

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΚΥΠΡΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

*Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή των Οξειδίων του
Αζώτου (NO_x) με EtOH (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_x τεχνολογία των NH₃ 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/Al₂O₃, 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_x) 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, O₂ και EtOH παρουσία CO₂, SO₂ και H₂O, 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, CeO₂ και Al₂O₃ (Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃), ο οποίος βρέθηκε να παρουσιάζει εξαιρετική καταλυτική συμπεριφορά ως προς την αντίδραση NO/EtOH/O₂.

Μελετάται για πρώτη φορά, η καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα σε N₂ ως προς την αντίδραση EtOH-SCR του NO, του καινοτόμου στερεού 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 150-400°C. Συγκεκριμένα, παρουσία 0.05 vol% NO, 5 vol% O₂, 0.1 vol% αιθανόλης και He ως φέρον αέριο στην τροφοδοσία, ο καταλύτης Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ βρέθηκε να παρουσιάζει την υψηλότερη ενεργότητα (X_{NO} =89%) και εκλεκτικότητα ως προς N₂ και CO₂ (S_{N₂} =99%, S_{CO₂} =99%) που έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία για την αντίδραση NO/EtOH/O₂. Επίσης, ο καταλύτης Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ 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-CeO₂-Al₂O₃ παρουσιάζει υψηλή σταθερότητα παρουσία υγρασίας (5 vol% H₂O)

και SO₂ ενώ παράλληλα παρουσιάζει υψηλό ρυθμό παραγωγής N₂ 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-CeO₂-Al₂O₃ 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-CeO₂-Al₂O₃, 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_x. 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 (Ag₈-NO⁺, Ag₄-NO⁺, Ag₈-NO⁻). 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-CeO₂-Al₂O₃. Τα είδη αυτά είναι τα nitrosyls είδη τα οποία βρέθηκαν να προσροφώνται στη διεπιφάνεια μετάλλου και υποστρώματος (M-NO₂^{δ+}, M-NO^{δ+}) και τα chelating νιτρικά είδη, τα οποία προσροφώνται στην επιφάνεια του υποστρώματος (NO₂⁻).
- 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-CeO₂-Al₂O₃ (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_x 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 NH₃-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_x 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% O₂) and in the presence of H₂O, CO₂ and SO₂ (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-CeO₂-Al₂O₃ supported catalyst with a remarkable catalytic behaviour towards the NO/EtOH/O₂ reaction.

For the first time, the catalytic performance and N₂-selectivity of the novel 0.1 wt% Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ 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% O₂, 0.1 vol% ethanol and He as balance gas, the Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ catalyst was found to show excellent activity, selectivity and stability for reducing NO_x to N₂. The results of the present work indicate that the 0.1 wt% Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ catalyst shows the highest activity ($X_{NO} = 89\%$), selectivity towards N₂ and CO₂ ($S_{N_2} = 99\%$, $S_{CO_2} = 99\%$) 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/O₂. Moreover, the Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ catalyst presents excellent stability in the presence of water (5 vol% H₂O) and resistance to SO₂ poisoning with high N₂ yields at $T < 250^\circ\text{C}$, 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-CeO₂-Al₂O₃ catalyst towards a new NO_x 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-CeO₂-Al₂O₃ 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_x species that are not formed on large Ag clusters. In particular, studies have shown that:

- i.** Adsorbed NO cations (Ag₈-NO⁺, Ag₄-NO⁺, Ag₈-NO⁻) 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-CeO₂-Al₂O₃ catalyst. Nitrosyls species adsorbed on the metal of the support (M-NO₂^{δ+}, M-NO^{δ+}) and chelating nitrite (NO₂⁻) 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_x by ethanol over Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ 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/O₂ over Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ catalyst.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

- 1.1 Εισαγωγή
- 1.2 Καταλυτική Διάσπαση NO
- 1.3 Καταλυτικές Τεχνολογίες Εκλεκτικής Αναγωγής NO_x
 - 1.3.1 Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή NO Παρουσία NH₃ (*NH₃-SCR*) ή Ουρίας (*Urea-SCR*)
 - 1.3.2 Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή NO Παρουσία Υδρογόνου (*H₂-SCR*)
 - 1.3.3 Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή NO Παρουσία Υδρογονανθράκων (*HC-SCR*)
 - 1.3.3.1 Στηριζόμενοι καταλύτες ευγενών μετάλλων
 - 1.3.3.2 Στηριζόμενοι καταλύτες Αργύρου (Ag)
- 1.4 *Βιβλιογραφία*

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

- 2.1 Εισαγωγή
- 2.2 Ατμοσφαιρική Ρύπανση
- 2.3 Προέλευση Οξειδίων του Αζώτου
 - 2.3.1 Αντιδράσεις NO_x στην Ατμόσφαιρα
 - 2.3.2 Επιδράσεις NO_x στην Ανθρώπινη Υγεία
 - 2.3.3 Επιδράσεις NO_x στο Περιβάλλον
 - 2.3.4 Ευρωπαϊκή Νομοθεσία Μείωσης Εκπομπών NO_x
- 2.4 Χημική Προσρόφηση
 - 2.4.1 Χημική Προσρόφηση NO
 - 2.4.1.1 Χημική Προσρόφηση NO σε Επιφάνεια Ag
 - 2.4.1.2 Δομές Επιφανειακά Προσροφημένου NO
 - 2.4.1.3 Χημική Προσρόφηση NO σε Επιφάνειες Μεταλλοξειδίων
 - 2.4.2 Διασπαστική Χημική Προσρόφηση O₂

- 2.4.3 Χημική Προσρόφηση Ethanol
- 2.4.4 Χημική Προσρόφηση CO₂
- 2.4.5 Χημική Προσρόφηση SO₂
- 2.5 Χαρακτηριστικές Ιδιότητες Καταλυτών
 - 2.5.1 Κρυσταλλική Δομή MgO
 - 2.5.2 Κρυσταλλική Δομή CeO₂
 - 2.5.3 Κρυσταλλική Δομή Al₂O₃
- 2.6 Σύνθεση Μεταλλικών Στηριζόμενων Καταλυτών
 - 2.6.1 Μέθοδος Υγρού Εμποτισμού
- 2.7 Τεχνικές Φυσικοχημικού Χαρακτηρισμού Καταλυτών
 - 2.7.1 Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας (BET)
 - 2.7.2 Φασματοσκοπία Μάζας
 - 2.7.3 Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης Υπέρυθρης Ακτινοβολίας με Μετασχηματισμό Fourier (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, DRIFTS)
- 2.8 Θερμοπρογραμματιζόμενες Τεχνικές Χαρακτηρισμού Στερεών Καταλυτών
 - 2.8.1 Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση Αερίου (TPD)
 - 2.8.2 Θερμοπρογραμματιζόμενη Επιφανειακή Αντίδραση (TPSR)
- 2.9 Τεχνικές Ισοτοπικής Εναλλαγής (SSITKA)
- 2.10 *Βιβλιογραφία*

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

- 3.1. Σύνθεση Μεταλλικών Στηριζόμενων Καταλυτών Ag
- 3.2 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Καταλυτών
 - 3.2.1 Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας (BET)
 - 3.2.2 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)
 - 3.2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)
 - 3.2.4 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD)

- 3.2.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)
- 3.2.6 Φασματομετρία Μάζας (Mass Spectrometry, MS)
- 3.2.7 Αέρια Χρωματογραφία-Φασματομετρία Μάζας (Gass Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)
- 3.2.8 Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης Υπέρυθρης Ακτινοβολίας με Μετασχηματισμό Fourier (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, DRIFTS*)
- 3.2.9 Δυναμικές Μέθοδοι Μελέτης Δραστικότητας Στερεής Καταλυτικής Επιφάνειας
 - 3.2.9.1 Τεχνική Θερμοπρογραμματιζόμενης Εκρόφησης (TPD-NO)
 - 3.2.9.2 Τεχνική Θερμοπρογραμματιζόμενης Επιφανειακής Αντίδρασης (TPSR)
- 3.2.10 Μέθοδος Ισοτοπικής Εναλλαγής (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis, SSITKA).
- 3.3. Διάταξη Εκτέλεσης Δυναμικών και Καταλυτικών Πειραμάτων
- 3.4 *Βιβλιογραφία*

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ-ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ EtOH-SCR

- 4.1 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Καταλυτών
 - 4.1.1 Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας (BET) και Κατανομής Πόρων (BJH)
 - 4.1.2 Προσδιορισμός Πραγματικής Φόρτισης Ag
 - 4.1.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης-Μικροανάλυσης ακτινών-X (Scanning Electron Microscopy, SEM- Electron Diffraction X-Ray Analysis, EDX)
 - 4.1.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)
- 4.2 Μελέτες Καταλυτικής Συμπεριφοράς
 - 4.2.1 Επίδραση της Χημικής Σύστασης του Υποστρώματος
 - 4.2.2 Επίδραση της Φόρτισης Ag (%κ.β.)
 - 4.2.3 Σταθερότητα Καταλυτών
 - 4.2.4 Επίδραση Σύστασης της Τροφοδοσίας
 - 4.2.4.1 Επίδραση Συγκέντρωσης EtOH (vol %) στο Ρεύμα Τροφοδοσίας

- 4.2.4.2 Επίδραση Συγκέντρωσης H₂ στο Ρεύμα Τροφοδοσίας
- 4.2.4.3 Επίδραση Συγκέντρωσης CO₂ στο Ρεύμα Τροφοδοσίας
- 4.2.5 Απόδοση Καταλυτών
- 4.3 Μηχανιστικές Μελέτες
 - 4.3.1 Χημική Δομή και ενεργότητα προσροφημένων ειδών NO_x
 - 4.3.1.1 Δραστικότητα με H₂
 - 4.3.1.2 Δραστικότητα με EtOH
 - 4.3.2 Επίδραση της Παρουσίας O₂ στην Τροφοδοσία
 - 4.3.3 Ταυτοποίηση της Χημικής Δομής Ενδιάμεσων Ειδών σε Συνθήκες Αντίδρασης NO/EtOH/O₂
 - 4.3.4 Ταυτοποίηση Χημικής Δομής Ενεργών Ενδιάμεσων Ειδών σε Συνθήκες Αντίδρασης NO/EtOH/O₂ – Τεχνική SSITKA
- 4.4 Κινητικές Μελέτες
 - 4.4.1 Εύρεση Τάξης Αντιδρώντων
 - 4.4.2 Εύρεση Ενέργειας Ενεργοποίησης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

- 5.1 Συμπεράσματα
- 5.2 Μελλοντική Εργασία

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Ενεργειακό διάγραμμα ομογενούς και ετερογενούς καταλυτικής αντίδρασης διάσπασης του NO.

Σχήμα 1.2: Καταλυτική τεχνολογία NH₃-SCR για σταθερές πηγές ρύπανσης NO_x. Όπου: APH (air preheater), ESP (electrostatic precipitator, or dust collector), FGD (flue gas desulphurization), και GGH (gas-gas heater).

Σχήμα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση του προτεινόμενου μηχανισμού αντίδρασης σχηματισμού ειδών NCO για την αντίδραση NO+CO για τον καταλύτη Ag/Al₂O₃.

Σχήμα 1.4: Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού της αντίδρασης EtOH-SCR που προτάθηκε από τους Wu et al. στον καταλύτη Ag/Al₂O₃.

Σχήμα 1.5: Προτεινόμενο μοντέλο σχηματισμού ενολικών ενώσεων και σχηματισμού ειδών -NCO στον καταλύτη Ag/Al₂O₃.

Σχήμα 2.1: Εκπομπές NO_x (χιλιάδες τόνους, ktons) στην Ε.Ε. μεταξύ 1990-2001 και εκτίμηση μέχρι το 2010.

Σχήμα 2.2: Χημικές μεταβολές των NO_x στην ατμόσφαιρα.

Σχήμα 2.3: Σχηματική απεικόνιση μετακίνησης φορτίων στα τροχιακά του μορίου NO (α) πριν και (β) μετά τη χημική του προσρόφηση σε μεταλλική επιφάνεια.

Σχήμα 2.4: Αναπαράσταση τρόπου και θέσης προσρόφησης ατομικού οξυγόνου σε μεταλλική επιφάνεια.

Σχήμα 2.5: Σχηματική απεικόνιση των τροχιακών στην επιφάνεια μετάλλου κατά τη διασπαστική χημειορροφηση O₂. Διάσπαση π-δεσμού σε δύο άτομα μετάλλου σε γεφυρωτή θέση (α) και Διάσπαση σ-δεσμού με τη συμμετοχή on-top ατόμου μετάλλου (β).

Σχήμα 2.6: Σχηματική απεικόνιση της προσρόφησης και διάσπασης μοριακού οξυγόνου στην επιφάνεια μεταλλοξειδίου που διαθέτει κενές θέσεις οξυγόνου (M:Μέταλλο).

Σχήμα 2.7: Σχηματική απεικόνιση της μοριακής δομής της αιθανόλης.

Σχήμα 2.8: Σχηματική αναπαράσταση διασπαστικής προσρόφησης της αιθανόλης σε κρυσταλλίτες Si₉H₁₂.

Σχήμα 2.9: Δομές μοριακών ειδών που προκύπτουν από την προσρόφηση CO₂ στην επιφάνεια μεταλλοξειδίων (M=μεταλλοκατιόν).

Σχήμα 2.10: Δομές προσρόφησης SO₂ (M=Μέταλλο Δραστηκής Φάσης).

Σχήμα 2.11: Κρυσταλλική Δομή του Οξειδίου του Μαγνησίου, MgO.

Σχήμα 2.12: Κρυσταλλική δομή οξειδίου του δημητρίου, CeO₂.

Σχήμα 2.13: Κρυσταλλική δομή οξειδίου του αλουμινίου, Al₂O₃.

Σχήμα 2.14: Η διεργασία του υγρού εμποτισμού για τη σύνθεση στηριζόμενου καταλύτη Pt.

Σχήμα 2.15: Διάγραμμα τυπικής συσκευής για μετρήσεις B.E.T.

Σχήμα 2.16: Ισόθερμος (T=77K) B.E.T για εμπορικό δείγμα CaO.

Σχήμα 2.17: Διάγραμμα λειτουργιών που λαμβάνουν χώρα σε ένα φασματογράφο μάζας.

Σχήμα 2.18: Οπτική διάταξη συμβολομέτρου Michelson: L - πηγή Laser, BS – Διαχωριστής δέσμης (Beam Splitter), M - Καθρέπτες, S - Οθόνη (screen), DL - αποκλίνων φακός.

Σχήμα 2.19: Σχηματικό διάγραμμα ενός τυπικού κελιού-αντιδραστήρα DRIFTS.

Σχήμα 2.20: Τυπικό φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης αερίου (TPD). Το αέριο 1 εκροφάται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από το αέριο 2 επειδή η ενέργεια δεσμού που δημιουργείται μεταξύ προσροφημένου αερίου 1 (A)-μεταλλικής επιφάνειας (M) είναι μικρότερη από αυτή του αερίου 2.

Σχήμα 2.21: Δυναμική απόκριση του σήματος του φασματογράφου μάζας (m/z=2,40) κατά την αλλαγή της τροφοδοσίας από 100%He σε 1%Ar/1%H₂/He.

Σχήμα 2.22: Τυπικό διάγραμμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H₂ (TPD) για μεταλλικά στηριζόμενο καταλύτη.

Σχήμα 2.23: Μαθηματική προσομοίωση πειράματος TPSR. Επίδραση του μηχανισμού υδρογόνωσης. RDS = αργό βήμα της αντίδρασης.

Σχήμα 2.24: Τυπικές αποκρίσεις των ισοτοπικών μοριακών ειδών N₂ όπως αυτές λαμβάνονται κατά τη διάρκεια πειράματος SSITKA το οποίο περιλαμβάνει βηματική εναλλαγή στην αέρια τροφοδοσία $^{14}\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2 \rightarrow ^{15}\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$.

Σχήμα 2.25: Υπολογισμός της προσροφημένης ποσότητας $Q_s(t)$ με βάση τις δυναμικές αποκρίσεις F , M και A .

Σχήμα 3.1: Διαδοχικά στάδια σύνθεσης στηριζόμενου καταλύτη 0.1%κ.β. Ag/ MgO-CeO₂-Al₂O₃ με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού.

Σχήμα 3.2: Αριστερά: Σχηματική απεικόνιση της διάδοσης της υπέρυθρης ακτινοβολίας από το φωτόμετρο στο κελί DRIFTS, της αλληλεπίδρασης της με το στερεό δείγμα και ακολούθως της συλλογής και εστίασής της στον ανιχνευτή. Δεξιά: Σχηματικό διάγραμμα ενός τυπικού κελιού-αντιδραστήρα DRIFTS.

Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση του διαγράμματος ροής που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων in-situ DRIFTS.

Σχήμα 3.4: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή μηχανιστικών πειραμάτων DRIFTS.

Σχήμα 3.5: Διάγραμμα πειραματικής διαδικασίας εκτέλεσης πειραμάτων NO-TPD.

Σχήμα 3.6: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων. Όπου: (1) αντιδραστήρας από χαλαζία, (2) φούρνος αντιδραστήρα, (3) χρωματογραφικές βαλβίδες, (4) τετράπορτη βαλβίδα ελέγχου ροής, (5) βαλβίδες ελέγχου ροής, (6) σπείρωμα εξάτμισης, (7) ανεμιστήρας, (8) ροόμετρο, (9) μετρητής πίεσης (PI), (10) Αέριος Χρωματογράφος-Φασματογράφος Μάζας (GC-MS), (11) τετραπολικός φασματογράφος μάζας (Quadrupole Mass-spectrometer και αναλυτές αερίων).

Σχήμα 3.4: Σύστημα αντιδραστήρα-φούρνου όπου: (α) είσοδος αερίων, (β) αντιδραστήρας από χαλαζία, (γ) περίβλημα θερμοστοιχείου από χαλαζία (thermowell), (δ) ηλεκτρική αντίσταση φούρνου, (ε) θερμοστοιχείο τύπου K, (ζ) καταλυτική κλίνη, (η) υαλοβάμβακας (quartz fiber wool), (θ) κεραμική μόνωση, (ι) ράβδος στήριξης, (κ) έξοδος αερίων.

Σχήμα 3.8: Πίνακας ελέγχου και ρύθμισης διαφόρων παραμέτρων (π.χ., πίεσης, θερμοκρασίας, ροής και μείγματος αερίων) της πειραματικής συσκευής που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

Σχήμα 3.9: Τυπικό παράδειγμα εξαγωγής ιόντων ($m/z=28, 30, 31, 44$) από την ανάλυση των προϊόντων αντίδρασης στο GC-MS, όπου το μείγμα τροφοδοσίας διοχετεύεται (α) μέσω του βρόγχου παράκαμψης (by-pass loop) και (β) μέσω του καταλυτικού αντιδραστήρα (πραγματοποίηση αντίδρασης).

Σχήμα 4.1: Φάσμα μικροανάλυσης ακτινών-X για τον στερεό καταλύτη 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃: MgO (—), CeO₂ (—), Al₂O₃ (—).

Σχήμα 4.2: Φωτογραφίες (SEM) για το στερεό καταλύτη 0.5 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃.

Σχήμα 4.3: Φωτογραφία TEM για τον στερεό καταλύτη 0.5 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃.

Σχήμα 4.4: Ρυθμός παραγωγής N₂ ανά γραμμάριο καταλύτη σε σχέση με τη χημική σύσταση του υποστρώματος για τους καταλύτες 0.1 %κ.β Ag/υπόστρωμα, όσον αφορά την αντίδραση NO/EtOH/O₂ στους 250°C και 300°C. Συνθήκες Αντίδρασης: C₂H₅OH=0.1%, NO=0.05%, O₂=5%, W=0.3g, GHSV=40.000 h⁻¹, P_{tot}=1.0 bar.

Σχήμα 4.5: Ρυθμός παραγωγής N₂ ανά γραμμάριο καταλύτη σε σχέση με τη χημική σύσταση του υποστρώματος για τους καταλύτες 0.1 %κ.β Ag/υπόστρωμα, όσον αφορά την αντίδραση NO/EtOH/O₂ στους 250°C και 300°C. Συνθήκες Αντίδρασης: C₂H₅OH=0.1%, NO=0.05%, O₂=5%, W=0.3g, GHSV=40.000 h⁻¹, P_{tot}=1.0 bar.

Σχήμα 4.6: Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης (150-400°C) στη μετατροπή του NO (X_{NO}, %) που λήφθηκε κατά την αντίδραση NO/EtOH/O₂ στους στηριζόμενους καταλύτες 0.1 %κ.β. Ag/25%MgO-25%CeO₂-50%Al₂O₃ (●) και 0.1 %κ.β. Ag/Al₂O₃ (■). Συνθήκες Αντίδρασης: NO=0.05%, C₂H₅OH=0.1 vol%, O₂=5%, W=0.3g, GHSV=40.000 h⁻¹.

Σχήμα 4.7: Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στην εκλεκτικότητα προς N₂ (α) και CO₂ (β) κατά την αντίδραση NO/EtOH/O₂ σε στηριζόμενους καταλύτες 0.1 %κ.β. Ag/25%MgO-25%CeO₂-50%Al₂O₃ (●) και 0.1 %κ.β. Ag/Al₂O₃ (■). Συνθήκες Αντίδρασης: NO=0.05%, C₂H₅OH=0.1 vol%, O₂=5%, W=0.3g, GHSV=40.000 h⁻¹.

Σχήμα 4.8: Επίδραση της φόρτισης Ag στο καταλυτικό σύστημα x %κ.β. Ag/25%MgO-25%CeO₂-50%Al₂O₃ (x = 0.1, 0.5, 1, 2, 3 και 5 %κ.β.) στο ρυθμό παραγωγής N₂ (ανά γραμμάριο Ag) σε σχέση με τη θερμοκρασία της αντίδρασης NO/EtOH/O₂. Συνθήκες

αντίδρασης: $\text{NO}=0.05\%$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=0.1 \text{ vol}\%$, $\text{O}_2=5\%$, $T=150-400^\circ\text{C}$, $W=0.3\text{g}$, $\text{GHSV}=40.000 \text{ h}^{-1}$.

Σχήμα 4.9: Επίδραση χρόνου αντίδρασης στη X_{NO} , S_{N_2} και S_{CO_2} (%) του καταλύτη $0.1 \text{ \%κ.β. Ag}/25\%\text{MgO}-25\%\text{CeO}_2-50\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ως προς την αντίδραση $\text{NO}/\text{EtOH}/\text{O}_2$. Συνθήκες αντίδρασης: $\text{NO}=0.05 \text{ vol}\%$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=0.1 \text{ vol}\%$, $\text{O}_2=5 \text{ vol}\%$, $\text{H}_2\text{O}=5 \text{ vol}\%$, $\text{SO}_2=50 \text{ ppm}$, $W=0.3\text{g}$, $T=200^\circ\text{C}$, $\text{GHSV}=40.000 \text{ h}^{-1}$.

Σχήμα 4.10: Επίδραση της συγκέντρωσης αιθανόλης στην τροφοδοσία στο ρυθμό παραγωγής N_2 (α) και στη συγκέντρωση της παραγόμενης ακεταλδεΐδης στο ρεύμα εξόδου κατά (β) την αντίδραση $\text{NO}/\text{EtOH}/\text{O}_2$ στον καταλύτη $0.1 \text{ \%κ.β. Ag}/25\%\text{MgO}-25\%\text{CeO}_2-50\%\text{Al}_2\text{O}_3$. Συνθήκες αντίδρασης: $\text{NO}=0.05 \text{ vol}\%$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=0.1 \text{ vol}\%$ ή $0.05 \text{ vol}\%$, $\text{O}_2=5 \text{ vol}\%$, $\text{H}_2\text{O}=5 \text{ vol}\%$, $W=0.3\text{g}$, $\text{GHSV}=40.000 \text{ h}^{-1}$.

