικού νέφους. Παρ' όλα αυτά, όταν βρίσκεται ψηλότερα στην Στρατόσφαιρα, βοηθάει στην προστασία της υγείας, σε βαθμό που θα ήταν αδύνατη η επιβίωση χωρίς αυτό. Λειτουργεί σαν ένα αόρατο φίλτρο, που απορροφά ένα ποσοστό από τις επικίνδυνες υπεριώδεις ακτινοβολίες, που αν έφταναν στην επιφάνεια της Γης, θα προκαλούσαν σημαντικές καταστροφές σε ανθρώπους, φυτά και ζώα.

Μεγάλη σημασία έχει δοθεί στην περιβόητη τρύπα του Όζοντος. Μετά την διαπίστωση της βλαπτικής δραστηριότητας του, πολλές κυβερνήσεις έδωσαν την απαραίτητη προσοχή και το ενδιαφέρον, όπως και η επιστημονική κοινότητα, για το τι συμβαίνει με την φυσική αυτή ασπίδα της βιόσφαιρας. Έτσι, έγινε αντιληπτό, ότι μερικές από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, παράγουν κάποιους ρύπους που καταστρέφουν το Όζον, και μεταβάλουν το ισοζύγιο της φυσικής παραγωγής, και της φυσικής καταστροφής του, υπέρ της τελευταίας. Η καταστροφή του όζοντος είναι επιλεκτική, και συμβαίνει κυρίως πάνω από την Ανταρτική, με αποτέλεσμα η μείωση της περιεκτικότητας του όζοντος να φαίνεται σαν τρύπα στην Οζονόσφαιρα. Έτσι, οι ανεπιθύμητες και βλαβερές υπεριώδεις ακτινοβολίες φτάνουν στην επιφάνεια του πλανήτη, και ακολουθούν όλες οι ανεπιθύμητες συνέπειες που προαναφέρθηκαν. Με την φράση: «τρύπα του Όζοντος» εννοούμε εκείνη την περιοχή της Στρατόσφαιρας όπου η περιεκτικότητα του στοιχείου αυτού είναι μικρότερη από την συνηθισμένη, εξαιτίας των ανθρωπογενών ρυπογόνων δραστηριοτήτων που το καταστρέφουν. Οι κυριότεροι από αυτούς τους ρύπους είναι τα οξείδια του αζώτου (NO_X), προερχόμενα από τα καυσαέρια αυτοκινήτων και αεροπλάνων, και οι ενώσεις του χλωρίου γνωστοί και ως χλωροφθοράνθρακες (CFC) που χρησιμοποιούνται σαν προωθητικά αερίων σε σπρέι (εντομοαπωθητικά, αποσμητικά κλπ.) στις μονώσεις, σε ψυκτικά υγρά για ψυγεία και κλιματιστικά.

Δυστυχώς αυτές οι ενώσεις είναι πάρα πολύ σταθερές, είναι δραστικές σε όλη την διάρκεια της πορείας τους, φτάνουν στην Οζονόσφαιρα και εκεί επιδρούν καταλυτικά. Δηλαδή, ενώ καταστρέφουν το Όζον, οι ίδιες δεν καταστρέφονται, και η δράση τους αναπτύσσεται σε εξαιρετικά μακροχρόνιους κύκλους.

Οι κυβερνήσεις σε συνεργασία με την επιστημονική κοινότητα, γνωρίζοντας το κίνδυνο του προβλήματος, κατευθύνθηκαν στην συμφωνία του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ το 1987, σύμφωνα με το οποίο ορίστηκαν περιορισμοί στην παραγωγή χλωροφθορανθράκων και άλλων επικίνδυνων ρυπογόνων ουσιών, ενώ ταυτόχρονα υπάρχει μια συνεχής προσπάθεια αναζήτησης νέων χημικών ενώσεων, που θα διευκολύνουν ταυτόχρονα την καθημερινή δραστηριότητα του ανθρώπου αλλά θα είναι επίσης ακίνδυνες για το όζον. Η συγκεκριμένη συμφωνία αποτελεί μια από τις σπάνιες συνεργασίες όλων των εθνών για την εύρεση λύσης σε ένα παγκόσμιο πρόβλημα που απειλεί τον πλανήτη. Το 1994 διαπιστώθηκε η πρώτη μείωση των χλωροφθορανθράκων χαμηλά στην Τροπόσφαιρα. Οι ρύποι που είχαν παραχθεί πριν εφαρμοστούν οι περιορισμοί του Πρωτοκόλλου, διατηρούν την ανοδική τους πορεία προς την Στρατόσφαιρα με βραδύτατο ρυθμό, και ακόμα δεν έχουν αρχίσει την διαλυτική τους δράση για το Όζον. Η βελτίωση θα γίνει αντιληπτή μετά από κάποιες δεκαετίες, και εφ' όσον δεν υπάρξουν άλλοι αστάθμητοι παράγοντες, όπως μια παγκόσμια κλιματική αλλαγή.



Σχήμα 2.5: Τυπική κατακόρυφη κατανομή του όζοντος στην ατμόσφαιρα [5]

2.4.3 Όξινη βροχή

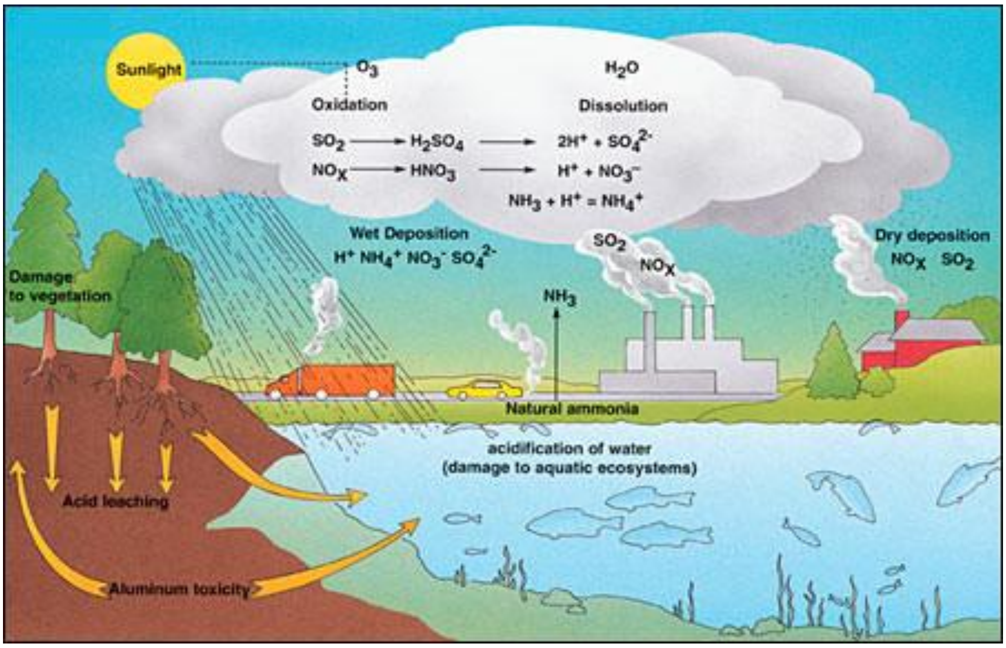
Η όξινη βροχή (acid rain ή acidic precipitation) είναι ένα φαινόμενο που συμβαίνει όταν ποσότητες κυρίως θειικού και νιτρικού οξέος φτάνουν στο έδαφος σε υγρή μορφή. Οι ενώσεις αυτές μεταφέρονται με την βροχή, το χιόνι, την ομίχλη κλπ., με καταστροφικές συνέπειες για την χλωρίδα και την πανίδα, όπως επίσης σε κτίρια και μνημεία. Ο Άγγλος χημικός R.A.Smith χρησιμοποίησε πρώτη φορά τον όρο «όξινη βροχή» για να περιγράψει τη ρυπασμένη βροχή στο Μάντσεστερ της Βρετανίας το 1852. Η όξινη βροχή αναγνωρίστηκε ως ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα παγκοσμίως, σε ειδική συνδιάσκεψη των Ηνωμένων Εθνών για την οξίνιση του περιβάλλοντος το 1982.

Το βρόχινο νερό έχει pH 6,5 - 5,6 και είναι ελαφρώς όξινο λόγω της διάλυσης σε αυτό διοξειδίου του άνθρακα που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα. Από την αρχή της βιομηχανικής επανάστασης, τα επίπεδα του pH της βροχής έχουν σημειώσει πτώση (η μείωση της τιμής του pH, αντιστοιχεί σε αύξηση της οξύτητα του νερού –για μεταβολή μίας μονάδας στην κλίμακα pH, σημειώνεται δεκαπλάσια μεταβολή στην οξύτητα). Η φυσιολογική τιμή pH της όξινης βροχής, είναι μεταξύ 4-4,6 ενώ έχουν σημειωθεί και πιο ακραίες τιμές όπως 2,4 της κλίμακας pH. Τα κύρια αίτια για την αύξηση της οξύτητας είναι οι εκπομπές του διοξειδίου του θείου (SO_2) και των οξειδίων του αζώτου (NO_x) που προέρχονται από τη χρήση των ορυκτών καυσίμων στη βιομηχανία και τις μεταφορές. Τα αέρια που εκπέμπονται, διαλύονται στην υγρασία της ατμόσφαιρας σχηματίζοντας τα αντίστοιχα οξέα (θειικό και νιτρικό οξύ), με συνέπεια την αύξηση της οξύτητας. Βάσει έρευνας που έγινε στα τέλη της δεκαετίας του 1980, αποδείχθηκε ότι η ομίχλη, προσφέρει μεγαλύτερη επιφάνεια προσρόφησης στα SO_2 και NO_X, εξαιτίας των πολλών μικρών σταγονιδίων από τα οποία αποτελείται, με αποτέλεσμα να περιέχει πολλαπλάσιες ποσότητες θειικού και νιτρικού οξέος από ότι άλλες μορφές όξινης κατακρήμνισης. Τα SO_2 και NO_X έχουν την δυνατότητα να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις με την βοήθεια των ανέμων, και να δημιουργήσουν το φαινόμενο της όξινης βροχής χιλιόμετρα μακριά από το μέρος εκπομπής τους. Η υπέρβαση των εθνικών συνόρων είναι ένα πρόβλημα που συνοδεύει την όξινη βροχή. Συχνά οι χώρες στις οποίες παρατηρούνται οι επιπτώσεις του φαινομένου αυτού, δεν είναι εκείνες που παρήγαγαν την αρχική ρύπανση. Για παράδειγμα, το 95% των ποσοτήτων του θείου και του αζώτου που ρυπαίνει τα Νορβηγικά οικοσυστήματα, προέρχεται από άλλες χώρες, κυρίως από την Μεγάλη Βρετανία και την Γερμανία.

Οι υψηλές συγκεντρώσεις της όξινης εναπόθεσης καταστρέφουν τα χερσαία και τα υδάτινα οικοσυστήματα, αλλά προκαλούν επίσης σημαντικές φθορές στα υλικά. Μετά την δεκαετία του 1970 το πρόβλημα της όξινης βροχής άρχισε να γίνεται εντονότερο. Επιδρά καταστροφικά στα φυτά, ειδικά πάνω στα δέντρα που λόγω της μεγαλύτερης διάρκειας ζωής, εκτίθενται μακροχρόνια σε αυτήν. Το φύλλωμα των δέντρων κιτρινίζει και πέφτει, διαταράσσεται ο μεταβολισμός τους, και το ριζικό τους σύστημα υφίσταται βλάβες, συνεπώς δεν προσλαμβάνουν κανονικές ποσότητες θρεπτικών αλάτων και νερού.

Ακολουθεί η υποβάθμιση του εδάφους, αφού τα οξέα που φτάνουν σε αυτό καταστρέφουν τους ωφέλιμους μικροοργανισμούς, διαλύουν μεγάλες ποσότητες θρεπτικών αλάτων που μετά απομακρύνονται με την βοήθεια του βρόχινου νερού, και απελευθερώνουν βαρέα μέταλλα που είναι τοξικά για τα φυτά (ιόντα αργιλίου και μαγγανίου). Συνεπώς, τα δέντρα εξασθενούν, γίνονται ευάλωτα σε βακτήρια ασθένειες κλπ., και τελικά πεθαίνουν. Σύμφωνα με έκθεση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, το 1991 το 22% των δασών στις χώρες-μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης είχε προσβληθεί από την όξινη βροχή, ενώ αν συμπεριληφθούν και οι ανατολικοευρωπαϊκές χώρες, το ποσοστό αυξάνεται σε 38%. Οι χώρες όπου διαπιστώθηκαν οι σοβαρότερες επιπτώσεις είναι η Βρετανία, η Πολωνία και η Τσεχία. Εξίσου σοβαρό είναι το πρόβλημα και σε δάση των βορειοανατολικών Η.Π.Α. και του ανατολικού Καναδά.

Οι επιδράσεις της όξινης βροχής είναι καταστροφικές και για τα επιφανειακά νερά όπως λίμνες και ποτάμια, αφού η μεγάλη συγκέντρωση των οξέων καταστρέφει το πλαγκτόν, την υδάτινη χλωρίδα και τα αβγά των αμφίβιων και των ψαριών. Κατά καιρούς, η όξινη βροχή έχει θεωρηθεί ότι είναι η κύρια αιτία για μαζικούς θανάτους ψαριών, γεγονός που συνέβη σε σκανδιναβικές λίμνες στις αρχές της δεκαετίας του 1970, και σε μικρούς ποταμούς της Γερμανίας στα τέλη του 1980. Ιδιαίτερα αυξημένη ποσότητα όξινης βροχής δέχονται λίμνες και μικρά ποτάμια όταν τήκονται οι πάγοι την περίοδο της άνοιξης.



Σχήμα 2.6: Παρουσίαση τρόπου σχηματισμού όξινης βροχής [6]

Η όξινη βροχή είναι καταστροφική ως προς τα κτίρια, τα μνημεία και τα αγάλματα που είναι κατασκευασμένα από ορυκτό υλικό, που είναι το ανθρακικό ασβέστιο ($CaCO_3$), όπως ασβεστόλιθος, μάρμαρο κ.λπ. Το θειικό οξύ που περιέχεται στην όξινη βροχή ενώνεται με το ασβέστιο και δίνει γύψο ($CaSO_4$), σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

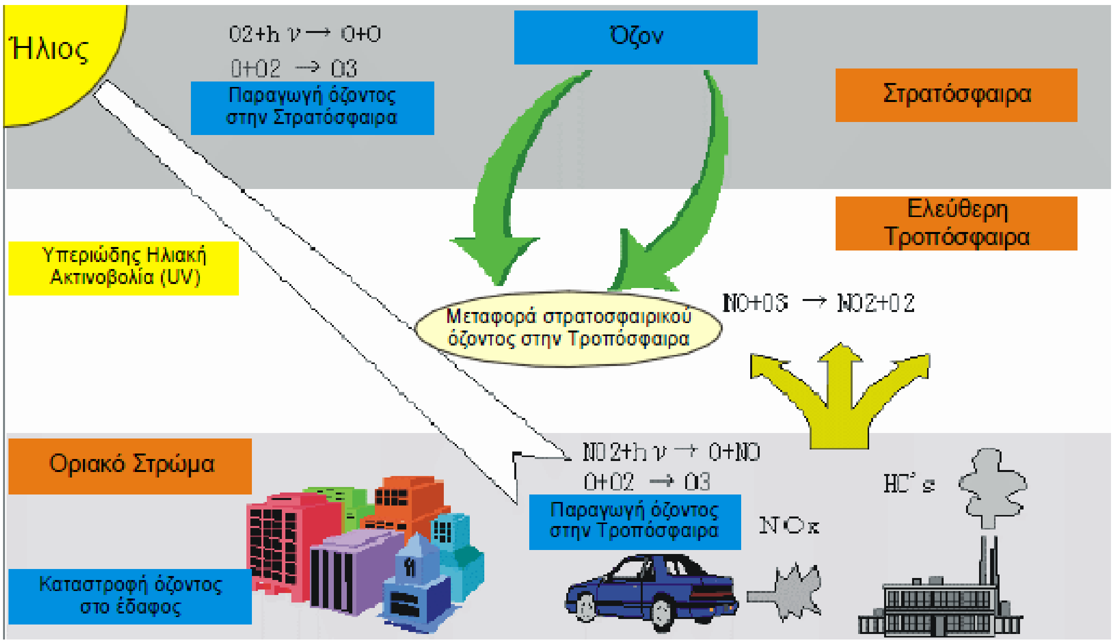
$$CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + CO_2 + H_2O$$

Το ανθρακικό ασβέστιο μετατρέπεται σε γύψο, ο οποίος ενώνεται στη συνέχεια με τους υδρατμούς της ατμόσφαιρας ή το βρόχινο νερό, φουσκώνει και σκάει με αποτέλεσμα τη διάβρωση ή την αποσάθρωση του υλικού. Το θειικό οξύ επηρεάζει και τις εξωτερικές υαλογραφίες των κτιρίων, αποχρωματίζοντας το γυαλί, και δημιουργώντας θάμπωμα πάνω σε αυτό. Έχουν καταγραφεί πάρα πολλές χώρες σε όλο τον κόσμο, με καταστροφές μνημείων λόγω της όξινης βροχής.

Για να αντιμετωπιστεί η όξινη βροχή, κρίνεται αναγκαίος ο περιορισμός του διοξειδίου του θείου και των οξειδίων του αζώτου. Τα σημαντικότερα μέτρα περιλαμβάνουν την αποθείωση των καυσαερίων των εργοστασίων, καθώς και την εφαρμογή καταλύτη καυσαερίων στο αυτοκίνητο.

2.4.4 Φωτοχημικό νέφος (ή φωτοχημική καπνομίχλη)

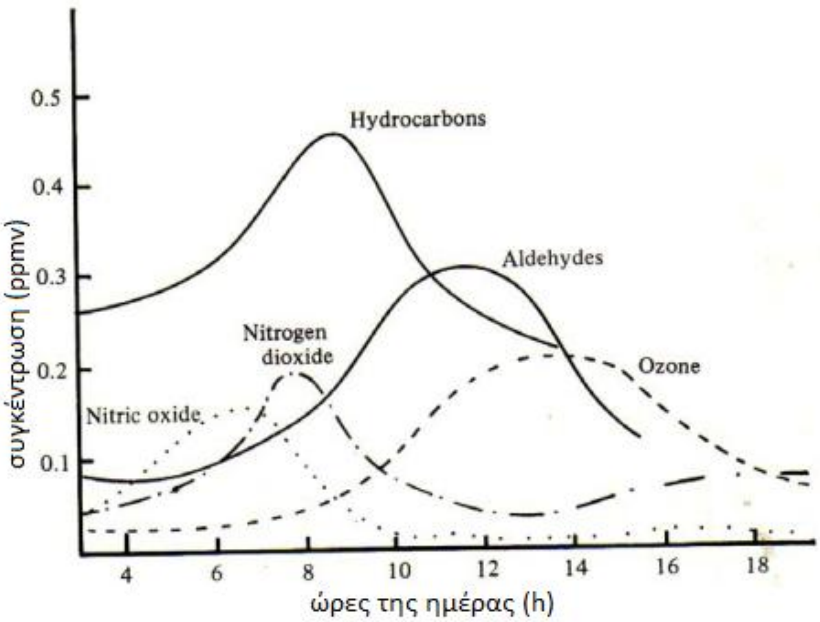
Περίπου το 90% του ολικού όζοντος της ατμόσφαιρας της γης υπάρχει στη στρατόσφαιρα και το υπόλοιπο 10% του όζοντος βρίσκεται στο χαμηλότερο στρώμα της ατμόσφαιρας, την τροπόσφαιρα. Είναι γνωστό ότι το τροποσφαιρικό όζον προέρχεται i) από την φωτοχημική παραγωγή, παρουσία διάφορων πρωτογενών ρύπων (π.χ. οξείδια του αζώτου, υδρογονάνθρακες) και του φωτός, και ii) από τη μεταφορά του στρατοσφαιρικού όζοντος προς την τροπόσφαιρα.



Σχήμα 2.7: Σχηματική παράσταση που δείχνει την προέλευση του όζοντος της τροπόσφαιρας [5]

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 1970 οι επιστήμονες θεωρούσαν το Όζον της τροπόσφαιρας ένα αδρανές αέριο που δεν αντιδρά με άλλα στοιχεία, προέρχεται αποκλειστικά από την κατώτερη στρατόσφαιρα (από διεισδύσεις στρατοσφαιρικού όζοντος στην τροπόσφαιρα) και καταστρέφεται στο έδαφος. Στα τέλη του ’70 εδραιώθηκαν οι αρχές της θεωρίας της φωτοχημικής παραγωγής του τροποσφαιρικού όζοντος. Η αρχή έγινε όταν οι επιστήμονες προσπάθησαν να εξηγήσουν το φαινόμενο του φωτοχημικού νέφους του Λος Άντζελες την δεκαετία του ’60, από όπου έγινε γνωστό ότι το φωτοχημικό νέφος (ή φωτοχημική καπνομίχλη) είναι αποτέλεσμα μιας πολύπλοκης σειράς από χημικές αντιδράσεις που περιλαμβάνουν πτητικούς υδρογονάνθρακες και οξείδια του αζώτου, προερχόμενα από βιομηχανικές πηγές και αυτοκίνητα υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία κατά την διάρκεια της ημέρας, αυξάνεται και η ποσότητα του όζοντος που παράγεται, αφού η ηλιακή ενέργεια επιταχύνει αυτές τις χημικές αντιδράσεις. Από τις αντιδράσεις αυτές σχηματίζονται εκτός του όζοντος και άλλες δευτερογενείς ενώσεις στις οποίες συγκαταλέγονται NO_2, HNO_3 και PAN που αποτελούν φωτοχημικούς ρύπους. Ισχύει και το αντίστροφο, όταν η θερμοκρασία πέφτει οι χημικές αντιδράσεις επιβραδύνουν και το φωτοχημικό νέφος σπάνια δημιουργείται. Η παραγωγή του τροποσφαιρικού όζοντος και το φωτοχημικό νέφος είναι λοιπόν ένα φαινόμενο που ευνοείται κατά την διάρκεια της ημέρας και των θερινών μηνών του έτους. Το φωτοχημικό νέφος εμφανίζεται πλέον συχνά σε πολλές μεγάλες πόλεις όπως και στην Αθήνα.

Σχήμα 2.8 : Κλασσική ημερήσια πορεία των συγκεντρώσεων του φωτοχημικού νέφους [5]



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 2^{ΟΥ} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

[1] Ι. Β. Γεντεκάκης, «Ατμοσφαιρική Ρύπανση: Επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες» Κλειδάριθμος, Αθήνα 2010

[2] http://antikleidi.com/2011/08/29/climatechanges

[3] IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) http://www.grida.no/publications/other/ipcc_tar/?src=/climate/ipcc_tar/wg1/221.htm

[4] Αικ. Δρόσου, Μεταπτυχιακή Διατριβή, «Επίδραση των δομικών ενισχυτών CeO_2 και La_2O_3 στην επιφανειακή και καταλυτική συμπεριφορά μονολιθικών καταλυτών Pt/Al_2O_3 κατά την διάσπαση του N_2O», Χανιά 2010

[5] Π. Ζάνης «Σημειώσεις για την Ρύπανση και Χημεία της Ατμόσφαιρας» Θεσσαλονίκη, Ιούνιος 2008

[6] http://www.kireas.org/images/Threats_AcidDeposition_Image1.jpg

[7] Κ. Φυτιάνος, «Χημεία Περιβάλλοντος» University Studio Press, 2009

[8] Ευθ. Νταρακάς, «Στοιχεία Χημείας Περιβάλλοντος» Θεσ/νικη 2011

[9] Θ.Φουντούλη, Μεταπτυχιακή Διατριβή, «Φασματοσκοπική μελέτη (DRIFTS) ηλεκτροθετικά ενισχυμένων με Na καταλυτών Pt/γ-Al2O3 κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων», Χανιά 2008

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^o

ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις προέρχονται από διάφορες βιομηχανικές διαδικασίες και δραστηριότητες μεταφοράς, και θεωρούνται μια σημαντική τάξη αέριων ρύπων. Ο ορισμός «οργανικές πτητικές ενώσεις (VOCs)» αναφέρεται σε οργανικές ενώσεις των οποίων η πίεση ατμού είναι τουλάχιστον 0,01 kPa στους 25^o C, και χαρακτηρίζονται από χαμηλή διαλυτότητα στο νερό. Ενώ αυτές με τάση ατμών 10^{-8}- 10^{-2} mm Hg στους 25^{o}C χαρακτηρίζονται ως ημιπτητικές οργανικές ενώσεις (Semivolatile Organic Compounds, SVOCs). Οι πιο σημαντικές πηγές των VOCs είναι διαδικασίες που συμπεριλαμβάνουν διαλύτες, χρώματα, ή χρήση χημικών, καθώς και οι διεργασίες επεξεργασίας αποβλήτων και νερού. Το περιβαλλοντικό πρόβλημα δημιουργήθηκε από την παρουσία των VOCs στα ρεύματα αέρα, αφού πολλοί από αυτούς έχουν δυσάρεστη οσμή ή είναι βλαβεροί. Συμπεριλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα ενώσεων όπως αλκάνια, αλκοόλες, κετόνες, αλδεΰδες, παραφίνες, ολεφίνες, αρωματικούς και αλογονωμένους υδρογονάνθρακες.

Οι υδρογονάνθρακες θεωρούνται σημαντικοί πρωτογενείς ρύποι της ατμόσφαιρας γιατί συμμετέχουν στο σχηματισμό των φωτοχημικών οξειδωτικών (τοξικές και οξειδωτικές χημικές ενώσεις που δημιουργούνται κατά το φωτοχημικό νέφος). Με τον όρο υδρογονάνθρακες χαρακτηρίζονται χιλιάδες ενώσεις που περιέχουν άνθρακα (C) και υδρογόνο (Η) στο μόριο τους. Οι πιο απλοί περιέχουν 1-4 άτομα άνθρακα και είναι αέρια, οι πιο σύνθετοι 5-6 άτομα άνθρακα και είναι υγρά, ενώ από 7 άτομα και πάνω εμφανίζονται σε στερεή κατάσταση.

Οι οργανικές ενώσεις μπορούν να περιέχουν στο μόριο τους και άλλα στοιχεία (θείο, άζωτο, αλογόνα) ή ομάδες στοιχείων (ρίζες), ή ακόμα και άτομα οξυγόνου. Από τους οξυγονωμένους υδρογονάνθρακες δύο κατηγορίες παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην ατμοσφαιρική ρύπανση, οι αλδεΰδες και οι κετόνες. Κατηγορίες οργανικών ενώσεων είναι τα αλκάνια, αλκένια, αλκίνια, αλκαδιένια, αρωματικοί υδρογονάνθρακες, αλδεΰδες, κετόνες και αλογονούχες ενώσεις όπως τα CFCs.

Το βενζόλιο είναι η πιο επικίνδυνη τοξική πτητική οργανική ένωση στην ατμόσφαιρα και αποτελεί ένα από τα δευτερεύοντα συστατικά της βενζίνης. Κύριες πηγές βενζολίου είναι τα πρατήρια βενζίνης, και τα αυτοκίνητα που τη διανέμουν, καθώς και όλες οι μηχανές οι οποίες χρησιμοποιούν την βενζίνη ως καύσιμο. Η ένωση του βενζολίου, μπορεί να προκαλέσει χρόνιες παθήσεις, όπως καρκίνο, βλάβη στο κεντρικό νευρικό σύστημα, όπως επίσης και στην λειτουργία του ήπατος και των νεφρών, καθώς και ανωμαλίες στην αναπαραγωγή και προβληματικές γεννήσεις.

Πίνακας 3.1: Παραδείγματα πτητικών και ημιπτητικών οργανικών ενώσεων [1]

Πτητικές οργανικές ενώσεις (**VOCs**)		**Ημιπτητικές** οργανικές ενώσεις (**SVOCs**)	
Υδρογονάνθρακες	Μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο, ισοβουτάνιο, πεντάνιο, αιθυλένιο, ακετυλένιο, βουτένιο, βουταδιένιο, βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλιο	PAHs	Ναφθαλίνιο, φαινανθρένιο, πυρένιο, χρυσένιο, βενζο[α]ανθρακένιο, βενζο[α]πυρένιο κ.λ.π.
Βιοαλκένια	Ισοπρένιο, πινένια, μονοτερπένια κ.λ.π.	PCBs	
Αλδεΰδες	Φορμαλδεΰδη, ακεταλδεΰδη κ.λ.π.	Οργανοχλωριωμένες ενώσεις	DDT, chlordane, εξαχλωροκυκλοεξάνιο κ.λ.π.
Κετόνες	Ακετόνη, μεθυλο-αιθυλο-κετόνη		
Οξέα	Μυρμηκικό, οξικό κ.λ.π.		

3.2 Ο ΡΟΛΟΣ ΤΩΝ VOC ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

3.2.1 Επιπτώσεις στο Στρατοσφαιρικό Όζον

Το Όζον παράγεται και καταστρέφεται βάση κάποιων μηχανισμών που οδηγούνται φωτοχημικά ανάλογα με τη διαθεσιμότητα των οξειδίων αζώτου (NO_X=$NO+NO_2$), H_2O, και άλλων αέριων ιχνοστοιχείων όπως οι υδρογονάνθρακες (RH), άλλες πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Το όζον διαδραματίζει κεντρικό ρόλο στον έλεγχο της οξειδωτικής ικανότητας της τροπόσφαιρας. Η ελεύθερη ρίζα του υδροξυλίου (OH), που είναι η αρμόδια για την οξείδωση των περισσότερων ατμοσφαιρικών αέριων ενώσεων, παράγεται αρχικά από τη φωτόλυση του όζοντος σε μήκη κύματος λιγότερο από 315 nm (Α3.1) ακολουθούμενη από την αντίδραση του προκύπτοντος διεγερμένου ατομικού οξυγόνου $O(^1D)$ με τους υδρατμούς (Α3.2). Εναλλακτικά, το $O(^1D)$ αποδιεγείρεται και επιστρέφει στην βασική ηλεκτρονιακή ενεργειακή του στάθμη $O(^3P)$ με την παρουσία ενός τρίτου σώματος διαμέσου της αντίδρασης (Α3.3).

$O_3 + h\nu\ (\lambda<315\ nm) \rightarrow O_2 + O(^1D)$ (Α3.1)

$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2\ OH$ (Α3.2)

$O(^1D) + M(N_2,O_2) \rightarrow O(^3P) + M(N_2,O_2)$ (Α3.3)

$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$ (Α3.4)

$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$ (Α3.5)

Οι αντιδράσεις αυτές οδηγούν σε καθαρή καταστροφή του όζοντος. Αυτό έχει παρατηρηθεί και σε ιδιαίτερα καθαρές ατμόσφαιρες, όπου η ανθρώπινη δραστηριότητα είναι απομακρυσμένη, όπως σε περιοχές της Τασμανίας και του Ειρηνικού Ωκεανού.

Οι υδρο-υπερόξυ (HO_2) και αλκυλο-υπερόξυ (RO_2) ελεύθερες ρίζες παράγονται κυρίως από την οξείδωση των μορίων CO και υδρογονανθράκων (RH) από την ελεύθερη ρίζα υδροξυλίου (OH) διαμέσου των αντιδράσεων (Α3.6) και (Α3.7) αντίστοιχα. Επιπρόσθετες φωτοχημικές πηγές των υπερόξυ ριζών είναι η φωτόλυση HCHO, CH_3CHO, και CH_3COCH_3 ή μακρύτερες αλυσίδες αλδεϋδών και κετονών (Lightfoot et al., 1992).

$OH + CO \xrightarrow{O_2, M} CO_2 + HO_2$ (A3.6)

$OH + RH \xrightarrow{O_2, M} RO_2 + H_2O$ (A3.7)

Οι ελεύθερες αλκυλο-όξυ ρίζες RO που παράγονται, αντιδρούν στην συνέχεια με O_2 διαμέσου των (A3.8a) και (A3.8b) για να σχηματίσουν κετόνες, αλδεΰδες και υδρο – υπερόξυ ρίζες.

$RO + O_2 \rightarrow R''R'CHO + HO_2$ (A3.8a)

$RO \rightarrow R' + R''CHO$ (A3.8b)

Σε επόμενη φάση, οι κετόνες και οι αλδεΰδες, έχουν την δυνατότητα να οξειδωθούν με ευκολία ή να φωτολυθούν ώστε να προκύψει περαιτέρω αποικοδόμηση των αλκυλίων και επομένως μικρότερες RO_2 αλκυλο-υπερόξυ ρίζες. Συνεπώς, μια αλυσιδωτή ακολουθία αντιδράσεων αρχίζει οξειδώνοντας περισσότερα μόρια NO προς NO_2, αυξάνοντας έτσι την δυνατότητα για παραγωγή όζοντος. Ενδεικτικά, για κάθε μόριο CO μπορεί να παραχθεί ένα μόριο όζοντος, ενώ από την οξείδωση ενός μορίου CH_4 μπορούν να παραχθούν 3.5 μόρια όζοντος. Η παραγωγή του όζοντος είναι ακόμα μεγαλύτερη για NMHC και άλλες πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) φθάνοντας στα 10-14 μόρια όζοντος για ένα μόριο βουτανίου ή πεντανίου (Logan, 1985). Σημαντικό ρόλο στην παραγωγή όζοντος παίζει η αντιδραστικότητα των VOCs με τη ρίζα υδροξυλίου όπως φαίνεται χαρακτηριστικά για διάφορες περιπτώσεις στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3.2: Δραστικότητα των διαφορετικών πτητικών οργανικών ενώσεων σε σχέση με την παραγωγή όζοντος [2]

ένωση	*ΚΟΗ σε 298 Κ* *$10^{-12} cm^3$ molecule^{-1} s^{-1}*	*δραστικότητα*
προπένιο π - ξυλένιο βουταδιένιο αιθένιο τολουόλη	26.3 14.3 66.6 8.5 6.0	ιδιαίτερα δραστικό παραγωγή O_3 μέσα σε λίγες ώρες
βουτάνιο αιθανόλη προπάνιο χλωρο-αιθάνιο βενζόλιο	2.3 3.5 1.2 2.1 1.2	μετρίως δραστικό παραγωγή Ο3 μέσα σε λίγες μέρες
αιθάνιο μεθυλο – χλωροφόρμιο	0.26 0.009	σχεδόν αδρανές δρα σε παγκόσμια κλίμακα

Στην περίπτωση της οξείδωσης του μεθανίου (CH_4), η φορμαλδεΰδη (HCHO) που παράγεται, υφίσταται παραπέρα αντιδράσεις (Α3.9a, Α3.9b, Α3.10, Α3.11, Α3.12) που οδηγούν στο σχηματισμό της υδρο-υπερόξυ ρίζας $HO_2^{\cdot}$ ενισχύοντας περισσότερο την παραγωγή όζοντος.

