

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΚΥΠΡΟΥ  
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

*Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή των Οξειδίων του  
Αζώτου ( $\text{NO}_x$ ) με  $\text{EtOH}$  ( $\text{EtOH-SCR}$ ), σε Ισχυρά  
Οξειδωτικές Συνθήκες, σε Στηριζόμενους  
Καταλύτες Αργύρου*

ΛΙΛΙΑΝ Γ. ΒΑΛΑΝΙΔΟΥ

*Ιανουάριος 2017*

# ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ  
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΛΙΛΙΑΝ Γ. ΒΑΛΑΝΙΔΟΥ

*Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή των Οξειδίων του  
Αζώτου ( $NO_x$ ) με EtOH (EtOH-SCR), σε Ισχυρά  
Οξειδωτικές Συνθήκες, σε Στηριζόμενους Καταλύτες  
Αργύρου*

## **Εξεταστική Επιτροπή:**

1. Κώστας Ν. Κώστα, Καθηγητής (Ερευνητικός Σύμβουλος)
2. Ιωάννης Πασχαλίδης, Καθηγητής (Μέλος)
3. Νίκος Καλογεράκης, Καθηγητής (Μέλος)

Στους γονείς μου

## **ΔΗΛΩΣΗ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ**

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή διεξήχθη από την υποφαινόμενη στο Ερευνητικό Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Κατάλυσης του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Δρ. Κώστα Ν. Κώστα (Φεβρουάριος 2009-Ιανουάριος 2017).

Ημερομηνία: 27 Ιανουαρίου 2017

Υπογραφή .....

## *Ευχαριστίες*

Με τη διεκπεραίωση των υποχρεώσεων μου όσον αφορά την παρούσα Διδακτορική Διατριβή, ολοκληρώνεται ένα μεγάλο κεφάλαιο της ζωής μου. Ολοκληρώνοντας αυτό το κομμάτι της ζωής μου, νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω με όλη μου την καρδιά τους ανθρώπους που στάθηκαν κοντά μου.

Καταρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδιάς μου τον Καθηγητή Δρ Κώστα Ν. Κώστα, για την άψογη συνεργασία μας όλα αυτά τα χρόνια. Χωρίς την ουσιαστική καθοδήγηση του, την υπομονή του, την επιμονή αλλά κυρίως την κατανόηση του δεν θα είχαν γίνει πολλά από τα πράγματα που οδήγησαν σε αυτή την διατριβή αλλά και στη διαμόρφωση του επιστημονικού μου χαρακτήρα. Θα ήθελα επίσης να εκφράσω την απεριόριστη εκτίμηση μου για τη μεγάλη κατανόηση που επέδειξε τόσο σε επιστημονικά όσο και σε ανθρωπιστικά θέματα κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας. Έχω την πεποίθηση ότι η συνεργασία μας ήταν καθόλα άριστη.

Ευχαριστώ επίσης θερμά τον Καθηγητή Δρ Ιωάννη Πασχαλίδη του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου και τον Καθηγητή Δρ Νίκο Καλογεράκη του Τμήματος Μηχανικής Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης για την ευγενή αποδοχή τους να συμμετάσχουν στην Εξεταστική Επιτροπή.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στους Δρ Γιώργο Ολυμπίου και Δρ Πέτρο Σάββα για όλη την βοήθεια και τις πολύτιμες συμβουλές που μου έδιναν όλο αυτό τον καιρό.

Στον αδελφικό μου φίλο Δρ Χριστόδουλο Θεολογίδη, η πολύτιμη βοήθεια, οι συμβουλές οι συζητήσεις μας, τα γέλια μας, μου έδωσαν το κουράγιο να συνεχίσω και να τα καταφέρω.

Δεν θα μπορούσα να ξεχάσω τις συναδέλφους μου Χαρούλα Πισκοπιανού, Βασιλική Χατζιωνά και τα κορίτσια του εργαστηρίου για την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε και για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφεραν.