Σχήμα 4.11: Επίδραση συγκέντρωσης H_2 στο μείγμα τροφοδοσίας στο θερμοκρασιακό προφίλ της μετατροπής του NO (X_{NO} , %) στην περιοχή $150-400^\circ\text{C}$, κατά την αντίδραση $\text{NO}/\text{EtOH}/\text{O}_2$ για τον καταλύτη $0.1 \text{ \%κ.β. Ag}/25\%\text{MgO}-25\%\text{CeO}_2-50\%\text{Al}_2\text{O}_3$. Συνθήκες αντίδρασης: $\text{NO}=0.05 \text{ vol}\%$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=0.1 \text{ vol}\%$, $\text{O}_2=5 \text{ vol}\%$, $\text{H}_2=0.2 \text{ vol}\%$, $\text{H}_2\text{O}=5 \text{ vol}\%$, $W=0.3\text{g}$, $\text{GHSV}=40.000 \text{ h}^{-1}$.

Σχήμα 4.12: Επίδραση της παρουσίας $10 \text{ vol}\%$ CO_2 στο αέριο μείγμα τροφοδοσίας στη μετατροπή του NO (X_{NO} , %) στη θερμοκρασιακή περιοχή $200-400^\circ\text{C}$, για την αντίδραση $\text{NO}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{O}_2$ στον καταλύτη $0.1 \text{ \%κ.β. Ag}/25\%\text{MgO}-25\%\text{CeO}_2-50\%\text{Al}_2\text{O}_3$. Συνθήκες αντίδρασης: $\text{NO}=0.05 \text{ vol}\%$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=0.1 \text{ vol}\%$, $\text{O}_2=5 \text{ vol}\%$, $\text{H}_2\text{O}=5 \text{ vol}\%$, $W=0.3\text{g}$, $\text{GHSV}=40.000 \text{ h}^{-1}$.

Σχήμα 4.13: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν μετά από προσρόφηση NO στους 25°C και μετά από θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση με H_2 στους καταλύτες $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (α) και $\text{Ag}/\text{MgO}-\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ (β).

Σχήμα 4.14: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν στους καταλύτες (-) $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ και (-) $\text{Ag}/\text{MgO}-\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ μετά από προσρόφηση 500 ppm NO στους 25°C .

Σχήμα 4.15: Αποσυνέλιξη φάσματος DRIFTS στην περιοχή $1300-1600 \text{ cm}^{-1}$ που λήφθηκε στον καταλύτη $\text{Ag}/\text{MgO}-\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ μετά από προσρόφηση NO στους 25°C .

Σχήμα 4.16: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν στους καταλύτες (-) Ag/Al₂O₃ και (-) Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση 5000 ppm NO στους 25°C.

Σχήμα 4.17: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν μετά από προσρόφηση 500 ppm NO στους 25°C και μετά από προγραμματιζόμενη εκρόφηση σε μείγμα EtOH/He στους καταλύτες Ag/Al₂O₃ (α) και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ (β).

Σχήμα 4.18: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν στους καταλύτες (α) Ag/Al₂O₃ και (β) Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση 500 ppm NO στους 25°C και θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση σε μείγμα EtOH/He στους 25°C, 250°C και 500°C.

Σχήμα 4.19: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν μετά από προσρόφηση 5000 ppm NO στους 25°C και μετά από προγραμματιζόμενη εκρόφηση σε μείγμα EtOH/He στους καταλύτες Ag/Al₂O₃ (α) και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ (β).

Σχήμα 4.20: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν στους καταλύτες (α) Ag/Al₂O₃ και (β) Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση 5000 ppm NO στους 25°C και θερμοπρογραμματιζόμενη επιφανειακή αντίδραση σε μείγμα EtOH/He στους 25°C, 250°C και 500°C.

Σχήμα 4.21: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν στον καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση NO (—) και NO/O₂ (—) στους 25°C.

Σχήμα 4.22: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν in situ υπό ροή μείγματος 500 ppm NO/5 %κ.ο. O₂/Ar στους 25°C, συναρτήσει του χρόνου (1-60 min), στους καταλύτες Ag/Al₂O₃ (α) και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ (β).

Σχήμα 4.23: Φάσματα DRIFTS στην περιοχή 2200-2000 cm⁻¹ που λήφθηκαν υπό ροή μείγματος 500 ppm NO/5 %κ.ο. O₂/Ar στους 25°C, συναρτήσει του χρόνου (1-60 min), στους καταλύτες Ag/Al₂O₃ (α) και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ (β).

Σχήμα 4.24: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν στους καταλύτες (-) Ag/Al₂O₃ και (-) Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση NO/O₂ στους 25°C, σε σχέση με το χρόνο προσρόφησης 1min (α), 15 min (β), 30 min (γ) και 60 min (δ).

Σχήμα 4.25: Αποσυνέλιξη φάσματος DRIFTS στην περιοχή 1100-1300 cm⁻¹ που λήφθηκε στον καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃, μετά από προσρόφηση NO/O₂ για 60 min στους 25°C.

Σχήμα 4.26: Φάσματα DRIFTS στην περιοχή $2200-1180\text{ cm}^{-1}$ που λήφθηκαν υπό ροή μείγματος NO/EtOH/O₂ στους 250°C, συναρτήσει του χρόνου 1-60 min, στους καταλύτες Ag/Al₂O₃ (α) και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ (β). Συνθήκες Αντίδρασης: NO=500 ppm, EtOH=0.1 vol%, O₂=5 vol%, H₂O=5 vol%, W=0.3g, GHSV=40.000 h⁻¹.

Σχήμα 4.27: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν μετά από αντίδραση NO/EtOH/O₂ στους 250°C, σε χρόνο 1, 15, 30, 60 min, στους καταλύτες Ag/Al₂O₃ (α) και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ (β). Συνθήκες Αντίδρασης: NO=500 ppm, EtOH=0.1 vol%, O₂=5 vol%, H₂O=5 vol%, W=0.3g, GHSV=40.000 h⁻¹.

Σχήμα 4.28: Αποσυνέλιξη φάσματος DRIFTS στην περιοχή $1360-1160\text{ cm}^{-1}$ που λήφθηκε στον καταλύτη Ag/Al₂O₃ μετά από προσρόφηση NO/EtOH/O₂ για 1 min στους 250°C.

Σχήμα 4.29: Αποσυνέλιξη φάσματος DRIFTS στην περιοχή $1650-1450\text{ cm}^{-1}$ που λήφθηκε στον καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση NO/EtOH/O₂ για 1 min στους 250°C.

Σχήμα 4.30: Αποσυνέλιξη φάσματος DRIFTS στην περιοχή $1600-1400\text{ cm}^{-1}$ που λήφθηκε στον καταλύτη Ag/Al₂O₃ μετά από προσρόφηση NO/EtOH/O₂ για 15 min στους 250°C.

Σχήμα 4.31: Αποσυνέλιξη φάσματος DRIFTS στην περιοχή $1650-1450\text{ cm}^{-1}$ που λήφθηκε στον καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση NO/EtOH/O₂ για 15 min στους 250°C.

Σχήμα 4.32: Αποσυνέλιξη φάσματος DRIFTS στην περιοχή $1650-1450\text{ cm}^{-1}$ που λήφθηκε στον καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση NO/EtOH/O₂ για 30 min στους 250°C.

Σχήμα 4.33: Αποσυνέλιξη φάσματος DRIFTS στην περιοχή $1400-1650\text{ cm}^{-1}$ που λήφθηκε στον καταλύτη Ag/Al₂O₃ μετά από προσρόφηση NO/EtOH/O₂ για 60 min στους 250°C.

Σχήμα 4.34: Αποσυνέλιξη φάσματος DRIFTS στην περιοχή $1450-1650\text{ cm}^{-1}$ που λήφθηκε στον καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση NO/EtOH/O₂ για 60 min στους 250°C.

Σχήμα 4.35: Φάσματα in situ SSITKA-DRIFTS που λήφθηκαν μετά από 30 min αντίδρασης σε $^{14}\text{NO}/\text{EtOH}/\text{O}_2$ (—) και μετά από 30 min στο ισοτοπικό μείγμα $^{15}\text{NO}/\text{EtOH}/\text{O}_2$ (→) για τον καταλύτη 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ σε θερμοκρασία 250°C. Συνθήκες Αντίδρασης: NO=500 ppm, EtOH=0.1 vol%, O₂=5 vol%, H₂O=5 vol%, W=0.3g, GHSV=40.000 h⁻¹.

Σχήμα 4.36: Μετατοπίσεις κορυφών που παρατηρούνται στο φάσμα DRIFTS κατά την ισοτοπική εναλλαγή της αέριας τροφοδοσίας $^{14}\text{NO}/\text{EtOH}/\text{O}_2$ σε $^{15}\text{NO}/\text{EtOH}/\text{O}_2$: συνολικό φάσμα που λήφθηκε με τροφοδοσία $^{14}\text{NO}/\text{EtOH}/\text{O}_2$ (—), κορυφές που προκύπτουν από την αποσυνέλιξη του φάσματος (—), κορυφές που προκύπτουν από την αποσυνέλιξη του φάσματος με τροφοδοσία $^{15}\text{NO}/\text{EtOH}/\text{O}_2$ (---), κορυφές που έδωσαν ισοτοπική μετατόπιση(--).).

Σχήμα 4.37: Φάσματα in situ SSITKA-DRIFTS που λήφθηκαν μετά από 30 min αντίδρασης σε NO/EtOH/O₂¹⁶ (—) και μετά από 30 min στο ισοτοπικό μείγμα NO/EtOH/¹⁸O₂ (→) για τον καταλύτη 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ σε θερμοκρασία 250°C. Συνθήκες Αντίδρασης: NO=500 ppm, EtOH=0.1 vol%, O₂=5 vol%, H₂O=5 vol%, W=0.3g, GHSV=40.000 h⁻¹.

Σχήμα 4.38: Μετατοπίσεις κορυφών που παρατηρούνται στο φάσμα DRIFTS κατά την ισοτοπική εναλλαγή της αέριας τροφοδοσίας NO/EtOH/¹⁶O₂ σε NO/EtOH/¹⁸O₂: συνολικό φάσμα που λήφθηκε με τροφοδοσία NO/EtOH/¹⁶O₂ (—), κορυφές που προκύπτουν από την αποσυνέλιξη του φάσματος (—), κορυφές που προκύπτουν από την αποσυνέλιξη του φάσματος με τροφοδοσία NO/EtOH/¹⁸O₂ (---), κορυφές που έδωσαν ισοτοπική μετατόπιση(--).).

Σχήμα 4.39: Μηχανισμός αναγωγής NO σε συνθήκες αντίδρασης NO/EtOH/O₂ (α) και $^{15}\text{NO}/\text{EtOH}/^{18}\text{O}_2$ (β) όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα τεχνικών SSITKA-DRIFTS και EtOH-TPSR της παρούσας μελέτης. Με πράσινο χρώμα παρουσιάζονται τα ενεργά είδη (active species) και με μαύρο χρώμα τα ανενεργά είδη (inactive species/spectators).

Σχήμα 4.40: Διαγράμματα υπολογισμού τάξης αντίδρασης ως προς το NO για τους καταλύτες 0.1%Ag/Al₂O₃ (•) και 0.1% Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ (•) στις θερμοκρασίες 200 °C (α) και 300°C (β).

Σχήμα 4.41: Διαγράμματα υπολογισμού τάξης αντίδρασης ως προς το O₂ για τους καταλύτες 0.1%Ag/Al₂O₃ (•) και 0.1% Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ (•) στις θερμοκρασίες 200 °C (α) και 300°C (β).

Σχήμα 4.42: Διαγράμματα υπολογισμού τάξης αντίδρασης ως προς την EtOH για τους καταλύτες 0.1%Ag/Al₂O₃ (•) και 0.1% Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ (•) στις θερμοκρασίες 200°C (α) και 300°C (β).

Σχήμα 4.43: Διαγράμματα Arrhenius του λογαρίθμου του ρυθμού παραγωγής του N₂ της αντίδρασης NO/EtOH/O₂ που λήφθηκαν στους καταλύτες 0.1%Ag/Al₂O₃ (α) και 0.1% Ag/25%MgO-25%CeO₂-50%Al₂O₃ (β). Συνθήκες αντίδρασης: NO=500 ppm, EtOH=1250 ppm, O₂=5 vol% και He σαν φέρον αέριο.

Σχήμα I.1: Σχηματικό διάγραμμα τετραπολικού αναλυτή μάζας.

Σχήμα I.2: Σχηματικό διάγραμμα πολλαπλασιαστή δευτερογενών ηλεκτρονίων τύπου Pie (Pie-type Secondary Electron Multiplier, SEM).

Σχήμα I.3: Συμβολογράμματα [I(s)] και αντίστοιχα φάσματα εκπομπής [I(v)] μονοχρωματικής (α) και πολυχρωματικής (β) πηγής.

Πίνακας 1.1: Συγκριτικά αποτελέσματα διαφόρων μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών για την αντίδραση NO/EtOH/O₂.

Πίνακας 2.1: Τα ανώτατα όρια εκπομπών ρύπων από επιβατικά οχήματα όπως προκύπτουν από τα πρότυπα που θέτει σε ισχύ η Ε.Ε (g km⁻¹).

Πίνακας 2.2: Ανώτατα όρια εκπομπών NO_x για μεγάλης κλίμακας μονάδες παραγωγής ενέργειας (>50MSWb), αεριοστροβίλων και αποτεφρωτήρων στην Ευρώπη.

Πίνακας 2.3: Δυνατότητα των μετάλλων μετάπτωσης (VIA-IB) να ακολουθούν μοριακή ή διασπαστική προσρόφηση NO.

Πίνακας 2.4: Χημικές δομές και κορυφές απορρόφησης IR διαφόρων προσροφημένων ειδών NO_x σε στηριζόμενους καταλύτες Ag.

Πίνακας 2.5: Δομές διαφόρων ειδών χημικά προσροφημένων NO σε επιφάνεια μεταλλοξειδίων και αντιδράσεις σχηματισμού τους.

Πίνακας 2.6: Ενθαλπίες διασπαστικής προσρόφησης οξυγόνου ($\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$, kJ/mol) στην επιφάνεια μετάλλων μετάπτωσης ($\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}(\text{O}_2) = 2\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{metal-O}) - 2\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{O-O})$).

Πίνακας 3.1: Η μεταλλική φόρτιση και οι συγκεντρώσεις των μεταλλοξειδίων του υποστρώματος, των υπό μελέτη καταλυτών.

Πίνακας 3.2: Ακολουθία βημάτων για τα πειράματα SSITKA.

Πίνακας 4.1: Τιμές ειδικής επιφάνειας BET (m²/g), ειδικού όγκου πόρων (cm³/g) καθώς και της μέσης διαμέτρου πόρων (nm) των στηριζόμενων καταλυτών Ag που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

Πίνακας 4.2: Πραγματική φόρτιση του Ag όπως προσδιορίστηκε με την τεχνική AAS.

Πίνακας 4.3: Καταλυτική συμπεριφορά διαφόρων μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών για την αντίδραση NO/EtOH/O₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-400 °C.

Πίνακας 4.4: Χημική δομή και αντίστοιχες περιοχές απορρόφησης στο υπέρυθρο διαφόρων προσροφημένων ειδών NO_x που σχηματίζονται στην επιφάνεια των στηριζόμενων καταλυτών Ag σε μεταλλοξείδια.

Πίνακας 4.5: Τάξη αντίδρασης ως προς τα αντιδρώντα NO, O₂ και EtOH για τους καταλύτες Ag/Al₂O₃ και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ στους 200 και 300°C.

Πίνακας 4.6: Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης που λήφθηκαν στους δύο υπό μελέτη καταλύτες για την αντίδραση NO/EtOH/O₂.

a	Αδιάστατη Σταθερά Μετατροπής
AAS	Atomic Absorption Spectroscopy
BET	Brunauer Emmet Teller
DPF	Diesel Particulate Filter
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
et al.	et alii (and others)
EtOH	Ethanol
FF	Fluid Flow
F _T	Συνολική Μοριακή Ροή
FTIR	Fourier Transform Infra Red
GC	Gas Chromatography
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectrometry
GFSC	Gaseous Feed Stream Composition
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
H ₂ -SCR	Hydrogen Selective Catalytic Reduction
HC	Hydrocarbons
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IC	Ionic Chromatography
IR	InfraRed
K	Κινητική Σταθερά Ρυθμού Προσρόφησης
K	Σταθερά Θερμοδυναμικής Χημικής Ισορροπίας
LUMO	Lowest Uccupied Molecular Orbital
MFC	Mass Flow Controller
MO	Molecular Orbitals
MS	Mass Spectroscopy
MW	Μοριακό Βάρος

NO	Μονοξείδιο Αζώτου
NO _x	Οξείδια Αζώτου
P	Πίεση
PM	Στερεά Σωματίδια
ppm	part per million
QMS	Quadrupole Mass Spectrometer
R	Παγκόσμια Σταθερά Αερίων (8.314 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
S ή s	Ενεργό Καταλυτικό Κέντρο
<i>S</i> _{CO₂}	Εκλεκτικότητα Αντίδρασης σε CO ₂
<i>S</i> _{N₂}	Εκλεκτικότητα Αντίδρασης σε N ₂
SCR	Selective Catalytic Reduction
SEM	Secondary Electron Multiplier
SEM	Scanning Electron Microscopy
SMSI	Strong Metal Support Interactions
SSA	Specific Surface Area
SSITKA	Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis
T	Θερμοκρασία
T _{max}	Μέγιστη Θερμοκρασία
t	Χρόνος
TEM	Transmission Electron Microscopy
TOF	Turn Over Frequency
TPD	Temperature-Programmed Desorption
TPR	Temperature-Programmed Reduction
TPSR	Temperature Programmed Surface Reaction
TWC	Three-Way Catalytic Converter

VOC	Volatile Organic Compounds
$W_{κατ.}$	Βάρος Καταλύτη
X_{NO}	Μετατροπή NO
ΔT	Παράθυρο Θερμοκρασιακής Λειτουργίας
E_a	Ενέργεια Ενεργοποίησης
λ	Μήκος Κύματος

ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η πρωτοτυπία της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής έγκειται στη λεπτομερή μελέτη της αντίδρασης της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής του NO σε ισχυρά οξειδωτικές συνθήκες (lean de-NO_x) με χρήση αιθανόλης ως αναγωγικού μέσου (EtOH-SCR) σε στηριζόμενους καταλύτες Ag στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 150-400°C και σε ένα εύρος συγκεντρώσεων NO (0.05 vol%), O₂ (5 vol%) και αιθανόλης (0.1 vol%), παρουσία CO₂ (10 vol%), SO₂ (50 ppm) και H₂O (5 %vol), με σκοπό την προσομοίωση της σύστασης *βιομηχανικού καυσαερίου*. Η απόκτηση βασικής γνώσης στο αντικείμενο μελέτης της αντίδρασης EtOH-SCR όπως και η μελέτη της δυνατότητας ανάπτυξης στηριζόμενων καταλυτών Ag σε εμπορικά διαθέσιμα μεταλλοξείδια, αποτελούν σημαντικές παραμέτρους που θα καθορίσουν σε μεγάλο βαθμό τη δυναμική εφαρμογή μιας μελλοντικής τεχνολογίας EtOH-SCR στη βιομηχανία.

Στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής έχει γίνει σύνθεση, χαρακτηρισμός και λεπτομερή μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς διαφόρων νέων στηριζόμενων καταλυτών αργύρου ως προς την αντίδραση EtOH-SCR του NO στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή των 150-400°C. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε επισταμένα και σε βάθος η επίδραση διαφόρων παραμέτρων ως προς την καταλυτική ενεργότητα που παρουσιάζουν οι συγκεκριμένοι στερεοί καταλύτες.

Επιπλέον πραγματοποιείται για *πρώτη φορά* συστηματική μελέτη και συσχέτιση σημαντικών φυσικοχημικών και κινητικών παραμέτρων της αντίδρασης (π.χ., ειδική επιφάνεια, μέγεθος πρωτογενών κρυσταλλιτών, τάξεις αντίδρασης ως προς τα αντιδρώντα) με την καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα της αντίδρασης EtOH-SCR του NO στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή των 150-400°C σε στηριζόμενους καταλύτες Ag σε εμπορικά μεταλλοξείδια MgO, CeO₂ και γ-Al₂O₃.

Επίσης στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, χρησιμοποιήθηκαν *in situ* φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης υπέρυθρης ακτινοβολίας (DRIFTS) για την ταυτοποίηση της χημικής δομής των διαφόρων προσροφημένων ειδών που σχηματίζονται τόσο στην επιφάνεια του υποστρώματος όσο και στο μέταλλο (Ag) των στερεών καταλυτών κατά τη διάρκεια της αντίδρασης NO/EtOH/O₂. Επιπλέον, με τη χρήση της τεχνικής ισοτοπικής εναλλαγής σταθερής κατάστασης με χρήση ισοτόπων (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis, SSITKA) με φασματοσκοπία DRIFTS έγινε δυνατή η ταυτοποίηση και η διάκριση των

ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης NO/EtOH/O₂, σε ενεργά (active) και μη ενεργά (inactive spectator) ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης.

Η πρωτοτυπία και καινοτομία των πιο πάνω μελετών (σύνθεση και μελέτη του καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃) ως προς την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO επιβεβαιώνεται και από την αίτηση που υποβλήθηκε για Ευρωπαϊκό Δίπλωμα Ευρεσιτεχνίας, το οποίο αφορά το στηριζόμενο καταλυτικό σύστημα 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃.

Με βάση τα πιο πάνω, η παρούσα Διδακτορική Διατριβή, αποτελεί σημαντικό εργαλείο εμπλουτισμού της βασικής έρευνας ως προς την αντίδραση EtOH-SCR του NO για στηριζομένους καταλύτες Ag και συνεισφέρει στην ανάπτυξη της αντιρρυπαντικής τεχνολογίας EtOH-SCR με εφαρμογή σε χαμηλές θερμοκρασίες και με δυνατότητα χρήσης της σε βιομηχανικές μονάδες δημιουργίας εκπομπών NO_x.

ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή αναφέρεται στη μελέτη της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής του μονοξειδίου του αζώτου (NO) σε ισχυρά οξειδωτικές συνθήκες (lean de-NO_x) με χρήση αιθανόλης ως αναγωγικού μέσου (EtOH-SCR) σε στηριζόμενους καταλύτες Ag στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή των 150-400°C. Αναλυτικά, οι στόχοι που επιτεύχθηκαν είναι:

(α) Ανάπτυξη ενός νέου στερεού καταλύτη, ο οποίος να παρουσιάζει υψηλή ενεργότητα ($X_{NO} > 80\%$) και εκλεκτικότητα ως προς N₂ και CO₂ ($S_{N_2}, S_{CO_2} > 90\%$) ιδιαίτερα στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή (T < 300°C). Επίσης να παρουσιάζει υψηλή σταθερότητα παρουσία H₂O, CO₂, SO₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας ενώ παράλληλα να παρουσιάζει ένα διευρυμένο παράθυρο θερμοκρασιακής λειτουργίας όπου θα παρατηρούνται σημαντικές τιμές μετατροπής NO και εκλεκτικότητας ως προς N₂ και CO₂.

(β) Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός μονομεταλλικών (Ag) στηριζόμενων καταλυτών και των εμπορικών υποστρωμάτων MgO, CeO₂ και Al₂O₃ με σκοπό το συσχετισμό των ιδιοτήτων τους (π.χ., ειδική επιφάνεια, διασπορά μετάλλων, μέγεθος κρυσταλλιτών μετάλλων) με την καταλυτική τους ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς την αντίδραση NO/EtOH/O₂ με τη χρήση των τεχνικών BET και AAS.