$HCHO + h\nu \rightarrow H_2 + CO$ (Α3.9a)

$HCHO + h\nu \rightarrow H + HCO$ (Α3.9b)

$HCHO + OH \rightarrow HCO + H_2O$ (Α3.10)

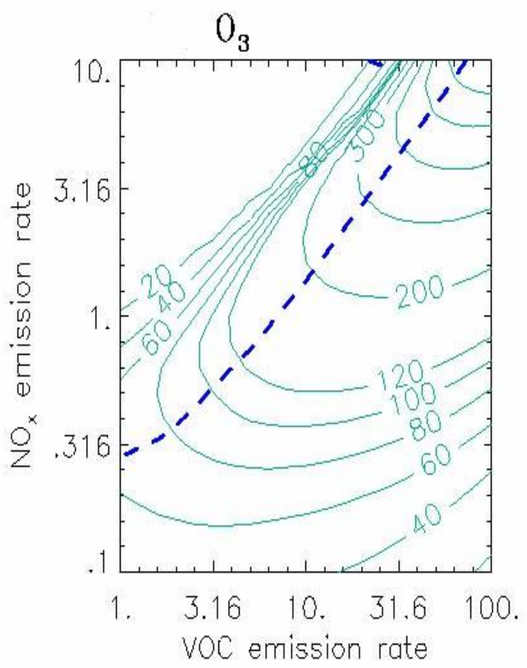
$HCO + O_2 \rightarrow HO_2 + CO$ (Α3.11)

$H + O_2 \rightarrow HO_2$ (Α3.12)

Ο κύκλος των αντιδράσεων οξείδωσης τερματίζεται από μια σειρά αντιδράσεων, σχηματίζοντας υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), υδρο-υπεροξείδιο μεθυλίου (CH_3OOH) και νιτρικό οξύ (HNO_3).

3.2.2 Ευαισθησία παραγωγής O_3 σε σχέση με NO_X και VOC

Η ευαισθησία παραγωγής όζοντος όσον αφορά την παρουσία των NO_X και των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) έχει μελετηθεί τόσο σε αγροτικές περιοχές όσο και σε αστικές. Οι αγροτικές περιοχές μπορούν να χαρακτηριστούν και ως ημι-ρυπασμένες σε σχέση με τις αστικές περιοχές, ο καθαρός ρυθμός παραγωγής όζοντος εξαρτάται μόνο από την παρουσία των NO_X, και δεν φαίνεται να επηρεάζουν την ευαισθησία οι αλλαγές των συγκεντρώσεων των VOCs. Ενώ, στις αστικές και περι-αστικές περιοχές (NO_X > μερικά ppbv) ο ρυθμός παραγωγής του όζοντος αυξάνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των VOCs, αλλά μένει αμετάβλητο ή μειώνεται με την αύξηση των συγκεντρώσεων των NO_X (Sillman et al., 1990; Sillman, 1995; Sillman, 2003) (Σχήμα 3.1). Αυτό παρατηρείται στη ρυπασμένη αστική ατμόσφαιρα, όταν ο λόγος των συγκεντρώσεων NO_X προς VOCs είναι πολύ μεγάλος, τότε η ελεύθερη ρίζα OH οξειδώνει κατά προτίμηση περισσότερο NO_2 προς HNO_3 από ότι VOCs, με αποτέλεσμα την καταστολή παραγωγής όζοντος, μέχρι να μειωθεί ουσιαστικά η συγκέντρωση των NO_X (Kleinmann, 1991).



Σχήμα 3.1 : Ευαισθησία των συγκεντρώσεων όζοντος (ppb) ως συνάρτηση του μέσου ρυθμού εκπομπών NOX και VOC (10^{12} molecules cm^{-2} s^{-1}) από υπολογισμούς σε χημικό μοντέλο μηδενικών διαστάσεων. Οι ισοπληθείς όζοντος (γαλάζιες γραμμές) αναπαριστούν συνθήκες κατά τη διάρκεια του απογεύματος την ώρα που αντιστοιχεί στο μέγιστο του όζοντος μετά από 3 ημέρες υπολογισμών με σταθερό ρυθμό εκπομπών. Η διακεκομμένη μπλε γραμμή αντιπροσωπεύει τη μετάβαση από συνθήκες ευαισθησίας σε VOC σε συνθήκες ευαισθησίας σε NO_x (Sillman, 2003). [2]

Η ευαισθησία παραγωγής του όζοντος σε σχέση με τα NO_X και VOC για συγκεκριμένες τοποθεσίες και επεισόδια είναι αβέβαιη και υπόκειται σε πολλές εξαιρέσεις. Οι παράγοντες που αναφέρονται παρακάτω αποτελούν τις γενικές κατευθυντήριες γραμμές για την κατανόηση των λόγων που προκαλούν την ευαισθησία του όζοντος σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των NO_X και VOC και ποικίλλει για διαφορετικές τοποθεσίες και διαφορετικά επεισόδια.

- *Λόγος VOC/NOX*. Όταν ο λόγος VOC/NO_X έχει υψηλή τιμή τότε το όζον παρουσιάζει ευαισθησία ως προς τα NO_X , ενώ όταν ο λόγος έχει χαμηλή τιμή τότε το όζον έχει ευαισθησία ως προς τα VOC.

- *Δραστικότητα των VOCs*. Ένα μείγμα με πιο δραστικές πτητικές οργανικές ενώσεις συνδέεται με συνθήκες όπου το O_3 έχει ευαισθησία ως προς τα NO_X. Επομένως οι συνθήκες όπου το O_3 έχει ευαισθησία ως προς τα NO_X σε σχέση με τις συνθήκες όπου το O_3 έχει ευαισθησία ως προς τα VOC δεν καθορίζεται απλώς από τον λόγο του αθροίσματος των VOC προς NO_X αλλά από τον λόγο του αθροίσματος των VOC/ NO_X σταθμίζοντας τα VOCs σε σχέση με την δραστικότητα.

- *Βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις*. Τα VOCs που προέρχονται από το φυσικό περιβάλλον (ειδικά το ισοπροπένιο, που προέρχεται κυρίως από βελανιδιές και άλλα φυλλοβόλα δέντρα) αποτελούν ένα αντιπροσωπευτικό μέρος των συνολικών ατμοσφαιρικών VOCs. Ειδικά σε ημιαστικές και αγροτικές περιοχές, τα VOCs είναι σταθμισμένα με τη δραστικότητα τους. Οι βιογενείς πτητικές ενώσεις είναι σημαντικές, δεδομένου ότι είναι συνήθως ιδιαίτερα δραστικές. Οι βιογενείς πηγές των NO_X είναι κατά πολύ λιγότερες από τις ανθρωπογενείς πηγές. Γενικά, ένα υψηλό ποσοστό βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων αυξάνει τη δραστικότητα VOC/NO_X οδηγώντας σε συνθήκες όπου το όζον (O_3) έχει ευαισθησία ως προς τα NO_X.

- *Η απόσταση κατά την διεύθυνση του ανέμου*. Καθώς ο αέρας κινείται κατά την διεύθυνση του ανέμου (downwind) από τις πηγές εκπομπής και ενηλικιώνεται φωτοχημικά, οι συνθήκες ευαισθησίας του όζοντος τείνουν να αλλάξουν. Ενώ κοντά στις πηγές εκπομπής το O_3 έχει ευαισθησία ως προς τα

VOCs, σε απόσταση από τις πηγές εκπομπής το O_3 αποκτά ευαισθησία ως προς τα NO_X. Αυτό παρατηρείται επειδή τα NO_X απομακρύνονται γρηγορότερα από ότι τα VOCs καθώς το ρεύμα του αέρα κινείται κατά την διεύθυνση του ανέμου, αυξάνοντας έτσι τον λόγο $VOC/NO_{X,}$ και επειδή οι βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις γίνονται ολοένα πιο σημαντικές.

3.3 ΠΗΓΕΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Ο κυρίως όγκος των βιομηχανικών μονάδων παράγει ρεύμα αέρα που περιέχει πτητικές οργανικές ενώσεις. Σε αυτές τις βιομηχανίες εντάσσονται οι βιομηχανίες εκδόσεων, παραγωγής αρωμάτων, καθώς και η χημική βιομηχανία, όπου βρίσκονται ανάμεσα στις κύριες πηγές εκπομπής οργανικών ενώσεων εξαιτίας της ανθρώπινης δραστηριότητας. Παρ' όλο που σε παγκόσμιο επίπεδο οι φυσικές πηγές εκπομπών αποτελούν το 90% των συνολικών εκπομπών, η κατάσταση είναι εντελώς διαφορετική σε χώρες με ανεπτυγμένη την βιομηχανική δραστηριότητα όπου οι εκπομπές των πτητικών οργανικών ενώσεων φτάνουν στο 80% των συνολικών εκπομπών. Πάνω από το 50% της συνολικής εκπομπής προέρχεται από τα μέσα μεταφοράς, αλλά η χρήση των οργανικών διαλυτών προκαλεί το 30% των εκπομπών που προέρχεται από ανθρώπινη δραστηριότητα.

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις προέρχονται από βιομηχανίες, καυσαέρια οχημάτων, πρατήρια υγρών καυσίμων, χρώματα και οικοδομικά υλικά. Αν και είναι δύσκολο να υπολογισθεί το σύνολο των εκπομπών, οι ΗΠΑ εκπέμπουν περίπου, 17.580.000 τόνους (1990), η Μ. Βρετανία 2.600.000 τόνους και η Γερμανία 2.545.000 τόνους. Οι VOCs μπορούν να παραμείνουν για 1-2 μέρες στην ατμόσφαιρα, όπου διασπώνται σε μεγάλη ποικιλία υδρογονανθράκων. Οι πτητικές οργανικές ενώσεις παίζουν σημαντικό ρόλο σε φωτοχημικές αντιδράσεις και συμβάλλουν στην περιβαλλοντική ρύπανση, εξαιτίας της υψηλής τοξικής και καρκινογόνου δράσης, για αυτό θεωρούνται επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία.

Πίνακας 3.3 : Ανθρωπογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις και πηγές εκπομπής τους. Η συνεισφορά κάθε πηγής δίνεται ως % w/w [3]

Ενωση	Συνεισφορά % w/w κατά βάρος από				
	Απαέρια Αυτοκινήτου	**Διακίνηση Πετρελαίου**	**Ατμούς Πετρελαίου**	**Διακίνηση Διαλυτών**	**Φυσικό αέριο**
Αιθάνιο	18,2	-	-	-	82,2
Αιθυλένιο	98,9	-	-	-	1,4
Ακετυλένιο	100,0	-	-	-	-
κ-πεντάνιο	26,6	24,2	43,7	2,9	1,7
Βενζόλιο	77,0	17,8	6,0	-	-
Τολουόλιο	38,7	16,3	1,7	43,0	-
Αίθυλοβενζόλιο	45,4	17,5	1,1	33,7	-
μ+π-ξυλόλιο	45,2	20,0	0,6	33,7	-
1-βουτένιο	67,3	3,3	29,4	-	-
ο-ξυλόλιο	47,5	20,1	0,9	31,8	-
Προπάνιο	1,2	-	7,9	-	26,6
Προπυλένιο	49,9	-	-	-	0,3
1-πεντένιο	33,3	19,8	45,2	-	-
κ-εννεάνιο	7,6	6,5	-	85,1	-

3.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας τα τελευταία 50 χρόνια έχει δώσει την δυνατότητα να αναπτυχθεί μεγάλη ποικιλία τεχνικών και οργάνων, που με την χρήση τους είναι δυνατή η μέτρηση μεγάλου αριθμού ρύπων και χημικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα. Οι μετρήσεις μπορούν να γίνουν είτε με δειγματοληπτικό τρόπο και ανάλυση στο εργαστήριο, είτε με συνεχή μέτρηση επιτόπου, αλλά και με παρατήρηση από μακριά (τηλε-παρατήρηση), γεγονός που διευκολύνει μια τρισδιάστατη χωρο-χρονική καταγραφή της σύνθεσης της ατμόσφαιρας. Κατά την μέτρηση των ατμοσφαιρικών ρύπων, οι βασικοί στόχοι είναι : (α) η ορθή ταυτοποίηση των ρύπων και (β) ο ποσοτικός προσδιορισμός.

Οι τεχνικές που εφαρμόζονται συνήθως στην μελέτη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης περιλαμβάνουν:

- Χρωματογραφία
- Φωτομετρία
- Υπέρυθρη και Υπεριώδης φασματοσκοπία
- Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης
- Φασματοσκοπία με ακτίνες Χ
- Φασματομετρία μάζας
- Ηλεκτροχημικές τεχνικές

Στο αστικό περιβάλλον, η ατμόσφαιρα αποτελεί ένα σύνθετο μείγμα από χιλιάδες χημικά στοιχεία και ενώσεις. Οι ρύποι όμως, χρειάζονται την απαραίτητη προσοχή για την καταγραφή τους, καθώς υπάρχει δυσκολία στην πλήρη ανάλυση αφού αποτελούν ένα πολυσύνθετο μίγμα είναι οι CO, O_3, NO_2 , SO_2 και οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs). Οι μετρήσεις των επικίνδυνων υδρογονανθράκων επιτελούνται πλέον σε συνεχή βάση στις Η.Π.Α. αλλά και γενικότερα στον κόσμο για δύο λόγους:

(α) οι υδρογονάνθρακες είναι γενικώς πολύ τοξικά αέρια, και

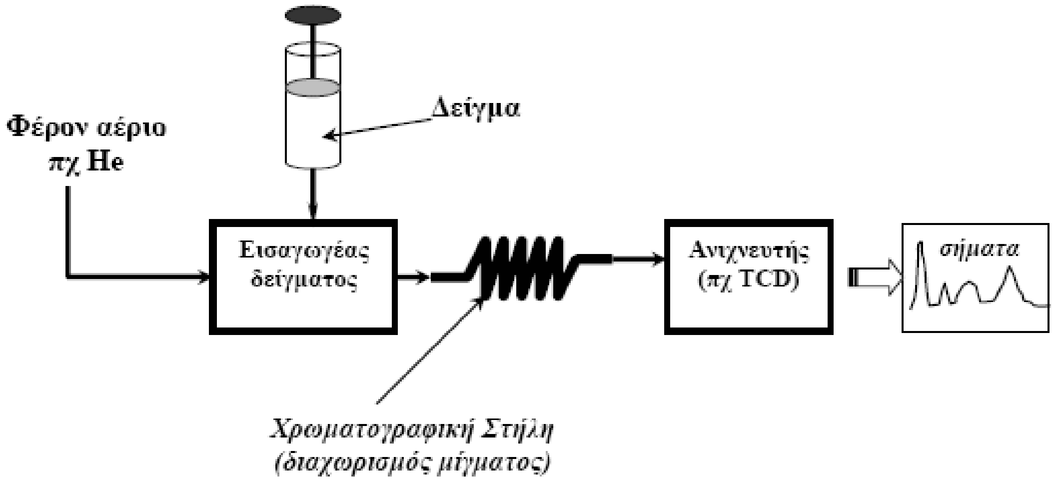
(β) η συγκέντρωσή τους έχει άμεση σχέση με τη συγκέντρωση του όζοντος.

3.4.1 Ανάλυση και μέτρηση πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC)

Η μεγάλη ποσότητα των υδρογονανθράκων καθώς και οι διάφορες τάξεις στις οποίες βρίσκονται κάνουν τον αέρα της ατμόσφαιρας μία πολύ δύσκολη υπόθεση. Η ατμόσφαιρα περιέχει μια μέση συγκέντρωση μεθανίου περίπου 1.6 ppm σε όλο τον πλανήτη. Η συγκέντρωση όλων των άλλων υδρογονανθράκων στον αέρα μπορεί να είναι από 100 φορές μικρότερη (στην ύπαιθρο), μέχρι και 10 φορές μεγαλύτερη (στις αστικές περιοχές), συγκρινόμενη με την συγκέντρωση του μεθανίου. Οι συγκεντρώσεις των υδρογονανθράκων συχνά προσδιορίζονται με δύο διαφορετικές μονάδες: μέρη στο εκατομμύριο σε όγκο (ppmV), και μέρη στο εκατομμύριο σε άνθρακα (ppmC). Χρησιμοποιείται και η δεύτερη μονάδα μέτρησης, που συνυπολογίζει τον αριθμό ατόμων του άνθρακα τα οποία εμπεριέχονται σε ένα συγκεκριμένο υδρογονάνθρακα. Αυτή η μονάδα χρησιμοποιείται κυρίως επειδή: (α) ο αριθμός των ατόμων άνθρακα αποτελεί ένα δείκτη της συνολικής δραστικότητας μιας ομάδας υδρογονανθράκων, και (β) για ιστορικούς λόγους, επειδή έχουν καταγραφεί αξιόλογες πληροφορίες και έχουν δοθεί αποτελέσματα σε αυτή τη μονάδα, για τον ρόλο των υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα σε διάφορες χρονικές περιόδους, όπου οι συγκεντρώσεις προσδιορίζονταν σε ppm C.

Ιστορικά, οι περιβαλλοντικοί υδρογονάνθρακες έχουν ταξινομηθεί σε δύο κατηγορίες: στη μία κατηγορία είναι το μεθάνιο (CH_4) και στην άλλη περιέχονται όλες οι υπόλοιπες πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs).

Η ανάλυση των υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα συμπεριλαμβάνει μία διαδικασία 3 βημάτων: συλλογή, διαχωρισμό και ποσοτικό προσδιορισμό. Κατά την συλλογή, γίνεται η απόκτηση ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος αέρα. Ο διαχωρισμός γίνεται βάσει της αέριας χρωματογραφίας (Gas Chromatography, GC) όπου για την ανάλυση των υδρογονανθράκων χρησιμοποιείται κυρίως ανιχνευτής φλόγας ιονισμού (FID). Μια πιο αποτελεσματική μέθοδος είναι η ταυτόχρονη χρησιμοποίηση της φασματοσκοπίας μάζας (mass spectroscopy, MS) με την GC. Ο συνδυασμός αυτός αναφέρεται ως μέθοδος GC-MS και η τεχνική έχει τεράστιες δυνατότητες ασφαλούς ποσοτικής ανάλυσης πολύπλοκων μιγμάτων.



Σχήμα 3.3 : Σχηματικό διάγραμμα ανάλυσης αέριας χρωματογραφίας [2]

Το δείγμα που περιέχει μεθάνιο και άλλους υδρογονάνθρακες (VOCs) περνά μέσω μιας χρωματογραφικής στήλης και ο αέρας, το μεθάνιο, και τα VOCs διαχωρίζονται εξαιτίας των διαφορετικών συντελεστών προσρόφησης-εκρόφησης στο υλικό της στήλης. Καθώς οι ποσότητες του μεθανίου και των VOCs βγαίνουν από την στήλη σε διαφορετικούς χρόνους έκλουσης, υπολογίζονται από τον ανιχνευτή FID. Το σήμα που βγαίνει από τον ανιχνευτή είναι ανάλογο των ποσοτήτων τους, και μπορεί να προσδιοριστεί ποσοτικά όταν συγκριθεί με σήματα που δίνουν μίγματα καθορισμένης σύστασης (certified standards). Η μέθοδος της αέριας χρωματογραφίας (GC) δεν είναι μια μέθοδος συνεχούς ανάλυσης, αλλά μέθοδος ανάλυσης δειγμάτων με περιοδικό τρόπο. Υπάρχουν και άλλοι τύποι ανιχνευτών αέριας χρωματογραφίας όπως: ο φλογο-φωτομετρικός ανιχνευτής (FPD), ο ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων (ECD) και ο κλασσικός ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD).

Ο FID αποτελείται από μια φλόγα H_2 μέσω της οποίας οι υδρογονάνθρακες καίγονται σχηματίζοντας φορτισμένα άτομα άνθρακα, και ένα ηλεκτρόμετρο δημιουργεί ένα συνεχές σήμα ανάλογο του αριθμού των ατόμων άνθρακα στη φλόγα. Για παράδειγμα στην ανάλυση με FID ενός μίγματος με 1 ppmV μεθάνιο (CH_4) και 1ppmV (αλλά 2 ppmC) αιθάνιο (C_2H_6). Το 1 ppmV μεθανίου και το 1 ppmV αιθανίου έχουν τον ίδιο αριθμό μορίων σε ένα δεδομένο όγκο αέρα, αλλά εάν αυτό το μίγμα περνούσε μέσω ενός FID, το σήμα του αιθανίου ιδανικά θα ήταν διπλάσιο του σήματος του μεθανίου: 2 ppmC αιθανίου συγκρίνονται με 1 ppmC μεθανίου.

Ο ανιχνευτής FPD χρησιμοποιείται για τη μέτρηση θειούχων ενώσεων και γι' αυτό είναι χρήσιμος για τη μέτρηση θειούχων υδρογονανθράκων όπως π.χ. διμεθυλοσουλφίδιο. Ο ανιχνευτής έχει μία φλόγα H_2 στην οποία καίγονται θειούχα αέρια. Στο στάδιο της καύσης, σχηματίζεται διεγερμένο S_2*. Ένας φωτοπολλαπλασιαστής εντοπίζει το φως που εκπέμπεται από το διεγερμένο θείο στα ~ 395 nm.

Ο ανιχνευτής ECD είναι ιδανικός για τη μέτρηση αζωτούχων ενώσεων όπως το PAN και άλλες υπεροξυ-ακυλικές νιτρικές ενώσεις. Ο ECD περιέχει μία πηγή η οποία δημιουργεί ένα σταθερό πεδίο ιόντων. Αζωτούχες ενώσεις συλλαμβάνουν τα ηλεκτρόνια που περνούν διαμέσου αυτού του πεδίου. Οι αλλαγές στο ηλεκτρονικό σήμα είναι ανάλογες των συγκεντρώσεων του αζώτου.

Τέλος, ο ανιχνευτής TCD βασίζεται στην διαφορετική θερμική αγωγιμότητα των διαφόρων αερίων. Η διαφορετική θερμική αγωγιμότητα των διαφόρων αερίων μεταφράζεται σε διαφορά δυναμικού σε σχέση με τη θερμική αγωγιμότητα αερίου αναφοράς που είναι ανάλογη της ποσότητας της ουσίας που πέρασε από τον ανιχνευτή.

3.5 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΕΣ ΡΥΘΜΙΣΕΙΣ

Η ποιότητα του αέρα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να ακολουθεί τα πρότυπα ποιότητας όπως ορίζονται αυτά. Για αυτό απαιτείται έλεγχος στις πηγές εκπομπής ρύπων στην ατμόσφαιρα. Κρίθηκε απαραίτητο, η θέσπιση προτύπων εκπομπής (emission standards), τα οποία εκφράζουν τις ανώτατες επιτρεπτές συγκεντρώσεις ρύπων στο σημείο εκπομπής. Με το Προεδρικό Διάταγμα για την προστασία του περιβάλλοντος από τη βιομηχανική ρύπανση (ΦΕΚ Α’ 239/6-10-1981) καθορίστηκαν όρια εκπομπής για αρκετούς ρύπους , όπως τον καπνό, το φθόριο, τον ανόργανο μόλυβδο, αρσενικό και κάδμιο, τα αιωρούμενα σωματίδια, το υδροχλωρικό οξύ το SO_2, το NO_2 , το υδρόθειο, τον άνθρακα και τον αμίαντο.

Τα πρότυπα εκπομπής διακρίνονται σε γενικά και κλαδικά. Τα πρώτα ισχύουν για όλες τις βιομηχανικές εγκαταστάσεις, ενώ τα δεύτερα μόνο σε ορισμένους βιομηχανικούς κλάδους. Τα πρότυπα εκπομπής, συνήθως εκφράζονται ως μάζα ή όγκος ρύπων ανά μονάδα όγκου αερολυμάτων.

Οι οργανικές πτητικές ενώσεις έχουν υποστεί σοβαρούς περιορισμούς. Στην Ευρώπη, για παράδειγμα τα VOCs ελέγχονται από την Ευρωπαϊκή Οδηγία 1999/13/EC για τον περιορισμό των εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων.

Η νομοθεσία που αφορά την ρύπανση της ατμόσφαιρας, καθώς και τα μέτρα για την βελτίωση της ποιότητας του αέρα, αναφέρεται παρακάτω, και πλαισιώνεται από υπουργικές αποφάσεις και προεδρικά διατάγματα [4,5,6].

Εθνική Νομοθεσία:

- **Υ.Α. Η.Π. 14122/549/Ε. 103/2011** (ΦΕΚ 488/Β`/30.3.2011) Μέτρα για τη βελτίωση της ποιότητας της ατμόσφαιρας, σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2008/50/ΕΚ «για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα και καθαρότερο αέρα για την Ευρώπη» του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής ένωσης της 21ης Μαΐου 2008».
- **Π.Δ. 14/2011** (ΦΕΚ 29/Α`/2.3.2011) Αποδοχή τροποποιήσεων στα Παραρτήματα VI του Πρωτοκόλλου του 1997 το οποίο τροποποιεί την Διεθνή Σύμβαση για την Πρόληψη της Ρύπανσης από πλοία, 1973 όπως τροποποιήθηκε από το

Πρωτόκολλο του 1978 που σχετίζεται με αυτή (Αναθεωρημένα Παραρτήματα VI της Δ.Σ. MARPOL 73/78).

- **Υ.Α. 287/2010/2010** (ΦΕΚ 1726/Β`/3.11.2010) Εναρμόνιση της κυα 437/2005 (1641/Β/2006), με την οδηγία 2008/112/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 16ης Δεκεμβρίου 2008 για την τροποποίηση των οδηγιών του Συμβουλίου 76/768/ΕΟΚ, 88/37/8/ΕΟΚ, 1999/13/ΕΚ και των οδηγιών του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου 2000/53/ΕΚ, 2002/96/ΕΚ και 2004/42/ΕΚ, ώστε να προσαρμοστούν με τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1272/2008 για την ταξινόμηση, την επισήμανση και τη συσκευασία των ουσιών και μειγμάτων.
- **Υ.Α. 38030/2127/Ε103/2008** (ΦΕΚ 1901/Β`/17.9.2008) Έγκριση Εθνικού Προγράμματος Μείωσης των Εκπομπών στην ατμόσφαιρα, ορισμένων ρύπων, σύμφωνα με το άρθρο 7 της υπ αριθμ. 29459/1510/2005 κοινής υπουργικής απόφασης «Καθορισμός εθνικών ανώτατων ορίων εκπομπών για ορισμένους ατμοσφαιρικούς ρύπους σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2001/81/ΕΚ «σχετικά με εθνικά ανώτατα όρια εκπομπών για ορισμένους ατμοσφαιρικούς ρύπους» του Συμβουλίου της 23ης Οκτωβρίου 2001» (992/Β), όπως ισχύει.
- **Υ.Α. 437/2005/2006** (ΦΕΚ 1641/Β`/8.11.2006) Εναρμόνιση της Ελληνικής Νομοθεσίας προς την οδηγία 2004/42/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 21ης Απριλίου 2004 όσον αφορά στον περιορισμό των εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων που οφείλονται στη χρήση οργανικών διαλυτών σε χρώματα διακόσμησης και βερνίκια και σε προϊόντα επαναβαφής (επισκευαστικής βαφής) αυτοκινήτων και για την τροποποίηση της οδηγίας 1999/13/ΕΚ.
- **Π.Δ. 118/2006** (ΦΕΚ 119/Α`/16.6.2006) Τροποποίηση του β.δ 465/70 «Περί όρων και προϋποθέσεων εγκαταστάσεως και λειτουργίας αντλιών καυσίμων προ πρατηρίων κειμένων εκτός των εγκεκριμένων σχεδίων πόλεων και κωμών ή εκτός κατοικημένων εν γένει περιοχών και περί κυκλοφοριακής συνδέσεως εγκαταστάσεων μετά των οδών» (Α 150) και του π.δ 1224/81 «Περί όρων και προϋποθέσεων ιδρύσεως και λειτουργίας πρατηρίων υγρών καυσίμων κειμένων εντός εγκεκριμένων σχεδίων πόλεων ή κωμών ή εγκεκριμένων σχεδίων οικισμών

ή εν γένει κατοικημένων περιοχών» (Α 303) όπως τροποποιήθηκαν με το π.δ 509/84 (Α 181), το π.δ 143/89 «Τροποποίηση διατάξεων σχετικών με όρους και προϋποθέσεις εγκαταστάσεως και λειτουργίας αντλιών καυσίμων και κυκλοφοριακής σύνδεσης εγκαταστάσεων μετά των οδών» (Α 69), το π.δ 401/93 (Α 170) και το π.δ 125/92 (Α 56) «τροποποίηση και συμπλήρωση του π.δ 143/89 (Α 69)» και κατάργηση διατάξεων του π.δ 327/92 (Α 163).

- **Υ.Α. Η.Π. 38638/2016/2005** (ΦΕΚ 1334/Β`/21.9.2005) Οριακές και κατευθυντήριες τιμές για τις συγκεντρώσεις όζοντος στον ατμοσφαιρικό αέρα, σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2002/3/ΕΚ «σχετικά με το όζον στον ατμοσφαιρικό αέρα» του Συμβουλίου της 12ης Φεβρουαρίου 2002 των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων.
- **Υ.Α. Η.Π. 29459/1510/2005** (ΦΕΚ 992/Β`/14.7.2005) Καθορισμός εθνικών ανώτατων ορίων εκπομπών για ορισμένους ατμοσφαιρικούς ρύπους σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2001/81/ΕΚ «σχετικά με εθνικά ανώτατα όρια εκπομπών για ορισμένους ατμοσφαιρικούς ρύπους» του Συμβουλίου της 23ης Οκτωβρίου 2001.
- **Υ.Α. 50388/2704/Ε103/2003** (ΦΕΚ 1866/Β`/12.12.2003) Τροποποίηση και συμπλήρωση της Πράξης Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 «καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας των νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο ΙΙ της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976 (Α/15)».
- **Υ.Α. Η.Π.: 11641/1942/2002** (ΦΕΚ 832/Β`/2.7.2002) Μέτρα και όροι για τον περιορισμό των εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων (ΠΟΕ) που οφείλονται στη χρήση οργανικών διαλυτών σε ορισμένες δραστηριότητες και εγκαταστάσεις.
- **Υ.Α. οικ. 35212/3028/1998** (ΦΕΚ 1330/Β`/31.12.1998) Ταξινόμηση βυτιοφόρων οχημάτων αναφορικά με την τεκμηρίωση καταλληλότητας του εξοπλισμού τους όσον αφορά τη φόρτωση από τον πυθμένα, τη συλλογή των ατμών οργανικών πτητικών ουσιών Volatile Organic Compounds - VOC και την προστασία τους από υπερπλήρωση.
- **Υ.Α. οικ. 10245/713/1997** (ΦΕΚ 311/Β`/16.4.1997) Μέτρα και όροι για τον έλεγχο των εκπομπών πτητικών οργανικών ουσιών (VOC) που προέρχονται από

την αποθήκευση βενζίνης και την διάθεση της από τις τερματικές εγκαταστάσεις στους σταθμούς διανομής καυσίμων.

Ευρωπαϊκή Νομοθεσία:

- **2004/42/ΕΚ** του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 21ης Απριλίου 2004, για τον περιορισμό των εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων που οφείλονται στη χρήση οργανικών διαλυτών σε χρώματα διακόσμησης και βερνίκια και σε προϊόντα φανοποιΐας αυτοκινήτων και για την τροποποίηση της οδηγίας 1999/13/ΕΚ (L143 30.4.2004).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Ευθ. Νταρακάς, «Στοιχεία Χημείας Περιβάλλοντος» Θεσ/νικη 2011

[2] Π. Ζάνης «Σημειώσεις για την Ρύπανση και Χημεία της Ατμόσφαιρας» Θεσσαλονίκη, Ιούνιος 2008

[3]Ευα. Μπακέα, Διδακτορική Διατριβή, «Προσδιορισμός των Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (ΠΟΕ) στην Ατμόσφαιρα Λεκανοπεδίου Αττικής», Αθήνα 1997

[4]http://www.elinyae.gr/el/category_details.jsp?cat_id=1764

[5]http://www.mlsi.gov.cy/mlsi/dli/dli.nsf/dmllegislation_new_gr?openform&p=7&t=f&e=

[6] http://library.tee.gr/digital/kma/kma_m1433/kma_m1433_mylonas_eu.pdf

[7] Ι. Β. Γεντεκάκης, «Ατμοσφαιρική Ρύπανση: Επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες» Κλειδάριθμος, Αθήνα 2010

[8] Αικ. Δρόσου, Μεταπτυχιακή Διατριβή, «Επίδραση των δομικών ενισχυτών CeO_2 και La_2O_3 στην επιφανειακή και καταλυτική συμπεριφορά μονολιθικών καταλυτών Pt/Al_2O_3 κατά την διάσπαση του N_2O», Χανιά 2010

[9] http://www.chem.uoa.gr/courses/organiki_1/oikotoxikologia/oiktx_K03.pdf

[10] http://blogs.sch.gr/sachinidi/files/2010/10/VOCs.pdf

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^{ο}

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

4.1 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ

Η σημαντική συνεισφορά των VOC στην ρύπανση της ατμόσφαιρας και οι σημαντικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, δείχνουν αναγκαία την προσπάθεια μείωσης των πτητικών οργανικών ενώσεων. Ο καλύτερος τρόπος για την μείωση τους, είναι ο περιορισμός παραγωγής τους κατά την διάρκεια της διεργασίας. Στην πραγματικότητα αυτό είναι πολύ δύσκολο, αφού κρίνεται αναγκαίος ο επανασχεδιασμός της διεργασίας (πολύ μεγάλο το κόστος), και δεν είναι πάντα εφικτό να περιοριστούν οι ρύποι. Για αυτό τον λόγο, αναπτύχθηκαν μέθοδοι επεξεργασίας μετά το στάδιο παραγωγής τους.

Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται είναι αυτές που οδηγούν στην ανάκτηση των ρυπογόνων ενώσεων, και σε αυτές που οδηγούν στην καταστροφή τους.

4.1.1 Τεχνολογίες Ανάκτησης

Οι τεχνολογίες ανάκτησης είναι οι εξής:

-Συμπύκνωση

-Προσρόφηση σε κατάλληλο προσροφητικό υλικό

-Τεχνικές απορρόφησης

- *Συμπύκνωση*

Κατά τη διαδικασία αυτή, επιτυγχάνεται η ψύξη ή/και η συμπίεση του απαερίου. Χρησιμοποιείται όταν υπάρχουν μεγάλες συγκεντρώσεις (>5000 ppm), και υψηλοί ρυθμοί ροής με αποδόσεις 90-99% ανάλογα με τις τάσεις ατμών των οργανικών ενώσεων [1,2].

- *Προσρόφηση* [3]

Κατά τη διαδικασία της προσρόφησης τα αέρια μόρια από το ρεύμα αέρα, μεταφέρονται στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, και δεσμεύονται εκεί.

Στην περίπτωση της μείωσης των πτητικών οργανικών ενώσεων, τα αιωρούμενα μόρια που μεταφέρονται είναι από τα βλαβερά VOC. Η έλξη που τα συνδέει είναι της μορφής των δυνάμεων Van der Waal's, που αυτό σημαίνει ότι μπορεί εύκολα να απομακρυνθούν. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την προσρόφηση είναι με λεπτό διαμερισμό και με μικρούς πόρους.

Η προσρόφηση δεν είναι από μόνη της ένα σύστημα απομάκρυνσης των πτητικών οργανικών ενώσεων, αλλά είναι ένα σύστημα συγκέντρωσης. Στο πρώτο στάδιο της διαδικασίας, τα συστατικά προσροφούνται πάνω στην επιφάνεια του μέσου που επιλέγεται. Στο δεύτερο στάδιο, εκροφούνται από ένα δεύτερο ρεύμα και αυξάνεται η συγκέντρωση. Υπάρχουν δυο βασικοί τύποι συστημάτων προσρόφησης: σταθερής κλίνης, και περιστρεφόμενης κλίνης. Στην προσρόφηση σταθερής κλίνης, η συγκέντρωση επιτυγχάνεται με απελευθέρωση του διαλύτη σε μικρότερο χρονικό διάστημα από αυτό που χρειάζεται κατά την απλή διαδικασία της προσρόφησης. Κατά την περιστρεφόμενη προσρόφηση, χρησιμοποιείται ένα μικρότερο ρεύμα αέρα για το ίδιο αποτέλεσμα.

Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι υλικών που χρησιμοποιούνται για την προσρόφηση των VOCs, και αυτοί είναι ο ενεργός άνθρακας και οι υδρόφοβοι ζεόλιθοι [4].

- *Τεχνικές απορρόφησης*

Η τεχνική αυτή είναι περισσότερο διαδεδομένη για την ανάκτηση των ανόργανων ενώσεων π.χ HCl, CO_2, SO_2, αλλά είναι αποτελεσματική και για την ανάκτηση των VOC. Το απαέριο διοχετεύεται στην υγρή φάση, μέσω της κατάλληλου διαλύτη, επιτυγχάνοντας την μεταφορά οποιουδήποτε διαλυτού VOC στην φάση αυτή. Η μεταφορά αυτή ευνοείται από την αύξηση της επιφάνειας επαφής, και του χρόνου επαφής αερίου-υγρού. Για αυτό, χρησιμοποιούνται πύργοι απορρόφησης με πληρωτικό υλικό και χρόνους επαφής μεγαλύτερους από 10 sec επιτυγχάνοντας ποσοστά ανάκτησης των VOC έως και 98%. Τα μειονεκτήματα που παρουσιάζονται σε αυτή την τεχνική είναι ότι απαιτείται η χρήση οργανικών διαλυτών και δεν είναι γνωστά τα δεδομένα ισορροπίας αέριου-υγρού [5].

4.1.2 Τεχνολογίες καταστροφής VOC

Οι κυριότερες τεχνικές που χρησιμοποιούνται προς αυτή την κατεύθυνση είναι η θερμική οξείδωση, η καταλυτική οξείδωση και η βιολογική οξείδωση. Η οξείδωση είναι μια χημική διεργασία κατά την οποία το οξυγόνο συνδέεται με άλλα μόρια.

Η θερμική οξείδωση βασίζεται στην υψηλή θερμοκρασία και στον χρόνο που διατηρείται αυτή η υψηλή θερμοκρασία για την μετατροπή των υδρογονανθράκων σε διοξείδιο του άνθρακα και σε υδρατμούς. Τυπικές συνθήκες για την θερμική οξείδωση είναι οι ακόλουθες:

-θερμοκρασία στον θάλαμο καύσης 725 ^{0}C – 825 ^{0}C

-χρόνος καύσης 0,5-1,0 δευτερόλεπτα

Οι συνθήκες αυτές βρίσκουν εφαρμογή για όλα τα VOCs σε συγκεντρώσεις από 10-30000 ppm.

Η καταλυτική οξείδωση είναι μια από τις πιο σημαντικές και υποσχόμενες διαδικασίες για την εξάλειψη των VOC, αφού η καταλυτική αποτέφρωση λειτουργεί σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από αυτές που απαιτούνται για τη θερμική οξείδωση. Η καταλυτική οξείδωση βασίζεται σε έναν καταλύτη που μετατρέπει τους ρύπους σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και νερό. Η τυπική θερμοκρασία χειρισμού του οξειδωτικού είναι 300-500^{o}C στην είσοδο της καταλυτικής κλίνης. Η θερμοκρασία ενεργοποίησης εξαρτάται από τον τύπο του καταλύτη και τους συγκεκριμένους τύπους των VOC που περιέχονται στα καυσαέρια. Ο σχεδιασμός του οξειδωτικού πρέπει να είναι τέτοιος, ώστε να εξασφαλίζει τις συνθήκες θερμοκρασίας και ροής στην είσοδο της καταλυτικής κλίνης. Τα μειονεκτήματα που παρουσιάζονται σε αυτή την τεχνική είναι η μικρή διάρκεια ζωής του καταλύτη, συνεπώς το κόστος αντικατάστασης του αντισταθμίζει το μειωμένο λειτουργικό κόστος.

Προβλήματα που επηρεάζουν την λειτουργία του καταλύτη είναι:

- Η εναπόθεση άνθρακα ή σωματιδίων στην επιφάνεια του καταλύτη με αποτέλεσμα να «φράζουν» τα ενεργά κέντρα.

- Η δηλητηρίαση του καταλύτη από ενώσεις που περιέχουν μικρές ποσότητες από φώσφορο, κασσίτερο, ή ψευδάργυρο.
- Η συσσωμάτωση των καταλυτικών σωματιδίων εάν η θερμοκρασία υπερβεί κάποιο όριο.

4.1.3 Καταλυτική αποσύνθεση με χρήση όζοντος και πλάσματος

Το όζον έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για διάφορες βιομηχανικές και περιβαλλοντικές διαδικασίες. Έχει μελετηθεί εκτενώς η δραστικότητα του ως προς τις οργανικές ενώσεις στην υγρή αλλά και στην αέρια φάση. Οι αντιδράσεις καταλυτικής οξείδωσης με χρήση του όζοντος αποτελούν μέρος των «πολλά υποσχόμενων» τεχνολογιών για την αντιμετώπιση του μολυσμένου αέρα με βλαβερές ενώσεις. Οι αντιδράσεις που έχουν αναφερθεί αφορούν τις οξειδώσεις των μονοξειδίου του άνθρακα (CO), μεθανίου(CH_4), αλκανίων, αρωματικών ενώσεων, ακρυλονιτριλίων, αλκοολών, και χλωριωμένων υδρογονανθράκων [6].

Το βενζόλιο είναι μία από τις πιο βλαβερές ενώσεις που απομακρύνεται από τα αέρια εξ' αιτίας της καρκινογένεσης. Γενικά, χρησιμοποιούνται τα στοιχεία της πρώτης σειράς μετάπτωσης για την καταλυτική οξείδωση του βενζολίου με το όζον. Την δεκαετία του '90 επιστήμονες είχαν χρησιμοποιήσει μη υποστηριγμένα οξείδια του μαγγανίου (Mn) σαν καταλύτες, για να διερευνήσουν την επίδραση της θερμοκρασίας της αντίδρασης στο ρυθμό οξείδωσης του βενζολίου. Η χρήση του όζοντος μπορεί να μειώσει την θερμοκρασία αντίδρασης κατά την οξείδωση του βενζολίου περισσότερο από ότι τα οξείδια του μαγγανίου. Οι ίδιοι επιστήμονες ανέφεραν ότι η ενέργεια ενεργοποίησης που παρατηρείται κατά την παρουσία του όζοντος είναι τρεις φορές μικρότερη από αυτήν που παρατηρείται κατά την απουσία του όζοντος. Οι καταλύτες με μίγματα οξειδίων, όπως χαλκό-χρώμιο (Cu-Cr), κοβάλτιο-χρώμιο (Co-Cr) υποστηριγμένα σε αλούμινα, έχουν επίσης αναφερθεί ως πολύ αποτελεσματικά για την οξείδωση του βενζολίου παρουσία όζοντος.

Επίσης, έχει ερευνηθεί η οξείδωση του βενζολίου και του κυκλοεξανίου σε μεταλλικά οξείδια υποστηριγμένα σε αλούμινα, και αναφέρεται ότι τα οξείδια του μαγγανίου παρουσιάζουν υψηλότερη δραστικότητα από ότι τα οξείδια του σιδήρου, κοβαλτίου, νικελίου, χαλκού, και αργύρου. Η καταλυτική οξείδωση του βενζολίου με όζον σε υπόστρωμα με οξείδια του μαγγανίου πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου. Η προσοχή επικεντρώνεται στην συμπεριφορά της οξείδωσης του βενζολίου, στην αποσύνθεση του όζοντος, και στον σχηματισμό προϊόντων στον καταλύτη (οξείδια του μαγγανίου). Η αλούμινα χρησιμοποιείται σαν υπόστρωμα καταλύτη, εξαιτίας της υψηλής δραστικότητας των υποστηριγμένων οξειδίων του μαγγανίου, για την αποσύνθεση του όζοντος. Επιπλέον, τα οξείδια του μαγγανίου παρουσιάζουν μεγάλη διασπορά πάνω στην γ- αλούμινα σε μικρά επίπεδα φόρτισης [7].

4.2 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

Η εξάλειψη των ατμοσφαιρικών ενώσεων όπως η απομάκρυνση των NO_X, και η μείωση των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC), έχει προκαλέσει μεγάλο ενδιαφέρον όσον αφορά τις επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία αλλά και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Με διάφορους τρόπους έχουν προσεγγιστεί βελτιωμένοι καταλύτες, για την πλήρη οξείδωση των πτητικών ενώσεων. Μια προσέγγιση είναι η ανάπτυξη καταλυτών καινοτόμου σύνθεσης. Για παράδειγμα, η χρήση καταλυτών με υποστηριγμένα ευγενή μέταλλα, ο συνδυασμός οξειδίων ευγενών και μη ευγενών μετάλλων, και οι συνθέσεις οξειδίων διάφορων μετάλλων. Μια άλλη προσέγγιση έχει επικεντρωθεί στις προσπάθειες για τον σχεδιασμό υλικών, με στόχο να ελέγξει τις τελικές ιδιότητες του καταλύτη από το στάδιο της σύνθεσης.

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την οξείδωση των VOC μπορούν να χωριστούν σε κατηγορίες [8]:

1) Ευγενή μέταλλα (Pt, Pd, Ag, Au) υποστηριγμένα σε διάφορους φορείς.
2) Οξείδια μετάλλων ή μέταλλα υποστηριγμένα σε φορείς. Μεγαλύτερη δραστικότητα παρουσιάζουν τα οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης της ομάδας VIII (Rh, Ir, Co, Fe, Ni). Υψηλή δραστικότητα ανά μονάδα επιφάνειας επίσης αναφέρεται και για CaO, SrO, V_2O_3, και HfO_2. Σε μέτρια επίπεδα, κυμαίνεται η δραστικότητα των στοιχείων των ομάδων III-VII (Mn, Ce, Th, Sn, Cr) και της ομάδας II (Mg, Zn, Cd).
3) Μίγματα ευγενών μετάλλων και οξείδια μετάλλων.
4) Συστήματα μικτών οξειδίων, όπως ενισχυμένα οξείδια, στερεά διαλύματα, ορυκτά.

Οι καταλύτες μπορούν να εμφανιστούν σε διάφορες μορφές. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ομοιογενή μορφή (σφαιρίδια) ή μπορούν και σαν επιφανειακό επίστρωμα σε υψηλές θερμοκρασίες όπως:

- Κεραμικούς φορείς
- Μονολιθικές κυψέλες
- Σφαιρίδια
- Ταινίες
- Κοίλους κυλίνδρους

Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την ζωή του καταλύτη είναι η θερμοκρασία και η απενεργοποίηση του καταλύτη.

Οι πιο σημαντικοί φορείς που χρησιμοποιούνται είναι οι : γ- Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ενεργός άνθρακας (activated carbon) ή ζεόλιθος (zeolite). Η υδροφοβικότητα του ζεόλιθου παίζει σημαντικό ρόλο στην καταλυτική οξείδωση, παρουσία ατμού. Οι καταλύτες που φέρουν φορέα ονομάζονται υποστηριγμένοι καταλύτες (supported catalysts), ενώ εκείνοι που δε φέρουν φορέα ονομάζονται μη υποστηριγμένοι καταλύτες (non- supported).

4.2.1 Καταλύτες ευγενών μετάλλων

Είναι κοινώς αποδεκτό ότι, οι καταλύτες με υποστηριγμένα ευγενή μέταλλα, συμπεριλαμβανομένων του παλλάδιου (Pd) και της πλατίνας (Pt) είναι οι πιο ενεργοί καταλύτες για την οξείδωση των υδρογονανθράκων. Συγκεκριμένα, οι καταλύτες με υποστηριγμένο Pd είναι περισσότερο ενεργοί καταλύτες για την ολοκληρωτική οξείδωση αλκανίων με μικρό αριθμό ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα τους [9].

Παρ' όλο που ο άργυρος (Ag) δεν είναι ο καλύτερος καταλύτης οξείδωσης, είναι ένας πολύ γνωστός καταλύτης για την μετατροπή αλκοολών σε αλδεΰδες και κετόνες, και το μόνο μέταλλο το οποίο καταλύει εκλεκτικά το εποξείδιο του αιθυλενίου σε οξείδιο του αιθυλενίου. Μερικοί ερευνητές έχουν μελετήσει την καταλυτική οξείδωση των αλκοολών σε καταλύτες υποστηριζόμενους από άργυρο. Έχει μελετηθεί η καταλυτική οξείδωση της αιθανόλης σε χαμηλές συγκεντρώσεις, και βρέθηκε ότι σχεδόν το 100% της αιθανόλης μπορεί να οξειδωθεί σε ακεταλδεΰδη με καταλύτη Ag/Al_2O_3 [10].

Ανάμεσα στους καταλύτες που είναι ενεργοί για την πλήρη οξείδωση των πτητικών οργανικών ενώσεων, οι καταλύτες από πλατίνα (Pt) χρησιμοποιούνται ευρέως εξαιτίας της σταθερότητας και της δραστικότητας τους. Οι συμβατικοί καταλύτες από πλατίνα υποστηρίζονται πάνω σε μη οργανικά υλικά όπως την αλούμινα ή τη σίλικα. Αυτοί οι καταλύτες, όταν χρησιμοποιούνται σε υγρό περιβάλλον για την πλήρη οξείδωση των υδρογονανθράκων σε χαμηλές θερμοκρασίες, υπόκεινται σημαντική απενεργοποίηση, εξαιτίας της προσρόφησης των υδρατμών από τα υποστρώματα. Συνεπώς, τα υποστρώματα της αλούμινας ή της σίλικας, συνήθως επεξεργάζονται σε υψηλές θερμοκρασίες (πάνω από 300 ^0C). Μια εναλλακτική μέθοδος για να χρησιμοποιηθεί η πλατίνα που χαρακτηρίζεται από υψηλή ενεργότητα, και για να αποφευχθεί η απενεργοποίηση της κατά την υγρή τροφοδοσία ατμού σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι η χρήση υδρόφοβου υλικού σαν υπόστρωμα. Σε προηγούμενες μελέτες έχει προταθεί η υποστήριξη της πλατίνας σε υπόστρωμα από φθοριούχο άνθρακα και συμπολυμερές στυρενίου-διβινυλ-βενζολίου, καθώς βελτιώνει την ενεργότητα για την οξείδωση της φορμαλδεΰδης και του μονοξειδίου του άνθρακα σε μορφή υδρατμών σε θερμοκρασίες μικρότερες των 150 ^0C. Είναι φανερό ότι η υδροφοβικότητα των υποστρωμάτων παίζει σημαντικό ρόλο στην αποφυγή της απενεργοποίησης της πλατίνας κάτω από υγρές συνθήκες σε χαμηλές θερμοκρασίες [11].

Προηγούμενες έρευνες έδειξαν ότι η ενεργότητα της πλατίνας εξαρτάται από την φύση του υποστρώματος. Για παράδειγμα, για την οξείδωση του προπανίου, η πλατίνα υποστηριγμένη πάνω σε ζιρκόνια είναι πιο ενεργή, απ’ ότι αν ήταν πάνω σε αλούμινα. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στην διαφορετική αλληλεπίδραση μεταξύ της πλατίνας και των διάφορων υποστρωμάτων. Για τους καταλύτες πλατίνας υποστηριγμένους σε αλούμινα, προηγούμενες μελέτες δείχνουν ότι η πλατίνα παρουσιάζεται υπό την μορφή των μεταλλικών κρυστάλλων.

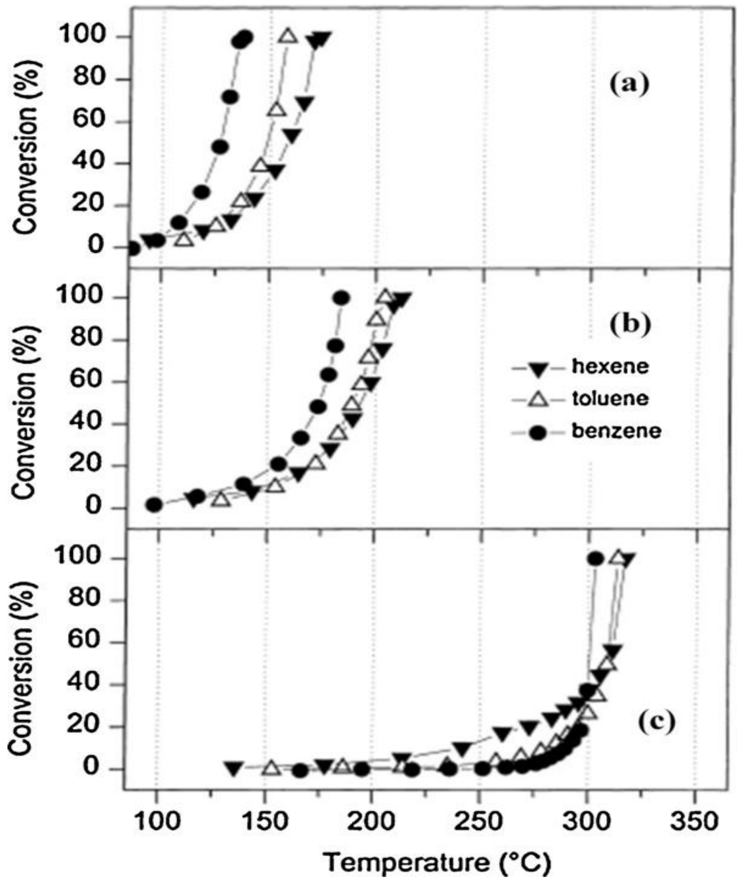
Η ενεργότητα των καταλυτών επηρεάζεται από την υγρασία εξαιτίας των υδρόφιλων επιφανειών του. Μελέτες έχουν δείξει ότι η υδροφοβικότητα των υποστρωμάτων των καταλυτών Pt επιτυγχάνει την πλήρη οξείδωση του τολουολίου ακόμα και σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες [12].

Στην οικογένεια των μεταλλικών καταλυτών, τα ευγενή μέταλλα (Pt, Rh, Pd) υποστηρίζονται σε σκόνη γ- αλούμινας με μεγάλη επιφάνεια ή με επίστρωση σε ένα μονόλιθο και χρησιμοποιούνται συνήθως εξαιτίας της υψηλής αποτελεσματικότητας τους στην μείωση των VOC [13-19]. Το καταλυτικό υπόστρωμα που προτιμάται για την βιομηχανική μείωση των VOC είναι ένας μονόλιθος ή κυψελοειδές υλικό, είτε κεραμικό (κορδιερίτης) ή μεταλλικό (αλουμίνιο ή ανοξείδωτος χάλυβας) με 200-400 κανάλια ανά τετραγωνική ίντσα (cpsi) συνήθως, όπου εναποτίθεται η ενεργή φάση (συνήθως Pt/γ-Al_2O_3). Τέτοιες δομές προσφέρουν το κύριο πλεονέκτημα της χαμηλής πτώσης πίεσης και προτιμούνται ευρέως, έναντι των καταλυτών σε μορφή πελέτας ή σκόνης. Τα τελευταία χρησιμοποιούνται μόνο σε εργαστηριακή κλίμακα. Επιπλέον αξίζει να σημειωθεί ότι, πρόσφατα μεταλλικά δομημένα υποστρώματα Cr-Al διάφορων γεωμετριών έχουν προταθεί εναλλακτικά του κεραμικού μονόλιθου για την καύση των VOC[21,22]. Τέτοια συστήματα είναι ικανά να ξεπεράσουν τα μειονεκτήματα των μονόλιθων όπως η χαμηλή μεταφορά μάζας μέσα στα κανάλια και την ευαισθησία στο φράξιμο τους από συσσωματώματα του άνθρακα.

Η δραστικότητα του καταλύτη βασίζεται στα ευγενή μέταλλα και ποικίλλει ανάλογα με την φύση των VOC: αλκάνια, αλκένια, αρωματικές ενώσεις. Τα μέταλλα Pt, και Pd πάνω σε αλούμινα βρέθηκαν να έχουν υψηλή ενεργότητα για την οξείδωση του βενζολίου και της βουτανόλης, ενώ πιο δύσκολα οξειδώνεται ο οξικός αιθυλεστέρας. Επιπλέον, το Pd έχει καλύτερη συμπεριφορά από ότι ο Pt [14]. Οι οξειδώσεις των βενζολίου, τολουολίου, και 1-εξένιο, μεμονωμένα και μέσα σε μείγματα με ισο-οκτάνιο και μονοξείδιο του άνθρακα, έχουν μελετηθεί πάνω σε αλούμινα υποστηριγμένη με λευκόχρυσο, παλλάδιο, ρόδιο και κορδιεριτικούς μονόλιθους, κάτω από διάφορες συνθήκες [17]. Κάθε μέταλλο παρουσιάζει μια διαφορετική ενεργότητα για την κάθε μια αντίδραση. Η διαφορά είναι τεράστια με το Ρόδιο, το οποίο είναι το πιο ενεργό για την οξείδωση του εξενίου, αλλά ελάχιστα ενεργό για την οξείδωση των αρωματικών ενώσεων. Ο λευκόχρυσος είναι ο πιο αποτελεσματικός για το βενζόλιο, και το παλλάδιο για το τολουόλιο. Συμπεριλαμβάνοντας το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) στο μείγμα της αντίδρασης αναστέλλεται σε μεγάλο βαθμό η οξείδωση των υδρογονανθράκων στον λευκόχρυσο

(Pt), και σε λιγότερη έκταση πάνω στο παλλάδιο (Pd). Στο σχήμα 4.1 φαίνονται οι καμπύλες μετατροπής συναρτήσει της θερμοκρασίας για την οξείδωση του εξενίου, τολουολίου, και βενζολίου πάνω σε Pt/Al_2O_3 σε διαφορετική συγκέντρωση οξυγόνου, με ή χωρίς μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Σε συνθήκες υψηλής συγκέντρωσης οξυγόνου και χωρίς CO (σχήμα 4.1α) η απομάκρυνση του κάθε υδρογονάνθρακα γίνεται κάτω από τους 200 ^oC, με το βενζόλιο να οξειδώνεται στην χαμηλότερη θερμοκρασία, και ακολουθούν το τολουόλιο και το εξένιο. Με χαμηλότερη συγκέντρωση οξυγόνου, η δραστικότητα είναι η ίδια αλλά οι θερμοκρασίες που απαιτούνται για την τέλεση της οξείδωσης αυξάνονται κατά 40-50 ^oC (σχήμα 4.1β). Με την παρουσία του CO η θερμοκρασία που απαιτείται για κάθε αντίδραση είναι υψηλότερη κατά 100 ^oC (σχήμα 4.1γ). Επιπλέον, η παρουσία του CO αναστέλλει περισσότερο την οξείδωση του βενζολίου και του τολουολίου και όχι τόσο του εξενίου. Αυτό συμβαίνει γιατί το εξένιο ανταγωνίζεται το CO περισσότερο από ότι το βενζόλιο και το τολουόλιο. Οι διαφορετικές τάσεις ενεργότητας που παρατηρήθηκαν για τους καταλύτες Pt, Rh, Pd υποστηριγμένους σε αλούμινα μπορούν να εξηγηθούν βάσει της σχετικής έντασης των δεσμών ρόφησης των αντιδρώντων στα διαφορετικά μέταλλα [17,18].

Η αποτελεσματικότητα των καταλυτών $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$ για την οξείδωση των μη-αλογονομένων VOC, όπως είναι το n- εξάνιο, μεθανόλη, n- βουτυλ-αμίνη, τολουόλιο, προπάνιο και προπένιο έχει μελετηθεί από διάφορους συγγραφείς [19,22-25]. Επιπλέον, συγκριτικά με τα συστήματα που περιέχουν χρυσό, και μείγματα οξειδίων $Co_3O_4\text{-}CeO_2$, οι καταλύτες του λευκόχρυσου είναι ανώτεροι [25,26]. Όμως, η ενεργότητα οξείδωσης του λευκόχρυσου καταστέλλεται ισχυρά από την παρουσία του μονοξειδίου του άνθρακα [17,27]. Η προσθήκη του Au/TiO_2 στο Pt/Al_2O_3 ενισχύει ουσιαστικά την οξείδωση του C_3H_6 πάνω στο Pt και αυτό οφείλεται στην υψηλή δραστικότητα του χρυσού προς το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) [24].



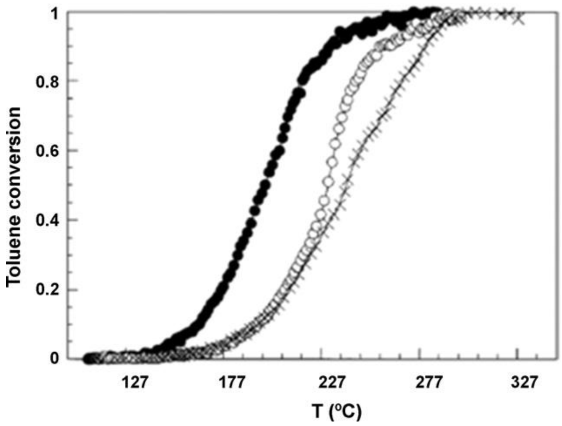
Σχήμα 4.1 Καμπύλες μετατροπής συναρτήσει της θερμοκρασίας για ξεχωριστές αντιδράσεις του εξανίου, βενζολίου, και τολουολίου πάνω σε μονόλιθο Pt/Al_2O_3 [28] α) σε 0.6% O_2/He β) σε 0.1% O_2/He γ) σε 1% CO/0.6% O_2/He

4.2.1.1 Επίδραση της μεθόδου παρασκευής του υποστρώματος, της δηλητηρίασης από το χλώριο, και το μέγεθος των σωματιδίων του μετάλλου, στην καταλυτική αποδοτικότητα

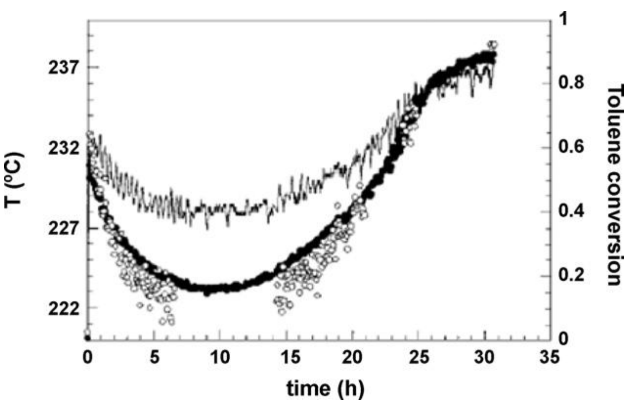
Είναι γνωστό ότι η μέθοδος παρασκευής, και η φύση των πρόδρομων μετάλλων που χρησιμοποιούνται, όπως τα χλωριωμένα και τα νιτρώδη άλατα, μπορούν να επηρεάσουν τις ιδιότητες του καταλύτη. Οι καταλύτες που περιέχουν λευκόχρυσο συνήθως παρασκευάζονται με καταβύθιση των οξειδίων του υποστρώματος με άλατα που περιέχουν χλώριο, και ακολουθεί η μέθοδος της καύσης. Η οξειδωτική διεργασία στο ξηρό αέρα δεν είναι αποτελεσματική για την απομάκρυνση του εναπομείναντος χλωρίου. Χρειάζεται μια προεργασία σε υγρό ρεύμα για να ολοκληρωθεί η ολοκληρωτική απομάκρυνση του χλωρίου, με την μορφή του HCl [29]. Από την άλλη, η χρήση των δηλητηριασμένων καταλυτών για τις αντιδράσεις οξείδωσης μπορούν να συμπεριλάβουν την κινητοποίηση των Cl^- από το υπόστρωμα της αλούμινας στα σωματίδια του Pt, με αποτέλεσμα την μείωση της δραστικότητας. Περαιτέρω αντίδραση θα μπορούσε να εξαλείψει όλο το χλώριο που είχε απομείνει, εξαιτίας του σχηματισμού του νερού [16,29,30]. Ο σχηματισμός των σταθερών και μετά βίας αναγώγιμων ειδών MO_XCl_Y εμφανίζεται επίσης και στους καταλύτες Pd και Rh που παρασκευάζονται από χλωριωμένες πρόδρομες ενώσεις [31,32].

Η ανασταλτική δράση του χλωρίου έχει αποδοθεί σε διάφορες αιτίες. Η χρήση των πρόδρομων ενώσεων με χλώριο μπορούν να οδηγήσουν σε μεγάλη διασπορά μετάλλου, προκαλώντας πλήρη οξείδωση των ευγενών μετάλλων κάτω από τις συνθήκες αντίδρασης και συνεπώς χαμηλότερη καταλυτική δραστηριότητα [30,34]. Μια πρόταση είναι η μερική απόφραξη των ενεργών θέσεων του μετάλλου από το χλώριο, μειώνοντας την ικανότητα να χημειο-ροφήσουν τα αντιδρώντα μόρια [33,34]. Επίσης, σχηματίζονται λιγότερα ενεργά είδη MO_XCl_Y [16,29-32].

Στο σχήμα 4.2 φαίνεται η καμπύλη της οξείδωσης του τολουολίου με καταλύτες Pt/Al_2O_3 που παρασκευάστηκαν από διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις, μετά από την διαδικασία αναγωγής στους 300 ^oC [29]. Ο καταλύτης Pt_{NH3}/Al_2O_3 που παρασκευάστηκε από $Pt(NH_3)_4(OH)_2$, είναι ο πιο ενεργός, και οι δυο χλωριωμένοι καταλύτες είναι λιγότερο ενεργοί και εμφανίζουν παρόμοια θερμοκρασία όταν η μετατροπή του τολουολίου φτάνει το 50 %. Αλλά έχουν διαφορετική θερμοκρασία όταν η μετατροπή φτάνει στο 90 %. Ο καταλύτης $PtCl_6/Al_2O_3$ είναι χειρότερος. Φαίνεται ότι όσο περισσότερο χλωριωμένη είναι η πρόδρομη ένωση του Pt, τόσο χαμηλότερη είναι η ενεργότητα οξείδωσης του τολουολίου. Οι ερευνητές για να εξηγήσουν αυτές τις διαφορετικές επιδόσεις, μελέτησαν την σταθερότητα του καταλύτη $PtCl_4/Al_2O_3$ που παρασκευάστηκε από πρόδρομη χλωριωμένη ένωση. Οι συνθήκες που εξετάστηκε ο καταλύτης ήταν για 1 ώρα στους 300^oC σε ρεύμα H_2, και μετά εξετάστηκε η συμπεριφορά του με μείγμα αντίδρασης τολουόλιο/οξυγόνο στους 214^oC για 30 ώρες (σχήμα 4.3). Η αρχική μετατροπή του τολουολίου ξεκινά να μειώνεται σχεδόν αμέσως, με το πέρας των 10 ωρών όπου έχει αντιδράσει ένα ελάχιστο (<20%), και παρατηρείται επίσης μια μείωση 5^oC στην θερμοκρασία εισόδου της κλίνης. Από αυτό το σημείο και μετά, αυξάνεται η μετατροπή φτάνοντας το 90 % μετά από 30 ώρες της αντίδρασης, ενώ η αρχική μετατροπή ήταν 55 %. Οπότε ο καταλύτης φαίνεται να γίνεται περισσότερο δραστικός μετά το τεστ σταθερότητας.

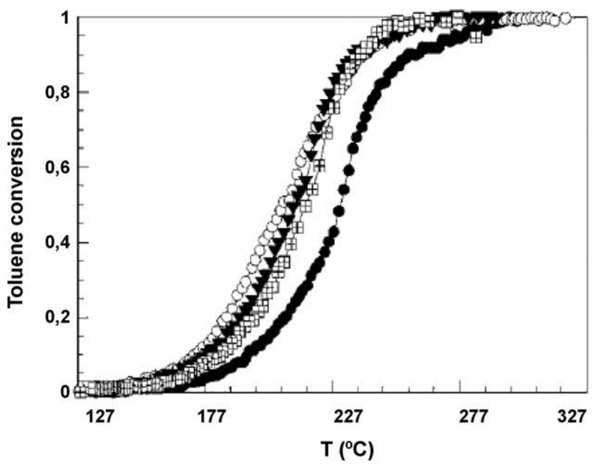


Σχήμα 4.2 Καμπύλες οξείδωσης τολουολίου σε καταλύτες που έχουν αναχθεί στους 300 ^oC και έχουν παρασκευαστεί από διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις.: (●) $PtNH_3/Al_2O_3$, (○) $PtCl_4/Al_2O_3$, και (×) $PtCl_6/Al_2O_3$ [28]



Σχήμα 4.3 Τεστ σταθερότητας του $PtCl_4/Al_2O_3$ στην αντίδραση οξείδωσης του τολουολίου στους 214 ^oC για 30 ώρες. (γραμμή) Θερμοκρασία στην είσοδο της κλίνης, (●) CO_2, (○) τολουόλιο [28]

Στο σχήμα 4.4 συγκρίνονται οι καμπύλες μετατροπής του τολουολίου στον καταλύτη $PtCl_4/Al_2O_3$ που υπόκειται σε διαφορετικές διαδικασίες επεξεργασίας, και σε αυτές που προκύπτουν από το τεστ σταθερότητας μετά από 30 ώρες (σχήμα 4.3). Όπως φαίνεται, οι επεξεργασίες υπό συνθήκες υγρού αέρα στους 500 ^oC και υγρού He στην ίδια θερμοκρασία παράγουν τον πιο δραστικό $PtCl_4/Al_2O_3$ καταλύτη, ο οποίος συμπεριφέρεται παρόμοια με αυτόν που προκύπτει μετά από το τεστ σταθερότητας. Έτσι, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η δραστικότητα κάτω από υγρό ατμό και/ ή κάτω από συνθήκες αντίδρασης, για μεγάλο χρονικό διάστημα, αποδίδεται κυρίως στην εξάλειψη των κατάλοιπων χλωρίου, δηλητηριάζοντας τις ενεργές θέσεις του μετάλλου. Από την άλλη, η αναγωγή του καταλύτη στους 300 ^oC δημιουργεί τα εξής: μεταφορά των χλωρίων από την επιφάνεια του Pt προς το εσωτερικό του, και από την επιφάνεια του Pt στην επιφάνεια της αλούμινας [29,30]. Η αρχή της οξείδωσης του τολουολίου δημιουργεί διαχωρισμό του χλωρίου από το διάλυμα στην επιφάνεια του Pt όπως επίσης διάχυση του χλωρίου από το υπόστρωμα στο μέταλλο. Και τα δυο αυτά αποτελέσματα μπορούν να εξηγήσουν την χαμηλή ενεργότητα (σχήμα 4.4)



Σχήμα 4.4 Καμπύλες οξείδωσης τολουολίου πάνω σε $PtCl_4/Al_2O_3$ μετά από διαφορετικές προ-εργασίες: (●) αναγωγή με H_2 στους 300 ^oC για 1 ώρα (○) οξείδωση κάτω από υγρό αέρα στους 500 ^oC για 18 ώρες (▼)μετά από 18 ώρες με υγρό He στους 300 ^oC (⊞) μετά από 30 ώρες στο τεστ σταθερότητας στους 214 ^oC [28].