Αυτά που έχω να πω για τους γονείς μου, δεν εκφράζονται με λόγια και δεν ξέρω αν μπορούν να γραφτούν σε μερικές κόλλες χαρτί. Στον πατέρα μου Γιάννο και στη μητέρα μου Κούλα, τα λόγια είναι φτωχά για να περιγράψουν τη διαρκή τους υποστήριξη και υπομονή, που επέτρεψε την επιτυχή διεκπεραίωση των σπουδών μου και για την απεριόριστη αγάπη, ιδιαίτερη φροντίδα, συμβουλές και αγωγή που μου έδωσαν όλα αυτά τα χρόνια. Τους ευχαριστώ για όλα όσα μου προσέφεραν μέχρι σήμερα αλλά και γι' αυτά που συνεχίζουν να μου προσφέρουν. Ελπίζω κάποτε να καταφέρω να προσφέρω έστω και τα μισά από όσα μου προσφέρατε εσείς στο δικό μου παιδί. Σας ευχαριστώ και σας αγαπώ

πολύ. Στον αδελφό μου Αντρέα, μια κουβέντα σου είναι αρκετή για να μου δώσει όλη τη δύναμη που χρειάζομαι.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ είναι πολύ λίγο για να εκφράσει τα αισθήματά μου προς τον σύντροφο μου Στυλιανό και στη μικρή μας Μελίνα, οι οποίοι βρίσκονται πάντα υπομονετικά δίπλα μου προσφέροντάς μου αμέριστη στήριξη και αγάπη. Η οικογένεια που δημιουργήσαμε μαζί, δεν συγκρίνεται με τίποτα άλλο στον κόσμο. Σε ευχαριστώ!

*Λίλιαν Γ. Βαλανίδου*

**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Η Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή του NO με χρήση υδρογονανθράκων (HC-SCR) έχει μελετηθεί διεξοδικά τα τελευταία χρόνια, ως πιθανή εναλλακτική de-NO<sub>x</sub> τεχνολογία των NH<sub>3</sub> ή/και urea-SCR. Παρόλα αυτά, η εφαρμογή της τεχνολογίας αυτής στην βιομηχανία, δεν έχει καταστεί ακόμα δυνατή, με κυριότερο λόγο να αποτελεί η απουσία ενός καταλυτικού συστήματος που να προωθεί την αντίδραση HC-SCR του NO σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 250°C. Η αιθανόλη φαίνεται να αποτελεί ιδανικό μέσο στις τεχνολογίες SCR του NO στους στηριζόμενους καταλύτες αργύρου. Συγκεκριμένα, με χρήση αιθανόλης ως αναγωγικό μέσου, ο καταλύτης Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, βρέθηκε να παρουσιάζει μετατροπή του NO μεγαλύτερη του 80% στο θερμοκρασιακό εύρος 300-400°C, παρουσία νερού και περίσσειας οξυγόνου.

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή, αναφέρεται στην ενδελεχή μελέτη της αντίδρασης εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής του μονοξειδίου του αζώτου (NO) σε ισχυρά οξειδωτικές συνθήκες (lean de-NO<sub>x</sub>) με χρήση αιθανόλης ως αναγωγικού μέσου (EtOH-SCR) σε στηριζόμενους καταλύτες αργύρου (Ag), στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 150-400°C και σε ένα εύρος συγκεντρώσεων NO, O<sub>2</sub> και EtOH παρουσία CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O, με σκοπό την προσομοίωση της σύστασης βιομηχανικού καυσαερίου. Η έρευνα που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ., οδήγησε στην σύνθεση και ανάπτυξη ενός νέου στηριζόμενου καταλύτη Ag σε μείγμα εμπορικών οξειδίων MgO, CeO<sub>2</sub> και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ag/MgO-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ο οποίος βρέθηκε να παρουσιάζει εξαιρετική καταλυτική συμπεριφορά ως προς την αντίδραση NO/EtOH/O<sub>2</sub>.

Μελετάται για πρώτη φορά, η καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα σε N<sub>2</sub> ως προς την αντίδραση EtOH-SCR του NO, του καινοτόμου στερεού 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 150-400°C. Συγκεκριμένα, παρουσία 0.05 vol% NO, 5 vol% O<sub>2</sub>, 0.1 vol% αιθανόλης και He ως φέρον αέριο στην τροφοδοσία, ο καταλύτης Ag/MgO-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> βρέθηκε να παρουσιάζει την υψηλότερη ενεργότητα (X<sub>NO</sub> =89%) και εκλεκτικότητα ως προς N<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub> (S<sub>N<sub>2</sub></sub> =99%, S<sub>CO<sub>2</sub></sub> =99%) που έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία για την αντίδραση NO/EtOH/O<sub>2</sub>. Επίσης, ο καταλύτης Ag/MgO-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσιάζει το μεγαλύτερο παράθυρο θερμοκρασιακής λειτουργίας (ΔT=200°C) που έχει αναφερθεί ποτέ στη βιβλιογραφία για μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Ag για την αντίδραση EtOH-SCR του NO. Επιπλέον, αξίζει να αναφερθεί ότι το καταλυτικό σύστημα Ag/MgO-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσιάζει υψηλή σταθερότητα παρουσία υγρασίας (5 vol% H<sub>2</sub>O)

και SO<sub>2</sub> ενώ παράλληλα παρουσιάζει υψηλό ρυθμό παραγωγής N<sub>2</sub> σε θερμοκρασίες κάτω των 250°C. Αυτά αποτελούν σημαντικά χαρακτηριστικά που ευνοούν πιθανή πρακτική εφαρμογή της τεχνολογίας ethanol-SCR.