(γ) Σύνθεση και συστηματική μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς διαφόρων νέων στηριζόμενων καταλυτών Ag ως προς την αντίδραση NO/EtOH/O₂. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν συστηματικά οι παράμετροι:

(i) Επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος στις καταλυτικές ιδιότητες (ενεργότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα) του στερεού καταλύτη Ag/υπόστρωμα.

(ii) Επίδραση της %κ.β. φόρτισης του μετάλλου του Ag στον στηριζόμενο καταλύτη του οποίου το υπόστρωμα παρουσίασε τη καλύτερη επίδραση στις καταλυτικές ιδιότητες του συστήματος Ag/υπόστρωμα.

(iii) Επίδραση της χημικής σύστασης του αέριου μείγματος της τροφοδοσίας της αντίδρασης.

(iv) Κινητική της αντίδρασης NO/EtOH/O₂ (φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης, τάξεις αντίδρασης).

(δ) Μελέτη του μηχανισμού αντίδρασης και της ταυτοποίησης της χημικής δομής των διαφόρων προσροφημένων ειδών που σχηματίζονται στην επιφάνεια των στερεών καταλυτών Ag/Al₂O₃ και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃.

(ε) Εκτενέστερη διερεύνηση της εμπλοκής του *υποστρώματος* μηχανισμό της καταλυτικής αναγωγής του NO με τη χρήση EtOH ως αναγωγικού μέσου. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα ισοτοπικής εναλλαγής ^{15}NO (*SSITKA-DRIFTS*) στον καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃, ο οποίος και επέδειξε τη καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά ως προς την αντίδραση NO/EtOH/O₂. Η εξαγωγή σημαντικών *μηχανιστικών πληροφοριών* μπορούν να οδηγήσουν στον σχεδιασμό κατάλληλων καταλυτικών συστημάτων για την υπόψιν διεργασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

1.1 Εισαγωγή

Η ραγδαία ανάπτυξη του τεχνολογικού πολιτισμού, όπως τον γνωρίζουμε σήμερα, βασίστηκε στην αλματώδη ανάπτυξη της βιομηχανίας. Όμως οι βιομηχανικές όπως και άλλες ανθρωπογενείς δραστηριότητες πέρα από την ανάπτυξη και βελτίωση της ποιότητας ζωής, συνέβαλαν επίσης στην αύξηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Ανάμεσα στους κύριους και τοξικούς αέριους ρύπους κατατάσσονται και τα οξειδία του αζώτου (NO_x), τα οποία εκπέμπονται τόσο από σταθερές όσο και από κινητές πηγές ρύπανσης. Τα οξειδία του αζώτου (NO_x) προέρχονται κυρίως από διάφορους τομείς της ανθρώπινης δραστηριότητας, όπου γίνεται καύση ορυκτών καυσίμων, όπως τα τροχοφόρα οχήματα εφοδιασμένα με μηχανές εσωτερικής καύσης και η ευρύτερη βιομηχανική δραστηριότητα [1]. Ο όρος οξειδία του αζώτου, NO_x , αντιστοιχεί σε μια ομάδα οξειδίων του αζώτου (NO και NO_2) με σημαντικότερο εξ αυτών το μονοξείδιο του αζώτου (NO) το οποίο αντιστοιχεί στο 95% των εκπομπών NO_x . Αξίζει να σημειωθεί ότι οι αυξημένες συγκεντρώσεις NO_x βρέθηκε να συνδέονται με άμεσες και σοβαρές επιπτώσεις τόσο στον άνθρωπο όσο και στο περιβάλλον γενικότερα (βλέπε Κεφ. 2.3).

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται αυξημένη παγκόσμια ανησυχία για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα, η οποία οδήγησε στη θέσπιση ολοένα και αυστηρότερων νομοθεσιών που έχουν ως στόχο τη μείωση των ορίων εκπομπής αέριων ρύπων. Ανάμεσα στους αέριους ρύπους, ιδιαίτερη προσοχή δίδεται για τον περιορισμό της συγκέντρωσης των NO_x στα καυσαέρια κινητών αλλά και σταθερών πηγών ρύπανσης. Συγκεκριμένα, έχει καταγραφεί σημαντική πρόοδος στην ανάπτυξη εμπορικά διαθέσιμων αντιρρυπαντικών καταλυτικών τεχνολογιών (de-NO_x) που έχουν ως στόχο την απομάκρυνση των NO_x από το ρεύμα καυσαερίων, κινητών και σταθερών πηγών ρύπανσης.

Οι πιο διαδεδομένες καταλυτικές τεχνολογίες αντιμετώπισης των εκπομπών NO_x μπορούν να διακριθούν σε τέσσερις κατηγορίες:

(α) καταλυτική διάσπαση NO ,

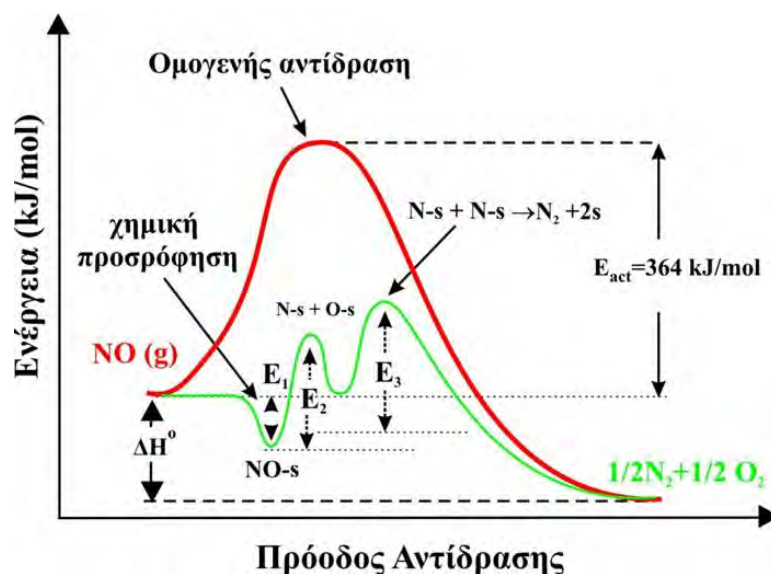
(β) εκλεκτική καταλυτική αναγωγή NO με τη χρήση αμμωνίας και ουρίας, που εφαρμόζεται με σχετική επιτυχία κυρίως σε σταθερές πηγές εκπομπής NO [2].

(γ) εκλεκτική καταλυτική αναγωγή NO με χρήση υδρογόνου [3], και

(δ) εκλεκτική καταλυτική αναγωγή NO με χρήση υδρογονανθράκων [4], η οποία αποτελεί αντικείμενο μελέτης της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής.

1.2 Καταλυτική Διάσπαση NO

Το NO αποτελεί ένα θερμοδυναμικά ασταθές μόριο, αφού η ελεύθερη ενέργεια διάσπασής του σε N_2 και O_2 είναι αρνητική ($\Delta G^{\circ} = -86 \text{ kJ/mol}$) [5] και θεωρητικά θα αναμενόταν να διασπάται αυθόρμητα με τη δημιουργία του. Παρόλα αυτά, η διάσπαση αυτή δεν πραγματοποιείται καθώς το ενεργειακό φράγμα είναι πολύ μεγάλο ($E_{\text{act}} = 364 \text{ kJ/mol}$) όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.1. Η μείωση του ενεργειακού φράγματος μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση στερεών καταλυτών, ευνοώντας έτσι και την καταλυτική αντίδραση διάσπασης του μορίου σε N_2 και O_2 . Επίσης θα ήταν δυνατή και η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO προς N_2 και H_2O ή CO_2 παρουσία κάποιου αναγωγικού μέσου όπως H_2 και C_xH_y , αντίστοιχα.



Σχήμα 1.1: Ενεργειακό διάγραμμα ομογενούς και ετερογενούς καταλυτικής αντίδρασης διάσπασης του NO [6].

Η έρευνα που έχει διεξαχθεί στο πεδίο της ετερογενούς κατάλυσης ως προς την καταλυτική αντίδραση διάσπασης του NO είναι εκτεταμένη. Η έρευνα αφορά την εξεύρεση κατάλληλων στερεών καταλυτών με στόχο τη μείωση σε σημαντικό βαθμό της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης διάσπασης του NO προς N₂ και O₂ ή της αντίδρασης αναγωγής του σε N₂ και H₂O ή CO₂. Επίσης στόχο αποτελεί και η επίτευξη επιθυμητών ρυθμών αντίδρασης για πραγματικές βιομηχανικές εφαρμογές, η μεγιστοποίηση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης προς N₂ και η σταθερότητα του καταλύτη με το χρόνο αντίδρασης.

Οι στερεοί καταλύτες που αναφέρονται στην βιβλιογραφία ως οι καταλληλότεροι για τη καταλυτική αναγωγή του NO μπορούν να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες [5]:

(α) Μεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες

(β) Μεταλλοξειδία αλκαλικών και σπάνιων γαιών, και

(γ) Ζεόλιθοι

Οι μεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες αναφέρονται κυρίως στη χρήση ευγενών μετάλλων (π.χ., Pt, Pd, Rh) και αποτελούν το μεγαλύτερο αριθμό εργασιών που αφορούν τη μελέτη της αντίδρασης διάσπασης του NO [5, 7-15]. Τα ευγενή μέταλλα έχει αποδειχθεί ότι παρουσιάζουν αυξημένη καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς την αντίδραση αναγωγής του NO σε N₂ και H₂O ή CO₂. Εντούτοις, τα μέταλλα αυτά παρουσιάζουν μειονεκτήματα όπως το υψηλό κόστος και τη μικρή διαθεσιμότητα. Συνεπώς, είναι προτιμότερη η διασπορά τους σε υποστρώματα με μεγάλη ειδική επιφάνεια (m².g⁻¹), όπως το οξείδιο του αργυρίου (Al₂O₃) [16] και η síλικά (SiO₂) [17, 18].

Στην περίπτωση των μεταλλοξειδίων, μπορεί κανείς να ισχυριστεί ότι όσο μεγαλύτερη ποσότητα NO χημιορροφείται στη στερεή επιφάνεια τόσο μεγαλύτερος θα είναι και ο ρυθμός της μετατροπής του ανά μονάδα βάρους του καταλύτη. Επομένως ένα επιθυμητό καταλυτικό σύστημα μεταλλοξειδίου πρέπει να διαθέτει μεγάλη ειδική επιφάνεια και κατά συνέπεια μεγάλο αριθμό καταλυτικών κέντρων ανά γραμμάριο καταλύτη (mols of sites/g).

Στην βιβλιογραφία αναφέρονται πολλά παραδείγματα οξειδίων μετάλλων που έδειξαν καλή ενεργότητα για την καταλυτική διάσπαση του NO [19-23]. Συγκεκριμένα, το CaO βρέθηκε να παρουσιάζει υψηλές τιμές μετατροπής NO και τιμές εκλεκτικότητας προς N₂, S_{N₂}=100% σε θερμοκρασίες 550-850°C [19]. Επίσης μελετήθηκαν μεταλλοξειδία όπως

La₂O₃[20], CeO₂, MnO₂, MgO [21] τα οποία βρέθηκαν να παρουσιάζουν υψηλή μετατροπή NO αλλά χαμηλή εκλεκτικότητα προς N₂, ενώ παρατηρήθηκε σχηματισμός σημαντικών ποσοτήτων N₂O και NO₂. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι στη βιβλιογραφία παρουσιάζονται πολλές ερευνητικές μελέτες στις οποίες μελετήθηκαν καταλύτες με μείγματα διαφόρων μεταλλοξειδίων στο υπόστρωμα όπως MnO₂-CeO₂, Mn₂O₃-WO₃-γ-Al₂O₃ [22] και MnO₂-Al₂O₃ [23] οι οποίοι παρουσιάζουν υψηλές τιμές μετατροπής NO, X_{NO}=45-90% σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης 100-150°C.

Η χρήση ζεόλιθων και κυρίως του ZSM-5, έχει μελετηθεί εκτεταμένα από ερευνητικές ομάδες είτε στην εμπορική του μορφή [24] είτε ως υπόστρωμα για διάφορα μέταλλα [5]. Οι Pârnulescu et al. [5, 25-28] έχουν μελετήσει εις βάθος την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του NO με τη χρήση Cu-ZSM-5 και Cu-M-ZSM-5 (12.8-21.2% φόρτιση Cu, M=Ce, Tl, Sn, Sm (18.8-27.2 % φόρτιση M) στη θερμοκρασιακή περιοχή 400-600°C. Ο πρώτος καταλύτης παρουσίασε υψηλές τιμές μετατροπής NO, X_{NO}=67%, ενώ μετά από προσθήκη των μετάλλων Ce, Sn και Sm παρουσίασε μείωση της δραστηριότητας του. Παρόλα αυτά, ο καταλύτης Cu-Tl-ZSM-5 παρουσίασε την υψηλότερη δραστηριότητα με X_{NO}=73% σε θερμοκρασία 500°C. Επίσης, έχουν μελετηθεί ζεόλιθοι με δραστική φάση Na, K, Ca, Cr, Zn, Ag και Ni, οι οποίοι παρουσιάζουν χαμηλή δραστηριότητα όσον αφορά την αντίδραση διάσπασης του NO [5, 15]. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί, ότι οι περισσότεροι ζεόλιθοι απενεργοποιούνται στην παρουσία σημαντικών συγκεντρώσεων H₂O και SO₂, γεγονός που τους καθιστά μη κατάλληλους για βιομηχανικές εφαρμογές [5, 26, 27].

1.3 Καταλυτικές Τεχνολογίες Εκλεκτικής Καταλυτικής Αναγωγής NO_x

Ιδιαίτερα διαδεδομένη καταλυτική τεχνολογία με στόχο την απομάκρυνση των NO_x από το ρεύμα καυσαερίων, κινητών και ακίνητων πηγών ρύπανσης, αποτελεί η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (Selective Catalytic Reduction) του NO προς N₂ με τη χρήση κάποιου αναγωγικού μέσου, όπως: NH₃, H₂, CO και C_xH_y. Η τεχνολογία SCR του NO, αποτελεί μέχρι και σήμερα την πιο αποδοτική και συμφέρουσα μέθοδο για την απομάκρυνση των NO_x από σταθερές πηγές ρύπανσης [6].

1.3.1 Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή NO Παρουσία NH₃ (NH₃-SCR) ή Ουρίας (Urea-SCR)

Η καταλυτική αναγωγή των μονοξειδίων του αζώτου με τη χρήση αμμωνίας (NH₃-SCR) ή ουρίας (urea-SCR), αποτελεί την πιο διαδεδομένη καταλυτική τεχνολογία που

εφαρμόζεται στη βιομηχανία, για την αντιμετώπιση των εκπομπών NO_x από σταθερές πηγές ρύπανσης, ιδιαίτερα σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας [2, 6]. Οι Ozawa et al. [29] αναφέρουν ότι η τεχνολογία NH₃-SCR εφαρμόστηκε για πρώτη φορά το 1979 από Ιαπωνικές εταιρείες, σε βιομηχανικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας όπου γινόταν χρήση καυστήρων αργού πετρελαίου. Σημαντικότερο πλεονέκτημα της NH₃-SCR και της urea-SCR αποτελεί η υψηλή μετατροπή των NO_x, αφού περισσότερο από το 90% των παραγόμενων NO_x, μετατρέπονται σε N₂ και H₂O. Επίσης στη βιβλιογραφία αναφέρεται [30], πως μελετήθηκαν και δοκιμάστηκαν περισσότερα από 1000 καταλυτικά συστήματα για πιθανή εφαρμογή στην τεχνολογία NH₃-SCR. Οι κύριες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την SCR με NH₃ είναι:



Ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση της ουρίας ως πρόδρομη ένωση της αμμωνίας και ως αναγωγικό μέσο, για την εκλεκτική αναγωγή του NO. Εν συντομία, η διεργασία περιλαμβάνει εξάτμιση του διαλύματος της ουρίας και έκχυση των παραγόμενων ατμών σε μια προθερμενόμενη ζώνη, όπου υφίσταται υδρόλυση σύμφωνα με την αντίδραση:



Στη συνέχεια η αμμωνία που παράγεται αντιδρά με τα NO και NO₂ (Εξ. 1.1-1.3) που υπάρχουν στο καυσαέριο. Η τεχνολογία NH₃-SCR μπορεί να πραγματοποιηθεί ακόμα και απουσία O₂, παρόλο που τα βιομηχανικά καυσαέρια περιέχουν περίπου 8-15 %κ.ο. O₂ [31]. Παρόλα αυτά η παρουσία O₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας αποτελεί ένα πολύ σημαντικό παράγοντα, αφού πολλοί ερευνητές υποστηρίζουν ότι η απουσία του O₂ οδηγεί σε μείωση της δραστηριότητας του καταλύτη σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης [32].

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η τεχνολογία NH₃-SCR εφαρμόζεται κυρίως σε βιομηχανικές μονάδες, όπου στα καυσαέρια τους υπάρχουν υψηλές συγκεντρώσεις οξειδίων του θείου (SO₂). Η μελέτη σε στηριζόμενους καταλύτες ευγενών μετάλλων (Rh, Pt, Pd) έδειξε ότι ενώ αρχικά παρουσίασαν υψηλή μετατροπή NO προς N₂ [5,33], παρουσίασαν χαμηλή σταθερότητα παρουσία SO₂. Για αυτούς τους λόγους, σύντομα οι καταλύτες ευγενών μετάλλων αντικαταστάθηκαν από καταλύτες με μεταλλοξείδια ως δραστική φάση.

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται αρκετά οξειδία μετάλλων τα οποία παρουσιάζουν καλή ενεργότητα κατά την αντίδραση αναγωγής του NO. Συγκεκριμένα, οι Bosch et al. [34] μελέτησαν ένα μεγάλο αριθμό οξειδίων (V_2O_5 , Fe_2O_3 , CuO , Cr_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , CeO_2 , La_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3) ως προς την καταλυτική αναγωγή του NO με χρήση NH_3 ως αναγωγικού μέσου, με το V_2O_5 να παρουσιάζει την υψηλότερη δραστηριότητα. Επίσης μελετήθηκαν καταλύτες με μείγματα διαφόρων μεταλλοξειδίων στο υπόστρωμα όπου παρουσίασαν υψηλές τιμές ενεργότητας και εκλεκτικότητας προς N_2 με τη χρήση NH_3 ως αναγωγικού σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, οι Qi et al. [22] αναφέρουν ότι οι καταλύτες MnO_2-CeO_2 και $Mn_2O_3-WO_3-\gamma-Al_2O_3$ παρουσιάζουν υψηλή μετατροπή του NO σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο πρώτος καταλύτης αφού όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα που προκύπτουν, εμφανίζεται να είναι ιδιαίτερα δραστήσιος σε χαμηλές θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα παρουσιάζει τιμές μετατροπής του NO, $X_{NO}=54-87\%$ σε θερμοκρασίες 100-150°C.

Στη συνέχεια αρκετοί ερευνητές μελέτησαν την επίδραση του υποστρώματος του V_2O_5 σε μείγματα μεταλλοξειδίων. Συγκεκριμένα οι Shikada et al. [35, 36] ήταν από τους πρώτους που μελέτησαν την επίδραση του υποστρώματος σε μια σειρά καταλυτών βανάδιας, όπου βρέθηκε να εμφανίζουν την εξής σειρά δραστηριότητας: $TiO_2-SiO_2 > \gamma-Al_2O_3 > SiO_2$. Παράλληλα, οι Pearson et al. [37] διαπίστωσαν ότι η τιτάνια στη μορφή ανατάση διαθέτει μεγάλη επιφάνεια και παρουσιάζει χημική αντοχή παρουσία θειούχων ενώσεων, καθιστώντας την ως ένα ιδανικό υπόστρωμα για τη διασπορά των άλλων οξειδίων (δραστικής φάσης). Επίσης, από μελέτες της επίδρασης του φορέα στην καταλυτική ενεργότητα, παρατηρήθηκε ότι η ενεργότητα του V_2O_5 (δραστική φάση) ενισχύεται σημαντικά από την παρουσία του οξειδίου του τιτανίου (TiO_2) [31]. Οι Murakami et al. [38] οι οποίοι μελέτησαν μια σειρά από υποστρώματα (π.χ., TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 και MgO) απέδωσαν την υψηλή ενεργότητα του καταλυτικού συστήματος V_2O_5/TiO_2 στην παρόμοια κρυσταλλογραφική δομή που παρουσιάζουν τα δύο οξειδία.

Επίσης έχει βρεθεί ότι η μετατροπή του NO επηρεάζεται σημαντικά από το λόγο NH_3/NO . Η βέλτιστη μετατροπή του NO επιτυγχάνεται με λόγους $NH_3/NO > 1$. Για λόγο $NH_3/NO > 1$, η X_{NO} παραμένει σταθερή στη μέγιστη τιμή της [39,40]. Οι Pârvulescu et al. αναφέρουν ότι η παρουσία SO_2 στο μείγμα τροφοδοσίας της αντίδρασης επηρεάζει σημαντικά τόσο την κατανάλωση της NH_3 όσο και την απενεργοποίηση του καταλύτη, δημιουργώντας παράλληλα προβλήματα διάβρωσης στο σύστημα ροής, σύμφωνα με τις πιο κάτω αντιδράσεις:



Παρόλη την υψηλή δραστηριότητα και εκλεκτικότητα ως προς N_2 , η τεχνολογία NH_3 -SCR παρουσιάζει αρκετά προβλήματα. Τα σημαντικότερα από τα οποία είναι τα εξής:

(α) Η χρήση της NH_3 προκαλεί διάβρωση στα μηχανικά μέρη της διάταξης που χρησιμοποιείται στην τεχνολογία αυτή.

(β) Για τη σωστή και ασφαλή διαχείριση, μεταφορά και χρήση της NH_3 απαιτούνται πολύπλοκες και υψηλού κόστους εγκαταστάσεις, κάτι το οποίο οδηγεί σε αύξηση του συνολικού κόστους της τεχνολογίας.

(γ) Η θερμοκρασία αντίδρασης στις περισσότερες εφαρμογές είναι $300\text{-}400^\circ\text{C}$, γεγονός που καθιστά της τεχνολογία NH_3 -SCR ενεργειακά ασύμφορη. Να σημειωθεί ότι στις μέρες μας, έχουν αναπτυχθεί τεχνολογίες NH_3 -SCR σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ($T \approx 200^\circ\text{C}$).

(δ) Το όξινο θειικό αμμώνιο και το θειικό αμμώνιο που προκύπτουν (Εξ. 1.7,1.8) προκαλούν προβλήματα εναπόθεσης στις εγκαταστάσεις και στο μηχανολογικό εξοπλισμό.

(ε) Το SO_2 που προκύπτει από την καύση του θείου που υπάρχει στο καύσιμο οδηγεί σε απενεργοποίηση των καταλυτών που χρησιμοποιούνται (<3 χρόνια συνεχούς λειτουργίας).

(στ) Για μέγιστο βαθμό μετατροπής του NO ($X_{\text{NO}}=90\%$), και για λόγο $\text{NH}_3/\text{NO}=1$ μέρος της αμμωνίας δεν αντιδρά με αποτέλεσμα ποσότητα της να διαφεύγει στο περιβάλλον (NH_3 slip ≈ 10 ppm).

Στο Σχήμα 1.2 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής ενός τυπικού βιομηχανικού καυστήρα για τη χρήση της καταλυτικής τεχνολογίας NH_3 -SCR για την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO . Στην έξοδο του καυστήρα (boiler) πραγματοποιούνται μία σειρά από διεργασίες καθαρισμού και αναθέρμανσης των καυσαερίων πριν από την είσοδό τους στον αντιδραστήρα όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση NH_3 -SCR. Συγκεκριμένα, οι διεργασίες αυτές περιλαμβάνουν απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων με τη χρήση ηλεκτροστατικών φίλτρων (ESP, electrostatic precipitation or dust collector), απομάκρυνση

των SO_x (FGD, flue gas desulphurization) και αναθέρμανση του καυσαερίου με θερμό αέρα (APH, air preheater) ή άλλο αέριο (GGH, gas-gas heater) [41].