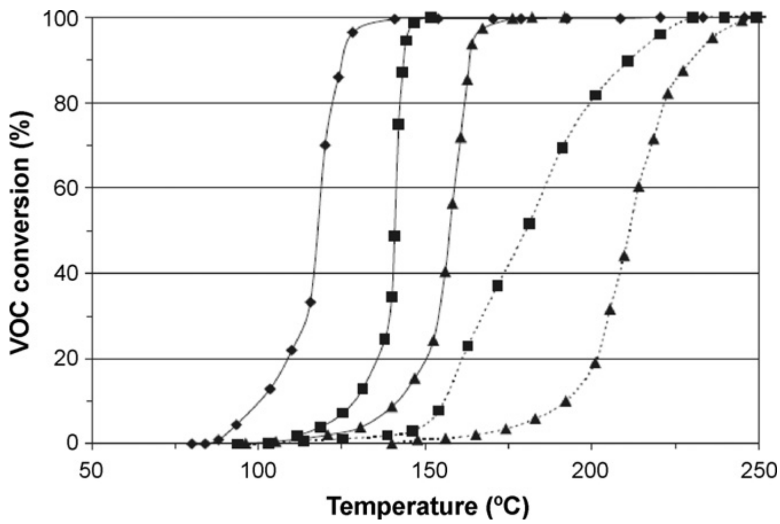
Σε μια πρόσφατη μελέτη έχει επίσης επιβεβαιωθεί το ανασταλτικό αποτέλεσμα των χλωριούχων στην πλήρη οξείδωση του προπενίου και του τολουολίου σε καταλύτες Pt/γ-Al_2O_3 όπου οι καταλύτες Pt είχαν διαφορετικές φορτίσεις (0.5, 1, 1.5 wt%) και παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της καταβύθισης από διαλύματα $Pt(NH_3)_4(OH)_2$ ή H_2PtCl_6 σε τρία υποστρώματα του εμπορίου, γ-Al_2O_3 (Rhodia-SPH569), γ-Al_2O_3 (Pall Exekia) και γ-Al_2O_3 (Alfa Aesar)[23]. Επίσης αντιμετωπίστηκε η επίδραση των υποστρωμάτων με διαφορετικές περιοχές επιφάνειας και το αποτέλεσμα της διασποράς των Pt καταλυτών.

Η επιφάνεια BET των υποστρωμάτων καλύπτει ένα μεγάλο εύρος από 80 m^2/g για την Alfa Aesar αλούμινα, 150 m^2/g για την Rhodia αλούμινα και 225 m^2/g για την Pall Exekia αλούμινα. Στον πίνακα 4.1 υπάρχουν σε λίστα τα κύρια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των παρασκευασμένων καταλυτών. Εξαιτίας του υψηλού κόστους, η περιεκτικότητα των ευγενών μετάλλων πρέπει να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερη, και πρέπει να έχει την μεγαλύτερη δυνατή αναλογία σε μέταλλο. Γενικά, η μεγάλη διασπορά στους καταλύτες ευγενών μετάλλων επιτυγχάνεται με την χρήση υποστρώματος γ-αλούμινα. Συγκρίνοντας την μετατροπή του προπενίου για τα δείγματα P3,P5,P6, και P7, περιέχοντας σχεδόν την ίδια φόρτιση σε Pt (περίπου 1 wt%) με διασπορά μέσα σε ένα εύρος 50-60 %, αλλά παρασκευάζοντας τον καταλύτη σε διαφορετικά υποστρώματα αλούμινας, έχει σαν αποτέλεσμα η τάση ενεργότητας να είναι παρόμοια, ανεξάρτητα από την φύση του υποστρώματος. Σε όλες τις περιπτώσεις, η μετατροπή του προπανίου ξεκινά στους 100 ^oC, η 50 % μετατροπή του παρουσιάζεται στους 150^oC και τελικά, η πλήρης μετατροπή του επιτυγχάνεται στους 170^oC. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η οξείδωση του προπενίου λαμβάνει χώρα στις θέσεις του λευκόχρυσου και το υπόστρωμα δεν παίζει κάποιο σημαντικό ρόλο στον καταλυτικό μηχανισμό.

Πίνακας 4.1 Κύρια φυσικο-χημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών Pt/Al_2O_3 [28]

καταλύτες	υποστρώματα	Πρόδρομο άλας λευκόχρυσου	Ειδική επιφάνεια m^2/g	Pt (wt%)	Διασπορά (%)	Διάμετρος Pt (nm)
P1	Rhodia (SPH 569) με πύρωση στους 500 °C	$Pt(NH_3)_4(OH)_2$	146	1.5	35	3.2
P2	Rhodia (SPH 569) με πύρωση στους 500 °C	H_2PtCl_6	147	1.1	60	1.9
P3	Rhodia (SPH 569) με πύρωση στους 500 °C	$Pt(NH_3)_4(OH)_2$	133	0.8	62	1.8
P4	Alfa Aesar	$Pt(NH_3)_4(OH)_2$	76	0.9	56	2.0
P5	Alfa Aesar με πύρωση στους 500 °C	$Pt(NH_3)_4(OH)_2$	74	0.9	66	1.7
P6	Pall Exekia	$Pt(NH_3)_4(OH)_2$	223	0.8	55	2.0
P7	Alfa Aesar με πύρωση στους 500 °C	H_2PtCl_6 +HNO_3	77	1.0	48	2.3
P8	Alfa Aesar	$Pt(NH_3)_4(OH)_2$	80	0.56	83	1.4

Στο σχήμα 4.5 φαίνεται η καταλυτική μετατροπή του προπενίου και του τολουολίου για τους καταλύτες λευκόχρυσου P1, P5, και P8 που περιέχουν φορτίσεις 1.5, 0.9, και 0.56 wt% αντιστοίχως. Η πλήρης οξείδωση του προπενίου γίνεται στους 140°C για το P1, στους 152 °C για το P5 και μόλις στους 175 °C για το P8. Για αυτό, η καμπύλη μετατροπής τείνουν προς χαμηλότερες θερμοκρασίες καθώς αυξάνεται η φόρτιση του Pt.

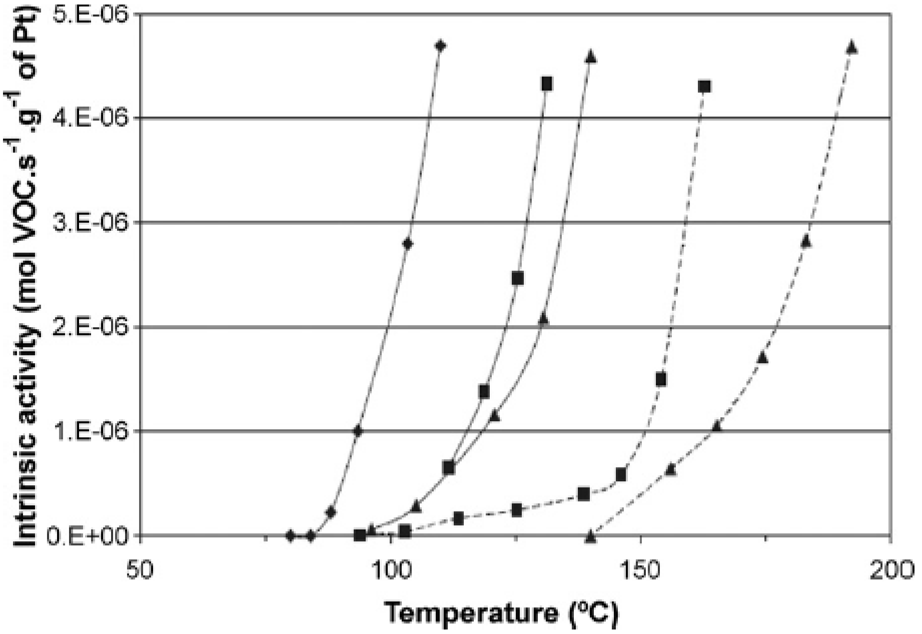


Σχήμα 4.5 Μετατροπή των VOC συναρτήσει της θερμοκρασίας για τρεις καταλύτες Pt/Al_2O_3 που περιέχουν διαφορετικές φορτίσεις Pt((▲) P8 0.5 wt%, (▪) P5 1.0 wt%, και (◊)P1 1.5 wt%). Full line: καύση προπανίου dotted line: καύση τολουολίου. Σύνθεση μείγματος αντιδρώντων: 1000ppm VOC+ 9% O_2, He. Βάρος καταλύτη 200mg, συνολική ροή αερίου 120 mL min^{-1} [29]

Κοιτάζοντας τις καμπύλες μετατροπής φαίνεται ότι η οξείδωση του προπενίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την θερμοκρασία και αυξάνεται απότομα με την θερμοκρασία. Για παράδειγμα, η μετατροπή του προπενίου στον καταλύτη P5 αυξάνεται δραστικά από 40% σε 80% για μια ελαφριά αλλαγή της θερμοκρασίας μικρότερη από 5 ^oC. Αυτό συμφωνεί με τα υπόλοιπα αποτελέσματα [35] αναφέροντας την γρήγορη διαδικασία έναυσης για την πλήρη οξείδωση του προπενίου σε καταλύτες με Pt.

Στην περίπτωση της οξείδωσης του τολουολίου, η καταλυτική ενεργότητα επίσης αυξάνεται όσο αυξάνεται η φόρτιση σε Pt. Ο καταλύτης με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Pt, ο P5, έδωσε πλήρη μετατροπή στους 227 ^oC, ενώ όταν η περιεκτικότητα σε Pt μειώθηκε σε 0.56 wt% (P8) η θερμοκρασία αυξήθηκε ελαφρώς στους 250 ^oC. Παρόμοιες τάσεις έχουν αναφερθεί και σε προηγούμενη βιβλιογραφία [19], όπου μελετήθηκε η καταλυτική καύση του τολουολίου σε καταλύτη Pt/γ-Al_2O_3 με μορφή σφαιριδίων. Οι συγγραφείς παρατήρησαν μια αύξηση στην θερμοκρασία, όταν η μετατροπή του τολουολίου έφτασε το 50%, από 180 ^oC σε 263 ^oC, στην περίπτωση που η φόρτιση σε Pt μειώθηκε από 0.4 σε 0.05 wt%.

Για να γίνει καλύτερη σύγκριση, παρουσιάζονται οι παρακάτω καταλύτες Pt με διαφορετική περιεκτικότητα σε μέταλλο και διαφορετική διασπορά. Η εγγενής δραστικότητα του καταλύτη για τη μετατροπή των VOC εκφραζόμενη σε mol VOC s^{-1} g^{-1} φαίνεται στο σχήμα 4.6. Η καλύτερη καταλυτική επίδοση για την καύση του προπενίου επιτεύχθηκε με τον καταλύτη P1, ο οποίος είχε την χαμηλότερη διασπορά (35%). Η καταλυτική ενεργότητα του P1 ήταν υψηλότερη από αυτή του P8 που έχει την μεγαλύτερη διασπορά σε Pt (83%). Η ίδια τάση παρατηρήθηκε και για την οξείδωση του τολουολίου: μεγαλύτερα σωματίδια Pt παρουσιάζουν καλύτερη δραστικότητα.



Σχήμα 4.6 Εγγενής δραστικότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας για τρεις καταλύτες Pt/Al_2O_3 που περιέχουν διαφορετικές φορτίσεις Pt ((▲) P8 0.5 wt%, (■) P5 1.0 wt%, και (◊)P1 1.5 wt%). Full line: καύση προπανίου dotted line: καύση τολουολίου. Σύνθεση μείγματος αντιδρώντων: 1000ppm VOC+ 9% O_2, He. Βάρος καταλύτη 200mg, συνολική ροή αερίου 120 mL min^{-1} [28]

Εδώ και πολλές δεκαετίες, έχουν γίνει εκτενείς μελέτες που επικεντρώνονται στην επίδραση του μεγέθους του σωματιδίου του μετάλλου, για την καταλυτική οξείδωση των VOCs. Καθώς η διάσταση ενός μεταλλικού σωματιδίου παρουσιάζει ένα εύρος σε νανόμετρα, οι ιδιότητες του μπορούν να αποκλίνουν από εκείνες του διαλύματος εξαιτίας των μεταβολών στην ηλεκτρονιακή δομή και των αλλαγών στις θέσεις προσρόφησης πάνω στην επιφάνεια. Έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία [15,16,36-38] η επίδραση του μεγέθους των καταλυτικών σωματιδίων στην οξείδωση του προπυλενίου σε καταλύτες Pt, και Pd υποστηριγμένους σε αλούμινα. Γενικά, ο ρυθμός οξείδωσης αυξάνεται με την αύξηση μεγέθους του μεταλλικού σωματιδίου. Αυτό ισχύει και για την οξείδωση του τολουολίου. Λίγες μελέτες ασχολούνται με την επίδραση της δομής στην καύση των αρωματικών υδρογονανθράκων σε καταλύτες Pt. Ο ρυθμός οξείδωσης του τολουολίου σε καταλύτες Pt/Al_2O_3 βρέθηκε ότι είναι 10 φορές μεγαλύτερος για κρυσταλλικό Pt μεγέθους 15.5 nm συγκριτικά με έναν 1.0 nm [22]. Επιπλέον, παρατηρήθηκε μια μείωση της δύναμης του δεσμού Pt-O με την μεγέθυνση του κρυστάλλου του Pt, που οδηγεί στην προσρόφηση πιο δραστικών οξυγόνων στις θέσεις του Pt [22,38,39]. Μελετήθηκε και η οξείδωση του βενζολίου σε καταλύτες Pt με διαφορετικά υποστρώματα [40]. Στην περίπτωση των Pt/γ-Al_2O_3 καταλυτών υπάρχει ισχυρή εξάρτηση του ρυθμού αναστροφής (TOF) με το μέγεθος των σωματιδίων του Pt.

Στον πίνακα 4.2 συγκρίνεται η δραστικότητα του προπανίου και του τολουολίου στον καταλύτη P8 που περιέχει 0.56 wt% Pt, σε διάφορες θερμοκρασίες, θερμοκρασία έναρξης 50 (T_{50}), 100% μετατροπής (T_{100}) και τιμές TOF. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η οξείδωση του προπανίου γίνεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από το τολουόλιο (σχήμα 4.5). Επιπλέον, στην περίπτωση του τολουολίου, στο σχήμα φαίνεται ότι οι καμπύλες έναυσης έχουν επεκταθεί σε ένα μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών, σύμφωνα με την χαμηλότερη ενεργότητα οξείδωσης του τολουολίου.

Πίνακας 4.2: Σύγκριση μεταξύ οξείδωσης προπανίου και οξείδωσης τολουολίου στον καταλύτη P8 (0.56 wt% Pt). Μείγμα αντιδρώντων 1000 ppm, O_2 9%, He. Βάρος καταλύτη 200mg, συνολική ροή αερίου 120 mL min^{-1} [28]

Τύπος VOC	Θερμοκρασία έναυσης	T_{50} (^OC)^α	T_{100} (^OC)^β	TOF (x 10^4 s^{-1}) στους 150 ^OC
προπάνιο	110	157	170	23.5
τολουόλιο	140	211	250	0.94

^{α}: T_{50} η θερμοκρασία όπου η μετατροπή είναι 50%

^{β}: T_{100} η θερμοκρασία όπου η μετατροπή είναι 100%

Λαμβάνοντας υπ' όψη τα μέχρι τώρα δεδομένα, προκύπτει ότι η διασπορά του Pt είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την εγγενή δραστικότητα κατά την οξείδωση των VOC. Τα αποτελέσματα των άλλων παραμέτρων για την ενεργότητα οξείδωσης υποστηριγμένων ευγενών μετάλλων, όπως είναι η φύση του υποστρώματος και οι όξινες-βασικές ιδιότητες, αναφέρονται στην βιβλιογραφία.

Λεπτομερείς έρευνες για την επίδραση των διαφορετικών τύπων αλούμινας και πυριτικών οξειδίων, καθώς και του πορώδους κατά την οξείδωση του C_3H_6, έχουν αναφερθεί για μια σειρά καταλυτών Pt [37]. Για αυτό το σκοπό, έγινε εναπόθεση του Pt, με την μέθοδο της υγρής καταβύθισης, πάνω σε διάφορα υποστρώματα: μεσο-πορώδη, μικρο-πορώδη, και μη-πορώδη αλούμινα και πυριτικά οξείδια, από πρόδρομες ενώσεις που περιέχουν Cl, ή δεν περιέχουν καθόλου. Για μια δεδομένη διαδικασία παρασκευής, η διασπορά του Pt εξαρτάται από το πορώδες του υποστρώματος. Υψηλές τιμές διασποράς (93-100%) επιτυγχάνονται στη μικρό-πορώδη σίλικα, ενώ μέτρια διασπορά (50-60%) δημιουργείται σε καταλύτες με μη πορώδη σίλικα και αλούμινα. Ένα μεγάλο εύρος στην διασπορά Pt παρατηρείται στα μεσο- πορώδη υποστρώματα με τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 55-94 % για Pt/αλούμινα και μεταξύ 23-97 % για καταλύτες Pt/σίλικα.

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η διασπορά του Pt είναι ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει την εγγενή ενεργότητα οξείδωσης των καταλυτών Pt. Γενικά, μεγάλα σωματίδια οδηγούν σε υψηλότερες ενεργότητες και για την αλούμινα αλλά και για τα πυριτικά οξείδια. Οι άλλοι παράγοντες, όπως η φύση του υποστρώματος (της αλούμινας και της σίλικας), οι όξινες- βασικές ιδιότητες, και το πορώδες του υποστρώματος έχουν μικρότερη σημασία. Επιπλέον, σαν καινοτομία, στην δημοσίευση [37] τονίζονται οι αλλαγές στην κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων που συμβαίνει στο μείγμα της αντίδρασης, που δείχνει ότι η αρχική διασπορά των καταλυτών δεν είναι αντιπροσωπευτική της κατάστασης, μετά την ενεργοποίηση στο μείγμα της αντίδρασης. Όσον αφορά την γήρανση του καταλύτη, βρέθηκε ότι η διασπορά μειώνεται με την χρήση αλούμινας όταν η πρόδρομη ένωση περιέχει χλώριο, από ότι με την χρήση της σίλικας. Όμως η σχέση μεταξύ της αρχικής και της τελικής διασποράς δεν είναι ξεκάθαρη.

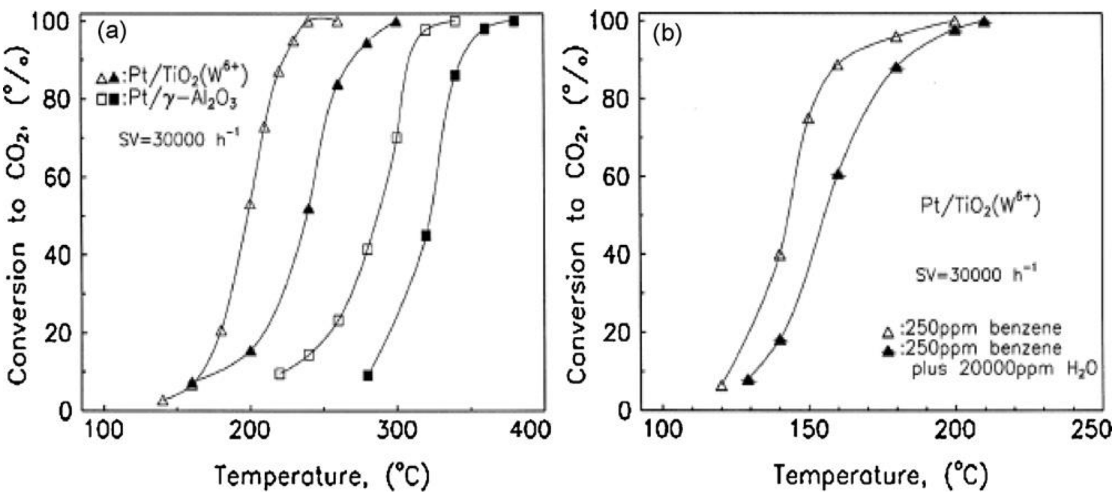
4.2.1.2 Επίδραση του νερού στην δραστικότητα του καταλύτη

Οι βιομηχανικές διαδικασίες οξείδωσης συνήθως περιέχουν ένα μείγμα από VOC και όχι μόνο ένα καθαρό συστατικό. Για αυτό, είναι σημαντικό να γνωρίζουμε αν οι επιδόσεις ενός καταλύτη κατά την οξείδωση ενός δεδομένου συστατικού επηρεάζονται από την παρουσία άλλων συστατικών τα οποία θα μπορούσαν να προσροφηθούν ανταγωνιστικά στην επιφάνεια του καταλύτη.

Επιπλέον, ο ατμός του νερού είναι συνήθως παρών στα βιομηχανικά αέρια, για αυτό πρέπει να μελετηθεί η επίδραση των υδρατμών στην καταλυτική δραστηριότητα. Γενικά, έχει διαπιστωθεί ότι, οι υδρατμοί δρουν ως αναστολείς για την οξείδωση των VOC. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι το νερό αναστέλλει την οξείδωση του προπανίου και του προπενίου σε υποστηριγμένους καταλύτες Pt, και Pd [16]. Το αποτέλεσμα της δηλητηρίασης εξηγείται με την μείωση των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια.

Εξετάστηκε η επίδραση του υδρατμού στην οξείδωση του οξικού αιθυλεστέρα και του βενζολίου πάνω σε καταλύτες $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$ και Pt/TiO_2 (W^{+6}) [40,41], καθώς και η επίδραση του μείγματος βενζολίου- οξικού αιθυλεστέρα- υδρατμού σε ένα μείγμα τροφοδοσίας που περιέχει 250 ppm από κάθε πτητική οργανική ένωση του αέρα και 2% υδρατμού.

Η παρουσία του υδρατμού στο ρεύμα του αέρα αναστέλλει την οξείδωση του οξικού αιθυλεστέρα και του βενζολίου στους καταλύτες $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$ και $Pt/TiO_2\text{-}WO_3$ και η απαιτούμενη αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης για να επιτευχθεί το ίδιο επίπεδο μετατροπής είναι της τάξης 10-40 ^oC [40]. Στο σχήμα 4.7α και 4.7β φαίνονται οι καμπύλες μετατροπής χωρίς την παρουσία νερού, και με την παρουσία 2% υδρατμών (20.000 ppm). Είναι σημαντικό να παρατηρήσουμε ότι, ενώ το νερό καταστέλλει την οξείδωση του οξικού αιθυλεστέρα προς CO_2, παρόλα αυτά, προωθεί την αποσύνθεση του οξικού αιθυλεστέρα [41]. Αυτό πιθανόν να συμβαίνει επειδή η ισχυρή προσρόφηση του νερού στις θέσεις του μετάλλου αναστέλλει την μετατροπή του οξικού αιθυλεστέρα σε CO_2, όπου με την παρουσία του νερού υδρολύεται σε αιθανόλη και οξικό οξύ. Στην περίπτωση του δυαδικού μείγματος βενζόλιο- οξικό αιθυλεστέρα, η οξείδωση του βενζολίου αναστέλλεται ισχυρά από τον οξικό αιθυλεστέρα, ενώ η οξείδωση του οξικού αιθυλεστέρα δεν επηρεάζεται από την παρουσία του βενζολίου [40]. Αυτό το φαινόμενο υποδηλώνει έναν διαφορετικό μηχανισμό αλληλεπίδρασης του βενζολίου και του οξικού αιθυλεστέρα με τον καταλύτη. Προηγούμενες μελέτες από την ίδια ομάδα επιστημόνων [42] έδειξαν ότι το βενζόλιο δεν αλληλεπιδρά τόσο ισχυρά με την επιφάνεια του υποστρώματος όσο ο οξικός αιθυλεστέρας. Για αυτό, η κάλυψη του υποστρώματος TiO_2 ντοπαρισμένο με W^{+6} από το βενζόλιο ενδέχεται να είναι πολύ χαμηλή, κατά την διεργασία οξείδωσης των μειγμάτων βενζολίου – οξικού αιθυλεστέρα.

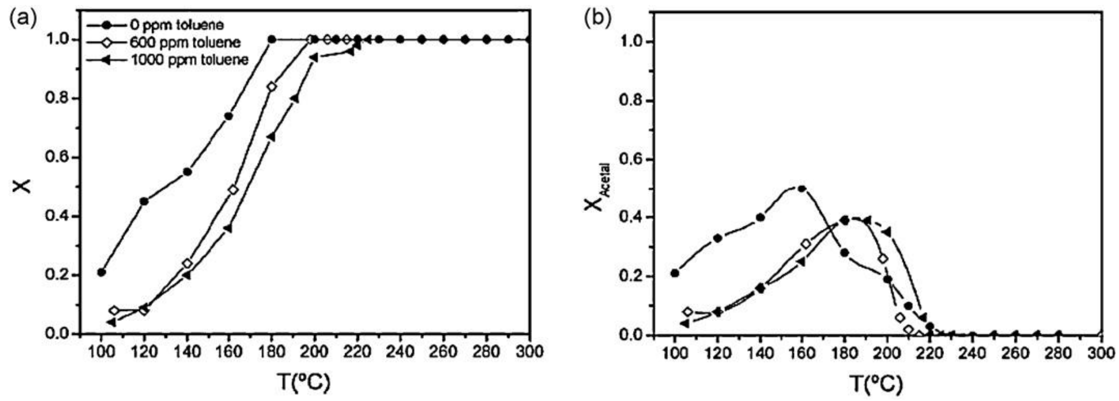


Σχήμα 4.7 Επίδραση του υδρατμού στην μετατροπή (α) οξικού αιθυλεστέρα (β) βενζολίου προς CO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας σε καταλύτες λευκόχρυσου [28].

Για να αποφευχθεί η καταστολή που είναι αποτέλεσμα της επίδρασης του νερού, γίνεται χρήση του Pt σε υδρόφοβα υποστρώματα, όπως πορώδη συμπολυμερή στυρενίου- διβινυλ-βενζολίου (SDB). Τέτοια συστήματα έχουν μελετηθεί για την οξείδωση του τολουολίου [43]. Προηγούμενα αποτελέσματα έδειχναν ότι η αντίδραση οξείδωσης ενισχυόταν με την αποβολή νερού από την επιφάνεια του καταλύτη. Όμως, η σύντηξη από συμπλέγματα Pt φαίνεται να εμποδίζει τα συμπολυμερή SDB και αυτό απαιτεί περαιτέρω μελέτες.

Έχουν επίσης αναφερθεί τα αποτελέσματα καταστολής κατά την διάρκεια οξείδωσης μειγμάτων βενζολίου-βουτανόλης πάνω σε καταλύτες Pt και Pd [14]. Και για τους δύο καταλύτες, η οξείδωση του βενζολίου αναστέλλεται σχεδόν ολοκληρωτικά από την παρουσία της βουτανόλης στο μείγμα της αντίδρασης. Στην περίπτωση των καταλυτών Pt, η οξείδωση της βουτανόλης επίσης αναστέλλεται από το βενζόλιο. Απεναντίας, παρατηρήθηκε ένα θετικό αποτέλεσμα του βενζολίου στην μετατροπή της βουτανόλης πάνω σε καταλύτες Pd [14].

Πειράματα με μείγμα αιθανόλης/τολουόλιο πάνω σε καταλύτη Pt(1.1 wt%)/TiO_2 δείχνουν ότι η αιθανόλη και το τολουόλιο δρουν ανασταλτικά μεταξύ τους. Το τολουόλιο αναστέλλει την μερική καύση της αιθανόλης (ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες) μειώνοντας την μετατροπή σε ακεταλδεΰδη. Στο σχήμα 4.8α φαίνονται οι καμπύλες μετατροπής της αιθανόλης μεμονωμένα, αλλά και σε δυαδικά μείγματα με τολουόλιο. Στο σχήμα 4.8β φαίνεται η μετατροπή σε ακεταλδεΰδη. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του τολουολίου, οι καμπύλες που αφορούν την μετατροπή της αιθανόλης και την μετατροπή σε ακεταλδεΰδη εμφανίζονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Επιπλέον, με την προσθήκη αιθανόλης στο τολουόλιο, η ποσότητα της ακεταλδεΰδης που σχηματίζεται είναι μικρότερη. Η αιθανόλη είναι επίσης ένας ανασταλτικός παράγοντας για την πλήρη οξείδωση του τολουολίου.



Σχήμα 4.8(α) καμπύλες μετατροπής αιθανόλης μεμονωμένα και σε δυαδικό μείγμα με τολουόλιο, παρουσία καταλύτη Pt(1.1%)/TiO_2 (β) μετατροπή σε ακεταλδεΰδη [28]

4.2.1.3 Μηχανισμοί αντίδρασης

Η επίδραση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων στον ρυθμό οξείδωσης έχει μελετηθεί σε καταλύτες υποστηριγμένους με ευγενή μέταλλα [14,15,22,23,43-45]. Η τάξη της αντίδρασης ως προς το βενζόλιο, τη βουτανόλη, και τον οξικό αιθυλεστέρα πάνω σε καταλύτες Pt, και Pd υποστηριγμένους σε αλούμινα, είχε θετικές τιμές σε όλες τις περιπτώσεις με τιμές που ανήκουν στο εύρος 0-1, ενώ η τάξη της αντίδρασης ως προς το οξυγόνο παρατηρήθηκε ότι έχει τιμές πολύ κοντά στο μηδέν ή αρνητικές [14]. Για την οξείδωση του προπενίου, 1-εξένιο και του τολουολίου πάνω σε καταλύτες υποστηριγμένους με Pt, Pd, Rh έχουν αναφερθεί θετικές τιμές για το οξυγόνο και αρνητικές τιμές για τις ολεφίνες [15,23,43,44]. Έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί αντίδρασης για την οξείδωση των πτητικών οργανικών ενώσεων: ο μηχανισμός Langmuir-Hinshelwood (L-H) στον οποίο το στάδιο ελέγχου είναι η επιφανειακή αντίδραση μεταξύ δυο προσροφημένων μορίων σε ενεργές θέσεις, ο μηχανισμός Eley-Rideal (E-R) στον οποίο το στάδιο ελέγχου είναι η αντίδραση μεταξύ ενός προσροφημένου μορίου και ενός μορίου από την αέρια φάση, και ο μηχανισμός Mars-van Krevelen (MKV) ο οποίος είναι ένας οξειδο-αναγωγικός μηχανισμός που περιλαμβάνει την αντίδραση των μορίων VOC και του οξυγόνου σε διαφορετικές αναγωγικές θέσεις. Αυτός ο μηχανισμός έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την οξείδωση των οργανικών ενώσεων [46,47].

Ο μηχανισμός που έχει χρησιμοποιηθεί περισσότερο σύμφωνα με την βιβλιογραφία για τους καταλύτες Pt, Pd, Rh είναι ο μηχανισμός L-H που περιλαμβάνει την αντίδραση μεταξύ των προσροφημένων μορίων στις θέσεις του μετάλλου [43,44].

Από την άλλη, έχει αποδειχθεί ότι, η πλήρης οξείδωση του τολουολίου και της μεθυλαιθυλοκετόνης πάνω σε Pt υποστηριγμένο σε μονόλιθο Al_2O_3/Al δεν επηρεάζεται από την παρουσία της 2-προπανόλης, υποστηρίζοντας ότι οξειδώνονται απευθείας από την αέρια φάση από τα άτομα του οξυγόνου που έχουν χημειορροφηθεί πάνω στο λευκόχρυσο (μηχανισμός E-R) [48]. Πρόσφατα, επιστήμονες έχουν επικαλεστεί ένα παρόμοιο μηχανισμό για την οξείδωση του τολουολίου πάνω σε καταλύτη Pt(1.1 wt%)/TiO_2 [49].

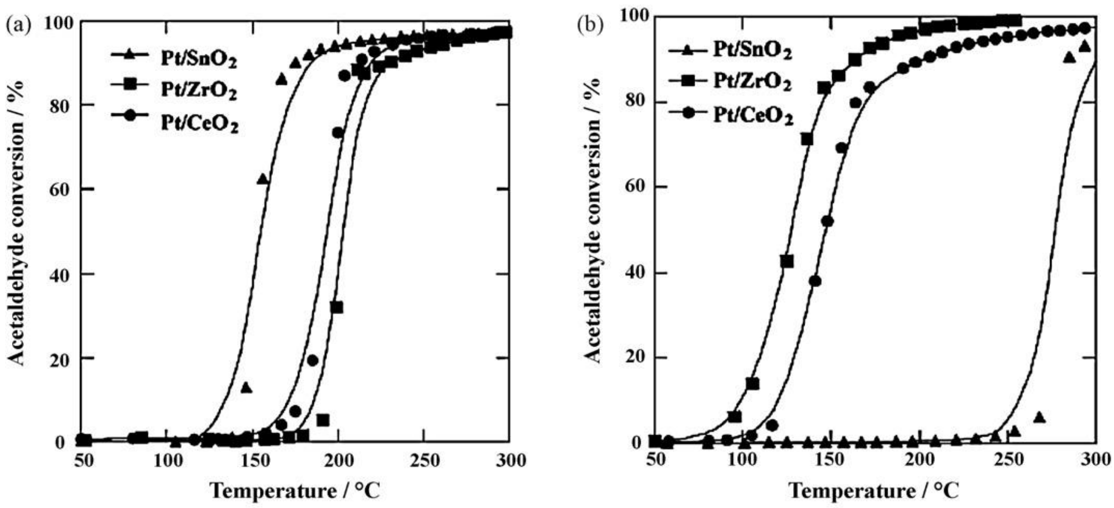
Η ύπαρξη του μηχανισμού MVK έχει αναφερθεί ευρέως για την οξείδωση των υδρογονανθράκων πάνω σε καταλύτες λευκόχρυσου [22,45,50,51]. Η οξείδωση του τολουολίου μελετήθηκε σε καταλύτες 0.12 wt% Pt/Al_2O_3 με δύο διαφορετικά μεγέθη κρυστάλλων: 1.0 και 15.5 nm. Η τάξη της αντίδρασης, εκτιμώντας και τις δυο αντιδράσεις, βρέθηκε ότι βασίζεται στο μέγεθος κρυστάλλων του Pt [22]. Για το δείγμα με μέγεθος κρυστάλλου 1.0nm, με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 132^oC στους 164 ^oC, η τάξη της αντίδρασης ως προς το τολουόλιο αυξάνεται από 0.1 σε 0.9, ενώ η τάξη της αντίδρασης ως προς το οξυγόνο μειώνεται σχεδόν στο μηδέν. Απεναντίας, για το δείγμα με μέγεθος κρυστάλλου Pt 15.5 nm η τάξη αντίδρασης ήταν μηδέν ως προς το τολουόλιο και κοντά στο μηδέν ως προς το οξυγόνο, σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων και των θερμοκρασιών που μελετήθηκαν.

Η εγκυρότητα του μηχανισμού MVK επιβεβαιώθηκε λαμβάνοντας υπόψη την καταλυτική οξείδωση του βενζολίου, τολουολίου, και n- εξανίου, τόσο μεμονωμένα όσο και σε δυαδικά μείγματα, πάνω σε εμπορικούς καταλύτες Pt/γ- αλούμινα [45]. Μηχανισμό MVK φαίνεται να ακολουθούν και οι αντιδράσεις οξείδωσης του κυκλοπεντανίου και του μεθανίου πάνω σε καταλύτες Pt/Al_2O_3, με διαφορετική φόρτιση Pt [50].

4.2.1.4 Υποστηριγμένοι καταλύτες Pt, Pd, Rh πάνω σε οξείδια μετάλλων μετάπτωσης: ρόλος του υποστρώματος και των αναγωγικών ιδιοτήτων

Βάσει των μέχρι τώρα δεδομένων, ο καταλύτης που χρησιμοποιείται περισσότερο για την μείωση των πτητικών οργανικών ενώσεων είναι ο Pt πάνω σε γ-Al_2O_3 με την μορφή σκόνης ή σαν επίστρωμα πάνω σε μονόλιθο. Ταυτόχρονα, εξετάζεται μια μεγάλη ποικιλία από υποστηριγμένα μέταλλα Pt, Pd σε οξείδια [52,53]. Οι καταλύτες Pd/Pt που είναι δραστικοί για την καύση διαλυμένου n-εξανίου παρασκευάζονται σε μεταλλικό CrAl που προωθείται από μικρή ποσότητα Co_3O_4 με μεγάλη διασπορά πάνω σε στρώμα αλούμινας [54]. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [26,54], μικροί κρύσταλλοι οξειδίου του κοβαλτίου (τύπου σπινελίου) σχηματίζουν ενεργά οξυγόνα και ενισχύουν την οξειδωτική δραστικότητα των υποστηριγμένων PdO.