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι επιστέγασμα της προσπάθειας αυτής είναι δύο δημοσιεύσεις σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά κατόπιν κρίσης και η υποβολή αίτησης για Ευρωπαϊκό Δίπλωμα Ευρεσιτεχνίας για τον καταλύτη Ag/MgO-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ως προς την αντίδραση EtOH-SCR στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 150-400°C.

Μηχανιστικές μελέτες της αντίδρασης EtOH-SCR στο καταλυτικό σύστημα 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, με τη βοήθεια των τεχνικών DRIFTS, TPRS, SSITKA-DRIFTS αποδεικνύουν την σημαντικότητα της χημικής σύστασης του υποστρώματος στον σχηματισμό διαφορετικών ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης. Επιπλέον παρουσιάζονται για πρώτη φορά πειραματικά αποτελέσματα που αποδεικνύουν ότι η υψηλή ενεργότητα του καταλύτη μπορεί να οφείλεται στην πολύ χαμηλή φόρτιση του (%κ.β.) αργύρου η οποία οδηγεί στον σχηματισμό πολύ μικρών κρυσταλλιτών αργύρου (4-8 άτομα) στο υπόστρωμα και στον σχηματισμό νέων ειδών NO<sub>x</sub>. Τα είδη αυτά δεν δύναται να σχηματιστούν σε στηριζόμενους καταλύτες Ag με φόρτιση υψηλότερη του 0.5 %κ.β., όπου σχηματίζονται μεγάλοι κρυσταλλίτες μετάλλου. Συγκεκριμένα οι μελέτες έδειξαν ότι:

- i. Προσροφημένα κατιόντα NO βρέθηκαν να σχηματίζονται σε πολύ μικρούς κρυσταλλίτες αργύρου (Ag<sub>8</sub>-NO<sup>+</sup>, Ag<sub>4</sub>-NO<sup>+</sup>, Ag<sub>8</sub>-NO<sup>-</sup>). Τα είδη αυτά φαίνεται να σχηματίζονται μόνο σε πολύ χαμηλές φορτίσεις μετάλλου όπως αυτή που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. (0.1 %κ.β.). Αξίζει να σημειωθεί, ότι είναι η πρώτη φορά που αποδεικνύεται πειραματικά ο σχηματισμός των προσροφημένων κατιόντων NO για την εν λόγω αντίδραση.
- ii. Βρέθηκαν δύο ενεργά προσροφημένα ενδιάμεσα είδη στην επιφάνεια του υποστρώματος του καταλύτη Ag/MgO-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Τα είδη αυτά είναι τα nitrosyls είδη τα οποία βρέθηκαν να προσροφώνται στη διεπιφάνεια μετάλλου και υποστρώματος (M-NO<sub>2</sub><sup>δ+</sup>, M-NO<sup>δ+</sup>) και τα chelating νιτρικά είδη, τα οποία προσροφώνται στην επιφάνεια του υποστρώματος (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>).
- iii. Οι ενολικές ενώσεις που προσροφώνται μόνο πάνω ή/και κοντά σε κρυσταλλίτες αργύρου φαίνεται να είναι ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης που μελετήθηκε στον καταλύτη Ag/MgO-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RCH=CH-O-Ag, RCH=CH-O-Al-Ag). Οι ενολικές ενώσεις αυτές, φαίνεται να προκύπτουν από τη μερική οξείδωση της αιθανόλης στον



καταλύτη, αντιδρούν με προσροφημένα είδη NO και παίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό των ειδών-NCO άρα και στην υψηλή μετατροπή των NO<sub>x</sub> κατά την αντίδραση EtOH-SCR.

- iv. Τέλος, βρέθηκε ότι τα ενολικά είδη που σχηματίζονται πάνω ή/και κοντά σε κρυσταλλίτες αργυλίου (RCH=CH-O-Al) είναι ενεργά ενδιάμεσα είδη και συμμετέχουν στο μηχανισμό της αντίδρασης EtOH-SCR.