Σχήμα 1.2: Καταλυτική τεχνολογία NH_3 -SCR για σταθερές πηγές ρύπανσης NO_x . Όπου: APH (air preheater), ESP (electrostatic precipitator, or dust collector), FGD (flue gas desulphurization), και GGH (gas-gas heater).

1.3.2 Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή NO Παρουσία Υδρογόνου (H_2 -SCR)

Σήμερα καθίσταται επιτακτική η ανάγκη ανάπτυξης μιας νέας, πράσινης και χαμηλού κόστους de- NO_x τεχνολογίας για την αντιμετώπιση των εκπομπών NO_x από σταθερές και κινητές πηγές ρύπανσης. Αξίζει να σημειωθεί, ότι τα τελευταία χρόνια, παρατηρείται αυξημένο ενδιαφέρον για χρήση H_2 ως αναγωγικού μέσου στις τεχνολογίες SCR του NO (H_2 -SCR) [42, 43-59].

Η διαθεσιμότητα του H_2 στις βιομηχανικές μονάδες αναμένεται να αυξηθεί σημαντικά τα επόμενα χρόνια, αφού αυξάνεται παγκόσμια η απαίτηση για H_2 , ενώ παράλληλα αναμένεται παράλληλα και μείωση του κόστους του [60-62]. Πλέον, το H_2 χρησιμοποιείται σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες, κυρίως στην πετροχημική βιομηχανία, όπως σε αντιδράσεις παραγωγής μεθανόλης [63, 64] και μετατροπή της σε συνθετική βενζίνη [65, 66], αντιδράσεις υδρογονοδιάσπασης και υδρογόνωσης [67-69] παραγωγή αμμωνίας [70] και υδρογονανθράκων (διεργασία Fischer-Tropsch) [71-73].

Το H₂ μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι ένα ιδανικό αναγωγικό μέσο με την έννοια της φιλικότητας του προς το περιβάλλον, καθώς προϊόν της καύσης του είναι το H₂O και έτσι η χρήση του ως αναγωγικού μέσου στην καταλυτική αντίδραση H₂-SCR δεν συνδέεται με έκλυση CO₂ [3]. Το H₂ αντιδρά με το NO παρουσία O₂ σύμφωνα με τις πιο κάτω αντιδράσεις [5, 74]:



Στις αρχές της δεκαετίας του '60, οι Andersen et al. [75] ήταν από τους πρώτους ερευνητές που μελέτησαν την καταλυτική αντίδραση H₂-SCR του NO, στην παρουσία O₂. Το μείγμα τροφοδοσίας της αντίδρασης αποτελούσε προσομοίωση της σύστασης τροφοδοσίας μίας βιομηχανίας παραγωγής νιτρικού οξέος. Η μελέτη της καταλυτικής αντίδρασης H₂-SCR πραγματοποιήθηκε και σε εμπορικό στηριζόμενο καταλύτη ο οποίος διέθετε δραστική φάση λευκόχρυσου (Pt) και παλλαδίου (Pd). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα, έδειξαν ότι υψηλές τιμές μετατροπής των NO_x μπορούσαν να επιτευχθούν στην παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων H₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας της αντίδρασης (>5%) και σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 120°C. Αξίζει να αναφερθεί ότι ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε απενεργοποιείται πολύ γρήγορα υπό αυτές τις συνθήκες.

Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, το H₂ φαίνεται να αποτελεί ένα δραστικό αναγωγικό μέσο για την αναγωγή του NO, απουσία O₂ στο μείγμα τροφοδοσίας. Παρόλα αυτά, η καταλυτική αντίδραση δεν παρουσιάζει υψηλές τιμές εκλεκτικότητας ως προς N₂ [42, 76-90]. Οι Shelef και Gandhi [91] μελέτησαν την αντίδραση αναγωγής του NO με χρήση H₂, σε καταλύτες Cu/Cr₂O₃ η οποία βρέθηκε να οδηγεί σε παραγωγή NH₃. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 700°C, η παραγόμενη NH₃ μειωνόταν δραστικά. Από τα αποτελέσματα της έρευνας τους, προέκυψε το συμπέρασμα ότι η παραγωγή της NH₃ εξαρτάται άμεσα από τη θερμοκρασία αντίδρασης και από την συγκέντρωση του NO στην τροφοδοσία. Η σύσταση της τροφοδοσίας της αντίδρασης καθορίζει τα προϊόντα που προκύπτουν από την αντίδραση H₂-SCR. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν κατά την αντίδραση H₂-SCR και σε άλλα μεταλλοξειδία.

Τις τελευταίες δεκαετίες η έρευνα που πραγματοποιείται για την ανάπτυξη κατάλληλων καταλυτικών τεχνολογιών με βάση την αντίδραση H_2 -SCR, έδειξε πως η δραστηριότητα των μεταλλικά στηριζόμενων καταλυτών με δραστική φάση ένα ευγενές μέταλλο, ακολουθεί την εξής σειρά δραστηριότητας: $Pt > Pd > Rh > Ru$ [5, 90, 92]. Οι στηριζόμενοι καταλύτες Pt, παρουσίασαν την καλύτερη συμπεριφορά ως προς την αντίδραση H_2 -SCR του NO (X_{NO} , %) σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των $200^\circ C$ [42-53, 59]. Επίσης να αναφερθεί ότι οι στηριζόμενοι καταλύτες Pd επέδειξαν υψηλότερες τιμές εκλεκτικότητας προς N_2 (S_{N_2} , %) [57, 58]. Οι Yokota et al. [93] αναφέρουν ότι κατά τη μελέτη της αντίδρασης αναγωγής του NO με χρήση H_2 ως αναγωγικού μέσου και στην παρουσία O_2 στο ρεύμα τροφοδοσίας της αντίδρασης, ο καταλύτης Pt-Mo-Na/SiO₂ παρουσίασε υψηλή ενεργότητα και υψηλές τιμές εκλεκτικότητας προς N_2 ($S_{N_2} \approx 75\%$). Οι Machida et al. [94] μελέτησαν μια σειρά στηριζόμενων καταλυτών Pt σε διάφορα μεταλλοξειδία (TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, CeO₂) και στα μείγματα αυτών, για την αντίδραση NO/H₂/O₂. Από τους καταλύτες που μελετήθηκαν οι καταλύτες Pt/SiO₂ και Pt/Al₂O₃ παρουσίασαν την υψηλότερη ενεργότητα σε θερμοκρασίες $100-200^\circ C$. Επίσης από τους στηριζόμενους καταλύτες σε μείγμα μεταλλοξειδίων που μελετήθηκαν ο καταλύτης Pt/TiO₂-ZrO₂ παρουσιάζεται ως ο πιο ενεργός, αφού εμφανίζει τιμές μετατροπής $X_{NO}=89\%$ και τιμές εκλεκτικότητας $S_{N_2}=53\%$ σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T=90^\circ C$).

Οι Costa et al. [19, 49-52, 60, 95, 96] μελέτησαν την ενεργότητα και την εκλεκτικότητα ως προς N_2 μιας σειράς στηριζόμενων καταλυτών Pt σε υποστρώματα μεταλλοξειδίων (TiO₂, CaO, CeO₂, Y₂O₃, SiO₂) για την εκλεκτική αναγωγή του NO παρουσία H_2 σε οξειδωτικές συνθήκες στη θερμοκρασιακή περιοχή $150-400^\circ C$. Από τους καταλύτες που μελετήθηκαν οι καταλύτες Pt/MgO και Pt/CeO₂, παρουσίασαν την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά. Τα αποτελέσματα της έρευνας οδήγησαν στην ανάπτυξη ενός νέου εξαιρετικά δραστικού και εκλεκτικού καταλύτη σε μείγμα μεταλλοξειδίων. Συγκεκριμένα, ο καταλύτης Pt/MgO-CeO₂ [42] παρουσίασε υψηλές τιμές μετατροπής NO ($X_{NO}=70-95\%$) και υψηλές τιμές εκλεκτικότητας ($S_{N_2} \approx 82\%$) σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T=150^\circ C$) όπως επίσης και ένα διευρυμένο παράθυρο θερμοκρασιακής λειτουργίας. Επίσης, αξίζει να αναφερθεί ότι ο συγκεκριμένος καταλύτης παρουσιάζει υψηλή σταθερότητα με το χρόνο αντίδρασης παρουσία H_2O , SO_2 , CO και CO_2 στο ρεύμα τροφοδοσίας. Το καταλυτικό αυτό σύστημα, κατοχυρώθηκε με ένα αριθμό Διπλωμάτων Ευρεσιτεχνίας και πλέον αναγνωρίζεται ως το καλύτερο καταλυτικό σύστημα για άμεση εφαρμογή της τεχνολογίας H_2 -SCR [97].

Ωστόσο, παρά την εξαιρετική δραστηριότητα και εκλεκτικότητα του τελευταίου καταλύτη, υπάρχουν έντονες γενικότερες ανησυχίες σχετικά με την εφαρμογή της τεχνολογίας H₂-SCR. Η υψηλή αναφλεξιμότητα και εκρηκτικότητα του υδρογόνου, όπως και τα υψηλά ποσοστά καύσης του σε ισχυρά οξειδωτικές συνθήκες αποτελούν περιοριστικούς παράγοντες για την επιτυχή πρακτική εφαρμογή της τεχνολογίας H₂-SCR σε σταθερές πηγές ρύπανσης. Επιπλέον, η χρήση της τεχνολογίας H₂-SCR για την μείωση των NO_x από κινητές πηγές ρύπανσης (π.χ., αυτοκίνητα, πλοία) καθίσταται δύσκολη λόγω των ανησυχιών που αφορούν κυρίως τους ιδιαίτερα αυξημένους κινδύνους που περικλείει η διαθεσιμότητα και ο χειρισμός του H₂ [98].

1.3.3 Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή NO Παρουσία Υδρογονανθράκων (HC-SCR)

Η Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή του NO με χρήση υδρογονανθράκων (HC-SCR) έχει μελετηθεί διεξοδικά τα τελευταία χρόνια, ως πιθανή εναλλακτική de-NO_x τεχνολογία της NH₃-SCR [4, 5]. Κύριο πλεονέκτημα της καταλυτικής αυτής τεχνολογίας έγκειται στη χρήση υδρογονανθράκων (HC) ως αναγωγικού μέσου. Οι HC απαντώνται στα καυσαέρια των περισσότερων βιομηχανικών μονάδων και μέσων μεταφοράς, όπου γίνεται χρήση ορυκτών καυσίμων, γεγονός που τους καθιστά ιδανικό αναγωγικό μέσο [5]. Το 1990 οι Held et al. [99] και Iwamoto et al. [100] μελέτησαν την εκλεκτική αναγωγή του NO με χρήση αλκανίων ή αλκενίων ως αναγωγικών μέσων σε ισχυρά οξειδωτικές συνθήκες. Από τότε, πολλοί ερευνητές, άρχισαν να μελετούν την τεχνολογία HC-SCR, με αποτέλεσμα να ανακοινωθούν πάνω από πενήντα καταλύτες μέχρι το 1992 [101]. Οι καταλύτες που μελετήθηκαν ως προς την HC-SCR του NO μπορούν να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες: (α) στηριζόμενοι καταλύτες ευγενών μετάλλων, (β) ζεόλιθοι και (γ) καταλύτες μεταλλικών οξειδίων [102].

Οι Iwamoto et al. [100, 103] και οι Held et al. [99, 104] υπήρξαν οι πρώτοι ερευνητές που μελέτησαν την αντίδραση HC-SCR του NO σε ζεόλιθο Cu-ZSM-5, χρησιμοποιώντας ως αναγωγικά μέσα, αλκάνια ή αλκένια. Η αντίδραση βρέθηκε να ευνοείται παρουσία περίσσειας οξυγόνου. Πολλοί ερευνητές στη συνέχεια ασχολήθηκαν με τη μελέτη της αντίδρασης για ένα μεγάλο αριθμό ζεόλιθων ιοντο-εναλλαγής (Cu- [105, 106], Fe- [99, 106], Pt-[107, 108], Co- [109, 110] κ.α.), οι οποίοι βρέθηκαν ενεργοί για την πιο πάνω αντίδραση. Παρόλα αυτά, οι ζεόλιθοι δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε βιομηχανικές εφαρμογές de-NO_x λόγω της απενεργοποίησης που εμφανίζουν υπό υδροθερμικές συνθήκες, της

δηλητηρίασης τους παρουσία SO₂ [105, 106] και του μικρού θερμοκρασιακού παράθυρου λειτουργίας τους [99, 106].

Εκτεταμένη μελέτη της αντίδραση HC-SCR για την εκλεκτική αναγωγή του NO, πραγματοποιήθηκε σε απλά και σε στηριζόμενα οξειδία μετάλλων. Από την έρευνα των Iwamoto et al. [106, 111, 112], Bethke et al. [113, 114] και Tabata et al. [115] προέκυψε ότι τα απλά οξειδία που μελετήθηκαν για την αντίδραση, όπως: SiO₂, TiO₂, V₂O₅, Cr₂O₃, MnO₂, Fe₂O₃, CoO, NiO, ZrO₂, παρουσίασαν πολύ χαμηλή ή/και μηδενική ενεργότητα. Αντίθετα οι Kintaichi et al. [116] αναφέρουν ότι μεταλλοξειδία όπως η Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, TiO₂ και ZrO₂, παρουσιάζουν μικρή ενεργότητα κατά την καταλυτική αντίδραση του NO, με το Al₂O₃ να παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή μετατροπής NO (X_{NO}=32%) στου 300°C. Οι Hamada et al. [117, 118] πραγματοποίησαν μελέτες για την πιο πάνω αντίδραση, σε στηριζόμενα οξειδία μετάλλων (Cu, Co, Ni, Mn, Fe, Ag, V, κ.α.) σε υπόστρωμα Al₂O₃ και SiO₂. Τα οξειδία των μετάλλων με υπόστρωμα το Al₂O₃ εμφανίζονται να είναι οι πιο ενεργοί καταλύτες για την αντίδραση HC-SCR του NO σε μεταλλοξειδία. Στη συνέχεια μελετήθηκε η ενεργότητα στηριζόμενων καταλυτών μετάλλων μετάπτωσης (Cu, Co, Ag, V, Cr) σε υπόστρωμα Al₂O₃ από τους Miyadera et al. [119]. Ο καταλύτης Ag/Al₂O₃ εμφανίζει την μεγαλύτερη ενεργότητα (X_{NO}=80%) σε θερμοκρασία 400°C.

Οι στηριζόμενοι καταλύτες ευγενών μετάλλων εμφανίζουν την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά για την εκλεκτική αναγωγή του NO με τη χρήση HC, σε ισχυρά οξειδωτικές συνθήκες και σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (T=120-250°C) [4, 5, 120-124]. Ερευνητικές μελέτες από τον Burch et al. [121] πραγματοποιήθηκαν για την αντίδραση SCR του NO με τη χρήση προπενίου ως αναγωγικού μέσου, σε στηριζόμενους καταλύτες Pt. Τα αποτελέσματα έδειξαν, πως όσο αυξάνεται η φόρτιση Pt τόσο αυξάνεται και η ενεργότητα του καταλύτη, ενώ επιπλέον για συγκεκριμένη φόρτιση μετάλλου η βέλτιστη τιμή X_{NO} εμφανίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία αντίδρασης. Εντούτοις, η μετατροπή του NO δεν είναι πλήρως εκλεκτική ως προς N₂ αφού κατά την αντίδραση παράγεται N₂O (μέχρι και 40%).

Οι Hamada et al. [129] κατά τη μελέτη της αντίδρασης SCR του NO με χρήση προπανίου σε ισχυρά οξειδωτικές συνθήκες, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ενεργότητα που παρουσιάζουν οι στηριζόμενοι καταλύτες Pt, εξαρτάται κυρίως από το είδος του υποστρώματος τους και το είδος των HC που χρησιμοποιούνται ως αναγωγικό μέσο της αντίδρασης. Συγκεκριμένα, οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο καταλύτης

Pt/Al₂O₃ παρουσιάζει ενεργότητα για την αντίδραση NO/C₃H₈/O₂ προς N₂ στους 300-400°C. Οι Hamada et al., αναφέρουν ότι η ενεργότητα που παρουσιάζει ο καταλύτης Pt/Al₂O₃, οφείλεται κυρίως στην ενέργεια που παρουσιάζουν τα ευγενή μέταλλα με το οξείδιο του αλουμινίου. Η ενέργεια μεταξύ των Pt και Al₂O₃ μπορεί να αποδοθεί στο φαινόμενο spillover ή gas face transfer κάποιων ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης από το Pt στο Al₂O₃ ή και το αντίθετο. Η δραστηριότητα του HC, NO, και O₂ φαίνεται να εξαρτάται από το Pt και το Al₂O₃ που ενεργούν ως τα δραστικά είδη της αντίδρασης.

Ο Obuchi et al. [120] μελέτησαν τη καταλυτική συμπεριφορά διαφόρων ευγενών μετάλλων (Rh, Ru, Ir και Pt) κατά την αντίδραση C₃H₆-SCR του NO σε οξειδωτικές συνθήκες και σε θερμοκρασίες 150-400°C. Από τους καταλύτες που μελετήθηκαν, οι καταλύτες Pt και Rh παρουσίασαν υψηλή μετατροπή NO ($X_{NO} \approx 55\%$). Ο καταλύτης Pt βρέθηκε να παρουσιάζει την υψηλότερη μετατροπή NO στους 250°C, ενώ οι καταλύτες Rh και Ru παρουσίασαν τη μέγιστη μετατροπή τους στους 350°C. Αξίζει στο σημείο αυτό να αναφερθεί ότι οι καταλύτες Pt εμφάνισαν χαμηλές τιμές εκλεκτικότητας προς N₂ ($S_{N_2} \approx 30\%$) σε αντίθεση με τους καταλύτες Rh ($S_{N_2} \approx 86\%$), για την αντίδραση αναγωγής του NO με τη χρήση προπενίου ως αναγωγικό μέσο [108, 130]. Επίσης αξίζει να αναφερθεί ότι οι καταλύτες ευγενών μετάλλων βρέθηκαν να μην απενεργοποιούνται τόσο εύκολα, στην παρουσία νερού ή/και SO₂ στην τροφοδοσία της αντίδρασης [108, 130].

Σε πρόσφατη μελέτη τους, οι Goula et al. [164] αναφέρουν ότι κατά την μελέτη της αντίδρασης C₃H₆-SCR του NO και στην παρουσία περίσσειας O₂, η σειρά ενεργότητας των καταλυτών που μελετήθηκαν είναι η εξής: Pd > Pt > Ir. Επίσης αναφέρουν ότι τα τρία στερεά παρουσίασαν παρόμοιες τιμές μετατροπής του NO ($X_{NO} \approx 40\%$) ενώ παρουσίασαν σχετικά υψηλές τιμές εκλεκτικότητας προς N₂ σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης.

Αρχικά οι μελέτες της τεχνολογίας HC-SCR επικεντρώθηκαν στη χρήση αναγωγικών όπως το προπάνιο και το προπένιο και στη χρήση υδρογονανθράκων οι οποίοι συναντώνται κυρίως στα καυσαέρια των περισσοτέρων βιομηχανικών μονάδων και μέσω μεταφοράς, όπου γίνεται χρήση ορυκτών καυσίμων. Πολλές έρευνες που πραγματοποιήθηκαν τα τελευταία χρόνια, αναφέρουν ότι η χρήση οξυγονωμένων υδρογονανθράκων ως αναγωγικών μέσω στην τεχνολογία SCR, μπορεί να προωθούν σε μεγάλο βαθμό την αντίδραση εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής του NO προς N₂ [131]. Η χρήση αλδευδών ή αλκοολών ως αναγωγικών μέσω σε καταλύτες ευγενών μετάλλων ή μετάλλων μετάπτωσης ή/και

μεταλλοξειδίων σε υπόστρωμα Al_2O_3 φαίνεται να ενισχύουν την καταλυτική αναγωγή των NO_x [132].

Οι Hamada et al. [129] όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, υποστηρίζουν πως η αναγωγή του NO εξαρτάται άμεσα από το αναγωγικό μέσο της αντίδρασης. Οι τελευταίοι ερευνητές [131, 133] μελέτησαν την επίδραση διαφόρων αναγωγικών μέσων για τη μετατροπή του NO , σε καταλύτες Al_2O_3 και στην παρουσία 10 %κ.ο. O_2 στο μείγμα τροφοδοσίας της αντίδρασης. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών έδειξαν ότι οι τιμές μετατροπής του NO αυξήθηκαν σε σχέση με τα αναγωγικά μέσα ως εξής: μεθάνιο < διάφορα αλκάνια, αρωματικές ενώσεις < αλκένια < αλκοόλες. Αξίζει να αναφερθεί ότι συγκεκριμένα η μεθανόλη αποδείχτηκε να είναι ένα εξαιρετικό αναγωγικό μέσο, ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης.

Με βάση τη διεθνή βιβλιογραφία [16, 135] η αιθανόλη φαίνεται να παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα για χρήση της ως αναγωγικό μέσο, για πρακτική εφαρμογή της εκλεκτικής αναγωγής των NO_x και δεν παρουσιάζει τα προβλήματα ή τους περιορισμούς άλλων αναγωγικών μέσων (π.χ., H_2 ή NH_3). Η αιθανόλη φαίνεται να αποτελεί ένα ιδανικό αναγωγικό μέσο της τεχνολογίας SCR για την αναγωγή του NO . Σημαντικό πλεονέκτημα της αιθανόλης ή βιο-αιθανόλης αποτελεί η μεγάλη διαθεσιμότητα της, καθώς χρησιμοποιείται ήδη σε μεγάλο βαθμό σε διάφορους βιομηχανικούς τομείς, όπως: βιομηχανίες οικιακών προϊόντων [136], αυτοκινητοβιομηχανία [137], στη φαρμακοβιομηχανία [138], στη βιομηχανία παρασκευής χημικών ουσιών [139] και σε διυλιστήρια [140]. Σε αυτό το σημείο πρέπει να προστεθεί η σταδιακή αύξηση στη ζήτηση βιο-αιθανόλης (10-15% το χρόνο), η οποία αναμένεται να οδηγήσει σε ενίσχυση της διαθεσιμότητάς της μέσα στα επόμενα χρόνια [141]. Για αυτό το λόγο, η τεχνολογία εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής των NO_x με τη χρήση αιθανόλης είναι μια υποσχόμενη τεχνολογία η οποία θα μπορούσε στο μέλλον να οδηγήσει σε σταδιακή αντικατάσταση των υφιστάμενων τεχνολογιών NH_3 -SCR ή urea-SCR.

Οι πιο αξιόλογοι καταλύτες που βρέθηκαν να προωθούν την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO με χρήση αιθανόλης μπορούν να διακριθούν σε δύο κύριες κατηγορίες: α) τους στηριζόμενους καταλύτες ευγενών μετάλλων όπως το παλλάδιο (Pd) και το λευκόχρυσο (Pt) [142, 143] και β) τους στηριζόμενους καταλύτες αργύρου (Ag) [135, 144, 145]. Και οι δύο κατηγορίες καταλυτών παρουσιάζουν αυξημένη καταλυτική ενεργότητα προς την εν λόγω αντίδραση σε συνθήκες περισσειας οξυγόνου.