Η οξείδωση των VOC συχνά σχετίζεται με τις αναγωγικές ιδιότητες των υποστηριγμένων ευγενών μετάλλων και ενισχύεται από την παρουσία του λευκόχρυσου/παλλάδιου που ανάγονται εύκολα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Από την άλλη, οι διαδικασίες αναγωγής επηρεάζουν ισχυρά την καταλυτική ενεργότητα αφού τα ενεργά είδη και τα υποστηριγμένα οξείδια μπορούν να αλληλεπιδράσουν ισχυρά μεταξύ τους, ανάλογα με την φύση του υποστρώματος. Έχουν μελετηθεί καταλύτες Pt και Pd υποστηριγμένοι σε οξείδια SnO_2, ZrO_2, και CeO_2 για την καταλυτική καύση της ακεταλδεΰδης [55]. Το αποτέλεσμα της κατεργασίας της αναγωγής, στους 400 ^oC για 15 min σε 50% H_2/N_2 για την καταλυτική δραστηριότητα αξιολογήθηκε σε σύγκριση με τους πυρωμένους καταλύτες (κατεργασία 400 ^oC για 30 min σε αέρα). Μεταξύ των δειγμάτων που έχουν πυρωθεί, το δείγμα Pt και Pd υποστηριγμένο σε SnO_2 είναι αυτό που παρουσιάζει την μεγαλύτερη δραστικότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ η δραστικότητα μειώνεται σημαντικά με επεξεργασία αναγωγής σε ατμόσφαιρα H_2 εξαιτίας του σχηματισμού ενδο- μεταλλικής ένωσης. Αντιθέτως, η δραστικότητα των καταλυτών που είναι υποστηριγμένοι σε ZrO_2 και CeO_2 βελτιώνονται με την μέθοδο της αναγωγής. Στο σχήμα 4.9α και β συγκρίνονται οι καμπύλες μετατροπής σε καταλύτες οξειδίων υποστηριγμένοι με 1.0 wt% Pt α)μέσω πύρωσης β) μετά από αναγωγή στους 400^{o}C. Η καταλυτική δραστηριότητα των πυρωμένων καταλυτών σε υπόστρωμα SnO_2 σχετίζεται με την παρουσία των οξειδίων Pt/Pd που ανάγονται εύκολα σε θερμοκρασία δωματίου. Τέτοια είδη εξαφανίζονται εύκολα μετά την διαδικασία αναγωγής στους 400 ^oC εξαιτίας του σχηματισμού μη ενεργών ενδο- μεταλλικών φάσεων PtSn και Pd_3Sn_2. Στην περίπτωση των καταλυτών με υπόστρωμα ZrO_2- και CeO_2- τα σωματίδια των Pt και Pd ανάγονται στην μεταλλική κατάσταση μετά από την κατεργασία με H_2, με αποτέλεσμα της βελτίωσης της ενεργότητας τους.

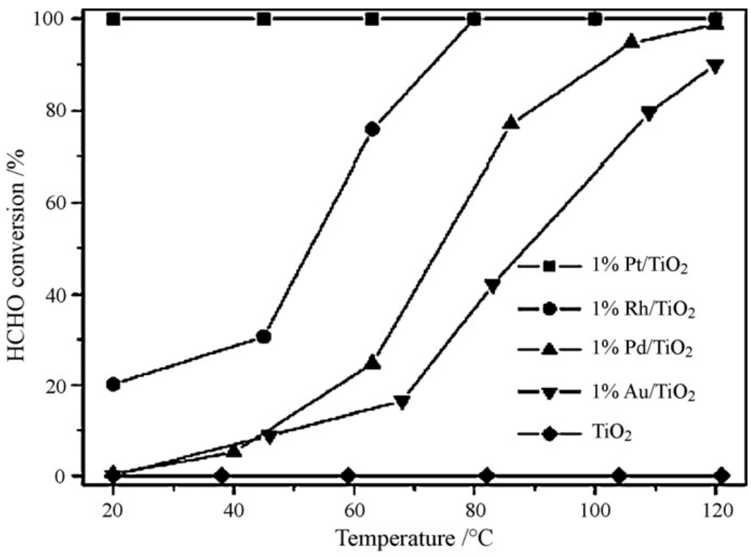


Σχήμα 4.9 Μετατροπή ακεταλδεΰδης πάνω σε καταλύτες Pt 1.0 wt% υποστηριγμένο σε οξείδια (α)καταλύτες μέσω πύρωσης (β) καταλύτες που έχουν αναχθεί στους 400 ^oC. Συνθήκες αντίδρασης : ακεταλδεΰδη 1.0 % αέρας 99.0% [29]

Καταλύτες Pd υποστηριγμένοι σε Ce-, La-, Pr-, Zr- παρασκευάστηκαν και δοκιμάστηκαν για την καταλυτική καύση του τολουολίου, της ακετόνης και του οξικού αιθυλεστέρα [56]. Σε όλες τις περιπτώσεις, η πλήρης μετατροπή επιτεύχθηκε μεταξύ 220-260 ^oC. Ο καταλύτης της μορφής PdO/La/Zr ήταν ο πιο δραστικός καταλύτης, και είχε παρόμοια απόδοση με τον καταλύτη PdO/Ce/Zr στην περίπτωση της οξείδωσης της ακετόνης. Η προσθήκη προωθητών, όπως CeO_2, και ZrO_2, έχει εφαρμοστεί με επιτυχία για να αυξηθεί η ενεργότητα και η θερμική σταθερότητα των καταλυτών Pt, Pd υποστηριγμένων σε αλούμινα, για την οξείδωση του τολουολίου, όπως επίσης και για την μείωση των εκπομπών των πτητικών οργανικών ενώσεων από την καύση του ξύλου σε τζάκια και ξυλόσομπες [53,57]. Ντοπάροντας το στερεό διάλυμα CeO_2- ZrO_2 με ιόντα La^{+3} αυξάνεται η κινητικότητα του πλεγματικού οξυγόνου της δημήτριας και βελτιώνεται η διασπορά του Pd, έτσι φτιάχνεται καταλύτης με εξαιρετική δραστικότητα για την οξείδωση του τολουολίου και σταθερότητα σε υψηλή θερμοκρασία [57].

Ο χαρακτηρισμός των καυσαερίων σε διαφορετικές συνθήκες εργασίας (ανάφλεξη, κανονική, χαμηλή) έδειξε ότι το μεθάνιο είναι η κυρίαρχη ένωση από τα αέρια που απελευθερώνονται, ενώ το CO και άλλα VOCs δεν αντιπροσωπεύουν πάνω από 6% της αρχικής περιεκτικότητας σε άνθρακα στα ξύλα [53]. Η καταλυτική μείωση του CO και των VOCs στον καπνό εξετάστηκε με την χρήση 2 καταλυτικών συστημάτων. Η ενεργή φάση συγκροτήθηκε από Pt, Pd, Ce υποστηριγμένα σε μονόλιθο κορδιερίτη ή σε μια μεταλλική δομή. Για να βελτιωθεί η δραστικότητα του καταλύτη όταν η θερμοκρασία του καπνού ήταν χαμηλότερη από 300 ^oC, γινόταν εισαγωγή μιας ηλεκτρικής μηχανής θερμότητας. Ένα τέτοιο σύστημα ήταν πιο αποτελεσματικό από ένα καταλύτη κορδιερίτη, επιτυγχάνοντας μείωση των CO, VOCs με τιμές κοντά στο 94% και 80% αντίστοιχα [53].

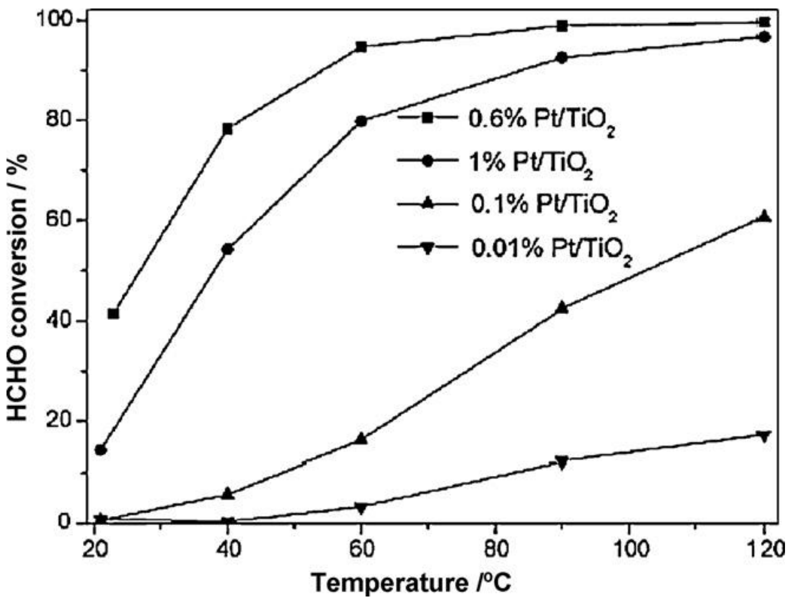
Η φορμαλδεΰδη (HCHO) είναι μια από τις πιο τοξικές ενώσεις των VOC που κυριαρχούν στο εσωτερικό περιβάλλον, για αυτό η μείωση της έχει σημαντικό πρακτικό ενδιαφέρον σε χαμηλή θερμοκρασία, ειδικά σε θερμοκρασία δωματίου. Διάφοροι καταλύτες ευγενών μετάλλων έχουν εξεταστεί, παρόλα αυτά, η οξειδωτική αποσύνθεση της φορμαλδεΰδης προέκυψε μόνο μεταξύ των θερμοκρασιών 100-150 ^oC [58-60]. Πρόσφατα, η καταλυτική οξείδωση της φορμαλδεΰδης επιτεύχθηκε πάνω σε καταλύτες Pt/TiO_2 σε θερμοκρασία δωματίου ή κάτω από 100 ^oC [61-63]. Οι καταλύτες με ευγενή μέταλλα (Au, Rh, Pd, και Pt) υποστηριγμένοι σε TiO_2 δοκιμάστηκαν για την καταλυτική οξείδωση της φορμαλδεΰδης. Βρέθηκε ότι η σειρά της δραστικότητας ήταν Pt/TiO_2>> Rh/TiO_2> Pd/TiO_2> Au/TiO_2>> TiO_2. Η φορμαλδεΰδη θα μπορούσε να οξειδωθεί πλήρως σε CO_2 και H_2O πάνω σε καταλύτη Pt/TiO_2 ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου. Αντιθέτως, οι άλλοι καταλύτες ήταν πολύ λιγότερο αποτελεσματικοί για την οξείδωση της φορμαλδεΰδης στις ίδιες συνθήκες αντίδρασης. Η μετατροπή της φορμαλδεΰδης σε CO_2 ήταν μόνο 20% πάνω σε καταλύτη Rh/TiO_2 στους 20^oC. Οι καταλύτες Pd/TiO_2 και Au/TiO_2 δεν είναι δραστικοί για την οξείδωση της HCHO στους 20^oC [62]. Στο σχήμα 4.10 φαίνονται οι μετατροπές της HCHO πάνω στους καταλύτες που αναφέρθηκαν παραπάνω.



Σχήμα 4.10 Μετατροπή της φορμαλδεΰδης πάνω σε TiO_2, σε διάφορες θερμοκρασίες [28].

Κατά την σύγκριση της οξείδωσης της HCHO σε μια σειρά από ευγενή μέταλλα (Pt, Rh, Pd) πάνω σε TiO_2 βρέθηκε ότι ο Pt είναι ο πιο ενεργός [98]. Χρησιμοποιώντας άλλα υποστρώματα όπως $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$, $Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$, SiO_2 αντί για TiO_2, επιβεβαιώθηκε πάλι η υπεροχή του Pt/TiO_2. Επιπλέον, η φόρτιση του Pt στο TiO_2 έχει σπουδαία αποτελέσματα στην καταλυτική δραστηριότητα. Στο σχήμα 4.11 φαίνονται τα αποτελέσματα της φόρτισης του Pt πάνω σε TiO_2, που ποικίλλουν από 0.01 έως 1 wt%. Η τιμή του 0.6 wt% χαρακτηρίζεται από πολύ καλή διασπορά των σωματιδίων του Pt, ήταν η πιο ενεργή δίνοντας 40% μετατροπή της HCHO σε θερμοκρασία δωματίου και πλήρη οξείδωση στους 90 ^oC, όμως αυξάνοντας την συγκέντρωση της φορμαλδεΰδης και παρατηρήθηκε ένα ανασταλτικό αποτέλεσμα.

Πρόσφατα, αναφέρθηκε ότι η μέθοδος παρασκευής μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στην απόδοση των καταλυτών Pt, Pd και Rh/TiO_2 ως προς την πλήρη οξείδωση του CO, της αιθανόλης και του τολουολίου [43]. Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με την μέθοδο LPRD (Liquid Phase Reduction Deposition) και με την αρχή του υγρού εμποτισμού (IMP). Η μέθοδος παρασκευής έχει σημαντικό αποτέλεσμα στην διασπορά της μεταλλικής φάσης και συνεπώς στην δραστηριότητα της οξείδωσης. Για την οξείδωση των VOC, ο καταλύτης Pt/TiO_2 ήταν ο καλύτερος καταλύτης, ενώ παρατηρήθηκε η ακόλουθη σειρά δραστικότητας : $Pt/TiO_2 > Pd/TiO_2 >> Rh/TiO_2$, και με τις 2 μεθόδους παρασκευής. Η οξείδωση της αιθανόλης και του τολουολίου πάνω σε καταλύτες Pt και Pd βρέθηκε ότι είναι αντίδραση δομικά ευαίσθητη.



Σχήμα 4.11 Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της φορμαλδεΰδης στους καταλύτες Pt/TiO_2 με διαφορετικές φορτίσεις Pt [28].

4.2.2 Υποστηριγμένοι καταλύτες σε μέταλλα μετάπτωσης

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται κυρίως για την αποσύνθεση του μεθανίου είναι τα οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης υποστηριγμένα σε αλούμινα [64,65]. Η διεργασία αυτή συμβαίνει στους 680 - 1200 ^oC. Το ποσό του άνθρακα που σχηματίζεται σε αυτούς τους καταλύτες είναι χαμηλό. Η εφαρμογή των διμεταλλικών καταλυτών σε αυτή την διαδικασία γίνεται προκειμένου να τροποποιηθούν κατάλληλα τα εγγενή χαρακτηριστικά του καταλύτη. Η προσθήκη ενός δεύτερου μετάλλου στο καταλυτικό σύστημα μπορεί να μεταβάλλει τις ιδιότητες του σε σύγκριση με τα μεμονωμένα μέταλλα, όπως για παράδειγμα ο καταλύτης Ni-Cu-Al_2O_3.

Η προσθήκη 5-10 % κ.β. κοβαλτίου ή νικελίου, σε έναν καταλύτη Fe- Al_2O_3 10% κ.β. έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης του καταλύτη σε δηλητηρίαση από άνθρακα. Οι τροποποιημένοι καταλύτες έχουν αυξημένη περίοδο ζωής και παρουσιάζουν υψηλότερη μετατροπή μεθανίου. Επίσης, ο καταλύτης Co-Al_2O_3 με υψηλή φόρτιση σε μέταλλο, ανθίσταται στην εναπόθεση άνθρακα σε χαμηλές θερμοκρασίες (500 ^oC). Η αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης στους 625 ^oC οδηγεί στην μείωση της δραστικότητας των καταλυτών λόγω της πυροσυσσωμάτωσης των σωματιδίων του μετάλλου.

Το NiO έχει περιγραφεί ως ένα από τα δραστικά μη- ευγενή μεταλλοξείδια που χρησιμοποιούνται για την πλήρη οξείδωση των πτητικών οργανικών ενώσεων [68]. Η υψηλή ενεργότητα που παρουσιάζει, σχετίζεται με άλλους παράγοντες εξαιτίας του ότι το οξείδιο αυτό είναι ένας ημι-αγωγός τύπου p, με έλλειψη ηλεκτρονίων στο πλέγμα του.

4.2.3 Συστήματα μικτών οξειδίων

Στα συστήματα αυτά συμπεριλαμβάνονται επίσης οι υδροταλκίτες, οι ζεόλιθοι, και οι περοβσκίτες. Τα βασικά τους χαρακτηριστικά αναφέρονται παρακάτω.

- *υδροταλκίτες*

Είναι αποτελεσματικοί καταλύτες με μείγματα οξειδίων που μπορούν εύκολα να παρασκευαστούν με ελεγχόμενη θερμική αποσύνθεση της πρόδρομης ένωσης αποτελούμενο από διπλό στρώμα υδροξειδίου. Οι ανιονικές άργιλοι γνωστές και ως υδροταλκίτες ή διπλό στρώμα υδροξειδίου είναι μια κατηγορία φυσικών ή συνθετικών κρυσταλλικών υλικών [65].

Πιο συχνά χρησιμοποιούνται οι κατιονικές άργιλοι στις οποίες αναπτύσσονται αρνητικά ηλεκτρικά φορτία, ενώ οι ανιονικές άργιλοι χαρακτηρίζονται από περίσσεια θετικών ηλεκτρικών φορτίων.

Τα πιο συνηθισμένα διπλού στρώματος υδροξείδια είναι οι Mg-Al-υδροταλκίτες των οποίων η δομή βασίζεται σε αυτήν του βρουσίτη [$Mg(OH)_2$], όπου το Mg^{2+} είναι οκταεδρικά συνδεδεμένο με 6 OH^- (σχήμα 4.12). Στον βρουσίτη τα οκτάεδρα σχηματίζουν δισδιάστατες στρώσεις στοιβαγμένες η μία πάνω στην άλλη, όπου συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις υδρογόνου.

Η διαφορά τους από τις συχνά απαντώμενες κατιονικές αργίλους οφείλεται στο γεγονός ότι το κρυσταλλικό τους πλέγμα χαρακτηρίζεται από την περίσσεια θετικών ηλεκτρικών φορτίων, σε αντίθεση με τις κατιονικές αργίλους, στις οποίες αναπτύσσονται αρνητικά ηλεκτρικά φορτία [67].

Η γενικός χημικός τύπος είναι $M^{II}_{1-X}M^{III}_{X}(OH)_2A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O$

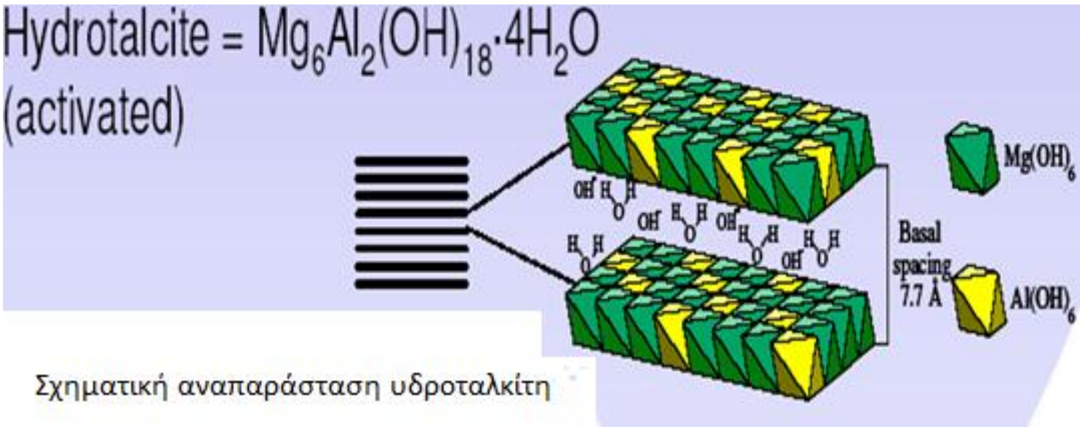
όπου τα M^{II} και M^{III} είναι δισθενές και τρισθενές κατιόν μετάλλου των οποίων η ιοντική ακτίνα είναι παρόμοια με αυτή του Mg^{+},

A^{n-} είναι ένα ανταλλάξιμο ανιόν με αρνητικό φορτίο n, το οποίο βρίσκεται στο διαστρωματικό χώρο,

y είναι ο αριθμός μορίων του νερού και

x το ποσοστό των τρισθενών μεταλλικών κατιόντων που υποκαθίστανται στα στρώματα των υδροξειδίων (0.20<x<0.35).

Η θέρμανση του στρώματος διπλού υδροξειδίου δίνει μεικτά οξείδια των M^{II} και M^{III} λεπτής διασποράς, με μεγάλη επιφάνεια επαφής και καλή θερμική σταθερότητα.

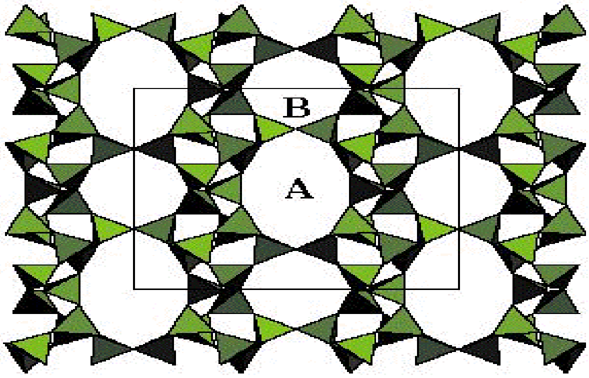


Σχήμα 4.12 Σχηματική αναπαράσταση υδροταλκίτη [67]

Ο σχηματισμός της φάσης του διπλού στρώματος υδροξειδίου παρατηρήθηκε κατά την διάρκεια του εμποτισμού της γ- αλούμινας με υδατικό διάλυμα που περιέχει δισθενή μεταλλικά κατιόντα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και κοντά στην τιμή του ουδέτερου pH [65].

- *Ζεόλιθοι*

Οι ζεόλιθοι είναι ορυκτά από άργιλο και πυρίτιο τα οποία ανήκουν στην κατηγορία των τεκτοπυριτικών. Το πλέγμα τους σχηματίζει κανάλια (channels) ή κοιλότητες (cavities) με διάμετρο 2-7 nm, μέσα στα οποία συγκρατούνται με χαλαρό τρόπο μόρια νερού και κατιόντα (όπως Ca, Na, K), υπό ανταλλάξιμη μορφή όπως φαίνεται στο σχήμα 4.13.



Σχήμα 4.13 Δομή ζεόλιθου [68]

Η ύπαρξη αυτών των κοιλοτήτων που γεμίζουν με μόρια νερού διαφοροποιεί τους ζεόλιθους από τις άλλες ομάδες τεκτοπυριτικών ορυκτών τα οποία έχουν συμπαγή δομή. Τα μόρια νερού, μαζί με τα κατιόντα, έχουν την δυνατότητα να μετακινούνται στο εσωτερικό του κρυστάλλου μέσω των διαύλων και να ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα, χωρίς να επηρεάζεται η δομή του πλέγματος ιδιαίτερα, προσδίδοντας έτσι στους ζεόλιθους την ικανότητα της ιοντοεναλλαγής.

Οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από τις παρακάτω ιδιότητες:

- Έχουν υψηλό βαθμό ενυδάτωσης.
- Κατά την ενυδάτωση, παρουσιάζουν μικρή πυκνότητα και μεγάλο κενό όγκο.
- Παρουσιάζουν σταθερότητα στην κρυσταλλική τους δομή.
- Παρουσιάζουν μεγάλη ιονανταλλακτική ικανότητα.
- Έχουν ομοιομορφία καναλιών.
- Παρουσιάζουν ικανότητα προσρόφησης.
- Έχουν την ικανότητα της κατάλυσης.

Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται και στην κατάλυση. Η ικανότητα τους εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων στην επιφάνεια τους αλλά και από το μέγεθος των καναλιών στην εσωτερική τους δομή, όπου γίνονται οι αντιδράσεις. Το μέγεθος των πόρων, δηλαδή το άνοιγμα των διαύλων είναι αυτό που καθορίζει ποια μόρια θα εισέλθουν στις κοιλότητες για να υποστούν την διαδικασία της κατάλυσης και ποια μόρια θα εξέλθουν από τις κοιλότητες ως προϊόν των καταλυτικών αντιδράσεων. Υπάρχει λοιπόν επιλεκτικότητα όσον αφορά το μέγεθος των μορίων που εισέρχονται όπως επίσης και στα προϊόντα της αντίδρασης που εξέρχονται.

Σημαντικό ρόλο για την καταλυτική ικανότητα των ζεόλιθων είναι οι ομάδες OH, οι οποίες αποτελούν τον συνδετικό κρίκο για τα άτομα πυριτίου και αργιλίου με σκοπό να σχηματιστούν γέφυρες Si-OH-Al [68].

- Διμεταλλικός καταλύτης χρωμίου-χαλκού υποστηριγμένο σε τροποποιημένο H-ZSM-5

Το μοντέλο Mars-van Krevelen είναι το πιο αξιόπιστο μοντέλο για την περιγραφή της αντίδρασης καύσης των πτητικών οργανικών ενώσεων [69,70]. Σύμφωνα με αυτό, υπάρχουν δύο διαφορετικά σχήματα αναγωγής: α) οξείδωση των ειδών μετάλλου από το οξυγόνο της αέριας φάσης β) αναγωγή του οξειδωμένου μετάλλου από τις πτητικές οργανικές ενώσεις ή από τις ενδιάμεσες ενώσεις.

Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η αντίδραση αυτή συμβαίνει όταν ένα οργανικό μόριο αλληλεπιδρά με ένα μέρος του καταλύτη πλούσιο σε οξυγόνο [69,71]. Ο σχηματισμός του οξυγόνου στον καταλύτη θα μπορούσε να προέρχεται από χημειοροφημένο οξυγόνο πάνω στις μεταλλικές θέσεις, ειδικά σε εκείνες που έχουν πολλαπλές οξειδωτικές καταστάσεις [70,72]. Το συγκεκριμένο τμήμα του καταλύτη θα αναχθεί εναλλακτικά από τα οργανικά αντιδρώντα και θα επανα-οξειδωθεί από το οξυγόνο στην τροφοδοσία. Σε προηγούμενες μελέτες αναφέρεται πιο λεπτομερώς η εφαρμογή του μοντέλου της αντίδρασης καύσης των πτητικών οργανικών ενώσεων [73,74]. Μια διερεύνηση της ικανότητας αναγωγής των μεταλλικών ειδών κατά την αντίδραση των χλωριωμένων VOC κάνει πιο κατανοητά τα φαινόμενα απενεργοποίησης του καταλύτη κατά την διαδικασία της καύσης.

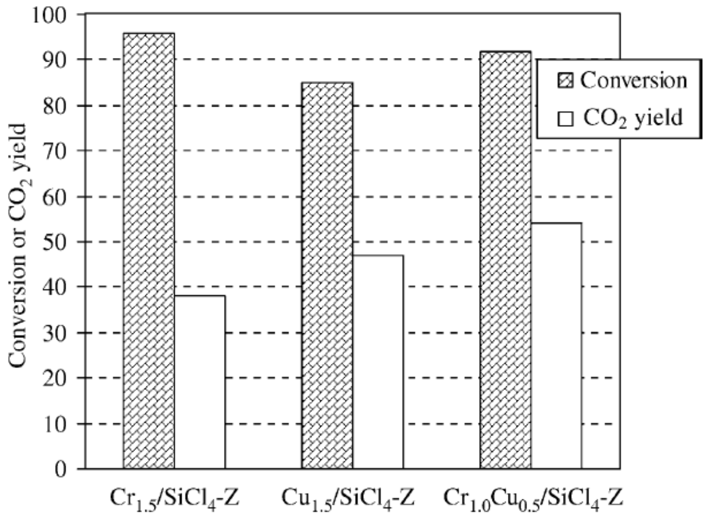
Παρόλο που το χρώμιο έχει αναφερθεί ως το πιο δραστικό μέταλλο μετάπτωσης για την καύση των VOC, το κύριο μειονέκτημα του είναι η υψηλή τοξικότητα [70,75-77]. Για αυτό, οι έρευνες κινούνται προς την εύρεση ενός καταλύτη καύσης με μικρότερο ποσοστό σε χρώμιο μέσω συνδυασμών με συγγενή μη τοξικά μέταλλα. Έχουν εξετασθεί διάφοροι συνδυασμοί μετάλλων για την καύση χλωριωμένων και μη πτητικών οργανικών ενώσεων και η ερευνητική ομάδα του Everaert έχει μαζέψει πληροφορίες και σημαντικά ευρήματα πάνω στο θέμα αυτό [75]. Οι έρευνες έδειξαν ότι με τον συνδυασμό χρώμιο-χαλκό για την καύση των μη χλωριωμένων VOC βελτιώνεται η απόδοση σε CO_2, ενώ παράλληλα αναστέλλεται και η δραστικότητα του άνθρακα [74]. Συγκριτικά με άλλα υποστρώματα, το H-ZSM-5 βρέθηκε ότι είναι το πιο κατάλληλο υπόστρωμα ζεόλιθου για την καύση των VOC εξαιτίας του χαρακτηριστικού πορώδους συστήματος, της υψηλής υδροθερμικής σταθερότητας, και την χαμηλή τάση του φραξίματος από τον άνθρακα.

Η επεξεργασία του H-ZSM-5 με πυριτικό τετραχλωρίδιο έδειξε ότι βελτιώνει την υδροθερμική σταθερότητα του ζεόλιθου με περαιτέρω καταστολή της τάσης φραξίματος από τον άνθρακα, στον καταλύτη [74]. Οι ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν σαν μοντέλα για τις χλωριωμένες πτητικές οργανικές ενώσεις ήταν το δίχλωρομεθάνιο (DCM), το τρίχλωρομεθάνιο (TCM), και το τρίχλωροαιθυλένιο (TCE), εξαιτίας της διαφορετικής τους χημείας.

- Επίδραση του χαλκού στο $Cr_{1.0}Cu_{0.5}/SiCl_4$-Z

Τα ενεργά είδη του μετάλλου στον καταλύτη είναι γνωστό ότι έχουν διαφορετική ικανότητα να προωθούν την δραστικότητα της καύσης των VOC σε ένα καταλυτικό αντιδραστήρα. Είναι γενικά αποδεκτό ότι, αυτά τα μέταλλα ενεργούν βελτιώνοντας την αναγωγική δραστικότητα των καταλυτών [73,76,78]. Κάθε μέταλλο καταλύει την αντίδραση καύσης μέσω διαφορετικών μηχανισμών αντίδρασης, με αποτέλεσμα διαφορές στην κατανομή των προϊόντων καύσης [75,79,80]. Μερικοί καταλύτες μετάλλων μπορεί να έχουν κάποια μειονεκτήματα, όπως χαμηλή απόδοση σε διοξείδιο του άνθρακα σε υψηλές μετατροπές [81. Επίσης, μερικές φορές η μεγάλη τάση των VOC να αντιδράσουν παρατηρείται μόνο με συγκεκριμένους καταλύτες [69,81,82]. Για αυτό κρίνονται αναγκαίες οι προσπάθειες για την εύρεση καταλυτών πολλαπλών μετάλλων που να είναι πιο ευέλικτοι στην διαδικασία της καύσης.

Έχει γίνει προσπάθεια σύγκρισης της απόδοσης στην καύση του TCE σε καταλύτες με μεμονωμένα μέταλλα χρώμιο και χαλκό και σε διμεταλλικό καταλύτη με χρώμιο και χαλκό με το ίδιο συνολικό ποσοστό μετάλλου. Στο σχήμα 4.14 φαίνεται ότι ο καταλύτης $Cr_{1.5}/SiCl_4$-Z είναι πιο ενεργός από τον $Cu_{1.5}/SiCl_4$-Z με διαφορά στην μετατροπή 12% στους 400^{o}C. Όμως, η υψηλή δραστικότητα του $Cr_{1.5}/SiCl_4$-Z συνοδεύεται από την παρουσία μεγαλύτερων ποσών από προϊόντα που προκύπτουν από την ατελή καύση στο ρεύμα εξόδου όπως φαίνεται από την μικρή απόδοση σε διοξείδιο του άνθρακα. Σε αυτές τις συνθήκες, το $Cu_{1.5}/SiCl_4$-Z δείχνει μια καλύτερη απόδοση σε διοξείδιο του άνθρακα κατά 9% απ' ότι το $Cr_{1.5}/SiCl_4$-Z. Όταν το 0.5 wt% του χρωμίου αντικατασταθεί με 0.5 wt% χαλκού, τα αποτελέσματα του $Cr_{1.0}Cu_{0.5}/SiCl_4$-Z θα είναι μια ελάχιστη μείωση 3% στην μετατροπή, αλλά θα υπάρχει μια αύξηση περίπου 16% στην απόδοση του διοξειδίου του άνθρακα απ' ότι το $Cr_{1.0}/SiCl_4$-Z. Αυτή η απόδοση είναι μεγαλύτερη και από εκείνη του $Cu_{1.5}/SiCl_4$-Z.



Σχήμα 4.14 Ο ρόλος του χαλκού σε διμεταλλικό καταλύτη $Cr_{1.0}Cu_{0.5}/SiCl_4$-Z κατά την καύση 2500 ppm TCE [83].

Ο χαλκός είναι ένα στοιχείο που βρίσκεται αριστερά του χρωμίου, στην πρώτη σειρά των μετάλλων μετάπτωσης στον περιοδικό πίνακα. Στο περιβάλλον καύσης των VOC, και τα δυο μέταλλα μπορούν να οξειδωθούν [77]. Όμως, εξαιτίας της μεγάλης ατομικής ακτίνας, τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας (3d) του χρωμίου είναι ευκολότερο να μετακινηθούν σε υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις. Με μια αύξηση της οξειδωτικής κατάστασης, η ικανότητα του χρωμίου να δεχτεί ηλεκτρόνιο τείνει να αυξηθεί, για αυτό είναι εύκολη η αναγωγή από τα χλωριωμένα VOC.

Συγκρίνοντας τις μετατροπές στα $Cr_{1.0}Cu_{0.5}/SiCl_4$-Z, $Cr_{1.5}/SiCl_4$-Z παρατηρείται ότι ο καταλύτης με τον χαλκό είναι λιγότερο ενεργός για την καύση των χλωριωμένων VOC. Όμως σημειώθηκε αύξηση στην απόδοση του διοξειδίου του άνθρακα σε πολύ μεγάλη τιμή, που βασίζεται στην δραστικότητα του διμεταλλικού καταλύτη και όχι στα επιμέρους συστατικά-μέταλλα. Αυτή η παρατήρηση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι συμβαίνει κάποιο είδος συνέργειας μεταξύ των συστατικών των μετάλλων στο $Cr_{1.0}Cu_{0.5}/SiCl_4$-Z, για αυτό προωθείται η υψηλή απόδοση στην οξείδωση.

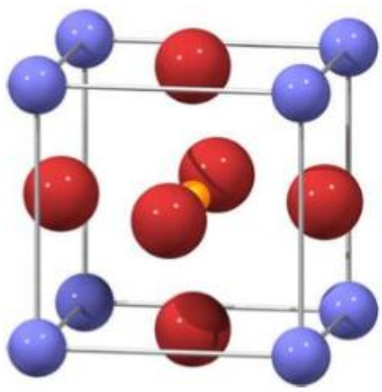
- *περοβσκίτες*

Οι περοβσκίτες αποτελούν μια μεγάλη και σημαντική κατηγορία μεικτών οξειδίων με γενικό τύπο ABX_3 όπου τα A,B είναι τα κατιόντα και X το ανιόν. Το 1839, ήταν η πρώτη φορά που ο γεωλόγος G.Rose ανέφερε και χαρακτήρισε το ορυκτό με σύσταση $CaTiO_3$. Την ονομασία περοβσκίτης την πήρε λίγο αργότερα, προς τιμή του Ρώσου ορυκτολόγου και μετέπειτα αντιπροέδρου της Ρωσίας Count Lev Aleksevich Perovski.