**ABSTRACT**

The selective catalytic reduction of NO with hydrocarbons (HC-SCR) has been studied thoroughly in the last years as an eventual competitor for the commercial NH<sub>3</sub>-or urea-SCR processes. However, the development of an industrial HC-SCR technology has not yet been possible and the most significant reason is that not suitable catalytic system has been found at temperatures lower than 250°C. Ethanol has been successfully used in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> on alumina supported silver catalysts. These systems have demonstrated good resistance to water and high NO conversions (80%) in the temperature range of 350-490°C.

The present Doctoral Thesis work concerns detailed fundamental study of the selective catalytic reduction of nitric oxide (NO) under strongly oxidizing conditions (5 vol% O<sub>2</sub>) and in the presence of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> (industrial conditions) in the feed stream using ethanol as a reducing agent (ethanol selective catalytic reduction, EtOH-SCR) over supported Ag catalysts at a temperature range of 150-400°C. The systematic studies conducted within the frame work of the present work led to the synthesis of a new Ag/MgO-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported catalyst with a remarkable catalytic behaviour towards the NO/EtOH/O<sub>2</sub> reaction.

For the first time, the catalytic performance and N<sub>2</sub>-selectivity of the novel 0.1 wt% Ag/MgO-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst towards EtOH-SCR of NO is investigated in the low temperature range of 150-400°C. In particular, using a feed composition of 0.05 vol% NO, 5 vol% O<sub>2</sub>, 0.1 vol% ethanol and He as balance gas, the Ag/MgO-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was found to show excellent activity, selectivity and stability for reducing NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub>. The results of the present work indicate that the 0.1 wt% Ag/MgO-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst shows the highest activity ( $X_{NO} = 89\%$ ), selectivity towards N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> ( $S_{N_2} = 99\%$ ,  $S_{CO_2} = 99\%$ ) and temperature window of operation ( $\Delta T = 200^\circ\text{C}$ ) that any other catalyst reported to date in the literature for the reaction NO/EtOH/O<sub>2</sub>. Moreover, the Ag/MgO-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst presents excellent stability in the presence of water (5 vol% H<sub>2</sub>O) and resistance to SO<sub>2</sub> poisoning with high N<sub>2</sub> yields at T < 250°C, significant characteristics for practical ethanol-SCR applications.

At this point, is worth to be mentioned that the above mentioned results led to the submission of a patent application for the commercial exploitation of Ag/MgO-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst towards a new NO<sub>x</sub> control technology in the low-temperature range of 150-250°C using ethanol as a reducing agent.

In situ mechanistic studies (DRIFTS, TPSR, SSITKA-DRIFTS experiments), have been performed on the 0.1 wt% Ag/MgO-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts concerning the EtOH-SCR reaction system. The results have shown the significant effect of the chemical composition of the support to the formation of different adsorbed active intermediate species. Furthermore, the results of the present work provide serious indications that the high activity of the 0.1 wt% Ag/support catalysts might be due to the use of very low metal loading that lead to the development of very small Ag complexes on the support and the consequent formation of new adsorbed NO<sub>x</sub> species that are not formed on large Ag clusters. In particular, studies have shown that:

- i.** Adsorbed NO cations (Ag<sub>8</sub>-NO<sup>+</sup>, Ag<sub>4</sub>-NO<sup>+</sup>, Ag<sub>8</sub>-NO<sup>-</sup>) were identified on small silver clusters. These species are only formed on very small silver clusters (4-8 atoms) and it should be noted that the formation of the latter species is experimentally proven for the first time ever.
- ii.** Two N- species adsorbed on the catalyst surface were reported to be active in the case of Ag/MgO-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. Nitrosyls species adsorbed on the metal of the support (M-NO<sub>2</sub><sup>δ+</sup>, M-NO<sup>δ+</sup>) and chelating nitrite (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) adsorbed on the support.
- iii.** Surface enolic species adsorbed on/or close to Ag sites (RCH=CH-O-Ag, RCH=CH-O-Al-Ag) were identified to be active intermediate species and play a crucial role in the reduction of NO<sub>x</sub> by ethanol over Ag/MgO-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.
- iv.** Surface enolic species adsorbed only to Al sites (RCH=CH-O-Al) were found to be active intermediate species in the case of NO/EtOH/O<sub>2</sub> over Ag/MgO-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.