1.3.3.1 Στηριζόμενοι Καταλύτες Ευγενών Μετάλλων

Οι στηριζόμενοι καταλύτες ευγενών μετάλλων κυρίως Pt και Pd, αναφέρονται ως από τους πλέον αξιόλογους καταλύτες για την αντίδραση εκλεκτικής αναγωγής του NO με χρήση αιθανόλης ως αναγωγικό μέσο [50, 98, 146-148].

Σημαντικές μελέτες προς αυτή τη κατεύθυνση πραγματοποιήθηκαν από τους Baldanza et al. [149], όπου μελετήθηκε η συμπεριφορά του καταλύτη Pd/Al₂O₃ κατά την αντίδραση NO/EtOH/O₂. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν η ενεργότητα και εκλεκτικότητα των καταλυτών Pd/Al₂O₃ και Pd-20Mo/Al₂O₃ για την εκλεκτική αναγωγή του NO παρουσία αιθανόλης σε οξειδωτικές συνθήκες, στη θερμοκρασιακή περιοχή 250-320°C. Ο καταλύτης Pd/Al₂O₃ παρουσίασε υψηλότερες τιμές μετατροπής NO σε σχέση με τον καταλύτη Pd-20Mo/Al₂O₃ σε όλες τις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν. Επιπλέον, ο καταλύτης Pd/Al₂O₃ παρουσίασε πλήρη μετατροπή της αιθανόλης και υψηλές τιμές εκλεκτικότητας προς CO₂ ($S_{CO_2} = 89\%$) στους 320°C. Αξίζει να αναφερθεί ότι κατά την αντίδραση NO/EtOH/O₂ δεν φαίνεται να παράγεται ακεταλδεΐδη ενώ αντίθετα ο καταλύτης παρουσιάζει υψηλές τιμές εκλεκτικότητας προς αιθυλένιο. Οι de Mello et al. [142], μελέτησαν τους καταλύτες Pd/Al₂O₃, Pd-8Mo/Al₂O₃ και Pd-20Mo/Al₂O₃ για την αντίδραση NO/EtOH ως προς την μετατροπή του NO και της EtOH και ως προς την εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N₂ και CO₂. Τα αποτελέσματα τους βρέθηκαν να συμφωνούν με αυτά των Baldanza et al. [149], αφού ο καταλύτης Pd/Al₂O₃ βρέθηκε να παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές μετατροπής NO και EtOH σε όλες τις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν, ενώ παρουσίασε σχετικά υψηλές τιμές εκλεκτικότητας προς N₂ ($S_{N_2} \approx 70\%$) και σχετικά χαμηλές τιμές εκλεκτικότητας προς CO₂ ($S_{CO_2} \approx 45\%$). Οι de Mello et al. [143], πραγματοποίησαν μελέτες για την καταλυτική αναγωγή του NO με τη χρήση αιθανόλης ως αναγωγικό μέσο για τους στηριζόμενους καταλύτες Pd-MoO₃/Al₂O₃ και Pd/CeO₂-ZrO₂. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι ο καταλύτης Pd/CeO₂-ZrO₂ παρουσιάζει υψηλότερες τιμές μετατροπής του NO και τιμές εκλεκτικότητας ως προς N₂ σε σύγκριση με τον καταλύτη Pd-MoO₃/Al₂O₃. Συγκεκριμένα ο καταλύτης Pd/CeO₂-ZrO₂ εμφανίζει τη μεγαλύτερη ενεργότητα ($X_{NO} = 72\%$) και υψηλότερες τιμές εκλεκτικότητας προς N₂ ($S_{N_2} = 86\%$) και CO₂ ($S_{CO_2} = 87\%$) σε θερμοκρασία 300°C.

Σε πρόσφατη δουλειά τους, οι Joubert et al. [150], πραγματοποίησαν μελέτες που αφορούν τη σύγκριση διαφόρων αλκοολών ως αναγωγικά μέσα για την αντίδραση εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής του NO για τον καταλύτη Pt/Al₂O₃. Η χρήση της

αιθανόλης ως αναγωγικό μέσο βρέθηκε να προωθεί σε μικρό βαθμό την αντίδραση, αφού ο καταλύτης παρουσίασε χαμηλές τιμές μετατροπής του NO με $X_{NO_{max}}=27\%$ στους 225°C.

Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα διαφόρων στηριζόμενων καταλυτικών συστημάτων Pd και Pt σε μεταλλοξειδία ως υποστρώματα για την αντίδραση NO/EtOH/O₂, όπως αυτά παρουσιάζονται στη διεθνή βιβλιογραφία.

Πίνακας 1.1: Συγκριτικά αποτελέσματα διαφόρων μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών για την αντίδραση NO/EtOH/O₂

Καταλύτης	T _{max} (°C)	X _{NO} (%)	S _{N₂} (%)	References
1%Pd/Al ₂ O ₃	320	52	52	[149]
1%Pd-20Mo/Al ₂ O ₃	320	14	59	[149]
1%Pd-8Mo/Al ₂ O ₃	300	60	67	[143]
1%Pd/ZrO ₂	300	9	47	[163]
1%Pd-14.3%Ba/ZrO ₂	300	8	71	[163]
1%Pd/CeO ₂ -ZrO ₂	300	72	86	[143]
1%Pt/Al ₂ O ₃	225	27	--	[150]

1.3.3.2 Στηριζόμενοι Καταλύτες Αργύρου (Ag)

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής του NO σε N₂ και η δυνατότητα μίας πιθανής βιομηχανικής εφαρμογής της, σε ισχυρά οξειδωτικές συνθήκες, έδωσε το έναυσμα οι στηριζόμενοι καταλύτες Ag που παρουσίασαν καλή καταλυτική συμπεριφορά ως προς την αντίδραση HC-SCR (X_{NO} %, S_{N_2} %), να μελετηθούν και ως προς την αντίδραση EtOH-SCR. Μελετήθηκε διεξοδικά η επίδραση της φόρτισης στο συγκεκριμένο μέταλλο, της φύσης του υποστρώματος, καθώς και της διασποράς και οξειδωτικής κατάστασης των στηριζόμενων μεταλλικών κρυσταλλιτών στην τελική ενεργότητα και σταθερότητα του καταλύτη [119, 135, 151, 152, 165].

Οι Miyadera et al. [119, 135, 151, 152], μελέτησαν την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO με χρήση HC και οξυγονωμένων HC ως αναγωγικό μέσο σε καταλύτες Ag. Συγκεκριμένα μελέτησαν την καταλυτική συμπεριφορά διάφορων στηριζόμενων καταλυτών Ag και σύγκριναν την συμπεριφορά τους με άλλους στηριζόμενους καταλύτες (Co/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃, V/Al₂O₃, Cr/Al₂O₃) ως προς την αντίδραση αναγωγής του NO με χρήση προπενίου και άλλων οξυγονωμένων υδρογονανθράκων, στην παρουσία H₂O και σε ισχυρά οξειδωτικές συνθήκες [119]. Οι καταλύτες Cu/Al₂O₃, V/Al₂O₃ και Cr/Al₂O₃ που μελετήθηκαν παρουσίασαν χαμηλές τιμές ενεργότητας στην παρουσία και μη 10 %κ.ο.H₂O στην τροφοδοσία της αντίδρασης. Επίσης διαπιστώθηκε ότι ο καταλύτης Co/Al₂O₃, ενώ παρουσίασε υψηλές τιμές ενεργότητας κατά την αντίδραση, απουσία H₂O, η ενεργότητα μειώθηκε δραστικά κατά την παρουσία H₂O στο ρεύμα τροφοδοσίας της αντίδρασης. Αντιθέτως, ο καταλύτης Ag/Al₂O₃ κατά την αντίδραση C₃H₆-SCR εμφανίζεται να παρουσιάζει την μεγαλύτερη μετατροπή NO (X_{NO}, %) κατά την παρουσία και απουσία H₂O στο ρεύμα τροφοδοσίας της αντίδρασης, σε σχέση με τους άλλους καταλύτες που μελετήθηκαν. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο συγκεκριμένος καταλύτης παρουσίασε εξαιρετική σταθερότητα, αφού η τιμή της μετατροπής του NO διατηρήθηκε σταθερή για 100h συνεχούς αντίδρασης και στην παρουσία 10 %κ.ο.H₂O στη τροφοδοσία της αντίδρασης. Επίσης μελετήθηκε η επίδραση της φόρτισης του μετάλλου και της φύσης του αναγωγικού μέσου στην καταλυτική συμπεριφορά του συστήματος. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο καταλύτης 2 %κ.β.Ag/Al₂O₃ επιδεικνύει πολύ υψηλές τιμές μετατροπής NO σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης. Συγκεκριμένα, ο τελευταίος καταλύτης, παρουσίασε εξαιρετική ενεργότητα ως προς την αντίδραση EtOH-SCR, αφού παρουσίασε εξαιρετικά υψηλές τιμές μετατροπής NO (X_{NO} =99%) για θερμοκρασίες αντίδρασης στην περιοχή 250-350°C. Επιπλέον στις θερμοκρασίες αυτές παρατηρείται πλήρης μετατροπή της αιθανόλης σε CO και CO₂.

Πιο συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα των Miyadera et al. [151] έδειξαν πως όσο αυξάνεται η φόρτιση του Ag από 0-4.0 %κ.β., η ενεργότητα του καταλύτη αυξάνεται σταδιακά, σε χαμηλές θερμοκρασίες της αντίδρασης. Από την άλλη, οι καταλύτες 1.5-2.5 %κ.β.Ag/Al₂O₃ παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές ενεργότητας σε υψηλές θερμοκρασίες της αντίδρασης. Λόγω των αποτελεσμάτων αυτών, ο Miyadera et al. [151] κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο καταλύτης 2.0-2.4 %κ.β.Ag/Al₂O₃ παρουσιάζει την υψηλότερη ενεργότητα και ένα διευρυμένο παράθυρο θερμοκρασιακής λειτουργίας (300-500 °C), ακόμη και στη παρουσία H₂O στην τροφοδοσία της αντίδρασης. Πρέπει να σημειωθεί ότι, κατά την αντίδραση NO/EtOH/O₂ στον καταλύτη Ag/Al₂O₃, εκτός από το κύριο προϊόν της

αντίδρασης, N_2 , παρατηρήθηκε και σημαντική ποσότητα παραπροϊόντων όπως N_2O , NH_3 , CH_3CN και HCN . Οι τιμές των συγκεντρώσεων των προϊόντων αυτών διαφέρουν ανάλογα με τη θερμοκρασία της αντίδρασης, τη φόρτιση του μετάλλου στον καταλύτη, την παρουσία υγρασίας και την συγκέντρωση της αιθανόλης στο μείγμα τροφοδοσίας της αντίδρασης.

- **Μηχανισμός και Κινητική της Αντίδρασης EtOH-SCR**

Οι μηχανισμοί που έχουν προταθεί μέχρι σήμερα για την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO με τη χρήση $EtOH$ σε στηριζόμενους καταλύτες αργύρου, προϋποθέτουν τον σχηματισμό ενδιάμεσων ειδών – NCO σε κρυσταλλίτες αργύρου και στο υπόστρωμα [152-162, 165] τα οποία φαίνεται να προωθούν σε μεγάλο βαθμό την αντίδραση αναγωγής των NO_x .

Οι Ukisu et al. [152] και οι Chafic et al. [153] με τη χρήση φασμάτων FTIR και πειραμάτων DRIFTS αντίστοιχα, που πραγματοποιηθήκαν στον καταλύτη Ag/Al_2O_3 παρατήρησαν τον σχηματισμό ειδών – NCO μετά από αντίδραση $NO/EtOH/O_2$. Συγκεκριμένα τα αποτελέσματα των πειραμάτων DRIFTS, αποδεικνύουν το σχηματισμό των ειδών αυτών, αφού στα φάσματα υπέρυθρου που λήφθηκαν παρουσιάζονται κορυφές που αντιστοιχούν σε είδη – NCO , τα οποία σχηματίζονται κατά την αντίδραση σε θερμοκρασία $250^\circ C$.

Σε περαιτέρω μελέτη των ενδιάμεσων ειδών που προαναφέρθηκαν, προχώρησαν οι Bion et al. [154] οι οποίοι εξέτασαν επίσης τον τρόπο με τον οποίο αντιδρούν τα είδη αυτά κατά τη διάρκεια της αντίδρασης $NO/EtOH/O_2$. Οι τελευταίοι ερευνητές πραγματοποίησαν πειράματα in situ FTIR-MS σε καταλύτες Ag/Al_2O_3 και Al_2O_3 θέλοντας να αποδείξουν την σχέση μεταξύ της παρουσίας αργύρου και ισοκυανικών ειδών στην επιφάνεια του καταλύτη. Αξίζει να αναφερθεί ότι βιβλιογραφικές μελέτες των τελευταίων χρόνων αναφέρουν τον σχηματισμό ισοκυανικών ειδών κατά την αντίδραση $CO+NO$ σε στηριζόμενους καταλύτες ευγενών μετάλλων [154]. Αναφέρουν ότι σε στηριζόμενους καταλύτες Pt, Pd, Ru και Rh σε υπόστρωμα μεταλλοξειδίων δεν παρατηρείται ποτέ σχηματισμός ισοκυανικών ειδών στο μέταλλο. Τα μέταλλα αυτά φαίνεται να παίζουν έμμεσο ρόλο στην αναγωγή του μορίου NO . Συγκεκριμένα, φαίνεται ότι αρχικά το NO προσροφάται διασπαστικά στην επιφάνεια του μετάλλου, ενώ στη συνέχεια μέσω διάχυσης (spillover) τα άτομα του αζώτου μετατοπίζονται

στο υπόστρωμα και αντιδρούν με το μόριο του CO σχηματίζοντας έτσι ισοκυανικές ενώσεις στο υπόστρωμα.

Στη συγκεκριμένη μελέτη [154] οι ερευνητές αναφέρουν ότι τα ισοκυανικά είδη σχηματίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες από ότι η θερμοκρασία διάσπασης του NO η οποία αποτελεί και το αρχικό βήμα για τη δημιουργία των NCO. Τα αποτελέσματα αυτά εξηγούν την ανάγκη υψηλών θερμοκρασιών για την αντίδραση SCR των NO_x με χρήση αιθανόλης. Όσον αφορά την εν λόγω αντίδραση σε στηριζόμενους καταλύτες Ag, έχει προταθεί ότι τα είδη -NCO προκύπτουν από την αντίδραση προσροφημένων μορίων NO και CO στην επιφάνεια του μετάλλου. Συγκεκριμένα, αρχικά σχηματίζονται τα είδη Ag⁺CN τα οποία ισομερίζονται σε ισοκυανικά είδη προσροφημένα στο μέταλλο (Ag⁺NC) και τα οποία στη συνέχεια οξειδώνονται σε Ag⁺NCO. Επιπλέον, μέσω διάχυσης (spillover) είναι δυνατόν να σχηματιστούν τα αντίστοιχα είδη στο υπόστρωμα (Al³⁺NCO). Στο Σχήμα 1.3 παρουσιάζεται σχηματικά ο προτεινόμενος μηχανισμός αντίδρασης σχηματισμού των ειδών NCO για την αντίδραση NO+CO στον καταλύτη Ag/Al₂O₃. Αξίζει να αναφερθεί ότι οι Bion et al. [154] στη συγκεκριμένη μελέτη προτείνουν επίσης πιθανά μηχανιστικά βήματα για την αντίδραση NO/EtOH/O₂ στον καταλύτη Ag/Al₂O₃.

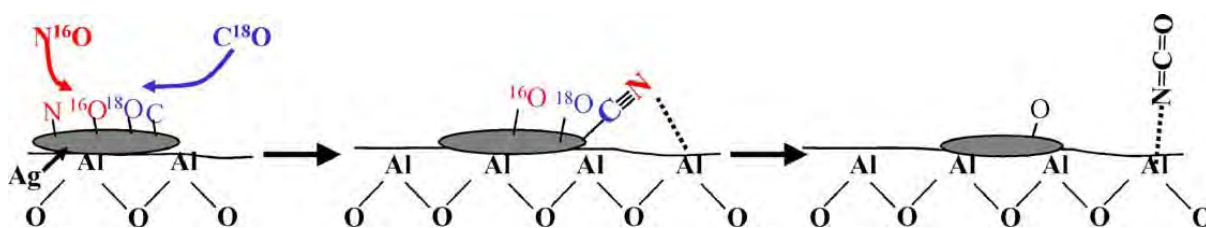
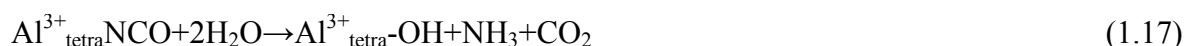
- Αντίδραση 1^η (2 υποθέσεις)



- Αντίδραση 2^η

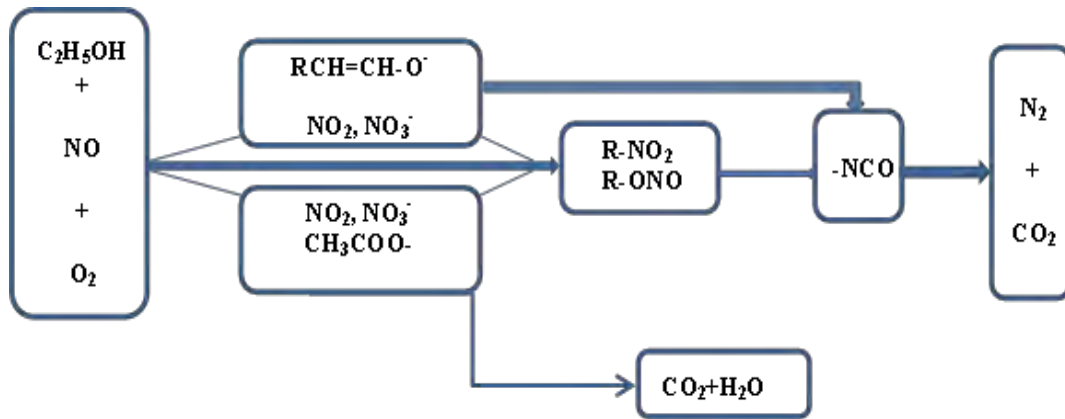


- Αντίδραση 3^η



Σχήμα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση του προτεινόμενου μηχανισμού αντίδρασης σχηματισμού ειδών NCO για την αντίδραση NO+CO για τον καταλύτη Ag/Al₂O₃ [154].

Οι Yu [156] και Wu [157] με τη χρήση τεχνικής DRIFTS μελέτησαν λεπτομερώς τον μηχανισμό της εκλεκτικής καταλυτικής αντίδρασης των NO_x με χρήση αιθανόλης για το καταλυτικό σύστημα $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Οι ερευνητές έδειξαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στον σχηματισμό ενολικών ενώσεων στην επιφάνεια του καταλύτη και στον σημαντικό ρόλο που διαδραματίζουν στον σχηματισμό των ισοκυανικών ειδών. Επιπλέον προτείνουν ένα νέο μηχανισμό αντίδρασης αναγωγής των NO_x με αιθανόλη για τον καταλύτη $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα *in situ* DRIFTS. Συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα των πειραμάτων DRIFTS αποδεικνύουν τον σχηματισμό ενολικών ενώσεων στην καταλυτική επιφάνεια μετά από αντίδραση $\text{NO}/\text{EtOH}/\text{O}_2$ σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η κορυφή που αντιστοιχεί σε ενολικές ενώσεις είναι η κύρια κορυφή που εμφανίζεται και κατά την αντίδραση EtOH/O_2 [156]. Τα αποτελέσματα αυτά οδήγησαν τους ερευνητές στο συμπέρασμα ότι οι ενολικές ενώσεις προκύπτουν από τη μερική οξείδωση της αιθανόλης στον καταλύτη $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι οι ίδιοι ερευνητές, μελέτησαν την αλληλεπίδραση των προσροφημένων επιφανειακών ενολικών ειδών με τη χρήση δυναμικών πειραμάτων κατά την αντίδραση EtOH/O_2 και μετά από εναλλαγή της τροφοδοσίας της αντίδρασης σε NO/O_2 . Κατά την αντίδραση EtOH/O_2 εμφανίζονται ισχυρές κορυφές που αντιστοιχούν σε ενολικές ενώσεις και μικρότερες κορυφές που αντιστοιχούν σε acetates. Όταν η τροφοδοσία της αντίδρασης αλλάξει σε NO/O_2 τότε οι κορυφές αυτές μειώνονται δραστικά και εμφανίζονται κορυφές που αντιστοιχούν σε $-\text{NCO}$, ενώ όταν τα ενολικά είδη καταναλωθούν πλήρως, νιτρικά και acetates είδη γίνονται τα κυρίως προσροφημένα είδη στην επιφάνεια του $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Τα αποτελέσματα αυτά οδήγησαν τους ερευνητές στο συμπέρασμα ότι οι ενολικές ενώσεις αντιδρούν με προσροφημένα είδη NO και παίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό των ειδών $-\text{NCO}$ άρα και στην υψηλή μετατροπή των NO_x κατά την αντίδραση EtOH-SCR [156-158, 165]. Στο Σχήμα 1.4 παρουσιάζεται ο προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης εκλεκτικής αναγωγής των NO_x στον καταλύτη $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ με χρήση αιθανόλης ως αναγωγικού μέσου της αντίδρασης.

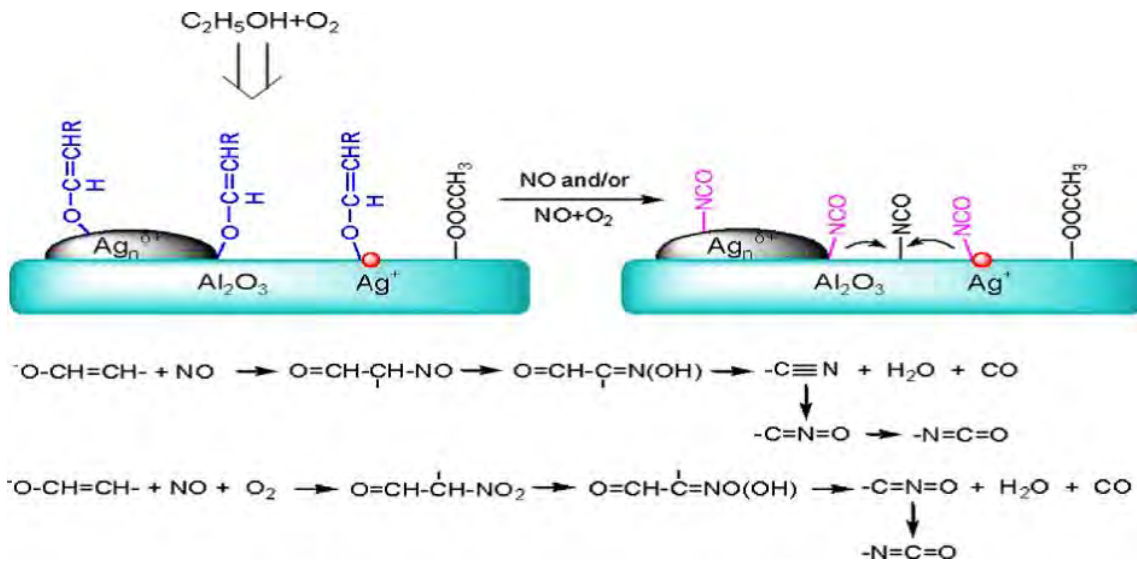


Σχήμα 1.4: Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού της αντίδρασης EtOH-SCR που προτάθηκε από τους Wu et al. στον καταλύτη Ag/Al₂O₃ [165].