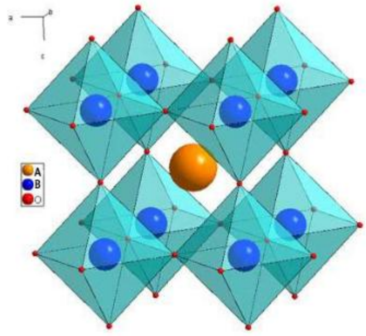
Πρόκειται για υλικά που έχουν προσελκύσει ιδιαιτέρως το ενδιαφέρον των ερευνητών εξαιτίας των διάφορων εφαρμογών τους και τις ιδιότητες από τις οποίες χαρακτηρίζονται όπως μαγνητικές, ηλεκτρικές, και καταλυτικές. Μέχρι σήμερα οι περοβσκίτες έχουν βρει σημαντικές εφαρμογές ως καταλύτες σε διάφορες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και χρησιμοποιούνται σε αρκετές περιπτώσεις και σε βιομηχανική κλίμακα [84].

Από τα μικτά οξείδια μετάλλων το μεγαλύτερο ενδιαφέρον το παρουσιάζουν τα οξείδια περοβσκιτικού τύπου με γενικό τύπο ABO_3, όπου τα A,B είναι κατιόντα και μπορούν να έχουν σθένη $A^{+1}B^{+5}O_3$, $A^{+2}B^{+4}O_3$, $A^{+3}B^{+3}O_3$.

Σχήμα 4.15 Ιδανική κυβική δομή περοβσκίτη [85]



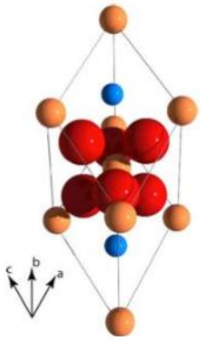
Σχήμα 4.16 Ιδανική κυβική δομή και οκτάεδρα BO_3 [85]



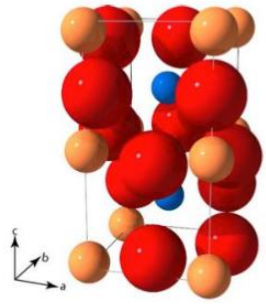
Από τη δεκαετία του 1980 διάφοροι περοβσκίτες άρχισαν να χρησιμοποιούνται σε καταλυτικές διεργασίες. Τέτοια μεικτά οξείδια μετάλλων μετάπτωσης και σπάνιων γαιών, είναι κατάλληλα για αρκετές καταλυτικές αντιδράσεις όπως καύση, αναμόρφωση μεθανίου, οξείδωση αμμωνίας, αναγωγή διοξειδίου του θείου, κλπ, εξαιτίας της θερμικής τους σταθερότητας σε ένα ευρύ φάσμα μερικών πιέσεων οξυγόνου και της αντοχής τους σε δηλητηριάσεις [86].

Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί ιδιότητες τόσο αμιγών όσο και υποστηριγμένων περοβσκιτών. Σε υποστηριγμένες δομές το ποσοστό της ενεργού περοβσκιτικής φάσης παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην όλη διαδικασία. Σε μερικές περιπτώσεις, ιδίως σε υψηλές θερμοκρασίες συμβαίνει χημική αλληλεπίδραση ανάμεσα στον ενεργό περοβσκίτη και στην φάση του υποστρώματος, με αποτέλεσμα τη μείωση της δραστικότητας του καταλύτη. Καταλύτες με οργανωμένη περοβσκιτική δομή και με ομογενή διασπορά, είναι γνωστοί για την θερμική τους σταθερότητα κάτω από συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών. Τέτοιοι καταλύτες, στους οποίους υπάρχει το ενεργό κεραμικό συστατικό σε μεγάλο ποσοστό, παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη δηλητηρίαση από ενώσεις που περιέχουν Cl, F, S, σε σύγκριση με καταλύτες ευγενών μετάλλων. Κυψελοειδείς περοβσκίτες που εμφανίζουν μονολιθική δομή, χρησιμοποιούνται συχνά προκειμένου να επιτευχθεί μείωση της πτώσης πίεσης κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης, ιδιαίτερα σε αντιδράσεις αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων οπότε απαιτούνται υψηλές ταχύτητες ροής.

Ο Pauli και οι συνεργάτες πρότειναν μια μέθοδο παρασκευής περοβσκιτών μονολιθικής δομής και ανέπτυξαν 2 τεχνικές τη χημικομηχανική ενεργοποίηση των αρχικά χρησιμοποιούμενων στερεών συστατικών υπό την επίδραση υψηλής πίεσης και με κατάλληλη θερμική επεξεργασία, και την τεχνική θερμόλυσης πλάσματος διαλυμάτων αποτελούμενων από σπάνιες γαίες και μέταλλα μετάπτωσης με μορφή νιτρικών αλάτων.



Σχήμα 4.17 Ρομβοεδρική δομή περοβσκίτη[85]



Σχήμα 4.18 Ορθορομβική δομή περοβσκίτη [85]

Το La_2O_3 μετατρέπει την αλούμινα στη μορφή δ που διατηρεί υψηλή ειδική επιφάνεια με παράλληλο σχηματισμό ενός επιφανειακού περοβσκιτικού οξειδίου, $LaAlO_3$. Σε καταλύτες που περιέχουν Pt, η προσθήκη La οδηγεί σε βελτίωση της διασποράς του μετάλλου και αυξημένη αντοχή σε θερμική συσσωμάτωση. Σε καταλύτες που περιέχουν Pd, το λανθάνιο λειτουργεί σαν αποθήκη υδρογόνου το οποίο κατά την έκλυση του αυξάνει τη δραστικότητα και την εκλεκτικότητα του καταλύτη στην αναγωγή του NO, ενώ επιπλέον προσροφά εύκολα το NO και αυξάνει την εκλεκτικότητα στην αντίδραση του CO και του προπυλενίου με το νερό. Με τη χρήση οξειδίου του δημητρίου βρέθηκε να επιτυγχάνεται η μέγιστη σταθεροποίηση με προσθήκη του σε ποσοστό 5% , μέσω του σχηματισμού της φάσης $CeAlO_3$ υπό αναγωγικές συνθήκες όπως στην περίπτωση χρήσης La_2O_3.

Οι τύποι των περοβσκιτών σαν καταλύτες, βρίσκουν εφαρμογή και στην πλήρη οξείδωση των πτητικών οργανικών ενώσεων [87]. Μέχρι τώρα, υπάρχει μόνο ένα μικρό μέρος της βιβλιογραφίας που δίνει πληροφορίες για τις καταλυτικές ιδιότητες των περοβσκιτών όπως τα μικτά οξείδια $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (LSCF), για τα οποία αναφέρεται ότι είναι καλοί καταλύτες για την καύση του μεθανίου, τολουενίου, και την αποσύνθεση της μεθανόλης.

4.2.4 Παραδείγματα συστημάτων μεικτών οξειδίων

✓ Σύστημα CoO/CeO_2

Τα οξείδια του κοβαλτίου και της δημητρίας παίζουν σημαντικό ρόλο στην αντίδραση της οξείδωσης. Το CeO_2 είναι σημαντικό συστατικό στον τριαδικό καταλυτικό μετατροπέα [88,89]. Οι κύριες ιδιότητες των οξειδίων της δημητρίας στην εφαρμογή του τριοδικού καταλύτη είναι 1) η μεγάλη χωρητικότητα αποθήκευσης οξυγόνου μέσω της διαδικασίας $Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$ 2) η βελτίωση της διασποράς των ευγενών μετάλλων 3) η βελτίωση της θερμικής σταθερότητας των υποστρωμάτων 4) η προώθηση της αντίδρασης water-gas shift. Τα οξείδια του κοβαλτίου είναι καλοί υποψήφιοι καταλύτες για την καύση αιθάλης ντήζελ. Το Co_3O_4 δείχνει υψηλή καταλυτική ενεργότητα για την καύση του CO και οργανικών ενώσεων. Η ενεργότητα και η εκλεκτικότητα τέτοιων καταλυτών σχετίζεται με την μεγάλη ικανότητα αναγωγής του CoO_X [90]. Εκτός του ότι, οι καταλύτες CeO_2 και Co_3O_4 έχουν μελετηθεί εκτενώς για αντιδράσεις οξείδωσης σε εφαρμογές τριοδικών καταλυτών, έχουν γίνει επίσης λεπτομερείς μελέτες που αναλύουν την αξιοποίηση των υλικών οξειδίων κοβαλτίου υποστηριγμένα σε οξείδια δημητρίου για την καύση της αιθάλης. Η συγγραφική ομάδα του Harrison έχουν διερευνήσει το καταλυτικό σύστημα CoO/CeO_2 για την οξείδωση της αιθάλης. Επιπλέον, οι ιδιότητες των μεικτών οξειδίων εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος των καταλυτικών σωματιδίων και την μορφολογία τους. Είναι γνωστό ότι τα νανο-σωματίδια συνήθως έχουν συγκεκριμένο σχήμα και μεγάλη επιφάνεια, τα οποία οδηγούν σε πολύ υψηλή ενεργότητα σε μερικές αντιδράσεις. Για αυτό, τα μεικτά οξείδια με μέγεθος νανομέτρων, αποτελούν καινούργιο στόχο μελέτης εξαιτίας των ενδεχόμενων εφαρμογών τους στην κατάλυση [91,92].

Τα αποτελέσματα TPO για την καύση της αιθάλης πάνω σε καταλύτες Co_3O_4, $nmCeO_2$, $Co_m/nmCeO_2$ φαίνονται στον πίνακα 4.3. Για σύγκριση, συμπεριλαμβάνεται και η οξείδωση της σκέτης αιθάλης, χωρίς καταλύτες. Το κύριο προϊόν της καύσης της αιθάλης των δειγμάτων αυτών, ήταν το CO_2, ενώ τα κύρια προϊόντα της καύσης της αιθάλης χωρίς καταλύτη ήταν CO_2 και CO. Η δραστικότητα του Co_3O_4 για την οξείδωση της αιθάλης είναι μικρή. Πιθανόν αποδίδεται στο μεγάλο μέγεθος του σωματιδίου και στην μικρή επιφάνεια. Τα νανοσωματίδια των καταλυτών

$Co_m/nmCeO_2$ παρουσιάζουν καλή καταλυτική δραστηριότητα για την οξείδωση της αιθάλης. Όπως φαίνεται στον πίνακα η T_{50} μειώθηκε παραπάνω από 120 ^oC για την καύση της αιθάλης πάνω σε νανο-CeO_2, ενώ μειώθηκε περαιτέρω όταν υποστηρίχθηκε Co πάνω σε νανο- CeO_2. Αυτό δείχνει ότι το υποστηριγμένο οξείδιο κοβαλτίου, ενισχύει επιπλέον την δραστικότητα των καταλυτών. Όσον αφορά την επιφάνεια BET επίσης φαίνεται στον πίνακα. Ενώ η επιφάνεια του Co_3O_4 είναι πολύ μικρή, η επιφάνεια του νανο- CeO_2 είναι ικανοποιητική. Τα οξείδια του κοβαλτίου υποστηριγμένα σε nm CeO_2, μειώνουν την επιφάνεια του. Όμως, όπως φαίνεται, η δραστικότητα των καταλυτών δεν έχει σχέση με την επιφάνεια του καταλύτη.

Πίνακας 4.3: Η επιφάνεια BET των καταλυτών Co_3O_4, $nmCeO_2$, και $Co_m/nmCeO_2$ και οι καταλυτικές τους αποδόσεις για την καταλυτική καύση της αιθάλης σε συνθήκες χαλαρής επαφής μεταξύ αιθάλης και καταλύτη (m= 0.1, 1, 4, 10, 20, 50, 100) [93]

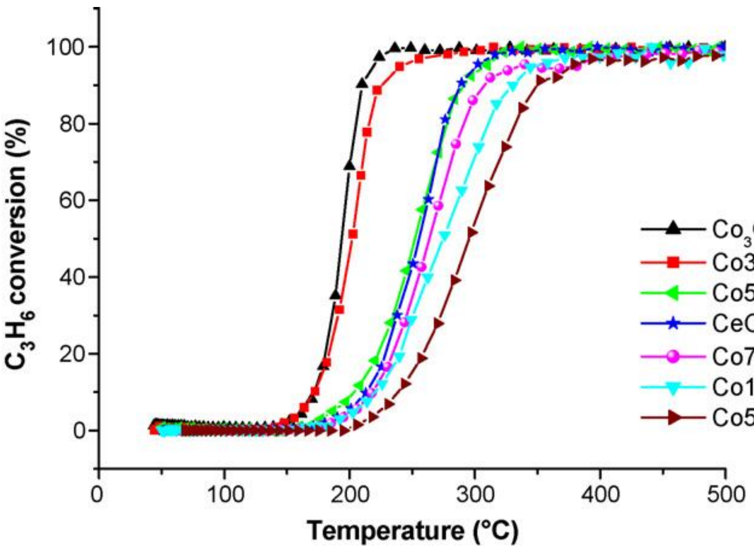
καταλύτες	Επιφάνεια BET m^2/g	T_{10} /^oC	T_{50}/^oC	T_{90} /^oC	S^m_{CO2} /%
$Co_{0.1}$ /$nmCeO_2$	43.5	377	456	498	92.8
Co_1 /$nmCeO_2$	41.9	369	438	481	94.9
Co_4 /$nmCeO_2$	40.5	347	412	468	96.6
Co_{10} /$nmCeO_2$	37.3	329	392	446	97.6
Co_{20} /$nmCeO_2$	34.2	286	368	418	98.8
Co_{50} /$nmCeO_2$	29.1	304	376	425	98.2
Co_{100} /$nmCeO_2$	24.7	315	384	437	98.1
$nmCeO_2$	48.8	379	465	516	90.4
Co_3O_4	1.9	340	495	546	91.5
Αιθάλη χωρίς καταλύτη	100.0	482	585	646	55.0

✓ Καταλύτης Co_3O_4-CeO_2

Ντοπάροντας την δημήτρια με μέταλλα μετάπτωσης είναι γνωστό ότι τροποποιούνται οι αναγωγικές ιδιότητες, ενισχύοντας την κινητικότητα του οξυγόνου και βελτιώνοντας την καταλυτική δραστηριότητα [94-96]. Έχει αναφερθεί υψηλή δραστικότητα των μειγμάτων οξειδίων Cu-Ce και Co-Ce στην οξείδωση του CO και του μεθανίου και άριστη αντίσταση στη δηλητηρίαση από τους υδρατμούς [97]. Επιπλέον, οι φυσικές και οι καταλυτικές ιδιότητες των συστημάτων CoO_X-CeO_2 μπορούν να διαμορφωθούν βάσει της αναλογίας Co/Ce, την μέθοδο παρασκευής και τη φύση των προ-διεργασιών [98-103].

Πρόσφατα, η ερευνητική ομάδα της Liotta, εξέτασε την δραστικότητα της οξείδωσης του μεθανίου των συγκαταβυθισμένων οξειδίων Co_3O_4-CeO_2. Τα καλύτερα αποτελέσματα επιτεύχθηκαν για το κλάσμα Co/Ce με ατομική αναλογία κοντά στο 1 ανταποκρινόμενη στην σύνθεση Co_3O_4 (30 wt%)- CeO_2 (70 wt%). Βρέθηκε ότι τα σωματίδια του Co_3O_4 έχουν υψηλή διασπορά σε καλή επαφή με το CeO_2 με βελτιωμένη θερμική σταθερότητα και ενισχυμένες αναγωγικές ιδιότητες [104,105]. Για αυτούς τους λόγους, και θεωρώντας ότι η ενισχυμένη οξείδωση των VOC αναφέρεται στα οξείδια του κοβαλτίου που έχουν αναχθεί σε χαμηλή θερμοκρασία [106,107], εξετάστηκαν μείγματα οξειδίων Co_3O_4-CeO_2 με την σύσταση του Co_3O_4 να κυμαίνεται σε ένα εύρος από 5 έως 70 wt%, για την πλήρη οξείδωση του προπανίου.

Η καταλυτική μετατροπή του προπανίου υπό την επίδραση της θερμοκρασίας 50-500^oC φαίνεται στο σχήμα 4.19. Οι πιο ενεργοί καταλύτες είναι οι Co_3O_4 και Co30Ce, η αποτελεσματικότητα μειώνεται κατά την σειρά: Co50Ce και CeO_2> Co70Ce > Co15Ce > Co5Ce. Όμως, η πλήρης ανάλυση των καμπυλών αποκαλύπτει ότι σε χαμηλή θερμοκρασία το Co50Ce είναι περισσότερο ενεργό από το CeO_2. Τα Co70Ce και Co15Ce συμπεριφέρονται παρόμοια σε χαμηλές μετατροπές του C_3H_6 (περίπου στο 30%) και για υψηλότερες τιμές το Co15Ce αρχίζει να απενεργοποιείται, φτάνοντας την πλήρη οξείδωση του προπανίου στους 300 ^oC. Το Co5Ce είναι αυτό που συμπεριφέρεται ως λιγότερο δραστικό σε όλο το εύρος της μετατροπής. Στον πίνακα 4.4 φαίνονται οι θερμοκρασίες των μετατροπών του προπανίου 20%, 50%, 90%, στον τρίτο γύρο αντίδρασης.



Σχήμα 4.19 (%) μετατροπή του προπανίου πάνω σε καταλύτες Co_xCe συναρτήσει της θερμοκρασίας [54]

Πίνακας 4.4: Θερμοκρασίες μετατροπών 20%, 50%, και 90% προπανίου [54].

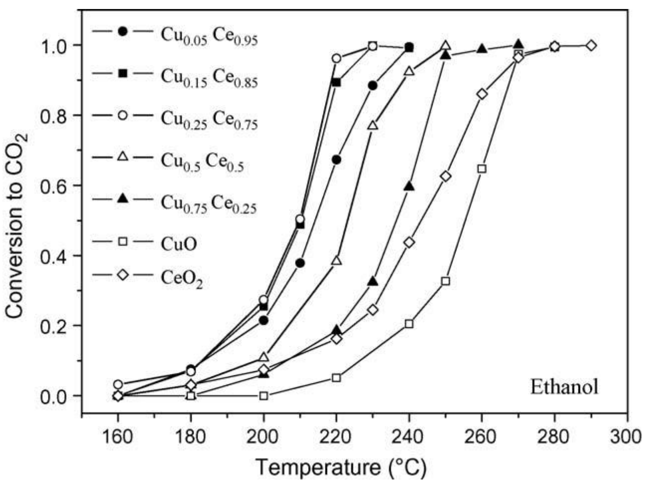
δείγμα	T_{20} (^{O}C)	T_{50} (^{O}C)	T_{90} (^{O}C)
Co_3O_4	180	193	210
Co70Ce	232	263	308
Co50Ce	221	250	289
Co30Ce	183	202	225
Co15Ce	239	274	329
Co5Ce	258	295	351
CeO_2	228	254	289

Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες παρατηρήθηκαν με καθαρό Co_3O_4 και Co30Ce, το οποίο δείχνει μια σημαντικά υψηλότερη δραστηριότητα ως προς το καθαρό CeO_2 και ως προς τα υπολειπόμενα δείγματα Co_xCe.

Η προσθήκη της δημήτριας στο οξείδιο κοβαλτίου προσδίδει καλύτερη διασπορά των κρυστάλλων του Co_3O_4 και αυξάνει την περιοχή επιφάνειας. Απροσδόκητα βελτιωμένες δομικές ιδιότητες παρατηρήθηκαν για το Co30Ce. Αυτή η συμπεριφορά αποδίδεται στην καλύτερη αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο οξειδίων.

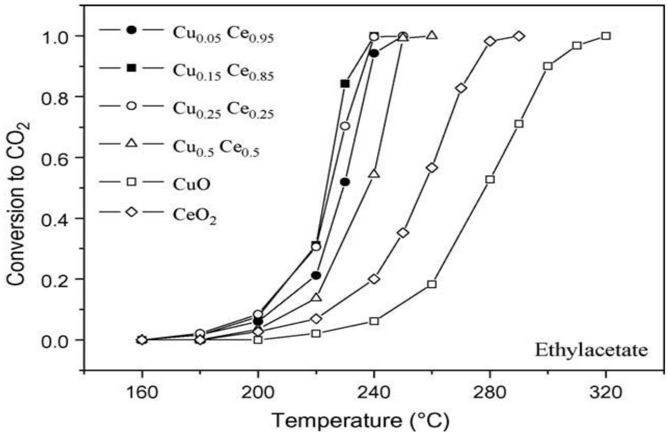
✓ Καταλύτης $CuO\text{-}CeO_2$ [108]

Η καταλυτική απόδοση των καταλυτών CuO, CeO_2, Cu_xCe_{1-x} αξιολογήθηκε κατά την διαδικασία οξείδωσης της αιθανόλης, του οξικού αιθυλεστέρα, και του τολουολίου. Στο σχήμα 4.20 φαίνεται η μετατροπή της αιθανόλης σε CO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας. Οι καταλύτες Cu_xCe_{1-x} επιτυγχάνουν την πλήρη οξείδωση της αιθανόλης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από ότι τα καθαρά οξείδια. Η προσθήκη του οξειδίου του χαλκού στην δημήτρια οδηγεί σε πιο ενεργούς καταλύτες μέχρι το ποσοστό 25%. Περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας του χαλκού μειώνει την καταλυτική δραστικότητα. Οι πιο ενεργοί καταλύτες είναι οι $Cu_{0.15}Ce_{0.85}$, $Cu_{0.25}Ce_{0.75}$ τα οποία δείχνουν παρόμοια συμπεριφορά, επιτυγχάνοντας την πλήρη μετατροπή της αιθανόλης σε CO_2 στους 220^oC ενώ τα καθαρά CuO και CeO_2 απαιτούν θερμοκρασία πάνω από 280 ^oC.

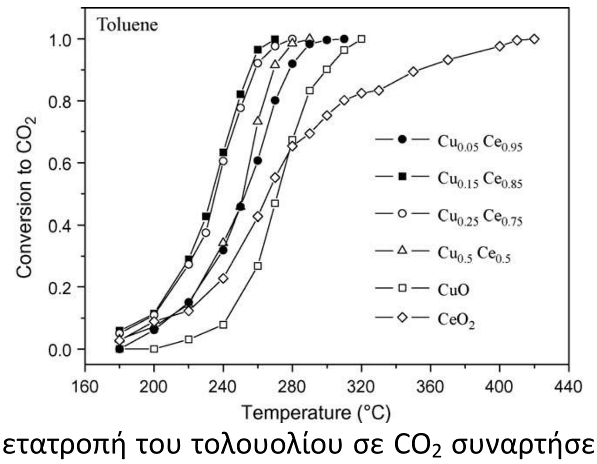


Σχήμα 4.20 Μετατροπή της αιθανόλης σε CO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας [108].

Η μετατροπή του οξικού αιθυλεστέρα και του τολουολίου συναρτήσει της θερμοκρασίας φαίνονται στα σχήματα 4.21, 4.22. Η τάση που παρατηρήθηκε είναι παρόμοια με εκείνη της οξείδωσης της αιθανόλης με $Cu_{0.15}Ce_{0.85}$ και $Cu_{0.25}Ce_{0.75}$ που είναι ξανά οι πιο δραστικοί καταλύτες. Ο οξικός αιθυλεστέρας και το τολουόλιο οξειδώνονται λιγότερο εύκολα από την αιθανόλη: η πλήρης μετατροπή του οξικού αιθυλεστέρα και του τολουολίου προς CO_2 με τον καταλύτη με $Cu_{0.15}Ce_{0.85}$ συμβαίνει στους 240 και 260 ^{o}C αντίστοιχα. Η δραστικότητα του CeO_2 μπορεί να συγκριθεί με τους άλλους καταλύτες κατά την οξείδωση του τολουολίου στις χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά για την πλήρη μετατροπή του τολουολίου απαιτείται θερμοκρασία πάνω από 400 ^{o}C.



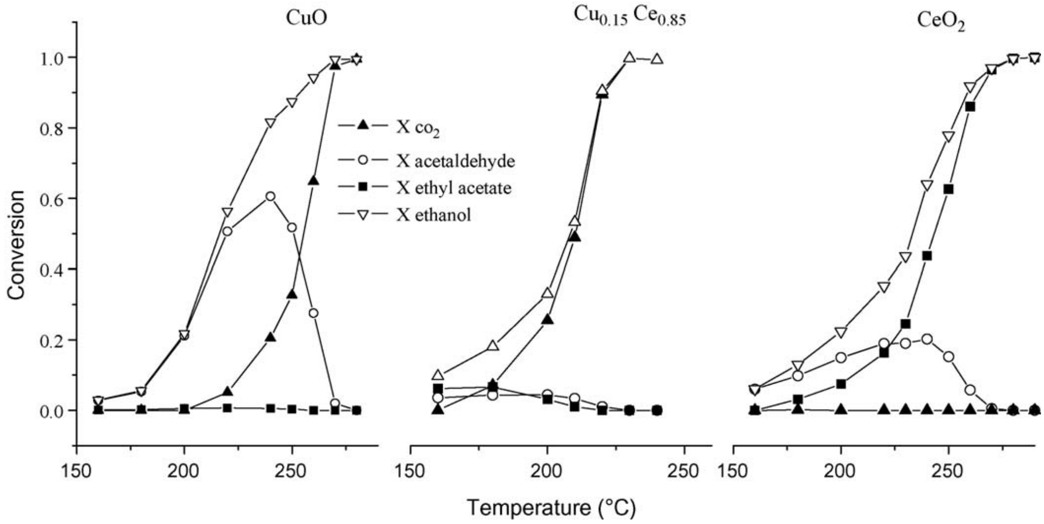
Σχήμα 4.21 Μετατροπή του οξικού αιθυλεστέρα σε CO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας [108].



Σχήμα 4.22 Μετατροπή του τολουολίου σε CO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας [108].

Τα ενδιάμεσα προϊόντα της οξείδωσης της αιθανόλης πάνω σε καταλύτες Cu_xCe_{1-x} βρέθηκε ότι είναι η ακεταλδεΰδη και ο οξικός αιθυλεστέρας. Στο σχήμα 4.23 φαίνεται η μετατροπή της αιθανόλης σε ακεταλδεΰδη, οξικό αιθυλεστέρα και CO_2

πάνω σε καταλύτες CeO_2, $Cu_{0.15}Ce_{0.85}$, CuO. Στην περίπτωση του καθαρού CuO, η ακεταλδεΰδη είναι το μόνο προϊόν της αντίδρασης σε χαμηλές θερμοκρασίες. Στην περίπτωση του CeO_2 παράγεται επίσης ακεταλδεΰδη σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά η μέγιστη μετατροπή σε ακεταλδεΰδη είναι μικρότερη από εκείνη του CuO. Οι καταλύτες Cu_xCe_{1-x} παράγουν μικρότερα ποσά ακεταλδεΰδης από ότι τα καθαρά οξείδια.



Σχήμα 4.23 Ενδιάμεσα προϊόντα της οξείδωσης της αιθανόλης σε καταλύτες CeO_2, $Cu_{0.15}Ce_{0.85}$, CuO [108].

- ✓ Καταλύτης MnOx – CeO_2

Αυτό που παρατηρείται σε αυτό το σύστημα, όπως και στο CuO, είναι ότι οι σημαντικές καταλυτικές ιδιότητες που εμφανίζονται στην δημήτρια βελτιώνονται με την προσθήκη του Mn. Το Mn έχει την ιδιότητα να δημιουργεί ιόντα με διαφορετικό αριθμό οξείδωσης. Η ιδιότητα αυτή σε συνδυασμό με την δημιουργία του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Mn-Ce, κάνει τα οξείδια MnO_2 – CeO_2 να έχουν βελτιωμένη καταλυτική δράση σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής.

Η προσθήκη του Mn στην δημήτρια, οδηγεί στην δημιουργία στερεού διαλύματος Mn_2O_3- CeO_2 εξαιτίας της ομοιότητας που παρουσιάζουν τα Mn^{+3} και Ce^{+4}, με αποτέλεσμα το Ce^{+4} να αντικαθίσταται από το Mn^{+3} στο κρυσταλλικό πλέγμα [109-111]. Μελέτες που έχουν ασχοληθεί με την αλληλεπίδραση που εμφανίζεται μεταξύ Mn και Ce αναφέρουν πως τα ενεργά κέντρα του καταλύτη MnOx – CeO_2 μπορούν να χωριστούν σε 2 κατηγορίες [112]. Η πρώτη κατηγορία αφορά τα ιόντα του Mn που βρίσκονται στην υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα, και η δεύτερη αυτά που βρίσκονται στην χαμηλότερη. Η προσθήκη του Mn στη δημήτρια προκαλεί αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων Ce^{+4} και μείωση της συγκέντρωσης των Ce^{+3}, ενώ τα ηλεκτρόνια της χαμηλότερης οξειδωτικής κατάστασης της δημήτριας μεταφέρονται στα ιόντα του Mn [112-113]. Έρευνες αναφέρουν ότι η ενεργότητα του φυσικού μίγματος Mn_2O_3- CeO_2 είναι μικρότερη από το Mn_2O_3- CeO_2 του καταλύτη που παρασκευάζεται με την τεχνική της συγκαταβύθισης. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχει ένας μηχανισμός συνέργειας μεταξύ του μαγγανίου και του δημητρίου [114].

- ✓ Καταλύτης CuO – MnOx

Στους καταλύτες αυτούς εμφανίζεται αλληλεπίδραση μεταξύ CuO και MnO_X. Έρευνες [115] έδειξαν ότι η καταλυτική ενεργότητα του Cu-Mn/γ-Al_2O_3 αυξάνεται καθώς αυξάνεται η επιφάνεια του χαλκού, αλλά δεν σχετίζονται γραμμικά. Αυτό συμβαίνει γιατί υπάρχει ισχυρή συνέργεια μεταξύ χαλκού και MnOx. Η ίδια έρευνα αναφέρει ότι η προσθήκη του μαγγανίου αυξάνει την διασπορά του οξειδίου του χαλκού και την διασπορά του MnO_2. Επιπλέον, τα κατιόντα του χαλκού προωθούν την καταλυτική ενεργότητα του Cu-Mn/γ-Al_2O_3 [115]

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 4^{ΟΥ} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

[1] E.N. Ruddy, L.A. Caroll, Chem. Eng. Prog. July 1993, 28

[2] A.M. Martin, S.L. Nolen et al./Chem. Eng. Prog. 1992, 88(12), 53

[3] voc abatement, filtration and separation, May 1997, Page 325

[4] S-W. Baek, J-R. Kim, Ihm Catal Today 93 (2004) 575

[5] Saleh Saqer, Διδακτορική Διατριβή, «Ανάπτυξη αποδοτικού καταλυτικού συστήματος καταστροφής υδρογονανθράκων της ατμόσφαιρας» Πάτρα, 2009

[6] T. Mitsui, K. Tsutsui, et.al. Applied Catalysis B: Environmental 78 (2008) 158-165

[7] H. Einaga, S. Futamura, J.Catal. 227 (2004) 304

[8] Sang Chai Kim. Journal of Hazardous Materials B91 (2002) 285-299

[9] M.N.Taylor, W.Zhou, T.Garcia et al. Journal of Catalysis 285 (2012) 103-114

[10] Y.Li, X.Zhang et al. / Applied Catalysis B: Environmental 89 (2009) 659-664

[11] M.Zhang, B.Zhou, et al., Applied Catal.B: Environ 13 (1997) 123

[12] J.C. –S.Wu, T.Y. Chang, Catal. Today 44 (1998) 11

[13] R.M Heck, R.J. Farrauto, Catalytic Pollution Control, second ed., Wiley-Interscience, New York, 2002

[14] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X.E. Verykios, Appl. Catal. B 13 (1997) 175

[15] L.M. Carballo, E.E. Wolf, J. Catal. 53 (1978) 366

[16] P. Marecot, A. Fakche, B. Kellali, G. Mabilon, P. Prigent, J. Barbier, Appl. Catal. B 3 (1994) 283.

[17] M.J. Patterson, D.E. Angove, N.W. Cant, Appl. Catal. B 26 (2000) 47.

[18] M. Paulis, L.M. Gandia, A. Gil, J. Sambeth, J.A. Odriozola, M. Montes, Appl. Catal. B 26 (2000) 37.

[19] S.F. Tahir, C.A. Koh, Chemosphere 38 (1999) 2109.

[20] A. Kołodziej, J. Łojewska, Catal. Today 105 (2005) 378.

[21] A. Kołodziej, J. Łojewska, Chem. Eng. Process 46 (2007) 637.

[22] N. Radic, B. Grbic, A. Terlecki-Baricevic, Appl. Catal. B 50 (2004) 153.

[23] S. Benard, M. Ousmane, L. Retailleau, A. Boreave, P. Vernoux, A. Giroir-Fendler, Can. J. Civil Eng. 36 (2009) 1935.

[24] D.H. Kim, M.C. Kung, A. Kozlova, S.D. Yuan, H.H. Kung, Catal. Lett. 98 (2004) 11.

[25] A.C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B.E. Nieuwenhuys, Catal. Today 113 (2006) 178

[26] L.F. Liotta, M. Ousmane, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, A. Boreave, A. Giroir- Fendler, Catal. Lett. 127 (2009) 270

[27] R.W. McCabe, P.J. Mitchell, Appl. Catal. 27 (1986) 88

[28] L.F. Liotta/ Applied Catalysis B: Environmental 100 (2010) 403-412

[29] M. Paulis, H. Peyrard, M. Montes, J.Catal. 199 (2001) 30

[30] N.W. Cant, D.E. Angove, J.M. Patterson, Catal.Today 44 (1998) 93

[31] C. Contescu, D. Macovei, C. Craiu, C. Teodorescu, J.A. Schwartz, Langmuir 11 (1995) 2031.

[32] A.P. Gloor, R. Prins, J. Phys. Chem. 98 (1994) 9865.

[33] D.I. Kondarides, X.E. Verykios, J. Catal. 174 (1998) 52.

[34] R.F. Hicks, H. Qi, M.L. Young, R.G. Lee, J. Catal. 176 (1990) 295.

[35] K. Arnby, J. Assiks, P.-A. Carlsson, A. Palmqvist, M. Skoglundh, J. Catal. 233 (2005) 176.

[36] P. Briot, A. Auroux, D. Jones, M. Primet, Appl. Catal. 59 (1990) 141.

[37] P. Denton, A. Giroir-Fendler, H. Praliaud, M. Primet, J. Catal. 189 (2000) 410.

[38] P. Denton, A. Giroir-Fendler, H. Praliaud, M. Primet, Top. Catal. 16 (2001) 377.

[39] S. Benard, L. Retailleau, F. Gaillard, P.P. Vernoux, A. Giroir-Fendler, Appl. Catal. B 55 (2005) 11.

[40] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X.E. Verykios, Appl. Catal. B 15 (1998) 75.

[41] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X.E. Verykios, Appl. Therm. Eng. 18 (1998) 1005.

[42] T. Ioannides, M. Tsapatsis, M. Koussathana, X.E. Verykios, J. Catal. 152 (1995) 331.

[43] Y.-F.Y. Yao, J. Catal. 87 (1984) 152.

[44] H. Shinjoh, H. Muraki, Y. Fujitani, Appl. Catal. 49 (1989) 195.

[45] S. Ordoˇnez, L. Bello, H. Sastre, R. Rosal, F.V. Diez, Appl. Catal. B 38 (2002) 139.

[46] G.I. Golodets, Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen, Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 15, Elsevier, Amsterdam, 1983.

[47] S. Balasubramanian, D.S. Viswanath, Ind. Eng. Chem. Fundam. 14 (1975) 158.

[48] N. Burgos, M. Paulis, M.M. Antxustegi, M. Montes, Appl. Catal. B 38 (2002) 251.

[49] V.P. Santos, S.A.C. Carabineiro, P.B. Tavares, M.F.R. Pereira, J.J.M. Orfao, J.L. Figueiredo, Appl. Catal. B: Environ. 99 (2010) 198.

[50] T.F. Garetto, C.R. Apesteguia, Catal. Today 62 (2000) 189.

[51] S. Gangwal, M. Mullins, J. Spivey, P. Caffrey, B. Tichenor, Appl. Catal. 36 (1988) 231.

[52] J. Łojewska, A. Kołodziej, J. Z˙ ak, J. Stoch, Catal. Today 105 (2005) 655.

[53] F. Ozil, V. Tschamber, F. Haas, G. Trouve, Fuel Process. Technol. 90 (2009) 1053.

[54] L.F. Liotta, M. Ousmane, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, G. Marcì, L. Retailleau, A. Giroir- Fendler, Appl.Catal. A 347 (2008) 81.

[55] T. Mitsui, K. Tsutsui, T. Matsui, R. Kikuchi, K. Eguchi, Appl. Catal. B 78 (2008) 158.

[56] M. Chen, L. Qi, L. Fan, R. Zhou, X. Zheng, Mater. Lett. 62 (2008) 3646.

[57] Y. Lei, Z. Leihong, Z. Qingbao, Z. Tian, L. Mengfei, J. Rare Earths 27 (2009) 733.

[58] S. Imamura, Y. Uematsu, K. Utani, T. Ito, Ind. Eng. Chem. Res. 30 (1991) 18.

[59] J.M. Saleh, S.M. Hussian, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 82 (1986) 2221.

[60] M.C. Alvarez-Galvan, V.A. de la Pena O'Shen, J.L.G. Fierro, P.L. Arias, Catal. Commun. 4 (2003) 223.

[61] C.B. Zhang, H. He, K. Tanaka, Appl. Catal. B 65 (2006) 37.

[62] C. Zhang, H. He, Catal. Today 126 (2007) 345.

[63] J. Peng, S. Wang, Appl. Catal. B 73 (2007) 282.

[64] T.V. Reshetenko et al. Applied Catalysis A: General 270 (2004) 87-99

[65] F. Kovanda et al. Catalysis Today 176 (2011) 110-115

[66] B. Solsona,T. Garcia et al. Chemical Engineering Journal 175 (2011) 271-278

[67] Θ. Περράκη « Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα», Ανιονικές Άργιλοι - Υδροταλσίτες

[68] Θ.Περράκη « Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα», Ζεόλιθοι

[69] S. Ord´o˜nez, L. Bello, H. Sastre, R. Rosal, F.V. Diez, Appl. Catal. B 38 (2002) 139.

[70] A.A. Zuhairi, M.A.B. Zailani, S. Bhatia, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 6059.

[71] S. Larrondo, A. Barbaro, B. Irigoyen, N. Amadeo, Catal. Today 64 (2001) 179.

[72] S. Dangi, M.A. Abraham, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (6) (1997) 1979.

[73] A.A. Zuhairi, M.A.B. Zailani, S. Bhatia, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 5737.

[74] A.A. Zuhairi, M.A.B. Zailani, S. Bhatia, J. Chem. Technol. Biotechnol. 79 (2004) 761.

[75] K. Everaert, J. Baeyens, J. Hazard. Mater. B109 (2004) 113

[76] A. Gervasini, C. Pirola, V. Ragaini, Appl. Catal. B 38 (2002) 17.

[77] P.S. Chintawar, H.L. Greene, Appl. Catal. B 13 (1997) 81.

[78] A.A. Zuhairi, M.A.B. Zailani, S. Bhatia, Chem. Eng. J. 99 (2004) 161.

[79] C.H. Cho, S.K. Ihm, Environ. Sci. Technol. 36 (7) (2002) 1600.

[80] G. Sinquin, C. Petit, S. Libs, J.P. Hindermann, A. Kiennemann, Appl. Catal. B 27 (2001) 105.

[81] A.A. Zuhairi, M.A.B. Zailani, S. Bhatia, J. Chem. Technol. Biotechnol. 80 (2005) 1016.

[82] M.J. Patterson, D.E. Angrove, N.W. Cant, P.F. Nelson, Appl. Catal. B 20 (1999) 123.

[83] A.Z.Abdullah, M.Zailani et al,/ Journal of Hazardous Materials B129 (2006)39-49

[84] N.A.Merino, B.P.Barbero, P.Ruiz, L.E.Cadus. Journal of Catalysis 240 (2006) 245-257

[85] M.R. Levy, “Investigation of Ceramic Lattice Defects”, Ph.D thesis, Imperial College of Science Technology and Medicine.(2005) p.79-85

[86] Q. Wang et al. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 344 (2011) 132-137

[87] M. Zawadzki et al. Catalysis Today 176 (2011) 449-452

[88] H.J. Kwon, J.H. Baik, Y.T. Kwon, I.-S. Nam, S.H. Oh, Chem. Eng. Sci. 62 (2007) 5042.

[89] D.C. Sayle, S.A. Maicaneanu, G.W. Watson, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 11429

[90] M.M. Natile, A. Glisenti, Chem. Mater. 17 (2005) 3403.

[91] H. Wang, Z. Zhao, C. Xu, J. Liu, Catal. Lett. 102 (2005) 251.

[92] X. Chen, S.S. Mao, Chem. Rev. 107 (2007) 2891.

[93] J.Liu, Z.Zhao, et al. /Applied Catalysis B: Environmental 84 (2008) 185-195

[94] D. Terribile, A. Trovatelli, C. de Leitenburg, A. Primavera, G. Dolcetti, Catal. Today 47 (1999) 133.

[95] J. Kirchnerova, M. Alifanti, B. Delmon, Appl. Catal. A: Gen. 231 (2002) 65.

[96] G. Deganello, F. Giannici, A. Martorana, G. Pantaleo, A. Prestianni, A. Balerna, L.F.Liotta, A. Longo, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 8731.

[97] W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, J. Catal. 153 (1995) 304.

[98] M. Kang, M.W. Song, C.H. Lee, Appl. Catal. A: Gen. 251 (2003) 143.

[99] M.M. Natile, A. Glisenti, Chem. Mater. 17 (2005) 3403.

[100] C. Li Xue, H. Zhang, Y. He, Teraoka, Appl. Catal. B: Environ. 75 (2007) 167.

[101] J.-Y. Luo, M. Meng, X. Li, X.-G. Li, Y.-Q. Zha, T.-D. Hu, Y.-N. Xie, J. Zhang, J. Catal. 254 (2008) 310.

[102] C.-W. Tang, C.-C. Kuo, M.-C. Kuo, C.-B. Wang, S.-H. Chien, Appl. Catal. A: Gen. 309 (2006) 37.

[103] C.-W. Tang, W.-Y. Yu, C.-J. Lin, C.-B. Wang, S.-H. Chien, Catal. Lett. 116 (2007) 161.

[104] L.F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A.M. Venezia, G. Deganello, Appl. Catal. B: Environ. 66 (2006) 217.

[105] L.F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, Appl. Catal. B: Environ. 70 (2007) 314.

[106] F. Wyrwalski, J.-F. Lamonier, M.J. Perez-Zurita, S. Siffert, A. Aboukaı¨s, Catal. Lett. 108 (2006) 87.

[107] F. Wyrwalski, J.-F. Lamonier, S. Siffert, L. Gengembre, A. Aboukaı¨s, Catal. Today 119 (2007) 332

[108] D. Delimaris, T. Ioannides, VOC oxidation over CuO-CeO_2 catalysts prepared by a combustion method, Appl.Catal. B: Environ. 89 (2009) 295-302

[109] M.Machida, M.Uto et al. / Chem. Mater. 12 (2000) 3158

[110] G.Qi, R.T. Yang et al. /Applied Catalysis B: Environmental 51,2 (2004)93

[111] B.Murugan, D.Srinivas et al./ Chem. Mater. 17(2005) 3938

[112] H.Chen, A.Sayari et al /Applied Catalysis B, 32(2001) 195

[113] D.Delimaris, «Οξείδωση Πτητικών Οργανικών Ενώσεων σε Καταλύτες Μεταλλικών Οξειδίων» Πανεπιστημίου Πατρών, Τμήμα Χημείας, 2008

[114] S. Imamura, A.Dol et al. /Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 24(1985) 75

[115] A.Wollner, F.Lange /Applied Catalysis 94 (1993) 181

[116] G-X. Qi, X-M.Zheng et al. / J.Molec. Catal. A: Chem. 176 (2001) 195

[117] P.Porta, G.Moretti et al. /Catal. Today 9 (1991) 211

[118] S.Scire, L.Francesca Liotta. Applied Catalysis B: Environmental 125 (2012) 222-246

[119] Αικ. Δρόσου, Μεταπτυχιακή Διατριβή, «Επίδραση των δομικών ενισχυτών CeO_2 και La_2O_3 στην επιφανειακή και καταλυτική συμπεριφορά μονολιθικών καταλυτών Pt/Al_2O_3 κατά την διάσπαση του N_2O», Χανιά 2010

[120] I. B. Γεντεκάκης, «Ατμοσφαιρική Ρύπανση: Επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες» Κλειδάριθμος, Αθήνα 2010

[121] G. Pecchi, P. Reyes, R. Gomez, T. Lopez, J.L. Fierro, Appl. Catal. B 17 (1998) L7.

[122]A.Papavasiliou, A.Tsetsekou, V.Matsouka, M.Konsolakis, I.V. Yentekakis, N.Boukos, Applied Catalysis B: Environmental 106 (2011) 228-241

[123] M.N.Taylor, W.Zhou, T.Garcia et al. Journal of Catalysis 285 (2012) 103-114

[124] V. Matsouka, M. Konsolakis, R.M.Lambert, I.V.Yentekakis, Appl. Catalysis, B 84 (2008) 715

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^O

ΠΙΝΑΚΕΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται συγκριτικά και υπό μορφή πινάκων η απόδοση των διάφορων καταλυτικών συστημάτων που έχουν μελετηθεί για την οξείδωση πτητικών οργανικών ενώσεων. Σε κάθε πίνακα περιλαμβάνεται η θερμοκρασία που απαιτείται για πλήρη μετατροπή του υπο εξέταση ρύπου (X_{100}), οι συνθήκες κάτω από τις οποίες επιτελείται η αντίδραση καθώς και η αντίστοιχη βιβλιογραφική αναφορά.

5.1 ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ

Καταλυτικό Σύστημα	Θερμοκρασία πλήρους μετατροπής (X_{100}) (^oC)*	Συνθήκες Αντίδρασης	Αναφορά
1,1wt% Pd/ Al_2O_3-CoO_X	577	Ταχύτητα χώρου 48000 h^{-1} Συνθήκες αντίδρασης: CH_4:1%κατ.όγκο,αέρας:99%κατ.όγκο θερμοκρασία εισόδου 200^0C	[1]
1,1wt% Pd/ Al_2O_3-CrO_X	557	Ταχύτητα χώρου 48000 h^{-1} Συνθήκες αντίδρασης: CH_4:1%κατ.όγκο,αέρας:99%κατ.όγκο θερμοκρασία εισόδου 200^0C	[1]
1,1wt% Pd/ Al_2O_3-CuO_X	527	Ταχύτητα χώρου 48000 h^{-1} Συνθήκες αντίδρασης: CH_4:1%κατ.όγκο,αέρας:99%κατ.όγκο θερμοκρασία εισόδου 200^0C	[1]
1,1wt% Pd/ Al_2O_3-FeO_X	597	Ταχύτητα χώρου 48000 h^{-1} Συνθήκες αντίδρασης: CH_4:1%κατ.όγκο,αέρας:99%κατ.όγκο θερμοκρασία εισόδου 200^0C	[1]
1,1wt% Pd/ Al_2O_3-MnO_X	577	Ταχύτητα χώρου 48000 h^{-1} Συνθήκες αντίδρασης: CH_4:1%κατ.όγκο,αέρας:99%κατ.όγκο θερμοκρασία εισόδου 200^0C	[1]
1,1wt% Pd/ Al_2O_3-NiO_X	507	Ταχύτητα χώρου 48000 h^{-1} Συνθήκες αντίδρασης: CH_4:1%κατ.όγκο,αέρας:99%κατ.όγκο θερμοκρασία εισόδου 200^0C	[1]
MnO_X	400 (25%)	Εύρος θερμοκρασιών 150-400^0C	[2]
3wt%Au/ MnO_X	400 (40%)	Εύρος θερμοκρασιών 150-400^0C	[2]

CoO_X	400 (90%)	Εύρος θερμοκρασιών 150-400^{0}C	[2]
Au/ CoO_X	350	Εύρος θερμοκρασιών 150-400^{0}C	[2]
$LaMnO_3$	600	Βάρος καταλύτη: 320mg Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 1vol%CH_4, 10vol%O_2,89vol%He Συνολική ροή 100ml/min Εύρος θερμοκρασιών 300-700^{0}C	[3]
LaCMOS3	600 (93,6%)	Βάρος καταλύτη: 320mg Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 1vol%CH_4, 10vol%O_2,89vol%He Συνολική ροή 100ml/min Εύρος θερμοκρασιών 300-700^{0}C	[3]
LaCMDC3	600 (35,1%)	Βάρος καταλύτη: 320mg Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 1vol%CH_4, 10vol%O_2,89vol%He Συνολική ροή 100ml/min Εύρος θερμοκρασιών 300-700^{0}C	[3]
LaCMDC1	600 (77%)	Βάρος καταλύτη: 320mg Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 1vol%CH_4, 10vol%O_2,89vol%He Συνολική ροή 100ml/min Εύρος θερμοκρασιών 300-700^{0}C	[3]
LaMMOS11	600 (35%)	Βάρος καταλύτη: 320mg Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 1vol%CH_4, 10vol%O_2,89vol%He Συνολική ροή 100ml/min Εύρος θερμοκρασιών 300-700^{0}C	[3]
LaMMOS3	550 (27,3%)	Βάρος καταλύτη: 320mg Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 1vol%CH_4, 10vol%O_2,89vol%He Συνολική ροή 100ml/min Εύρος θερμοκρασιών 300-700^{0}C	[3]
LaMMDC9	500 (22,1%)	Βάρος καταλύτη: 320mg Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 1vol%CH_4, 10vol%O_2,89vol%He Συνολική ροή 100ml/min Εύρος θερμοκρασιών 300-700^{0}C	[3]

LaMMDC3	600 (76,8%)	Βάρος καταλύτη: 320mg Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 1vol%CH_4, 10vol%O_2,89vol%He Συνολική ροή 100ml/min Εύρος θερμοκρασιών 300-700^{0}C	[3]

* Στην περίπτωση που δεν επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή δίνεται η μέγιστη μετατροπή εντός παρενθέσεως.

[1]H.Widjaja, K.Sekizawa, et al. / Catalysis Today 47 (1999)

[2] B.E.Solsona, T.Garcia, C.Jones et al. /Applied Catalysis A: General 312 (2006) 67-76

[3] E.Arendt et al. /Applied Catalysis A: General 339 (2008) 1-1

5.2 ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ

Καταλυτικό Σύστημα	Θερμοκρασία πλήρους μετατροπής (X_{100}) (^oC) *	Συνθήκες Αντίδρασης	Αναφορά
Pt/Al_2O_3	307 (75%)	Ταχύτητα χώρου 20-75 s^{-1}, Συνθήκες αντίδρασης: Θερμοκρασία εισόδου 373-623 ^0C Συγκέντρωση VOC:60-2000ppm , Συνολική πίεση 100-140 kPa, Μερική πίεση οξυγόνου:5-30kPa	[1]
0,045wt %Pt/FCC	200 (98%)	Ταχύτητα χώρου 5000 h^{-1} θερμοκρασία εισόδου: 130-200^0C	[2]
0,045 wt%Pt/Alumina	200 (96%)	Ταχύτητα χώρου 5000 h^{-1} θερμοκρασία εισόδου: 130-200^0C	[2]
CeO_2/Al_2O_3	360 (10%)	Συνολική ροή αέρα 100 cm^{-3}/min 250ppm βενζόλιο	[3]
1,5Au/ CeO_2/Al_2O_3	300	Συνολική ροή αέρα 100 cm^{-3}/min 250ppm βενζόλιο	[3]
2,5Au/ CeO_2/Al_2O_3	320-360	Συνολική ροή αέρα 100 cm^{-3}/min 250ppm βενζόλιο	[3]
Au/Al_2O_3	360 (42%)	Συνολική ροή αέρα 100 cm^{-3}/min 250ppm βενζόλιο	[3]
5wt%Cu/γ-Al_2O_3	350 (85%)	Βάρος καταλύτη:0,5g Συνθήκες αντίδρασης: Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 800ppm Συνολικός ρυθμός ροής: 60cm^3 /min Θερμοκρασία εισόδου 200^0C	[4]
0,5 wt % Pd/ TiO_2	340-450	Ταχύτητα χώρου 45000h^{-1} Συνθήκες αντίδρασης: Συγκέντρωση αντιδρώντος 100 vppm Τροφοδοσία αέρα 10%O_2 σεHe. Συνολική ροή 100ml/min Εύρος θερμοκρασιών 100-450^0C	[5]
0,5 wt % Pd/ 0,5 wt %V/TiO_2	350-450	Ταχύτητα χώρου 45000h^{-1} Συνθήκες αντίδρασης: Συγκέντρωση αντιδρώντος 100 vppm Τροφοδοσία αέρα 10%O_2 σεHe. Συνολική ροή 100ml/min Εύρος θερμοκρασιών 100-450^0C	[5]
0,5 wt % Pd/ 1,0 wt %V/TiO_2	340-450	Ταχύτητα χώρου 45000h^{-1} Συνθήκες αντίδρασης: Συγκέντρωση αντιδρώντος 100 vppm Τροφοδοσία αέρα 10%O_2 σεHe. Συνολική ροή 100ml/min Εύρος θερμοκρασιών 100-450^0C	[5]

0,5 wt % Pd/ 1,5 wt %V/TiO_2	320-450	Ταχύτητα χώρου 45000h^{-1} Συνθήκες αντίδρασης: Συγκέντρωση αντιδρώντος 100 vppm Τροφοδοσία αέρα 10%O_2 σεHe. Συνολική ροή 100ml/min Εύρος θερμοκρασιών 100-450^{0}C	[5]
0,5 wt % Pd/ 3,0 wt %V/TiO_2	350-450	Ταχύτητα χώρου 45000h^{-1} Συνθήκες αντίδρασης: Συγκέντρωση αντιδρώντος 100 vppm Τροφοδοσία αέρα 10%O_2 σεHe. Συνολική ροή 100ml/min Εύρος θερμοκρασιών 100-450^{0}C	[5]
Pt/Al-(Ce-La)	485	Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 0,1%NO, 0,7%CO, 0,1067%C_3H_6,0,78%O_2 σε ρεύμα He Ταχύτητα χώρου 50500h^{-1} Εύρος θερμοκρασιών 245-485^{0}C	[6]
Pt(Na)/Al	430	Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 0,1%NO, 0,7%CO, 0,1067%C_3H_6,0,78%O_2 σε ρεύμα He Ταχύτητα χώρου 50500h^{-1} , Εύρος θερμοκρασιών 245-485^{0}C	[6]
Pt(Na)/ Al-(Ce-La)	435	Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 0,1%NO, 0,7%CO, 0,1067%C_3H_6,0,78%O_2 σε ρεύμα He Ταχύτητα χώρου 50500h^{-1} Εύρος θερμοκρασιών 245-485^{0}C	[6]
Pt/Al_2O_3 20 wt %	140	Εύρος θερμοκρασιών 20-140^{0}C Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 0,6% O_2/ He	[7]
Pt/Al_2O_3 20 wt %	175	Εύρος θερμοκρασιών 20-175^{0}C Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 0,1% O_2/ He	[7]
Pt/Al_2O_3 20 wt %	300	Εύρος θερμοκρασιών 160-300^{0}C Μείγμα αέρα 1% CO/0,6% O_2/ He	[7]
Co_3O_4	300-400	Ταχύτητα χώρου 36000 ml g^{-1} h^{-1} Βάρος καταλύτη 200mg Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 1000ppm C_3H_6 και 9% O_2 σε ρεύμα He Εύρος θερμοκρασιών 50-450^{0}C	[8]
Co3$0O_4$	300-400	Ταχύτητα χώρου 36000 ml g^{-1} h^{-1} Βάρος καταλύτη 200mg Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 1000ppm C_3H_6 και 9% O_2 σε ρεύμα He Εύρος θερμοκρασιών 50-450^{0}C	[8]

$Co50O_4$	300-400	Ταχύτητα χώρου 36000 ml g^{-1} h^{-1} Βάρος καταλύτη 200mg Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 1000ppm C_3H_6 και 9% O_2 σε ρεύμα He Εύρος θερμοκρασιών 50-450^{0}C	[8]
CeO_2	300-400	Ταχύτητα χώρου 36000 ml g^{-1} h^{-1} Βάρος καταλύτη 200mg Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 1000ppm C_3H_6 και 9% O_2 σε ρεύμα He Εύρος θερμοκρασιών 50-450^{0}C	[8]
Co70Ce	350-400	Ταχύτητα χώρου 36000 ml g^{-1} h^{-1} Βάρος καταλύτη 200mg Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 1000ppm C_3H_6 και 9% O_2 σε ρεύμα He Εύρος θερμοκρασιών 50-450^{0}C	[8]
Co15Ce	350-400	Ταχύτητα χώρου 36000 ml g^{-1} h^{-1} Βάρος καταλύτη 200mg Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 1000ppm C_3H_6 και 9% O_2 σε ρεύμα He Εύρος θερμοκρασιών 50-450^{0}C	[8]
Co5Ce	360-400	Ταχύτητα χώρου 36000 ml g^{-1} h^{-1} Βάρος καταλύτη 200mg Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 1000ppm C_3H_6 και 9% O_2 σε ρεύμα He Εύρος θερμοκρασιών 50-450^{0}C	[8]

* Στην περίπτωση που δεν επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή δίνεται η μέγιστη μετατροπή εντός παρενθέσεως.

[1] I.Mazzarino, A.A. Barresi, Catalysis Today,17(1993) 335-348

[2]M.Zhang, B.Zhou, K.T.Chuang, Applied Catalysis B: Environmental 13 (1997) 123-130

[3]M.A.Centeno, M.Paulis, M.Montes, J.A.Odriozola, Applied Catalysis A: General 234 (2002) 65-78

[4] S.C.Kim Journal of Hazardous Materials B91 (2002) 285-299

[5]T.Garcia et al. /Applied Catalysis B: Environmental 62 (2006) 66-76

[6] V.Matsouka, M.Konsolakis, et al. /Applied Catalysis B: Environmental 84 (2008) 715-722

[7] L.F. Liotta / Applied Catalysis B: Environmental 100 (2010) 403-412

[8] L.F. Liotta et al. /Applied Catalysis A: General 347 (2008) 81-88

5.3 ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟΥ

Καταλυτικό Σύστημα	Θερμοκρασία πλήρους μετατροπής (X_{100}) (^oC)*	Συνθήκες Αντίδρασης	Αναφορά
1 wt %Pt/γ-Al_2O_3	203 (90%)	Ταχύτητα χώρου 21000 h^{-1} Συνθήκες αντίδρασης: αναλογία μείγματος αέρα 10%O_2,90%He Συγκέντρωση αντιδρώντος 100ppm Θερμοκρασία εισόδου200^{0}C	[1]
1 wt %Pd/γ-Al_2O_3	206 (90%)	Ταχύτητα χώρου 21000 h^{-1} Συνθήκες αντίδρασης: αναλογία μείγματος αέρα 10%O_2,90%He Συγκέντρωση αντιδρώντος 100ppm Θερμοκρασία εισόδου200^{0}C	[1]
1 wt %Ru/γ-Al_2O_3	299 (90%)	Ταχύτητα χώρου 21000 h^{-1} Συνθήκες αντίδρασης: αναλογία μείγματος αέρα 10%O_2,90%He Συγκέντρωση αντιδρώντος 100ppm Θερμοκρασία εισόδου200^{0}C	[1]
5 wt %Co/γ-Al_2O_3	380 (90%)	Ταχύτητα χώρου 21000 h^{-1} Συνθήκες αντίδρασης: αναλογία μείγματος αέρα 10%O_2,90%He Συγκέντρωση αντιδρώντος 100ppm Θερμοκρασία εισόδου200^{0}C	[1]
5 wt % Mo/γ-Al_2O_3	254 (90%)	Ταχύτητα χώρου 21000 h^{-1} Συνθήκες αντίδρασης: αναλογία μείγματος αέρα 10%O_2,90%He Συγκέντρωση αντιδρώντος 100ppm Θερμοκρασία εισόδου200^{0}C	[1]
5 wt % W/γ-Al_2O_3	302(90%)	Ταχύτητα χώρου 21000 h^{-1} Συνθήκες αντίδρασης: αναλογία μείγματος αέρα 10%O_2,90%He Συγκέντρωση αντιδρώντος 100ppm Θερμοκρασία εισόδου200^{0}C	[1]
0,5 wt % V/TiO_2	270-300	Ταχύτητα χώρου 45000h^{-1} Συνθήκες αντίδρασης: Συγκέντρωση αντιδρώντος 100 vppm Συνολική ροή 50ml/min Εύρος θερμοκρασιών 100-325^{0}C	[2]
1,0 wt % V/TiO_2	270-300	Ταχύτητα χώρου 45000h^{-1} Συνθήκες αντίδρασης: Συγκέντρωση αντιδρώντος 100 vppm Συνολική ροή 50ml/min Εύρος θερμοκρασιών 100-325^{0}C	[2]
1,5 wt % V/TiO_2	270-300	Ταχύτητα χώρου 45000h^{-1} Συνθήκες αντίδρασης: Συγκέντρωση αντιδρώντος 100 vppm Συνολική ροή 50ml/min Εύρος θερμοκρασιών 100-325^{0}C	[2]

3,0 wt % V/TiO_2	270	Ταχύτητα χώρου $45000h^{-1}$ Συνθήκες αντίδρασης: Συγκέντρωση αντιδρώντος 100 vppm Συνολική ροή 50ml/min Εύρος θερμοκρασιών 100-325^{0}C	[2]
0,5 wt % Pd/ TiO_2	280	Ταχύτητα χώρου $45000h^{-1}$ Συνθήκες αντίδρασης: Συγκέντρωση αντιδρώντος 100 vppm Συνολική ροή 50ml/min Εύρος θερμοκρασιών 100-325^{0}C	[2]
0,5 wt % Pd/0,5 wt %V/TiO_2	280-300	Ταχύτητα χώρου $45000h^{-1}$ Συνθήκες αντίδρασης: Συγκέντρωση αντιδρώντος 100 vppm Συνολική ροή 50ml/min Εύρος θερμοκρασιών 100-325^{0}C	[2]
0,5 wt % Pd/1,0 wt %V/TiO_2	260 (95%)	Ταχύτητα χώρου $45000h^{-1}$ Συνθήκες αντίδρασης: Συγκέντρωση αντιδρώντος 100 vppm Συνολική ροή 50ml/min Εύρος θερμοκρασιών 100-325^{0}C	[2]
0,5 wt % Pd/1,5 wt %V/TiO_2	250(95%)	Ταχύτητα χώρου $45000h^{-1}$ Συνθήκες αντίδρασης: Συγκέντρωση αντιδρώντος 100 vppm Συνολική ροή 50ml/min Εύρος θερμοκρασιών 100-325^{0}C	[2]
0,5 wt % Pd/3,0 wt %V/TiO_2	250 (98%)	Ταχύτητα χώρου $45000h^{-1}$ Συνθήκες αντίδρασης: Συγκέντρωση αντιδρώντος 100 vppm Συνολική ροή 50ml/min Εύρος θερμοκρασιών 100-325^{0}C	[2]
0,5%Pt/ Al_2O_3	300	Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 100vppm Συνολική ροή 50ml/min Ταχύτητα χώρου $45000h^{-1}$ Εύρος θερμοκρασιών 100-300^{0}C	[3]
0,5%Pt/TiO_2	270	Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 100vppm Συνολική ροή 50ml/min Ταχύτητα χώρου $45000h^{-1}$ Εύρος θερμοκρασιών 100-300^{0}C	[3]
0,5%Pt/SiO_2	250	Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 100vppm Συνολική ροή 50ml/min Ταχύτητα χώρου $45000h^{-1}$ Εύρος θερμοκρασιών 100-300^{0}C	[3]
0,5%Pt/SnO_2	250	Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 100vppm Συνολική ροή 50ml/min Ταχύτητα χώρου $45000h^{-1}$ Εύρος θερμοκρασιών 100-300^{0}C	[3]

0,5%Pt/CeO_2	240	Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 100vppm Συνολική ροή 50ml/min Ταχύτητα χώρου 45000h^{-1} Εύρος θερμοκρασιών 100-300^{0}C	[3]
CeO_2	180-300	Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 100vppm Συνολική ροή 50ml/min Ταχύτητα χώρου 45000h^{-1} Εύρος θερμοκρασιών 100-300^{0}C	[3]

* Στην περίπτωση που δεν επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή δίνεται η μέγιστη μετατροπή εντός παρενθέσεως.

[1] X.-W. Zhang et al./ Applied Catalysis A: General 250 (2003) 341-352

[2]T.Garcia et al. /Applied Catalysis B: Environmental 62 (2006) 66-76

[3] E.Ntainjua N., et al. /Catalysis Today 137 (2008) 362-366

5.4 ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ

Καταλυτικό Σύστημα	Θερμοκρασία πλήρους μετατροπής (X_{100}) (^oC)*	Συνθήκες Αντίδρασης	Αναφορά
Ni-Co-(Mn)-Al **	262 (90%)	Εύρος θερμοκρασιών 100-400^{0}C Βάρος καταλύτη 0,4g Ταχύτητα χώρου 20$m^3kg^{-1}h^{-1}$	[1]
Co-(Mn)-Al **	284 (90%)	Εύρος θερμοκρασιών 100-400^{0}C Βάρος καταλύτη 0,4g Ταχύτητα χώρου 20$m^3kg^{-1}h^{-1}$	[1]
Co-Cu-(Mn)-Al **	307 (90%)	Εύρος θερμοκρασιών 100-400^{0}C Βάρος καταλύτη 0,4g Ταχύτητα χώρου 20$m^3kg^{-1}h^{-1}$	[1]
Ni-Cu-(Mn)-Al **	228 (90%)	Εύρος θερμοκρασιών 100-400^{0}C Βάρος καταλύτη 0,4g Ταχύτητα χώρου 20$m^3kg^{-1}h^{-1}$	[1]
Ni-Cu-(Mn)-Al/130^d	238 (90%)	Εύρος θερμοκρασιών 100-400^{0}C Βάρος καταλύτη 0,4g Ταχύτητα χώρου 20$m^3kg^{-1}h^{-1}$	[1]
Ni-Cu-(Mn)-Al/550	248 (90%)	Εύρος θερμοκρασιών 100-400^{0}C Βάρος καταλύτη 0,4g Ταχύτητα χώρου 20$m^3kg^{-1}h^{-1}$	[1]
Ni-Cu-(Mn)-Al/750	264 (90%)	Εύρος θερμοκρασιών 100-400^{0}C Βάρος καταλύτη 0,4g Ταχύτητα χώρου 20$m^3kg^{-1}h^{-1}$	[1]
Ni-Cu-(Mn)-Al/800	270 (90%)	Εύρος θερμοκρασιών 100-400^{0}C Βάρος καταλύτη 0,4g Ταχύτητα χώρου 20$m^3kg^{-1}h^{-1}$	[1]
Ni-Cu-(Mn)-Al/950	257 (90%)	Εύρος θερμοκρασιών 100-400^{0}C Βάρος καταλύτη 0,4g Ταχύτητα χώρου 20$m^3kg^{-1}h^{-1}$	[1]
Ni-Cu-(Mn)-Al/1050	286 (90%)	Εύρος θερμοκρασιών 100-400^{0}C Βάρος καταλύτη 0,4g Ταχύτητα χώρου 20$m^3kg^{-1}h^{-1}$	[1]
$Cu_{0,05}Ce_{0,95}$	230	Βάρος καταλύτη 60mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 1600ppm Ταχύτητα χώρου 50000 h^{-1} Συνολική ροή 50cm^3/min	[2]
$Cu_{0,15}Ce_{0,85}$	230	Βάρος καταλύτη 60mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 1600ppm Ταχύτητα χώρου 50000 h^{-1} Συνολική ροή 50cm^3/min	[2]
$Cu_{0,25}Ce_{0,75}$	225	Βάρος καταλύτη 60mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 1600ppm Ταχύτητα χώρου 50000 h^{-1} Συνολική ροή 50cm^3/min	[2]

$Cu_{0,5}Ce_{0,5}$	250	Βάρος καταλύτη 60mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 1600ppm Ταχύτητα χώρου 50000 h^{-1} Συνολική ροή $50cm^3/min$	[2]
$Cu_{0,75}Ce_{0,25}$	270	Βάρος καταλύτη 60mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 1600ppm Ταχύτητα χώρου 50000 h^{-1} Συνολική ροή $50cm^3/min$	[2]
CuO	270	Βάρος καταλύτη 60mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 1600ppm Ταχύτητα χώρου 50000 h^{-1} Συνολική ροή $50cm^3/min$	[2]
CeO_2	290	Βάρος καταλύτη 60mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 1600ppm Ταχύτητα χώρου 50000 h^{-1} Συνολική ροή $50cm^3/min$	[2]

* Στην περίπτωση που δεν επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή δίνεται η μέγιστη μετατροπή εντός παρενθέσεως.