- **Επίδραση Φόρτισης Ag (%κ.β.)**

Οι στηριζόμενοι καταλύτες Ag, όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη ενεργότητα για την αντίδραση NO/EtOH/O₂ [119, 135, 151, 152]. Μέχρι σήμερα, πραγματοποιήθηκαν πολλές μελέτες για την κατανόηση του μηχανισμού της αντίδρασης EtOH-SCR των NO_x, με επικρατέστερο τον μηχανισμό που παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.4. [165]. Οι Yan et al. [163] ασχολήθηκαν με το ρόλο της φόρτισης του Ag στον καταλύτη Ag/Al₂O₃ ως προς την εκλεκτική αναγωγή των NO_x με τη χρήση αιθανόλης. Συγκεκριμένα μελετήθηκε ο ρόλος που διαδραματίζει ο άργυρος στον σχηματισμό των ενολικών ενώσεων με τη χρήση καταλυτικών και κινητικών πειραμάτων και πειραμάτων in-situ DRIFTS-MS. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν στηριζόμενοι καταλύτες Ag (0-8 %κ.β.) σε υπόστρωμα Al₂O₃. Κατά την μερική οξείδωση της αιθανόλης στο Al₂O₃, οι ενολικές ενώσεις προσροφούνται σε κέντρα Al. Κατά την μερική οξείδωση της αιθανόλης στους καταλύτες 2 %κ.βAg/Al₂O₃ και 4 %κ.βAg/Al₂O₃ βρέθηκαν να σχηματίζονται κοντά η πάνω στο μέταλλο, ενώ παράλληλα από τα αποτελέσματα που προκύπτουν φαίνεται καθαρά ότι η αύξηση της φόρτισης του Ag ενισχύει σημαντικά τον σχηματισμό ενολικών ειδών. Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι ο σχηματισμός των acetates παραμένει ο ίδιος ανεξαρτήτως της φόρτισης του αργύρου, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι τα οξικά είδη προσροφούνται στα κέντρα Al. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι ενολικές ενώσεις που είναι προσροφημένες πάνω/κοντά στα κέντρα Ag αντιδρούν με προσροφημένα είδη NO_x

σχηματίζοντας είδη $-NCO$ στην επιφάνεια του Ag. Βασισμένοι στα αποτελέσματα που προέκυψαν από την τελευταία εργασία οι ερευνητές προτείνουν ένα απλοποιημένο μοντέλο σχηματισμού των ειδών $-NCO$ κατά την αντίδραση εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής των NO_x με αιθανόλη στον καταλύτη Ag/ Al_2O_3 .



Σχήμα 1.5: Προτεινόμενο μοντέλο σχηματισμού ενολικών ενώσεων και σχηματισμού ειδών $-NCO$ στον καταλύτη Ag/ Al_2O_3 [162].

1.4 Βιβλιογραφία

- [1] V.Ponec, J.Catal.A: Chemical 133 (1998) 221-239.
- [2] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis and F. Berti, Appl. Catal. B 18 (1998) 1-36.
- [3] R.J. Pusateri, J.R. Katzer, W.H. Manogue, Alche Journal, 202 (1974)219-227.
- [4] T. Tabata, M. Kokitsu, O. Osaka, Catal. Today, 22 (1994) 147-169.
- [5] V.I. Pârvulescu, P. Grange, B. Delmon, Catal. Today, 46 (1998) 233-316.
- [6] Α.Μ. Ευσταθίου, Σημειώσεις Μαθήματος «Κατάλυση» Πανεπιστήμιο Κύπρου, Λευκωσία (2005).
- [7] A. Amirnazmi, J. E. Benson and M. Boudart, J. Catal., 30 (1973) 55-65.
- [8] A. Amirnazmi and M. Boudart, J. Catal., 39 (1975) 383-394.
- [9] S. Pancharatnum, K.J. Lim and D.M. Manson, Chem. Eng. Sci., 30 (1975) 781-787.
- [10] R.J. Wu, T.Y. Chou and C.T. Yeh, Appl. Catal. B: Environ., 6 (1995) 105-116.
- [11] K.I. Tanaka and A. Sasahara, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 155 (2000) 13-22.
- [12] A. Gervasini, P. Carniti and V. Ragaini, Appl. Catal. B: Environ., 22 (1999) 201-213.
- [13] T.W.Root and L.D. Schmidt, Surf. Sci., 134 (1983) 30-45.
- [14] G.K. Borescov, Spec. Discuss. Faraday Soc., 41 (1996) 263-276.
- [15] M. Iwamoto, H. Hamada, Catal. Today 10 (1991) 57-71.
- [16] E. Joubert, X. Courtois, P. Marecot, C. Canaff, D. Duprez, J. Catal. 243 (2006) 252-262.
- [17] H. Papp, D.P. Sadbe, Appl. Catal. B: Environ., 60 (2005) 65-71.
- [18] P. Araya, F. Gracia, J. Cortés and E.E. Wolf, Appl. Catal. B: Environ., 38 (2002) 77-90.
- [19] K.D. Filiatoura, X.E. Verykios, C.N. Costa and A.M. Efstathiou, J. Catal. 183 (1999) 323-335.
- [20] S.J. Huang, A.B. Walters and M.A. Vannice, J. Catal. 192 (2000) 29-47.

- [21] X. Zhang, A.B. Walters and M.A. Vannice, *J. Catal.* 155 (1995) 290-302.
- [22] G. Qi, R.T. Yang, *J. Catal.* 217 (2003) 434-441.
- [23] L. Singoredjo, R. Korver, F. Kapteijn, J. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 1 (1992) 297-316.
- [24] Q. Yu, X. Wang, N. Xing, H. Yang, S. Zhang, *J. Catal.* 245 (2007) 124-132.
- [25] V.I. Pârvulescu, P. Grange, B. Delmon, *Appl. Catal. B: Environ.* 33 (2001) 223-237.
- [26] V.I. Pârvulescu, M.A. Centeno, O. Dupont, R. Bârjega, R. Ganea, B. Delmon, P. Grange, *Catal. Today* 54 (1999) 507-519.
- [27] V.I. Pârvulescu, P. Oelker, P. Grange, B. Delmon, *Appl. Catal. B: Environ.* 16 (1998) 1-17.
- [28] V.I. Pârvulescu, M.A. Centeno, P. Grange, B. Delmon, *J. Catal.* 191 (2000) 445-455.
- [29] Y. Ozawa, K. Urashima, *Quarterly Review No.19/ April 2006*, 63-76.
- [30] F. Janssen, R. Meijer, *Catal. Today* 16 (1993) 157-288.
- [31] J.N. Armor, *Catal. Today* 38 (1997) 163-167.
- [32] M. Inomata, A. Miyamoto, Y. Murakami, *J. Catal.* 62 (1980) 140-148.
- [33] F.I. Boer, L.L. Hegedus, T.R. Gouker, H.P. Zak, *Chem. Technol.* 312 (1990) 312-319.
- [34] H. Bosch, F. Janssen, *Catal. Today* 2 (1988) 369-532.
- [35] T. Shikada, K. Fujimoto, T. Kunugi, H. Tominaga, S. Kaneko, Y. Kubo, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 20 (1981) 91-95.
- [36] T. Shikada, K. Fujimoto, T. Kunugi, H. Tominaga, *J. Chem. Tech. Biothechnol. A* 33 (1983) 446-454.
- [37] I.M. Pearson, H. Ryu, W.C. Wong, K. Nobe, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 22 (1983) 381-389.

- [38] Y. Murakami, M. Inomata, K. Mori, T. Ui, K. Suzuki, A. Miyamoto, T. Hattori, in: G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs (Eds.), *Preparation of Catalysts III, Studies in Surface Science and Catalysis*, 16 (1983) 531-542.
- [39] A. Kato, S. Matsuda, Y. Wakajima, *J. Phys. Chem.* 85 (1981)1710-1713.
- [40] C. Odenbrand, S. Lundin, L. Anderson, *Appl. Catal.* 18 (1985) 335-352.
- [41] G.G.Olympiou, PhD Thesis, University of Cyprus, (2011).
- [42] C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *Appl. Catal. B: Environ.* 72 (2006) 241-253.
- [43] B. Frank, G. Emig, A. Renken, *Appl. Catal. B: Environ.* 19 (1998) 45-57.
- [44] R. Burch, M.D. Coleman, *Appl. Catal. B: Environ.* 23 (1999) 115-121.
- [45] A. Ueda, T. Nakao, M. Azuma, T. Kobayashi, *Catal. Today* 45 (1998) 135-138.
- [46] K. Yokota, M. Fukui, T. Tanaka, *Appl. Surf. Sci.* 121/122 (1997) 273-277.
- [47] R. Burch, P.J. Millington, A.P. Walker, *Appl. Catal. B: Environ.* 4 (1994) 65-94.
- [48] M. Fukui, K. Yokota, K. Shokubai, *Catal. Catal.* 36 (1994) 160.
- [49] C.N. Costa, V.N. Stathopoulos, V.C. Belessi, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 197 (2001) 350-364.
- [50] C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *Environ. Chem. Lett.* 2 (2004) 55-58.
- [51] C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 2620-2630.
- [52] C.N. Costa, P.G. Savva, C. Andronikou, P. Lambrou, K. Polychronopoulou, V.C. Belessi, V.N. Stathopoulos, P.J. Pomonis, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 209 (2002) 456-471.
- [53] J. Shibata, M. Hashimoto, K. Shimizu, H. Yoshida, T. Hattori, A. Satsuma, *J. Phys. Chem. B* 108 (47) (2004) 18327-18335.
- [54] L. Fu, K.T. Chuang, *Energy Fuels* 3 (1989) 740-743.
- [55] M. Machida, S. Ikeda, D. Kurogi, T. Kijima, *Appl. Catal. B: Environ.* 35 (2001) 107-116.
- [56] M. Machida, T. Watanabe, *Appl. Catal. B: Environ.* 52 (2004) 281-286.

- [57] T. Nanba, C. Kohno, S. Masukawa, J. Uchisawa, N. Nakayama, A. Obuchi, *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 353-364.
- [58] M. Machida, *Catal. Surveys Jpn.* 5 (2) (2002) 91-102.
- [59] A.M. Efstathiou, C.N. Costa, J.L.G. Fierro, Novel Catalyst for the Reduction of NO to N₂ with Hydrogen under NO_x Oxidation Conditions, Spanish Patent No. ES200300368 (2003); US Patent No. 7105137 (2006); European Patent Application No. 03704721; Japanese Patent Application No. 2003-567568.
- [60] C.N.Costa and A.M. Efstathiou, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 3010-3020.
- [61] National Academy of Engineering, “The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs”, National Academy Press, 2004.
- [62] K.-A. Adamson, *Energy Policy*, 32 (2004) 1231.
- [63] I. Alstrup and M.T. Tavares, *J. Catal.*, 135 (1992) 147-155.
- [64] T.B. Beebe, D.W. Goddman, B.D. Kay and T.J. Yates, *J. Chem. Phys.*, 87 (1987) 2305.
- [65] I. Alstrup, I. Chorkendorff and S. Ullmann, *Surf. Sci.*, 234 (1990) 79-86.
- [66] H.J. Topfer, *Gas Wasserfach*, 117 (1976) 412-415.
- [67] J.R. Rostrup-Nielsen, *Catal. Today*, 18 (1993) 305-324.
- [68] I. Alstrup, *J. Catal.*, 109 (1998) 241-251.
- [69] S.T. Ceyer, Q.Y. Yang, M.B. Lee, J.D. Beckerle and A.D. Johnson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*
- [70] A.T. Ashcroft, A.K. Cheetham, M.L.H. Green and P.D.F. Vernon, *Nature*, 352 (1991) 225-226.
- [71] J.T. Richardson and S.A. Paripatyadar, *Appl. Catal.*, 61 (1990) 293-309.
- [72] I.M. Bodrov and L.O. Apelbaum, *Kinet. Katal.*, 8 (1967) 379.
- [73] I.M. Bodrov and L.O. Apelbaum, *Kinet. Katal.*, 5 (1964) 696.
- [74] Y. Li, J.N. Armor, *Appl. Catal. B* 1 (1992) L31-L40.

- [75] H.C. Andersen, W.J. Green, D.R. Steele, *Ind. Eng. Chem.* 53 (3) (1961) 199-204.
- [76] B. Rausenberger, W. Swiech, A.K. Schmid, C.S. Rastomjee, W. Emgel, A.M. Bradshaw *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94 (1998) 963-970.
- [77] R. Dumpelmann, N.W. Cant, D.L. Trimm, in: A. Frennet, J.-M. Bastin (Eds.), *3rd ICC and Automotive Pollution Control*, vol. 2, 1994, p. 13.
- [78] K. Tomishige, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Catal.* 157 (1995) 472-481.
- [79] W.C. Hecker, A.T. Bell, *J. Catal.* 92 (1985) 247-259.
- [80] A. Hornung, M. Muhler, G. Ertl, *Catal. Lett.* 53 (1998) 77-81.
- [81] T.P. Kobylinski, B.W. Taylor, *J. Catal.* 33 (1974) 376-384.
- [82] S.J. Huang, A.B. Walters, M.A. Vannice, *J. Catal.* 173 (1998) 229-237.
- [83] R. Burch, S. Scire, *Catal. Lett.* 27 (1994) 177-186.
- [84] T.M. Salama, R. Ohnishi, T. Shido, M. Ichikawa, *J. Catal.* 162 (1996) 169-178.
- [85] T. Tanaka, K. Yokota, H. Doi, M. Sugiura, *Chem. Lett.* 273 (1997).
- [86] A. Lindstedt, D. Strõmberg, M.A. Milh, *Appl. Catal.* 116 (1994) 109-126.
- [87] D. Ferri, L. Forni, M.A.P. Dekkers, B.E. Nieuwenhuys, *Appl. Catal. B: Environ.* 16 (1998) 339-345.
- [88] A. Wildermann, Ph.D. Thesis, University of Erlangen, Nurnberg, 1994.
- [89] M. Shelef, H.S. Gandhi, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 11 (1) (1972) 2.
- [90] M. Shelef, H.S. Gandhi, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 11 (4) (1972) 393.
- [91] M. Shelef, H.S. Gandhi, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 13 (1972) 80.
- [92] K.C. Taylor, R.L. Klimisch, *J. Catal.* 30 (1973) 478-484.
- [93] K. Yokota, M. Fukui, T. Tanaka, *Appl. Surf. Sci.* 121/122 (1997) 273-277.
- [94] M. Machida, S. Ikeda, D. Kurog and T. Kijima, *Appl. Catal. B: Environ.* 35 (2001) 107-116.

- [95] C.N. Costa, PhD Thesis, University of Cyprus, 2003.
- [96] C.N. Costa, P.G. Savva, J.L.G. Fierro and A.M. Efstathiou, *Appl. Catal. B: Environ.*, 75 (2007) 147-156.
- [97] A. M. Efstathiou, C.N. Costa and J.L.G. Fierro, Spanish patent: ES 2 192 985 B1 (2005), US patent: 7, 105, 137 B2 (2006), European patent 03704721 (2008),.
- [98] L.Y. Valanidou, C.P. Theologides, G.G. Olympiou, P.G. Savva, C.N. Costa, *Recent Patents on Catalysis*, 2012, 1, 74-78.
- [99] W. Held, A. König, T. Richter and L. Puppe, SAE paper No. 900496, 1990.
- [100] M. Iwamoto, *Proc. Meet. Catal. Technol. Removal of NO*, Tokyo, Jan. 1990, p17.
- [101] M. Shelef, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 209-225.
- [102] A. Fritz, V. Pichon, *Appl. Catal. Today* 13 (1997) 1-25.
- [103] M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Yu-u, S. Shundo, N. Mizuno, *Shokubai* 32 (1990) 430-438.
- [104] W. Held, A. König, *Ger. Offen*, DE 3 642 018, 1987
- [105] M. Iwamoto, H. Yahiro, S. Shundo, Y. Yu and N. Mizuno, *Appl. Catal.*, 69 (1991) L15-L19.
- [106] S. Sato, H. Hirabayashi, H. Yahiro, N. Mizuno and M. Iwamoto, *Catal. Lett.*, 12 (1992) 193-199.
- [107] K.C.C. Kharas, H.J. Robota, D.J. Liu and A.K. Datye, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2 (1993) 207-224.
- [108] H. Hirabayashi, H. Yahiro, N. Mizuno and M. Iwamoto, *Chem. Lett.*, 21 (1993) 2235-2236.
- [109] Y. Li, J.N. Armor, *Appl. Catal. A: Gen.*, 188 (1992) 211-217.
- [110] Y. Li, J.N. Armor, *Appl. Catal. A: Gen.*, 183 (1992) 107-120.
- [111] T. Torikai, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Catal. Lett.* 9 (1991) 91-95.
- [112] H. Hosose, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Chem. Lett.* (1991) 1859-1860.

- [113] K.A. Bethke, D. Alt, M.C. Kung, *Catal. Lett.* 25 (1994) 37-48.
- [114] K.A. Bethke, M.C. Kung, B. Yang, M. Slah, D. Alt, C. Li, H.H. Kung, *Catal. Today* 26 (1995) 169-183.
- [115] M. Tabata, H. Hamada, F. Suganuma, T. Yoshinari, H. Tsuchida, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Yto, *Catal. Lett.* 25 (1994) 55-60.
- [116] Y. Kintaichi, H. Hamada, M. Tabata, M. Sasaki and T. Ito, *Catal. Lett.* 6 (1990) 239-244.
- [117] H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito and M. Tabata, *Appl. Catal.* 75 (1991) L1-L8.
- [118] M. Inaba, Y. Kintaichi and H. Hamada, *Proc. 1st Int. Cong. On Environ. Catal. Pisa, 1995*, p.327.
- [119] T. Miyadera, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2 (1993) 199-205.
- [120] A. Obuchi, A. Ohi, M. Nakamura, A. Ogata, K. Mizuno and H. Ohuchi, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2 (1993) 71-80.
- [121] R. Burch, P.J. Millington and A.P. Walker, *Appl. Catal. B: Environ.*, 4 (1995) 65-94.
- [122] D.K. Captain, K.L. Roberts and M.D. Amiridis, *Catal.Today* 42 (1998) 93-100.
- [123] R. Burch, J.A.Sullivan and T.C. Watling, *Catal. Today* 42 (1998) 13-23.
- [124] R. Burch and A. Ramli, *Appl. Catal. B* 15 (1998) 63-73.
- [125] M.D. Amiridis, K.L. Roberts and C.J. Perreria, *Appl. Catal. B: Environ.*, 14 (1997) 203-209.
- [126] G.R. Bamwenda, A. Ogata, A. Obuchi, J. Oi, K. Mizuno and J. Skrzypek, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2 (1993) 71-80.
- [127] E.A. Efthimiades, S.C. Christoforou, A.A. Nikolopoulos and I.A. Vasalos, *Appl. Catal. B: Environ.*, 22 (1999) 91-106.
- [128] E. Seker, J. Cavatio, E. Gulari, P. Lorpongpaiboon and S. Osuwan, *Appl. Catal. A: Gen.*, 183 (1999) 121-134.
- [129] M. Inaba, Y. Kintaichi and H. Hamada, *Catal. Lett.* 36 (1996) 223-227.

- [130] G. Zhang, T. Yamaguchi, H. Kawakami and T. Suzuki, *Appl. Catal. A: Gen.*, 1 (1992) L1519.
- [131] H. Hamada, *Catal. Today* 22 (1994) 21-40.
- [132] P.W. Park, Method for preparing doped oxide catalysts for lean NO_x exhaust. US6703343 (2004).
- [133] H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasak and T. Ito, *Sekiyu Gakkaishi*, 36 (1993) 149-154.
- [134] E. Joubert, X. Courtois, P. Marecot, C. Canaff, D. Duprez, *J. Catal.* 243 (2006) 252-262.
- [135] T. Miyadera, *Appl. Catal. B: Environ.*, 16 (1998) 155-164.
- [136] M.G. Russel, *Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action and Resistance. Clin Microbiol Rev* 1999; 12 (1): 147-179.
- [137] J. Goettemoeller, A. Goettemoeller, *Sustainable Ethanol: Biofuels, Biorefineries, Cellulosic Biomass, Flex-fuel Vehicles, and Sustainable Farming for Energy Independence* Prairie Oak Publishing 2007.
- [138] J.M. Appel. Physicians are not Bootleggers: The short, peculiar life of the medicinal alcohol movement. *Bulletin of the History of Medicine* 2008; 82 (2):355.
- [139] B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm, *Biorefineries-industrial Processes and Products* Wiley, (2008).
- [140] A.E. Wheals, L.C. Basco, D.M.G. Alves, H.V. Amorim, Fuel ethanol after 25 years. *Trends in Biotechnology* 1999; 17 (12): 482-487.
- [141] *The Ethanol Fact Book CFDC: Clean Fuels Development Coallition*, (2007).
- [142] L.F. de Mello, F.B. Noronha, M. Schmal, *J. Catal.* 220 (2003) 358-371.
- [143] L.F. De Mello, M.A.S. Baldanza, F.B. Noronha, M. Schmal, *Catal. Today* 85 (2003) 3-12.
- [144] Y.H. Yeom, M. Li, M.H.W. Sachtler, *J. Catal.* 246 (2007) 413-427.
- [145] J.H. Lee, S.J. Schmiege, S.H. Oh, *Appl. Catal. A: Gen.* 342 (2008) 78-86.
- [146] L.Y. Valanidou, C.P. Theologides, A.A. Zorpas, P.G. Savva, C.N. Costa, *Appl. Catal. B: Environ.*, 107 (2011) 164-176.