** Οι καταλύτες εναποτίθενται σε υπόστρωμα Al_2O_3/Al

[1] F.Kovanda, K.Jirátová, Catalysis Today 176 (2011) 110-115

[2] D. Delimaris, T. Ioannides / Applied Catalysis B: Environmental 89 (2009) 295-302

5.5 ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Καταλυτικό Σύστημα	Θερμοκρασία πλήρους μετατροπής (X_{100}) (^oC)*	Συνθήκες Αντίδρασης	Αναφορά
Pd/CZa	320	Εύρος θερμοκρασιών 180-320^{0}C Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 0,1%NO, 0,03%NO_2, 0,067%C_3H_6, 0,033% C_3H_8, 0,75% CO, 0,745%O_2 και Ar Ταχύτητα χώρου 43000h^{-1}	[1]
Pd/CZL3a	280	Εύρος θερμοκρασιών 180-320^{0}C Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 0,1%NO, 0,03%NO_2, 0,067%C_3H_6, 0,033% C_3H_8, 0,75% CO, 0,745%O_2 και Ar Ταχύτητα χώρου 43000h^{-1}	[1]
Pd/CZL5a	280	Εύρος θερμοκρασιών 180-320^{0}C Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 0,1%NO, 0,03%NO_2, 0,067%C_3H_6, 0,033% C_3H_8, 0,75% CO, 0,745%O_2 και Ar Ταχύτητα χώρου 43000h^{-1}	[1]
Pd/CZL8a	260	Εύρος θερμοκρασιών 180-320^{0}C Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 0,1%NO, 0,03%NO_2, 0,067%C_3H_6, 0,033% C_3H_8, 0,75% CO, 0,745%O_2 και Ar Ταχύτητα χώρου 43000h^{-1}	[1]
Pd/CZL10a	230-320	Εύρος θερμοκρασιών 180-320^{0}C Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 0,1%NO, 0,03%NO_2, 0,067%C_3H_6, 0,033% C_3H_8, 0,75% CO, 0,745%O_2 και Ar Ταχύτητα χώρου 43000h^{-1}	[1]
Cu/CeO_2	400 (98%)	Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 5000ppm NO, 5000ppmCO σε ρεύμα με He Ταχύτητα χώρου 32000h^{-1} Συνολική ροή 36ml/min Εύρος θερμοκρασιών 150-400^{0}C	[2]
Cu/CeO_2-N	400 (98%)	Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 5000ppm NO, 5000ppmCO σε ρεύμα με He Ταχύτητα χώρου 32000h^{-1} Συνολική ροή 36ml/min Εύρος θερμοκρασιών 150-400^{0}C	[2]
Cu/SiO_2	400 (90%)	Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 5000ppm NO, 5000ppmCO σε ρεύμα με He Ταχύτητα χώρου 32000h^{-1} Συνολική ροή 36ml/min Εύρος θερμοκρασιών 150-400^{0}C	[2]

CeO_2	400 (40%)	Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 5000ppm NO, 5000ppmCO σε ρεύμα με He Ταχύτητα χώρου 32000h^{-1} Συνολική ροή 36ml/min Εύρος θερμοκρασιών 150-400^{0}C	[2]
Cu/SiO_2-N	-	Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 5000ppm NO, 5000ppmCO σε ρεύμα με He Ταχύτητα χώρου 32000h^{-1} Συνολική ροή 36ml/min Εύρος θερμοκρασιών 150-400^{0}C	[2]
Pt/ACL	500 (80%)	Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 0,1%NO, 0,7%CO, 0,1067%C_3H_6,0,78%O_2 σε ρεύμα He Συνολική ροή 3200cm^3 Ταχύτητα χώρου 50500h^{-1} Εύρος θερμοκρασιών 100-500^{0}C	[3]
Pt(10Na)/Al_2O_3	500 (90%)	Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 0,1%NO, 0,7%CO, 0,1067%C_3H_6,0,78%O_2 σε ρεύμα He Συνολική ροή 3200cm^3 Ταχύτητα χώρου 50500h^{-1} Εύρος θερμοκρασιών 100-500^{0}C	[3]
Pt(5Na)/ACL	500	Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 0,1%NO, 0,7%CO, 0,1067%C_3H_6,0,78%O_2 σε ρεύμα He Συνολική ροή 3200cm^3 Ταχύτητα χώρου 50500h^{-1} Εύρος θερμοκρασιών 100-500^{0}C	[3]
Pt(10Na)/ACL	470	Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 0,1%NO, 0,7%CO, 0,1067%C_3H_6,0,78%O_2 σε ρεύμα He Συνολική ροή 3200cm^3 Ταχύτητα χώρου 50500h^{-1} Εύρος θερμοκρασιών 100-500^{0}C	[3]
Pt(15Na)/ACL	500	Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 0,1%NO, 0,7%CO, 0,1067%C_3H_6,0,78%O_2 σε ρεύμα He Συνολική ροή 3200cm^3 Ταχύτητα χώρου 50500h^{-1} Εύρος θερμοκρασιών 100-500^{0}C	[3]
Pt/Al-(Ce-La)	400	Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 0,1%NO, 0,7%CO, 0,1067%C_3H_6,0,78%O_2 σε ρεύμα He Ταχύτητα χώρου 50500h^{-1} Εύρος θερμοκρασιών 245-485^{0}C	[4]

Pt(Na)/Al	400	Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 0,1%NO, 0,7%CO, 0,1067%C_3H_6,0,78%O_2 σε ρεύμα He Ταχύτητα χώρου 50500h^{-1} Εύρος θερμοκρασιών 245-485^{0}C	[4]
Pt(Na)/ Al-(Ce-La)	375	Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 0,1%NO, 0,7%CO, 0,1067%C_3H_6,0,78%O_2 σε ρεύμα He Ταχύτητα χώρου 50500h^{-1} Εύρος θερμοκρασιών 245-485^{0}C	[4]

* Στην περίπτωση που δεν επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή δίνεται η μέγιστη μετατροπή εντός παρενθέσεως.

[1]Q. Wang et al. /Applied Catalysis B: Environmental 101 (2010) 150-159

[2] J.Chen, Y.Zhan, J.Zhu, et al. / Applied Catalysis A: General 377 (2010) 121-127

[3] A.Papavasiliou et al. / Applied Catalysis B: Environmental 106 (2011) 228-241

[4] V.Matsouka, M.Konsolakis, et al. /Applied Catalysis B: Environmental 84 (2008) 715-722

5.6 ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΤΟΛΟΥΟΛΙΟΥ

Καταλυτικό Σύστημα	Θερμοκρασία πλήρους μετατροπής (X_{100}) (^{o}C)*	Συνθήκες Αντίδρασης	Αναφορά
Pt/Al_2O_3	307 (75%)	Ταχύτητα χώρου 20-75 s^{-1} Θερμοκρασία εισόδου 373-623 ^{0}C Συγκέντρωση VOC:60-2000ppm Συνολική πίεση 100-140 kPa, Μερική πίεση οξυγόνου:5-30kPa	[1]
15wt%Cu/γ-Al_2O_3	350 (98%)	Εύρος θερμοκρασιών 200-300^{0}C βάρος καταλύτη:0,5g Συνθήκες αντίδρασης: συγκέντρωση τολουολίου στον αέρα:1000ppm, Συνολικός ρυθμός ροής: 40cm^3/min	[2]
15wt%Mn/γ-Al_2O_3	350 (98%)	Εύρος θερμοκρασιών 200-300^{0}C βάρος καταλύτη:0,5g Συνθήκες αντίδρασης: συγκέντρωση τολουολίου στον αέρα:1000ppm, Συνολικός ρυθμός ροής: 40cm^3/min	[2]
15wt%Fe/γ-Al_2O_3	350 (85%)	Εύρος θερμοκρασιών 200-300^{0}C βάρος καταλύτη:0,5g Συνθήκες αντίδρασης: συγκέντρωση τολουολίου στον αέρα:1000ppm, Συνολικός ρυθμός ροής: 40cm^3/min	[2]
15wt%V/γ-Al_2O_3	350 (55%)	Εύρος θερμοκρασιών 200-300^{0}C βάρος καταλύτη:0,5g Συνθήκες αντίδρασης: συγκέντρωση τολουολίου στον αέρα:1000ppm, Συνολικός ρυθμός ροής: 40cm^3/min	[2]
15wt%Mo/γ-Al_2O_3	350 (45%)	Εύρος θερμοκρασιών 200-300^{0}C βάρος καταλύτη:0,5g Συνθήκες αντίδρασης: συγκέντρωση τολουολίου στον αέρα:1000ppm, Συνολικός ρυθμός ροής: 40cm^3/min	[2]
15wt%Co/γ-Al_2O_3	350 (7%)	Εύρος θερμοκρασιών 200-300^{0}C βάρος καταλύτη:0,5g Συνθήκες αντίδρασης: συγκέντρωση τολουολίου στον αέρα:1000ppm, Συνολικός ρυθμός ροής: 40cm^3/min	[2]
15wt%Ni/γ-Al_2O_3	350 (7%)	Εύρος θερμοκρασιών 200-300^{0}C βάρος καταλύτη:0,5g Συνθήκες αντίδρασης: συγκέντρωση τολουολίου στον αέρα:1000ppm, Συνολικός ρυθμός ροής: 40cm^3/min	[2]
15wt%Zn/γ-Al_2O_3	-	Εύρος θερμοκρασιών 200-300^{0}C βάρος καταλύτη:0,5g Συνθήκες αντίδρασης: συγκέντρωση τολουολίου στον αέρα:1000ppm, Συνολικός ρυθμός ροής: 40cm^3/min	[2]

5wt%Cu/TiO_2(rutile)	350	Βάρος καταλύτη:0,5g Συνθήκες αντίδρασης: Συγκέντρωση τολουολίου στον αέρα:900ppm, Συνολικός ρυθμός ροής: $40cm^3$ /min Θερμοκρασία εισόδου 200^0C	[2]
5wt%Cu/TiO_2(anatase)	350 (90%)	Βάρος καταλύτη:0,5g Συνθήκες αντίδρασης: Συγκέντρωση τολουολίου στον αέρα:900ppm, Συνολικός ρυθμός ροής: $40cm^3$ /min Θερμοκρασία εισόδου 200^0C	[2]
5wt%Cu/SiO_2(I)	350 (80%)	Βάρος καταλύτη:0,5g Συνθήκες αντίδρασης: Συγκέντρωση τολουολίου στον αέρα:900ppm, Συνολικός ρυθμός ροής: $40cm^3$ /min Θερμοκρασία εισόδου 200^0C	[2]
5wt%Cu/SiO_2(II)	350 (62%)	Βάρος καταλύτη:0,5g Συνθήκες αντίδρασης: Συγκέντρωση τολουολίου στον αέρα:900ppm, Συνολικός ρυθμός ροής: $40cm^3$ /min Θερμοκρασία εισόδου 200^0C	[2]
5wt%Cu/γ-Al_2O_3	350	Βάρος καταλύτη:0,5g Συνθήκες αντίδρασης: Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 800ppm Συνολικός ρυθμός ροής: $60cm^3$ /min Θερμοκρασία εισόδου 200^0C	[2]
CuVSiO_2	310 (40%)	Βάρος καταλύτη: 300mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 800ppm Συνολική ροή 15L/h Εύρος θερμοκρασιών 200-400^0C	[3]
CuVZSM-5(h)	310	Βάρος καταλύτη: 300mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 800ppm Συνολική ροή 15L/h Εύρος θερμοκρασιών 200-400^0C	[3]
CuVZSM-5(m)	310	Βάρος καταλύτη: 300mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 800ppm Συνολική ροή 15L/h Εύρος θερμοκρασιών 200-400^0C	[3]
Pt/Al_2O_3	155	Εύρος θερμοκρασιών 100-170^0C Μείγμα αέρα 0,6% O_2/ He	[4]
Pt/Al_2O_3	200	Εύρος θερμοκρασιών 100-200^0C Μείγμα αέρα 0,1% O_2/ He	[4]
Pt/Al_2O_3	320	Εύρος θερμοκρασιών 150-320^0C Μείγμα αέρα 1% CO/0,6% O_2/ He	[4]
$Cu_{0,05}Ce_{0,95}$	300	Βάρος καταλύτη 60mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 600ppm Ταχύτητα χώρου 50000 h^{-1} Συνολική ροή $50cm^3$/min	[5]
$Cu_{0,15}Ce_{0,85}$	250	Βάρος καταλύτη 60mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 600ppm Ταχύτητα χώρου 50000 h^{-1} Συνολική ροή $50cm^3$/min	[5]

$Cu_{0,25}Ce_{0,75}$	240	Βάρος καταλύτη 60mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 600ppm Ταχύτητα χώρου 50000 h^{-1} Συνολική ροή $50cm^3/min$	[5]
$Cu_{0,5}Ce_{0,5}$	260	Βάρος καταλύτη 60mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 600ppm Ταχύτητα χώρου 50000 h^{-1} Συνολική ροή $50cm^3/min$	[5]
CuO	300	Βάρος καταλύτη 60mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 600ppm Ταχύτητα χώρου 50000 h^{-1} Συνολική ροή $50cm^3/min$	[5]
CeO_2	420	Βάρος καταλύτη 60mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 600ppm Ταχύτητα χώρου 50000 h^{-1} Συνολική ροή $50cm^3/min$	[5]

* Στην περίπτωση που δεν επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή δίνεται η μέγιστη μετατροπή εντός παρενθέσεως.

[1] I.Mazzarino, A.A. Barresi, Catalysis Today,17(1993) 335-348

[2] S.C.Kim Journal of Hazardous Materials B91 (2002) 285-299

[3] L.A.Palacio, E.R.Silva et al. /Journal of Hazardous Materials 153 (2008) 628-634

[4] L.F. Liotta / Applied Catalysis B: Environmental 100 (2010) 403-412

[5] D. Delimaris, T. Ioannides / Applied Catalysis B: Environmental 89 (2009) 295-302

5.7 ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΠΡΟΠΑΝΙΟΥ

Καταλυτικό Σύστημα	Θερμοκρασία πλήρους μετατροπής (X_{100}) (^oC)*	Συνθήκες Αντίδρασης	Αναφορά
Nanocrystalline Co_3O_4	200	0,5% αντιδρών, 20% O_2 Ταχύτητα χώρου 13 s^{-1}	[1]
Co_3O_4 – Avocado 4 m^2g^{-1}	>400	0,5% αντιδρών, 20% O_2 Ταχύτητα χώρου 13 s^{-1}	[1]
Co_3O_4 /CuO/Ni	450	0,5% αντιδρών, 10% O_2 Ταχύτητα χώρου 6 s^{-1}	[2]
Perovskite LaCaCoO	400	2% αντιδρών, 10% O_2 Ταχύτητα χώρου 5 s^{-1}	[3]
Au/ Co_3O_4-Al_2O_3	>400	1% αντιδρών, 16% O_2 Ταχύτητα χώρου 2s^{-1}	[4]
Co_3O_4-Al_2O_3	>450	1% αντιδρών, 16% O_2 Ταχύτητα χώρου 2s^{-1}	[4]
Pt/Al_2O_3	350	1% αντιδρών, 16% O_2 Ταχύτητα χώρου 2s^{-1}	[4]
0,33% Pt/Beta	270	0,8% αντιδρών, 10% O_2 Ταχύτητα χώρου 17s^{-1}	[5]
0,36% Pt/ZSM-5	280	0,8% αντιδρών, 10% O_2 Ταχύτητα χώρου 17s^{-1}	[5]
Rh/ Al_2O_3	400	5% αντιδρών, 25% O_2 Ταχύτητα χώρου 7s^{-1}	[6]
Rh/ Al_2O_3-SO_4	340	5% αντιδρών, 25% O_2 Ταχύτητα χώρου 7s^{-1}	[6]
1%Pt/Al_2O_3	450	0,4% αντιδρών, 4% O_2 Ταχύτητα χώρου 45s^{-1}	[7]
SO_2-1% Pt/Al_2O_3	275	0,4% αντιδρών, 4% O_2 Ταχύτητα χώρου 45s^{-1}	[7]
Sulphated 1%Pt/Al_2O_3	240	2,5% αντιδρών, 15% O_2 Ταχύτητα χώρου 7s^{-1}	[8]
1%Pt/TiO_2	375	0,4% αντιδρών, 12% O_2 Ταχύτητα χώρου 4s^{-1}	[9]
SO_2-1% Pt/ TiO_2	300	0,4% αντιδρών, 12% O_2 Ταχύτητα χώρου 4s^{-1}	[9]
MnO_X	350	Εύρος θερμοκρασιών 100-350^{0}C Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 0,5% Βάρος καταλύτη 50mg	[10]
Au/ MnO_X	300	Εύρος θερμοκρασιών 100-350^{0}C Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 0,5% Βάρος καταλύτη 50mg	[10]

CoO_X	220	Εύρος θερμοκρασιών 100-350^{0}C Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 0,5% Βάρος καταλύτη 50mg	[10]
Au/ CoO_X	180	Εύρος θερμοκρασιών 100-350^{0}C Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 0,5% Βάρος καταλύτη 50mg	[10]
5 wt % Pd/Al_2O_3	450	Ταχύτητα χώρου 45000h^{-1} Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 5000 vppm Συνολική ροή 50ml/min Εύρος θερμοκρασιών 100-450^{0}C	[11]
Nanocrystalline 120-Co_3O_4	220	Ταχύτητα χώρου 45000h^{-1} Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 5000 vppm Συνολική ροή 50ml/min Εύρος θερμοκρασιών 100-450^{0}C	[11]
Commercial 4- Co_3O_4	400 (80%)	Ταχύτητα χώρου 45000h^{-1} Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 5000 vppm Συνολική ροή 50ml/min Εύρος θερμοκρασιών 100-450^{0}C	[11]
Co/ TiO_2	400 (75%)	Ταχύτητα χώρου 45000h^{-1} Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 5000vppm Συνολική ροή 50ml/min Εύρος θερμοκρασιών 100-450^{0}C	[11]
Co/ Al_2O_3	400 (15%)	Ταχύτητα χώρου 45000h^{-1} Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 5000vppm Συνολική ροή 50ml/min Εύρος θερμοκρασιών 100-450^{0}C	[11]
NiO	325	Βάρος καταλύτη 70mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 8000ppm Συνολική ροή 50ml/min Εύρος θερμοκρασιών 175-325^{0}C	[12]
NiCe	325	Βάρος καταλύτη 70mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 8000ppm Συνολική ροή 50ml/min Εύρος θερμοκρασιών 175-325^{0}C	[12]
Au/NiO	325	Βάρος καταλύτη 70mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 8000ppm Συνολική ροή 50ml/min Εύρος θερμοκρασιών 175-325^{0}C	[12]

Au /NiCe	325	Βάρος καταλύτη 70mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 8000ppm Συνολική ροή 50ml/min Εύρος θερμοκρασιών 175-325^{0}C	[12]
Au /Ce	325 (40%)	Βάρος καταλύτη 70mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 8000ppm Συνολική ροή 50ml/min Εύρος θερμοκρασιών 175-325^{0}C	[12]
0,5 wt % Pd/ TiO_2	375	Βάρος καταλύτη 50mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 5000ppm Συνολική ροή 50ml/min Ταχύτητα χώρου 45000h^{-1} Εύρος θερμοκρασιών 100-400^{0}C	[13]
0,5 wt % Pd-1 wt %W/ TiO_2	425	Βάρος καταλύτη 50mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 5000ppm Συνολική ροή 50ml/min Ταχύτητα χώρου 45000h^{-1} Εύρος θερμοκρασιών 100-400^{0}C	[13]
0,5 wt % Pd-3 wt %W/ TiO_2	370	Βάρος καταλύτη 50mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 5000ppm Συνολική ροή 50ml/min Ταχύτητα χώρου 45000h^{-1} Εύρος θερμοκρασιών 100-400^{0}C	[13]
0,5 wt % Pd-6 wt %W/ TiO_2	370	Βάρος καταλύτη 50mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 5000ppm Συνολική ροή 50ml/min Ταχύτητα χώρου 45000h^{-1} Εύρος θερμοκρασιών 100-400^{0}C	[13]
3 wt %W/ TiO_2	370	Βάρος καταλύτη 50mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 5000ppm Συνολική ροή 50ml/min Ταχύτητα χώρου 45000h^{-1} Εύρος θερμοκρασιών 100-400^{0}C	[13]
1 wt %Pd-3 wt %W/ TiO_2	440	Βάρος καταλύτη 50mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 5000ppm Συνολική ροή 50ml/min Ταχύτητα χώρου 45000h^{-1} Εύρος θερμοκρασιών 100-400^{0}C	[13]

2 wt % Pd-3 wt %W/ TiO_2	450	Βάρος καταλύτη 50mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 5000ppm Συνολική ροή 50ml/min Ταχύτητα χώρου $45000h^{-1}$ Εύρος θερμοκρασιών 100-400^{0}C	[13]
1 wt %Pd/ TiO_2	395 (90%)	Βάρος καταλύτη 50mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 5000ppm Συνολική ροή 50ml/min Ταχύτητα χώρου $45000h^{-1}$ Εύρος θερμοκρασιών 100-400^{0}C	[13]
2 wt %Pd/ TiO_2	395 (90%)	Βάρος καταλύτη 50mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 5000ppm Συνολική ροή 50ml/min Ταχύτητα χώρου $45000h^{-1}$ Εύρος θερμοκρασιών 100-400^{0}C	[13]

* Στην περίπτωση που δεν επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή δίνεται η μέγιστη μετατροπή εντός παρενθέσεως.

[1] B.Solsona et al. "Complete oxidation of short chain alkanes",/Catalysis Letters, Vol.116, Nos. 3-4, August 2007

[2] I. Yuranov, N. Dunand, L. Kivi-Minsker and A. Renken, Appl.Catal. B: Environ. 36 (2002) 183

[3] N.A. Merino, B.P. Barbero, P. Grange and L.E. Cadus, J. Catal. 231 (2005) 232.

[4] A.C. Gluhoi, N. Bogdanchikova and B.E. Nieuwenhuys, Catal. Today 113 (2006) 178.

[5] T.F. Garetto, E. Rincon and C.R. Apesteguıa, Appl. Catal. B: Environ. 48 (2004) 167

[6] A.F. Lee, C.R. Seabourne and K. Wilson, Catal. Commun. 7 (2006) 566

[7] R. Burch, E. Halpin, M. Hayes, K. Ruth and J.A. Sullivan, Appl. Catal. B: Environ. 19 (1998) 199.

[8] G. Corro, J.L.G. Fierro and V.C. Odilon, Catal. Commun. 4 (2003) 371.

[9] K. Ruth, M. Hayes, R. Burch, S. Tsubota and M. Haruta, Appl. Catal. B: Environ. 24 (2000) L133.

[10] B.E.Solsona, T.Garcia, C.Jones et al. /Applied Catalysis A: General 312 (2006) 67-76

[11]B.Solsona et al. /Complete oxidation of short chain alkanes, Catalysis Letters, Vol. 116, Nos.3-4, August 2007

[12]B.Solsona et al. /Chemical Engineering Journal 175 (2011) 271-278

[13] M.N.Taylor, W.Zhou, T.Garcia et al. / Journal of Catalysis 285 (2012) 103-114

5.8 ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Αντιδρών	Καταλυτικό Σύστημα	Θερμοκρασία πλήρους μετατροπής (X_{100}) (^oC)*	Συνθήκες Αντίδρασης	Αναφορά
αιθυλοβενζόλιο	Pt/Al_2O_3	307 (70%)	Ταχύτητα χώρου 20-75 s^{-1} Θερμοκρασία εισόδου 373-623^{0}C Συγκέντρωση VOC:60-2000ppm Συνολική πίεση 100-140 kPa, Μερική πίεση οξυγόνου:5-30kPa	[1]
στυρένιο	Pt/Al_2O_3	307 (70%)	Ταχύτητα χώρου 20-75 s^{-1} Θερμοκρασία εισόδου 373-623 ^{0}C Συγκέντρωση VOC:60-2000ppm , Συνολική πίεση 100-140 kPa, Μερική πίεση οξυγόνου:5-30kPa	[1]
ο-ξυλένιο	0,20 Pt/HFAU (17)	260	Ταχύτητα χώρου 18000 h^{-1} θερμοκρασία εισόδου 180^{0}C, Συγκέντρωση αντιδρώντος 1700ppmv	[2]
ο-ξυλένιο	0,10 Pt/HFAU (100)	235	Ταχύτητα χώρου 18000 h^{-1} θερμοκρασία εισόδου 180^{0}C, Συγκέντρωση αντιδρώντος 1700ppmv	[2]
ο-ξυλένιο	5wt%Cu/γ-Al_2O_3	350	Βάρος καταλύτη:0,5g Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 800ppm Συνολικός ρυθμός ροής: 60cm^3 /min Θερμοκρασία εισόδου 200^{0}C	[4]
n- εξάνιο	CeO_2/Al_2O_3	360 (40%)	Συνολική ροή αέρα 100 cm^{-3} /min 120ppm n-εξάνιο	[3]
n- εξάνιο	1,5Au/ CeO_2/Al_2O_3	360 (80%)	Συνολική ροή αέρα 100 cm^{-3}/min 120ppm n-εξάνιο	[3]
n- εξάνιο	2,5Au/ CeO_2/Al_2O_3	360 (96%)	Συνολική ροή αέρα 100 cm^{-3}/min 120ppm n-εξάνιο	[3]
n- εξάνιο	Au/Al_2O_3	360 (50%)	Συνολική ροή αέρα 100 cm^{-3}/min 120ppm n-εξάνιο	[3]
εξάνιο	Pt/Al_2O_3	210	Εύρος θερμοκρασιών 100-210^{0}C Μείγμα αέρα 0,1% O_2/ He	[5]
εξάνιο	Pt/Al_2O_3	325	Εύρος θερμοκρασιών 125-325^{0}C Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα 1% CO/0,6% O_2/ He	[5]
2-προπανόλη	1,5Au/ CeO_2/Al_2O_3	300-400	Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα ατμών O_2/He(21% O_2, 79% He) Τροφοδοσία ατμού 500ppmv	[3]

2-προπανόλη	2,5Au/ CeO_2/Al_2O_3	270-400	Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα ατμών O_2/He(21% O_2, 79% He) Τροφοδοσία ατμού 500ppmv	[3]
2-προπανόλη	Au/Al_2O_3	260-400	Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα ατμών O_2/He(21% O_2, 79% He) Τροφοδοσία ατμού 500ppmv	[3]
αιθάνιο	MnO_X	400	Εύρος θερμοκρασιών 100-400^{0}C	[9]
αιθάνιο	Au/ MnO_X	350	Εύρος θερμοκρασιών 100-400^{0}C	[9]
αιθάνιο	CoO_X	300	Εύρος θερμοκρασιών 100-400^{0}C	[9]
αιθάνιο	Au/ CoO_X	250	Εύρος θερμοκρασιών 100-400^{0}C	[9]
ακεταλδεΰδη	Pt/SnO_2	300 (98%)	Μείγμα αέρα 1% ακεταλδεΰδη,99%αέρας Ταχύτητα χώρου 10000L kg^{-1} h^{-1} Φόρτιση σε Pt 1wt% Εύρος θερμοκρασιών 50-300^{0}C	[5]
ακεταλδεΰδη	Pt/ZrO_2	300 (98%)	Μείγμα αέρα 1% ακεταλδεΰδη,99%αέρας Ταχύτητα χώρου 10000L kg^{-1} h^{-1} Φόρτιση σε Pt 1wt% Εύρος θερμοκρασιών 50-300^{0}C	[5]
ακεταλδεΰδη	Pt/CeO_2	300 (98%)	Μείγμα αέρα 1% ακεταλδεΰδη,99%αέρας Ταχύτητα χώρου 10000L kg^{-1} h^{-1} Φόρτιση σε Pt 1wt% Εύρος θερμοκρασιών 50-300^{0}C	[5]
φορμαλδεΰδη	1wt%Pt/TiO_2	20-120	Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα φορμαλδεΰδη 100ppm, O_2 20 vol.% σε ροή με He Συνολική ροή 50cm^3/min Ταχύτητα χώρου 50000 h^{-1}	[5]
φορμαλδεΰδη	1wt%Rh/TiO_2	80	Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα φορμαλδεΰδη 100ppm, O_2 20 vol.% σε ροή με He Συνολική ροή 50cm^3/min Ταχύτητα χώρου 50000 h^{-1}	[5]
φορμαλδεΰδη	1wt%Pd/TiO_2	120	Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα φορμαλδεΰδη 100ppm, O_2 20 vol.% σε ροή με He Συνολική ροή 50cm^3/min Ταχύτητα χώρου 50000 h^{-1}	[5]

φορμαλδεΰδη	1wt%Au/TiO_2	120 (90%)	Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα φορμαλδεΰδη 100ppm, O_2 20 vol.% σε ροή με He Συνολική ροή 50cm^3/min Ταχύτητα χώρου 50000 h^{-1}	[5]
φορμαλδεΰδη	TiO_2	-	Συνθήκες αντίδρασης: Μείγμα αέρα φορμαλδεΰδη 100ppm, O_2 20 vol.% σε ροή με He Συνολική ροή 50cm^3/min Ταχύτητα χώρου 50000 h^{-1}	[5]
οξ. αιθυλεστέρας	$Cu_{0,05}Ce_{0,95}$	230	Βάρος καταλύτη 60mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 1800ppm Ταχύτητα χώρου 50000 h^{-1} Συνολική ροή 50cm^3/min	[6]
οξ. αιθυλεστέρας	$Cu_{0,15}Ce_{0,85}$	230	Βάρος καταλύτη 60mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 1800ppm Ταχύτητα χώρου 50000 h^{-1} Συνολική ροή 50cm^3/min	[6]
οξ. αιθυλεστέρας	$Cu_{0,25}Ce_{0,75}$	230	Βάρος καταλύτη 60mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 1800ppm Ταχύτητα χώρου 50000 h^{-1} Συνολική ροή 50cm^3/min	[6]
οξ. αιθυλεστέρας	$Cu_{0,5}Ce_{0,5}$	240	Βάρος καταλύτη 60mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 1800ppm Ταχύτητα χώρου 50000 h^{-1} Συνολική ροή 50cm^3/min	[6]
οξ. αιθυλεστέρας	CuO	320	Βάρος καταλύτη 60mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 1800ppm Ταχύτητα χώρου 50000 h^{-1} Συνολική ροή 50cm^3/min	[6]
οξ. αιθυλεστέρας	CeO_2	280	Βάρος καταλύτη 60mg Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 1800ppm Ταχύτητα χώρου 50000 h^{-1} Συνολική ροή 50cm^3/min	[6]
χλωροβενζόλιο	Mn(0,86)-CeLa	350	Βάρος καταλύτη 200mg Συνολική ροή 50cm^3/min Ταχύτητα χώρου 15000 h^{-1} Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 1000ppm	[7]

χλωροβενζόλιο	Mn(0,60)-CeLa	400	Βάρος καταλύτη 200mg Συνολική ροή $50cm^3/min$ Ταχύτητα χώρου 15000 h^{-1} Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 1000ppm	[7]
χλωροβενζόλιο	Mn(0,14)-CeLa	540	Βάρος καταλύτη 200mg Συνολική ροή $50cm^3/min$ Ταχύτητα χώρου 15000 h^{-1} Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 1000ppm	[7]
χλωροβενζόλιο	Mn(0,86)-La	550	Βάρος καταλύτη 200mg Συνολική ροή $50cm^3/min$ Ταχύτητα χώρου 15000 h^{-1} Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 1000ppm	[7]
χλωροβενζόλιο	CeLa	550	Βάρος καταλύτη 200mg Συνολική ροή $50cm^3/min$ Ταχύτητα χώρου 15000 h^{-1} Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 1000ppm	[7]
χλωροβενζόλιο	MnO_2	500	Βάρος καταλύτη 200mg Συνολική ροή $50cm^3/min$ Ταχύτητα χώρου 15000 h^{-1} Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 1000ppm	[7]
χλωροβενζόλιο	CeO_2	600 (20%)	Βάρος καταλύτη 200mg Συνολική ροή $50cm^3/min$ Ταχύτητα χώρου 15000 h^{-1} Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 1000ppm	[7]
DCM	$Cr_{1,0}Cu_{0,5}/SiCl_4$-Z	500	Μείγμα αέρα 20,8% O_2 και 79,2% N_2 Συνολική ροή 250ml/min Ταχύτητα χώρου 32000 h^{-1} Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 2500ppm Εύρος θερμοκρασιών 100-500^{0}C	[8]
TCM	$Cr_{1,0}Cu_{0,5}/SiCl_4$-Z	450	Μείγμα αέρα 20,8% O_2 και 79,2% N_2 Συνολική ροή 250ml/min Ταχύτητα χώρου 32000 h^{-1} Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 2500ppm Εύρος θερμοκρασιών 100-500^{0}C	[8]
TCE	$Cr_{1,0}Cu_{0,5}/SiCl_4$-Z	500	Μείγμα αέρα 20,8% O_2 και 79,2% N_2 Συνολική ροή 250ml/min Ταχύτητα χώρου 32000 h^{-1} Συγκέντρωση αντιδρώντος στον αέρα 2500ppm Εύρος θερμοκρασιών 100-500^{0}C	[8]

* Στην περίπτωση που δεν επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή δίνεται η μέγιστη μετατροπή εντός παρενθέσεως.

[1] I.Mazzarino, A.A. Barresi, Catalysis Today,17(1993) 335-348

[2]P.Dégé, L.Pinard, P.Magnoux, M.Guisnet, Surface chemistry and catalysis, C.R.Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chemistry 4 (2001) 41-47

[3]M.A.Centeno, M.Paulis, M.Montes, J.A.Odriozola, Applied Catalysis A: General 234 (2002) 65-78

[4] S.C.Kim Journal of Hazardous Materials B91 (2002) 285-299

[5] L.F. Liotta / Applied Catalysis B: Environmental 100 (2010) 403-412

[6] D. Delimaris, T. Ioannides / Applied Catalysis B: Environmental 89 (2009) 295-302

[7] D.Yu et al. /Journal of Hazardous Materials 188 (2011) 132-139

[8] A.Z. Abdullah et al. /Journal of Hazardous Materials B129 (2006) 39-49

[9] B.E.Solsona, T.Garcia, C.Jones et al. /Applied Catalysis A: General 312 (2006) 67-76

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^{Ο}

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Από την παρούσα εργασία προκύπτουν τα παρακάτω αποτελέσματα: η καταλυτική καύση είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος για την μείωση των πτητικών οργανικών ρύπων, αφού είναι πιο εύκολη και οικονομική απ' ότι η θερμική οξείδωση, ειδικά όταν οι οργανικές εκπομπές είναι χαμηλής συγκέντρωσης (<5000ppm). Για την οξείδωση των υδρογονανθράκων καθώς και για χλωριωμένους υδρογονάνθρακες χρησιμοποιούνται οξείδια μετάλλων αλλά και ευγενή μέταλλα. Τα ευγενή μέταλλα (ειδικά ο Pt, και το Pd) προτιμούνται επειδή παρουσιάζουν υψηλή δραστικότητα, και υπάρχει η δυνατότητα της ανάκτησης των μετάλλων.

Γενικά, ο λευκόχρυσος προτιμάται σε σχέση με το παλλάδιο, παρόλο που το παλλάδιο φαίνεται να είναι πιο αποτελεσματικό στην οξείδωση του οξικού αιθυλεστέρα και του τολουολίου.

Ένα ακόμη σημαντικό σημείο που παρατηρείται κατά την οξείδωση των VOC πάνω σε ευγενή μέταλλα, είναι ότι η αντίδραση χαρακτηρίζεται δομικά ευαίσθητη. Έχει μελετηθεί η επίδραση του μεγέθους του σωματιδίου του Pt στην καταλυτική οξείδωση διάφορων υδρογονανθράκων. Γενικά, το μέγεθος των σωματιδίων του μετάλλου, επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την δραστικότητα του καταλύτη. Όσο μεγαλύτερα είναι τα σωματίδια τόσο πιο δραστικός είναι ο καταλύτης. Σε μικρότερο βαθμό επηρεάζουν άλλοι παράγοντες όπως η φύση του υποστρώματος, το πορώδες οι όξινες και βασικές ιδιότητες του υποστρώματος.

Η προσθήκη νερού έχει αποδειχθεί ότι εμποδίζει την οξείδωση του προπανίου και του προπενίου σε καταλύτες Pt και Pd υποστηριγμένοι σε οξείδια. Εξαιτίας της υδρόφιλης επιφάνειας τους, ο καταλύτης καλύπτεται και μειώνεται η δραστικότητα του. Η χρήση υδρόφοβων υποστρωμάτων όπως το συμπολυμερές (SDB styrene divinylbenzene) θα μπορούσε να αποτελέσει μια εναλλακτική λύση, μετά από απαιτούμενη έρευνα για να επιτευχθεί η αύξηση της σταθερότητας των σωματιδίων του λευκόχρυσου.

Η έρευνα οδεύει προς την εφαρμογή προωθητών όπως οξείδια CeO_2-ZrO_2 ντοπαρισμένα με Co_3O_4, CeO_2, La^{3+}/Bi^{3+}, που εφαρμόζονται ήδη επιτυχώς αυξάνοντας την δραστικότητα και την θερμική σταθερότητα των καταλυτών Pt, Pd υποστηριγμένους σε αλούμινα για την οξείδωση των πτητικών οργανικών ενώσεων.