- [147] C.N. Costa, L. Valanidou, P.G. Savva, C. Theologides, EU Patent Application, 10390001.5/EP10390001.
- [148] T.E. Hoost, R.J. Kudla, K.M. Collins, *Appl. Catal. A: Gen.*, 13 (1997) 59-67.
- [149] M.A.S. Baldanza, L.F. de Mello, A. Vannice, F.B. Noronha, M. Schmal, *J. Catal.* 192 (2000) 64-76.
- [150] E. Joubert, X. Courtois, P. Marecot, D. Duprez, *Appl. Catal. B: Environ.*, 64 (2006)103-110.
- [151] T. Miyadera, *Appl. Catal. B: Environ.*, 13 (1997) 157-165.
- [152] Y. Ukisu, T. Miyadera, A. Abe and K. Yoshida, *Catal. Lett.* 39 (1996) 265-267.
- [153] T. Chafik, S. Kameoka, Y. Ukisu, T. Miyadera, *J. of Mol. Catal. A: Chemical* 136 (1998) 203-211.
- [154] N. Bion, J. Saussey, M. Haneda, and M. Daturi, *J. Catal.* 217 (2003) 47-58.
- [155] Y. Yu, H. He, Q. Feng, H. Gao, X. Yang, *Appl. Catal. B: Environ.*, 49 (2004) 159-171.
- [156] Q. Wu, H. He, Y. Yu, *Appl. Catal. B: Environ.*, 61(2005) 107-113.
- [157] W.U. Qiang, Y.U. Yunbo, H.E. Hong, *Chin. J. Catal.* 2006, 27 (11), 993-998.
- [158] J.H. Lee, S.J. Schmiege, S.H. Oh, *Appl. Catal. A: Gen.*, 342 (2008) 78-86.
- [159] H. He, Y. Li, X. Zhang, Y. Yu, C. Zhang, *Appl. Catal. A: Gen.*, 375 n(2010) 258-264.
- [160] A. Flura, F. Can, X. Courtois, S. Royer, D. Duprez, *Appl. Catal. B: Environ.*, 126 (2012) 275-289.
- [161] W.L. Jhonson, G.B. Fischer, T.J. Toops, *Catal. Today* 184 (2012) 166-177.
- [162] Y. Yan, Y. Yu, H. He, J. Zhao, *J. Catal.* 293 (2012) 13-26.
- [163] F.T. Vieira, M. Auxiliadora, S. Baldanza, M. Schmal, *Catal. Today* 149 (2010) 304-308.
- [164] M.A. Goula, N.D. Charisiou, K.N. Papageridis, A. Delimitis, E. Papista, E. Pachatouridou, E.F. Iliopoulou, G. Marnellos, M. Konsolakis, I.V. Yentekakis, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016) 1629-1641.
- [165] H. Deng, Y. Yu, H. He, *Chinese Journal of Catalysis* 36 (2015) 1312-1320.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1 Εισαγωγή

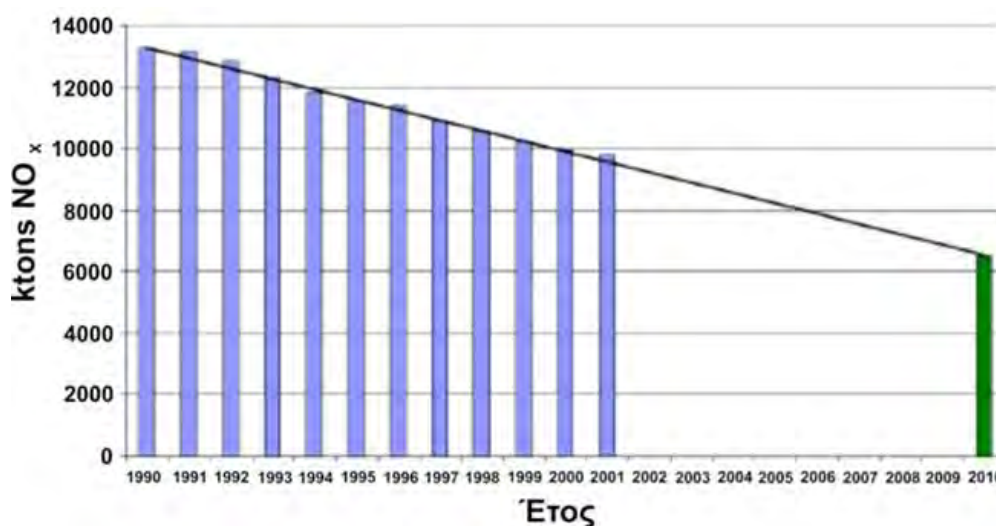
Η αλματώδης ανάπτυξη του σύγχρονου πολιτισμού σχετίζεται άρρηκτα με την ραγδαία ανάπτυξη της βιομηχανίας. Η καύση ορυκτών καυσίμων όπως το κάρβουνο, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, αποτελούν τον κύριο τρόπο ενεργειακής τροφοδότησης της βιομηχανίας μέχρι σήμερα. Η συνεχής χρήση των αποθεμάτων των υγρών και στερεών συμβατικών καυσίμων όπως επίσης και η αύξηση της περιβαλλοντικής ρύπανσης οδηγούν σε ένα ενεργειακό και οικολογικό αδιέξοδο. Με κύριο γνώμονα τη διασφάλιση της ποιότητας της ζωής των επόμενων γενεών, απαιτείται η λήψη μέτρων για αναστροφή της εικόνας που παρουσιάζει το περιβάλλον σήμερα. Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται σημαντική πρόοδος στην εξεύρεση εναλλακτικών και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, αλλά και εναλλακτικών καυσίμων. Το ενδιαφέρον φαίνεται να στρέφεται στη παραγωγή βιοκαυσίμων και κυρίως στην αιθανόλη ως βιοκαύσιμο, η οποία θεωρείται ένα εξαιρετικό εναλλακτικό καύσιμο σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα πετρελαίου [1-5]. Η αιθανόλη ή βιοαιθανόλη, μπορεί να παραχθεί από οποιαδήποτε βιολογικά υλικά τα οποία περιέχουν ζάχαρη, άμυλο και κυτταρίνη, όπως το καλαμπόκι, η μελάσα και το ζαχαροκάλαμο [6]. Με την εφαρμογή των εναλλακτικών τεχνολογιών να βρίσκονται ακόμη σε αρχικό στάδιο, η λήψη άμεσων και καθοριστικών μέτρων για τον περιορισμό των ρυπογόνων εκπομπών προς το περιβάλλον από τη χρήση των σημερινών τεχνολογιών κρίνεται αναγκαία.

2.2 Ατμοσφαιρική Ρύπανση

Οι βιομηχανικές όπως και άλλες ανθρωπογενείς δραστηριότητες συνέβαλαν στην αύξηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης με άμεσο αντίκτυπο τόσο στο περιβάλλον όσο και στον άνθρωπο. Η ρύπανση μπορεί να διακριθεί σε αστική και βιομηχανική, σε ρύπανση ατμόσφαιρας, νερού και εδάφους, ενώ αποτελεί ένα από τα κυριότερα προβλήματα σε παγκόσμιο επίπεδο. Ως *ατμοσφαιρική ρύπανση* καλείται η παρουσία στην ατμόσφαιρα ρύπων σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια, που έχουν ως αποτέλεσμα την αλλοίωση της δομής, της σύστασης και των χαρακτηριστικών της ατμόσφαιρας. Αυτές οι αλλαγές μπορούν να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία, στους ζωντανούς οργανισμούς και τα

οικοσυστήματα και γενικά να καταστήσουν το περιβάλλον ακατάλληλο για τις επιθυμητές χρήσεις του [7].

Οι κυριότεροι ατμοσφαιρικοί ρύποι είναι τα οξειδία του αζώτου, το διοξείδιο του θείου, οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC), το μονοξείδιο του άνθρακα, ο μόλυβδος και τα αιωρούμενα σωματίδια. Στο Σχήμα 2.1 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι εκπομπές NO_x (χιλιάδες τόνοι) στην Ε.Ε μεταξύ 1990-2001 και εκτίμηση μέχρι το 2010 σύμφωνα με οδηγία της επιτροπής της Ε.Ε. για τον καθορισμό ανώτατων ορίων εκπομπών αέριων ρύπων. Όπως παρατηρείται, υπάρχει μια σταδιακή μείωση των εκπομπών NO_x λόγω της χρήσης de- NO_x καταλυτικών τεχνολογιών, παρά την αυξημένη παραγωγή ενέργειας που έχει παρατηρηθεί.



Σχήμα 2.1: Εκπομπές NO_x (χιλιάδες τόνους, kt tons) στην Ε.Ε. μεταξύ 1990-2001 και εκτίμηση μέχρι το 2010 [7].

2.3 Προέλευση Οξειδίων του Αζώτου

Οξειδία του αζώτου ή NO_x , ονομάζονται οι αέριες ενώσεις, που αποτελούνται κυρίως από το μονοξείδιο του αζώτου (NO) και το διοξείδιο του αζώτου (NO_2). Οι εκπομπές των οξειδίων του αζώτου (NO_x) προέρχονται κυρίως από δύο τομείς της ανθρώπινης δραστηριότητας: (α) τροχοφόρα οχήματα με μηχανές εσωτερικής καύσης (π.χ., αυτοκίνητα, αεροπλάνα, πλοία) και (β) ευρύτερη βιομηχανική δραστηριότητα (π.χ., σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, διυλιστήρια, βιομηχανικές μονάδες παραγωγής νιτρικού οξέος, κ.α.). [8]. Τα NO_x παράγονται κατά την καύση (οξείδωση) των συμβατικών καυσίμων (πετρέλαιο,

βενζίνη, φυσικό αέριο) με τον αέρα. Περίπου το 95% των παραγόμενων NO_x από σταθερές πηγές καύσης εκπέμπεται ως μονοξείδιο του αζώτου (NO) [9,10].

Το μεγαλύτερο μέρος του παραγόμενου NO προέρχεται από την αντίδραση του N₂ με το O₂ που υπάρχει στον ατμοσφαιρικό αέρα, σύμφωνα με τον μηχανισμό Zeldovich [8]. Ο ρυθμός σχηματισμού του είναι αρκετά ευαίσθητος σε σχέση με τη θερμοκρασία και πραγματοποιείται γρήγορα σε θερμοκρασίες 1600°C - 1900°C [10]. Σύμφωνα με τον μηχανισμό Zeldovich οι αντιδράσεις που είναι υπεύθυνες για το σχηματισμό των NO_x είναι οι ακόλουθες [8,10]:



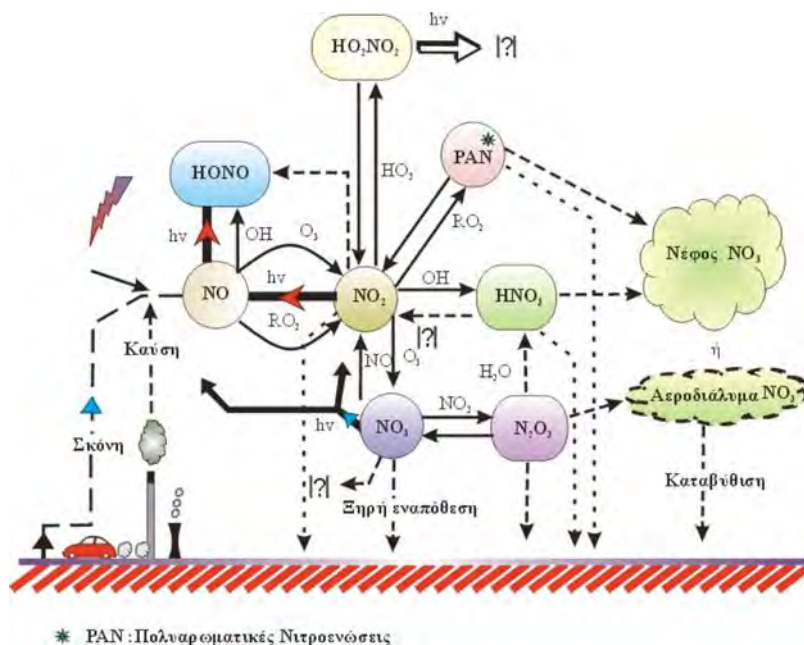
Όπου O*, N*: Ελεύθερες ρίζες οξυγόνου και αζώτου αντίστοιχα.

Επίσης, το NO παράγεται σε μικρές ποσότητες από τα καύσιμα που περιέχουν οργανικό άζωτο όπως το πετρέλαιο και ο άνθρακας. Ο σχηματισμός του εξαρτάται από τη συγκέντρωση οξυγόνου στον αέρα και από την περιεκτικότητα των καυσίμων σε άζωτο (N₂). Η καύση του αζώτου που περιέχεται στα καύσιμα και η μετατροπή του σε NO εξαρτάται κυρίως από το λόγο αέρα/καυσίμου όπως επίσης και από το βαθμό ανάμιξής του [10]. Παρόλο που το NO είναι ένα θερμοδυναμικά ασταθές μόριο με ΔG⁰=-86 kJ/mol, στην ατμόσφαιρα παρουσιάζεται να είναι αρκετά σταθερό λόγω της μεγάλης ενέργειας ενεργοποίησης που απαιτείται για να διασπαστεί σε N₂ και O₂ [8].

2.3.1 Αντιδράσεις NO_x στην Ατμόσφαιρα

Τα οξείδια του αζώτου παίζουν σημαντικό ρόλο στην ατμοσφαιρική χημεία συμμετέχοντας σε ένα μεγάλο αριθμό αντιδράσεων. Τα NO_x επηρεάζουν τόσο τη φωτοχημεία της τροπόσφαιρας όσο και τη φωτοχημεία της στρατόσφαιρας [8, 11, 12]. Το NO αποτελεί το κυριότερο από τα οξείδια του αζώτου αλλά και το σημαντικότερο μόριο που συμμετέχει σε όλες τις αντιδράσεις όπως φαίνονται στο Σχήμα 2.2 που ακολουθεί. Το NO οξειδώνεται γρήγορα από το όζον (O₃) καθώς επίσης και από ελεύθερες ρίζες OH και H₂O, σχηματίζοντας έτσι NO₂, HNO₂ και HO₂NO₂ [12]. Στα οξείδια αυτά οφείλεται και η κυριότερη ρυπογόνος δράση των NO_x, όπως είναι η όξινη βροχή. Πρέπει επίσης να αναφερθεί, ότι ο σχηματισμός του NO μπορεί να προκύψει εκτός από την ανθρώπινη δραστηριότητα και από φυσικά αίτια, όπως τα ηφαίστεια, ηλεκτρικές εκκενώσεις στην

ατμόσφαιρα (π.χ., αστραπές, κεραυνοί), όπως επίσης και από βιολογικές διεργασίες αποικοδόμησης από οργανισμούς.



Σχήμα 2.2: Χημικές μεταβολές των NO_x στην ατμόσφαιρα [8]

2.3.2 Επιδράσεις NO_x στην Ανθρώπινη Υγεία

Τα τελευταία χρόνια, διεξήχθησαν πολλές βιολογικές μελέτες οι οποίες συγκλίνουν στη σημαντικότητα του NO για το ζωντανό οργανισμό. Το NO, αποτελεί ένα βιολογικό διαβιβαστή που μεταφέρει τις κατάλληλες πληροφορίες στα λευκοκύτταρα μέσω του κυκλοφορικού συστήματος, για την καταστροφή των καρκινογόνων κυττάρων όπως επίσης και προς τους νευροδιαβιβαστές για την διαστολή των αιμοφόρων αγγείων [8, 13]. Παρόλα αυτά, το βιολογικά μη ενεργό NO που λαμβάνεται από τον οργανισμό από εξωγενείς παράγοντες, αποτελεί δηλητήριο για την in-vivo ενζυμική μεταβολή του αμινοξέος αργινίνη και κατά συνέπεια αποτελεί θανάσιμο κίνδυνο για τον ανθρώπινο οργανισμό [13, 14]. Το NO μέσω του αναπνευστικού συστήματος διαχέεται αρχικά μέσω των κυψελιδικών κυττάρων και στη συνέχεια των τριχοειδών αγγείων των πνευμόνων, προκαλώντας τεράστια ζημιά στη δομή και τη λειτουργία τους, έχοντας ως αποτέλεσμα την πρόκληση ή επιδείνωση ασθενειών

του αναπνευστικού συστήματος, καθώς και τη χειροτέρευση ασθενών με προβλήματα του κυκλοφορικού συστήματος [13,14].

Σύμφωνα με την πιο κάτω αντίδραση το NO οξειδώνεται εύκολα σε NO₂ στην παρουσία αέρα και ηλιακής ακτινοβολίας (290-420 nm):



Το NO₂ αποτελεί ένα δηλητηριώδες αέριο για το αναπνευστικό σύστημα, αφού μπορεί να προκαλέσει πνευμονικές παθήσεις και αναπνευστικές αλλεργίες, αφού έχει την ικανότητα να διαχέεται μέσω του κυκλοφορικού συστήματος, σε όλα τα ζωικά όργανα του ανθρώπινου οργανισμού [15].

Σύμφωνα με επιδημιολογικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν [16], η έκθεση ενός υγιούς ατόμου σε συγκεντρώσεις NO μεγαλύτερες των 0.05 ppm πέραν των 24 ωρών, μπορούν να προκαλέσουν σημαντικές βλάβες στον ανθρώπινο οργανισμό. Η τιμή αυτή συχνά συναντιέται σε πόλεις με ανεπτυγμένη βιομηχανία και με προβλήματα κυκλοφοριακής συμφόρησης, κυρίως κατά την καλοκαιρινή περίοδο.

Όπως προαναφέρθηκε και προηγουμένως, η μετατροπή των NO_x στην ατμόσφαιρα σε νιτρικό (HNO₃) και νιτρώδες (HNO₂) οξύ, μπορεί να προκαλέσουν ερεθισμό των υγρών περιοχών του σώματος όπως τα μάτια, το βλεννογόνο της μύτης και οι πνεύμονες [16,17].

2.3.3 Επιδράσεις NO_x στο Περιβάλλον

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα NO_x παίζουν σημαντικό ρόλο στις φωτοχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται τόσο στην τροπόσφαιρα όσο και στην στρατόσφαιρα [18-20]. Τα NO_x φαίνονται να είναι υπεύθυνα για πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα που παρουσιάζονται έντονα τα τελευταία χρόνια στη Γή. Μερικά από τα προβλήματα αυτά είναι τα εξής:

(α) Ο σχηματισμός της *όξινης βροχής* δηλαδή της βροχής με pH χαμηλότερο του φυσιολογικού. Τα NO_x αντιδρούν με άλλες ουσίες στην ατμόσφαιρα, σχηματίζοντας οξέα, τα οποία φτάνουν στην επιφάνεια της Γης μέσω της βροχής, της ομίχλης, του χιονιού και ξηρών σωματιδίων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση των βασικών συστατικών του εδάφους καθώς και τη διάβρωσή του, την απελευθέρωση βαρέων-τοξικών μετάλλων που μεταφέρονται στην υδρόσφαιρα μολύνοντας έτσι το υπόγειο υδατικό σύστημα, μείωση των

δασών και της βλάστησης όπως επίσης και τη διάβρωση του δομημένου περιβάλλοντος με αποτέλεσμα την καταστροφή κτηρίων και μνημείων σπουδαίας ιστορικής σημασίας [18,21,22]

(β) Η δημιουργία *φωτοχημικού νέφους* κυρίως στις μεγαλουπόλεις. Τα NO_x αλληλεπιδρούν με τις πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC) στην παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας και θερμότητας, σχηματίζοντας το φωτοχημικό νέφος, του οποίου κύριο συστατικό αποτελεί το όζον. Το φωτοχημικό νέφος προκαλεί άμεσες αρνητικές συνέπειες για την ανθρώπινη υγεία, κυρίως επιπλοκές στο αναπνευστικό σύστημα και ερεθισμό των ματιών, ενώ παράλληλα προκαλεί καταστροφές στη βλάστηση και στις καλλιέργειες [22,23].

2.3.4 Ευρωπαϊκή Νομοθεσία Μείωσης Εκπομπών NO_x

Λόγω της επικινδυνότητας των NO_x προς το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία και με στόχο τον έλεγχο της αέριας ρύπανσης, η Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε) έχει θεσπίσει αυστηρές νομοθεσίες τις οποίες όλα τα κράτη-μέλη πρέπει να ακολουθούν πιστά. Εδώ και τριάντα περίπου χρόνια, η Ε.Ε. έχει θεσπίσει κανονισμούς που αφορούν τα βενζινοκίνητα οχήματα, επιβάλλοντας την χρήση τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα (TWC, Three-Way Catalytic Converter) με σκοπό τη μείωση των εκπομπών NO_x , HC και CO. Μερικά χρόνια αργότερα το 1988, η Ε.Ε. εισήγαγε κανονισμό που αφορά τα πετρελαιοκίνητα οχήματα, η οποία επικεντρωνόταν κυρίως στη μείωση εκπομπών στερεών σωματιδίων (PM).

Το 1999 συστάθηκε το «Πρωτόκολλο του Γκέτεμποργκ» που είχε ως σκοπό την μείωση της όξυνσης στου περιβάλλοντος, του ευτροφισμού και της παρουσίας όζοντος στα χαμηλά στρώματα της ατμόσφαιρας. Το πρωτόκολλο, επέβαλε όρια εκπομπής ρύπων με χρονικό ορίζοντα εφαρμογής το 2010, για τέσσερεις ρυπαντές: Διοξείδιο του θείου, Οξείδια του αζώτου, πτητικές οργανικές ενώσεις και αμμωνία. Με την πλήρη εφαρμογή του πρωτοκόλλου, οι ευρωπαϊκές εκπομπές ρύπων αναμένονταν να μειωθούν δραστικά σε σχέση με τις εκπομπές ρύπων του 1990. Το πρωτόκολλο επιβάλλει επίσης αυστηρά όρια εκπομπής ρύπων από συγκεκριμένες πηγές ρύπανσης όπως τα αυτοκίνητα και φορτηγά, σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, βιομηχανίες κ.α. καθώς επίσης απαιτεί την χρήση τεχνολογιών για τη μείωση των εκπομπών ρύπων. Το πρωτόκολλο τροποποιήθηκε το 2012, περιλαμβάνοντας τις εθνικές δεσμεύσεις για τη μείωση των εκπομπών ρύπων και των στόχων που πρέπει να επιτευχθούν μέχρι το 2020. Επίσης με την τροποποίηση του το

πρωτόκολλο θεσπίζει νέα ανώτατα όρια εκπομπής ρύπων, τόσο από σταθερές όσο και κινητές πηγές ρύπανσης. Το πεδίο εφαρμογής του πρωτοκόλλου περιλαμβάνει την Ευρώπη, Βόρεια Αμερική, χώρες της Ανατολικής Ευρώπης και την Κεντρική Ασία [24].

Η Ευρωπαϊκή Ένωση από το 2009 έθεσε σε ισχύ το πρότυπο Euro V, το οποίο αφορά όλα τα βενζινοκίνητα και πετρελαιοκίνητα οχήματα, τα οποία πρέπει να τηρούν τα αυστηρότερα όρια εκπομπών ρύπων και των ειδικών ανταλλακτικών τους. Σύμφωνα με το πρότυπο Euro V, όλα τα πετρελαιοκίνητα οχήματα πρέπει να διαθέτουν φίλτρο στερεών σωματιδίων (Diesel Particulate Filter, DPF), μέτρο που περιορίζει το πρόβλημα της εκπομπής στερεών σωματιδίων. Επίσης τα όρια εκπομπής CO και NO_x τόσο για τα βενζινοκίνητα όσο και για τα πετρελαιοκίνητα οχήματα γίνονται πιο αυστηρά. Οι βιομηχανίες καλούνται να αναπτύξουν ή ακόμα και να βελτιώσουν τις τεχνολογίες μείωσης των εκπομπών ρύπων, έτσι ώστε να ταυτίζονται με τα αυστηρά όρια που τίθενται σε εφαρμογή από οδηγίες και κανονισμούς της Ε.Ε. Στους Πίνακες 2.1 και 2.2 που ακολουθούν παρουσιάζονται τα όρια εκπομπών CO, HC, NO_x και PM για επιβατικά οχήματα και για μηχανές diesel βαρέως τύπου.

Πίνακας 2.1: Τα ανώτατα όρια εκπομπών ρύπων από επιβατικά οχήματα όπως προκύπτουν από τα πρότυπα που θέτει σε ισχύ η Ε.Ε (g km⁻¹) [25,26].

Βαθμίδα	Ημερομηνία	CO	HCS	HCS και NO _x	NO _x	PM
Πετρέλαιο						
Euro III	Ιαν. 2000	0.64	-	0.56	0.50	0.050
Euro IV	Ιαν. 2005	0.50	-	0.30	0.25	0.025
Euro V	Σεπ. 2009	0.50	-	0.23	0.18	0.005
Euro VI	Σεπ. 2014	0.50	-	0.17	0.08	0.005
Βενζίνη						
Euro III	Ιαν. 2000	2.3	0.20	-	0.15	-
Euro IV	Ιαν. 2005	1.0	0.10	-	0.08	-
Euro V	Σεπ. 2009	1.0	0.10	-	0.06	0.005
Euro VI	Σεπ. 2014	1.0	0.10	-	0.06	0.005

Πίνακας 2.2: Ανώτατα όρια εκπομπών NO_x για μεγάλης κλίμακας μονάδες παραγωγής ενέργειας (>50MSWb), αεριοστροβίλων και αποτεφρωτήρων στην Ευρώπη [25].

Σταθερές Μονάδες	Ανώτατο Όριο Εκπομπής NO _x (ppm)
Ηλεκτροπαραγωγικός σταθμός με καύσιμο Γαιάνθρακα	100
Ηλεκτροπαραγωγικός σταθμός με καύσιμο Πετρέλαιο	75
Ηλεκτροπαραγωγικός σταθμός με καύσιμο Φυσικό Αέριο	50
Αεριοστροβίλοι	25
Αποτεφρωτήρες	35

2.4 Χημική Προσρόφηση

Χημική προσρόφηση ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο τα μόρια ενός αερίου έρχονται σε επαφή με μία στερεή επιφάνεια και λόγω της παρουσίας ακόρεστων δεσμών (δεσμικά και κενά τροχιακά) στη στερεή επιφάνεια, μπορεί να υπάρξει χημική (χημειορρόφηση) ή φυσική αλληλεπίδραση (φυσιορρόφηση) με την επιφάνεια [27-30]. Η χημειορρόφηση και η φυσιορρόφηση διακρίνονται ανάλογα με το είδος των δεσμών που δημιουργούνται μεταξύ της προσροφημένης ουσίας και της στερεής επιφάνειας. Η χημική προσρόφηση περιλαμβάνει τη δημιουργία χημικού δεσμού μεταξύ των προσροφημένων ειδών και της επιφάνειας, ενώ η φυσική προσρόφηση αποδίδεται σε δυνάμεις van der Waals που βασίζονται κυρίως στην πόλωση του προσροφημένου είδους και από την στερεή επιφάνεια [28,29].

Η χημική προσρόφηση μπορεί να διακριθεί σε μοριακή προσρόφηση (associative adsorption), όπου το μόριο προσροφάται στην επιφάνεια χωρίς να υφίσταται αλλαγή η δομή του π.χ.:



και σε διασπαστική προσρόφηση (dissociative adsorption) όπου το μόριο διασπάται σε δύο ή περισσότερα προσροφημένα είδη π.χ.:

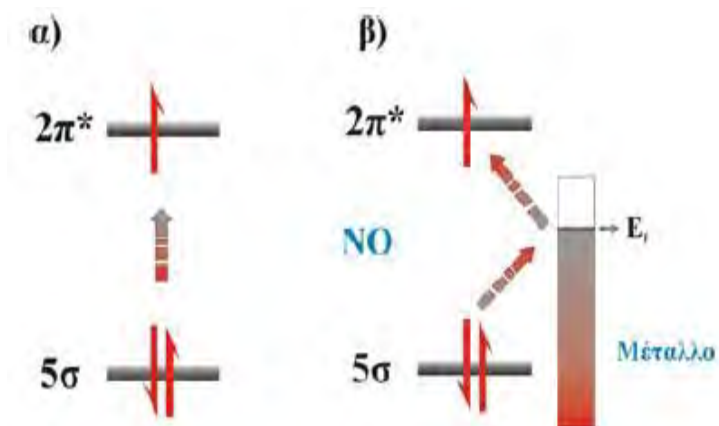


2.4.1 Χημική Προσρόφηση NO

Όπως προαναφέρθηκε και στο Κεφ. 1.2, το NO αποτελεί ένα θερμοδυναμικά ασταθές μόριο αφού η ελεύθερη ενέργεια διάσπασης του είναι μεγαλύτερη από το μηδέν ($\Delta G^{\circ} = -86$ kJ/mol) η διάσπαση του στην αέρια φάση πραγματοποιείται μόνο σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες ($T > 1000^{\circ}\text{C}$) αφού παρουσιάζει ένα πολύ υψηλό ενεργειακό φράγμα ($E_{\text{act}} = 364$ kJ/mol).

2.4.1.1 Χημική Προσρόφηση NO σε Επιφάνεια Ag

Κατά την προσρόφηση του NO τα τροχιακά που διαδραματίζουν τον σημαντικότερο ρόλο κατά το σχηματισμό του δεσμού είναι τα μετωπικά τροχιακά $2\pi^*$ και 5σ . Το πρώτο είναι ημιπλήρες, ενώ το δεύτερο πλήρες. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.3α, για να αποσταθεροποιηθεί και να διασπαστεί το NO θα πρέπει να υπάρξει μεταφορά του ηλεκτρονιακού φορτίου από το $5\sigma_{2p}$ στο $2\pi^*$ αντιδεσμικό τροχιακό του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της εσωτερικής ενέργειας του μορίου και κατά συνέπεια την αποσταθεροποίησή του. Όμως η άμεση μεταφορά των ηλεκτρονίων από το $5\sigma_{2p}$ στο $2\pi^*$ τροχιακό απαιτεί υψηλή ενέργεια και για αυτό η διάσπαση του μορίου του NO στην αέρια φάση, καθίσταται εξαιρετικά δύσκολη. Η μεταφορά της ηλεκτρονιακής πυκνότητας πραγματοποιείται ευκολότερα με την προσρόφηση του NO σε μια μεταλλική επιφάνεια όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3β και η αποσταθεροποίηση γίνεται με δύο τρόπους. Το μόριο του NO μπορεί να παραχωρήσει το $2\pi^*$ ηλεκτρόνιο του στην επιφάνεια με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός μοριακά προσροφημένου είδους (μοριακή προσρόφηση NO) ή να προσλάβει ηλεκτρόνια από τα τροχιακά του μετάλλου (επίπεδο Fermi), στο ημιπλήρες αντιδεσμικό $2\pi^*$ τροχιακό του, με αποτέλεσμα την αποσταθεροποίηση και διάσπασή του [31]. Επιπλέον, ηλεκτρόνια από το 5σ δεσμικό τροχιακό μπορούν να κινηθούν προς τα τροχιακά του μετάλλου, οδηγώντας και πάλι το μόριο του NO σε αποσταθεροποίηση και διασπαστική προσρόφηση. Με τη χρήση φασματοσκοπίας FTIR έχει μελετηθεί η χημική δομή του NO που προσροφάται σε διάφορες στερεές επιφάνειες [31-36].



Σχήμα 2.3: Σχηματική απεικόνιση μετακίνησης φορτίων στα τροχιακά του μορίου NO (α) πριν και (β) μετά τη χημική του προσρόφηση σε μεταλλική επιφάνεια.

Το μόριο του NO έχει την ικανότητα να αντιδρά με διάφορους τρόπους με μία μεταλλική επιφάνεια σχηματίζοντας έτσι ένα αριθμό επιφανειακά προσροφημένων ειδών όπως το N_2O , $(NO)_2$, NO_2 , NO , N , και O . Οι Brown και King [31] κατά τη μελέτη τους για την χημειορρόφηση του NO σε μεταλλικές επιφάνειες, κατάφεραν να δώσουν μια συνοπτική εικόνα σχετικά με την τάση των μετάλλων μετάπτωσης να οδηγούν προς μοριακή ή διασπαστική προσρόφηση του NO. Στον Πίνακα 2.3 που ακολουθεί παρουσιάζεται η δυνατότητα των μετάλλων μετάπτωσης (VIA-IB) να ακολουθούν μοριακή η διασπαστική προσρόφηση NO. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.3, η ομάδα IB παρουσιάζει πολύ μικρή δραστηριότητα προς τη διασπαστική προσρόφηση του NO.

Οι Brundle et. al [37,38] υπήρξαν οι πρώτοι ερευνητές που μελέτησαν τη προσρόφηση του NO σε κρυσταλλική επιφάνεια Ag (111) με τη χρήση φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας ακτινών $-X$ (XPS) και τεχνική θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD). Το NO βρέθηκε να προσροφάται στην επιφάνεια ως μονομερές NO, NO αλληλεπιδρώντας με O_a και διμερές NO $((NO)_2)$.

Πίνακας 2.3: Δυνατότητα των μετάλλων μετάπτωσης (VIA-IB) να ακολουθούν μοριακή ή διασπαστική προσρόφηση NO.

VIA	VIIA	VIIA			IB
Cr Αναμενόμενη Διασπαστική Προσρόφηση	Mn Αναμενόμενη Διασπαστική Προσρόφηση	Fe Αναμενόμενη Διασπαστική Προσρόφηση	Co Μοριακή και Διασπαστική προσρόφηση	Ni Μοριακή και Διασπαστική προσρόφηση	Cu Μοριακή και (NO) ₂ προσρόφηση
Mo Διασπαστική Προσρόφηση	Tc Διασπαστική Προσρόφηση	Ru Μοριακή και Διασπαστική προσρόφηση	Rh Μοριακή και Διασπαστική προσρόφηση	Pd Μοριακή προσρόφηση	Ag Μοριακή και (NO) ₂ προσρόφηση
W Διασπαστική Προσρόφηση	Re Διασπαστική Προσρόφηση	Os Αναμενόμενη Διασπαστική Προσρόφηση	Ir Μοριακή και Διασπαστική προσρόφηση	Pt Μοριακή προσρόφηση	Au Μοριακή προσρόφηση

Τα διμερή NO που σχηματίζονται στον Ag (111) σε χαμηλές θερμοκρασίες, οδηγούν στον σχηματισμό N₂O κατά την αύξηση της θερμοκρασίας. Υπάρχουν δύο προτεινόμενοι μηχανισμοί για το σχηματισμό N₂O στην επιφάνεια του Ag (111):



Η Εξίσωση 2.7 απορρίφθηκε από τους Behm και Brundle [37,38] αφού δεν βρέθηκαν άτομα N στην επιφάνεια. Οι τελευταίοι κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο σχηματισμός του N₂O προκύπτει είτε άμεσα από δύο γειτονικά μόρια του NO, είτε μέσω ενός ασταθούς ενδιάμεσου είδους όπως το [O-N-NO]. Ο Brown και οι συνεργάτες του [39,40] με τον συνδυασμό τεχνικών RAIRS και NEXAFS, μελέτησαν τη προσρόφηση NO σε Ag (111) σε εύρος θερμοκρασιών από -233°C μέχρι 23°C. Αρχικά παρουσιάστηκαν κορυφές οι οποίες οφείλονται στη φυσιορρόφηση (NO)₂ στην επιφάνεια. Με την αύξηση της θερμοκρασίας οι κορυφές εξαφανίζονται ενώ εμφανίζονται νέες κορυφές που οφείλονται αντιστοιχούν στο σχηματισμό προσροφημένου N₂O [39]. Για να αναγνωριστούν τα είδη που οδηγούν στο σχηματισμό του N₂O, οι ερευνητές προχώρησαν σε ταυτόχρονη προσρόφηση ¹⁴NO και ¹⁵NO στην επιφάνεια του Ag (111). Με τον τρόπο αυτό οι ερευνητές θα μπορούσαν να αναγνωρίσουν τα είδη αφού το μονομερές NO θα έδινε δύο κορυφές, μία που θα

οφειλόταν στο ^{14}NO και μία που θα οφειλόταν ^{15}NO . Από την άλλη, αν το φάσμα παρουσίαζε 3 κορυφές, τότε αυτό θα οφειλόταν στην παρουσία διμερούς NO. Τα αποτελέσματα έδειξαν τρεις κορυφές οι οποίες καταδεικνύουν την παρουσία διμερών NO ($(\text{NO})_2$) στην επιφάνεια Ag (111) και άρα στο συμπέρασμα ότι ο σχηματισμός N_2O στην επιφάνεια Ag (111) προκύπτει από το ενδιάμεσο $(\text{NO})_2$.

2.4.1.2 Δομές Επιφανειακά Προσροφημένου NO

Με τη χρήση φασματοσκοπικών τεχνικών όπως DRIFTS (Diffuse Reflectance Infra-Red Fourier Transform Spectroscopy), FTIR (Fourier Transform Infra Red), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), IR (Infrared Spectroscopy), Ισοτοπικές Τεχνικές κ.ά., έχει γίνει εφικτή η μελέτη της χημικής δομής των προσροφημένων ειδών NO_x σε στερεές επιφάνειες [31, 41,42]. Τα προσροφημένα είδη NO_x σε μια μεταλλική επιφάνεια έχουν την ικανότητα να υιοθετούν ένα μεγάλο αριθμό διαφορετικών γεωμετριών. Η ικανότητα τους αυτή, οδηγεί στον εντοπισμό δονητικών καταστάσεων που αφορούν το δεσμό N-O σε ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων. Στον Πίνακα 2.4 παρουσιάζονται οι χημικές δομές και οι κορυφές απορρόφησης IR διαφόρων προσροφημένων ειδών NO_x σε στηριζόμενους καταλύτες Ag.

Πινάκας 2.4: Χημικές δομές και κορυφές απορρόφησης IR διαφόρων προσροφημένων ειδών NO_x σε στηριζόμενους καταλύτες Ag [33, 43-47].

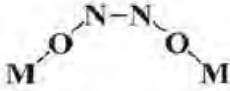


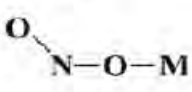
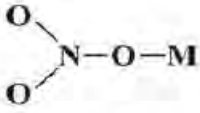
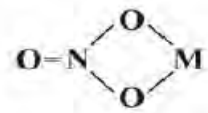
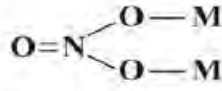
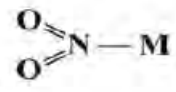
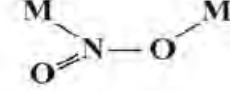
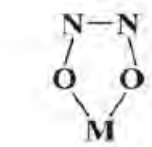
<u>Είδος</u>	<u>Δομή</u>	<u>Wavenumber (cm⁻¹)</u>
Nitric oxide	NO (g)	1883
Nitrogen hypoxide	M-N ₂ O	2224
Nitrosils on Ag	Ag ₈ ⁻ NO ⁺ , Ag ₄ ⁻ NO ⁺	1880-2020
	Ag ₈ ⁻ NO ⁻	1670-1740
Unidentate Nitrates	$\begin{array}{c} \text{O} \diagdown \\ \text{O} \diagup \end{array} \text{N} - \text{O} - \text{M}$	1540-1470
Bidentate Nitrates	$\text{O} = \text{N} \begin{array}{l} \diagdown \text{O} - \text{M} \\ \diagup \text{O} - \text{M} \end{array}$	1640-1520
Nitritos	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \text{N} - \text{O} - \text{M}$	1435-1400
Chelating Nitrite	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \quad \text{M} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	1325, 1300-1100
Dimeric NO, NO ₂ O ₂ ⁿ⁻ (n=1,2)	$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{M} \end{array}$	1375-1050

2.4.1.3 Χημική Προσρόφηση NO σε Επιφάνειες Μεταλλοξειδίων

Η χημική προσρόφηση του NO σε επιφάνειες μεταλλοξειδίων όπως ZrO_2 , La_2O_3 , V_2O_5 , MgO , CeO_2 και Al_2O_3 έχει μελετηθεί διεξοδικά τα τελευταία χρόνια [48-54]. Ενώ αρχικά τα μεταλλοξείδια έβρισκαν εφαρμογή σαν μέσα προσρόφησης των NO_x , σήμερα συμμετέχουν σε πολλές καταλυτικές De- NO_x τεχνολογίες. Τα οξείδια των μετάλλων συμμετέχουν είτε ως αυτόνομοι καταλύτες είτε ως υποστρώματα για την ανάπτυξη καταλυτών [52, 55-57]. Η τελική ενεργότητα και εκλεκτικότητα ενός καταλύτη βρέθηκε να εξαρτάται άμεσα από το είδος του μεταλλοξειδίου που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα. Στην περίπτωση των μεταλλοξειδίων η χημική προσρόφηση των NO_x είναι πιο περίπλοκη από ότι στην περίπτωση προσρόφησης σε μεταλλική επιφάνεια, αφού, στη δημιουργία δεσμού συμμετέχουν εκτός από τα μετωπικά τροχιακά των κατιόντων του μετάλλου και αυτά των επιφανειακών οξυγόνων. Το NO μπορεί να αλληλεπιδράσει με τα μεταλλικά κέντρα του μεταλλοξειδίου και μπορεί να υπάρξει διάσπαση του N-O δεσμού ή να αλληλεπιδράσει με τα ανιόντα οξυγόνου προς σχηματισμό ειδών $[NO_3^-]$ και $[NO_2^-]$. Επίσης, η χημική προσρόφηση NO επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τις ατέλειες που παρουσιάζει η κρυσταλλική δομή των μεταλλοξειδίων σε σχέση με αυτή των μετάλλων [58], όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, σε μερικά μεταλλοξείδια όπως είναι το CeO_2 και το ZrO_2 [59].

Εδώ αξίζει να αναφερθεί ότι στους μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες σε μεταλλοξείδια, αναμένεται τα άτομα του μεταλλοξειδίου που βρίσκονται στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος, να παρουσιάζουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά όσον αφορά τη χημεία τους. Οι Costa et al. [60] και οι Burch et al. [61] αναφέρουν ότι η διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος συμμετέχει καθοριστικά στον μηχανισμό της αντίδρασης του NO, καθώς σε αυτή και στην παρουσία κατάλληλων καταλυτικών κέντρων σχηματίζεται το ενεργό ενδιάμεσο είδος της αντίδρασης.

Πίνακας 2.5: Δομές διαφόρων ειδών χημικά προσροφημένων NO σε επιφάνεια μεταλλοξειδίων και αντιδράσεις σχηματισμού τους.

Είδος	Δομή	Αντίδραση
Μοριακά προσροφημένο NO	$N-O-\square/e^-$	$NO(g) + (\square/e^-) \leftrightarrow NO^+$
Cis $N_2O_2^{2-}$		$2NO^+ \leftrightarrow N_2O_2^{2-}$
Χηλικό Nitro		$NO(g) + O^{2-} \leftrightarrow NO_2^{2-}$ $NO(g) + O^- \leftrightarrow NO_2^-$ $NO(g) + O^{2-} \leftrightarrow NO_3^- + e^-$
Χηλικό nitrite (NO_2^-)		
Nitrito		
Μονο-υποκατεστημένο Nitrate (monodentate)		$NO_2 + O^{2-} \leftrightarrow NO_3 + 2e^-$
Δι-υποκατεστημένα Nitrates (bridged)	 	$NO_2^{2-} + O \leftrightarrow NO_3 + 2e^-$
Nitrito complex		
Δι-υποκατεστημένο (bridged) nitro complex		
Dimeric NO, $N_2O_2^{2-}$		

\square/e^- : F-center

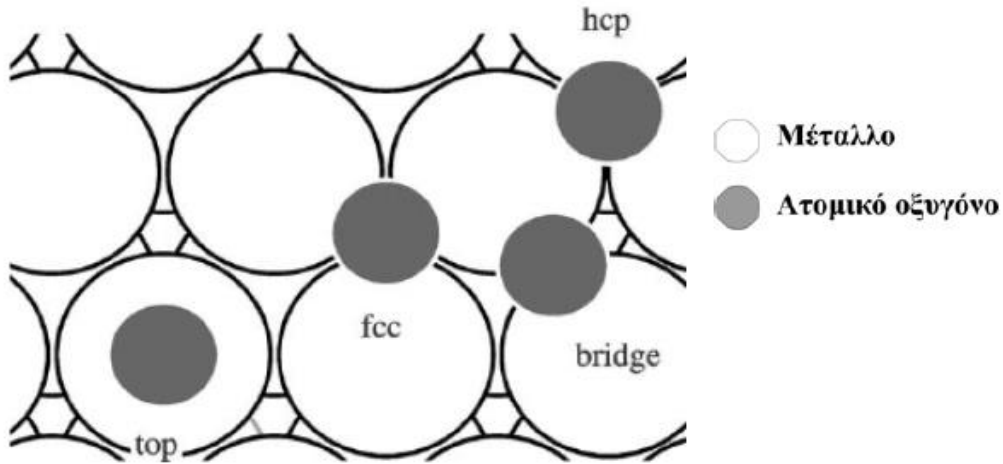
2.4.2 Διασπαστική Χημική Προσρόφηση O₂

Το O₂ προσροφείται διασπαστικά στην επιφάνεια των περισσοτέρων μετάλλων (Au, Ag, Cu, Ba, Ni, Pt, Pd) [28, 62-64] και η διάσπαση του ευνοείται σε μέταλλα που δεν έχουν ημιπλήρη d τροχιακά ή δεν έχουν καθόλου d τροχιακά [65]. Στον Πίνακα 2.6, παρουσιάζονται οι τιμές της ενθαλπίας της διασπαστικής προσρόφησης μοριακού οξυγόνου στην επιφάνεια των πλείστων μετάλλων μετάπτωσης [66]. Η ισχύς του δεσμού του Οξυγόνου-Μετάλλου (E_{M-O}) μέσα σε μια περίοδο του περιοδικού πίνακα αυξάνεται από δεξιά προς αριστερά, όπου μεταξύ των περιόδων ισχύει 3d>4d>5d [67]. Όπως φαίνεται και στον πίνακα, τα μέταλλα Pt, Ag και Au παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές ενθαλπίας διασπαστικής προσρόφησης O₂ άρα κατά συνέπεια και την πιο μικρή δυνατότητα διασπαστικής προσρόφησης O₂.

Πίνακας 2.6: Ενθαλπίες διασπαστικής προσρόφησης οξυγόνου (ΔH°_{ads} , kJ/mol) στην επιφάνεια μετάλλων μετάπτωσης ($\Delta H^{\circ}_{ads}(O_2)=2\Delta H^{\circ}_f(metal-O)-2\Delta H^{\circ}_f(O-O)$) [66].

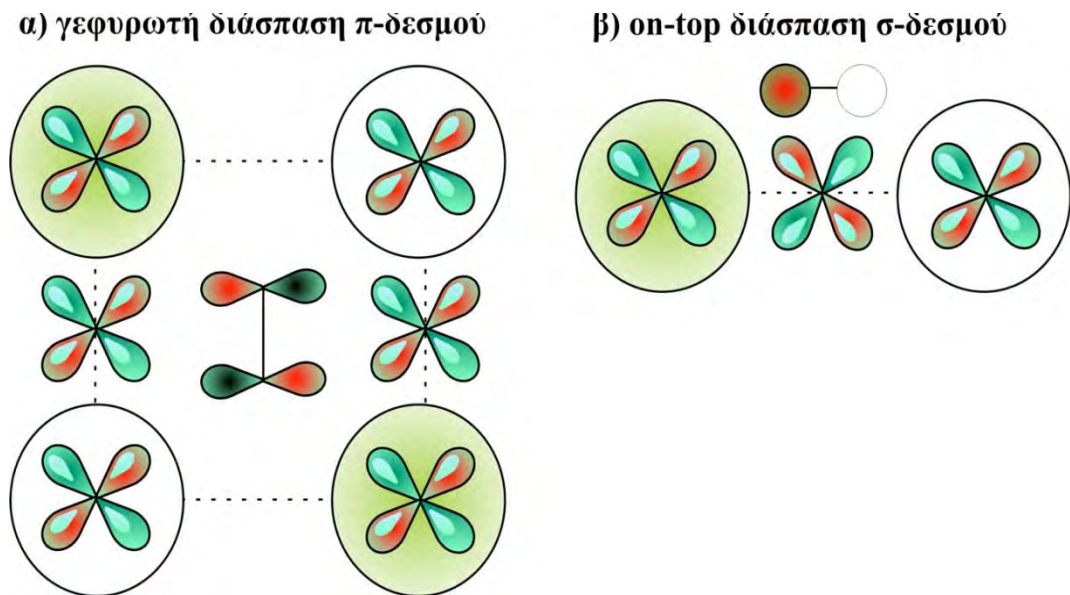
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
-912	-836	-752	-770	-534	-478	-488	-326
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
-1080	-812	-544		-220	-182	-170	-62
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
-1134	-836	-570	-356	-196	-168	-133	+54

Το O₂ αρχικά φυσιορροφείται στην επιφάνεια του καταλύτη όπου παρατηρείται σημαντική μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας από την καταλυτική επιφάνεια στα π*_{2p} τροχιακά του O₂ έχοντας ως αποτέλεσμα την επιμήκυνση του δεσμού O-O άρα και την εξασθένησή του, με αποτέλεσμα τη διάσπαση του [68]. Η διάσπαση του μοριακού οξυγόνου μπορεί να συμβεί είτε επιφανειακά (ή εκ των άνω, on top) είτε γεφυρωτά. Στη συνέχεια το ατομικό οξυγόνο μπορεί να διαχυθεί στην επιφάνεια του υποστρώματος [69]. Στο Σχήμα 2.4 παρουσιάζονται οι τέσσερις τρόποι χημειορρόφησης του ατομικού οξυγόνου σε μια μεταλλική επιφάνεια.



Σχήμα 2.4: Αναπαράσταση τρόπου και θέσης προσρόφησης ατομικού οξυγόνου σε μεταλλική επιφάνεια [69].

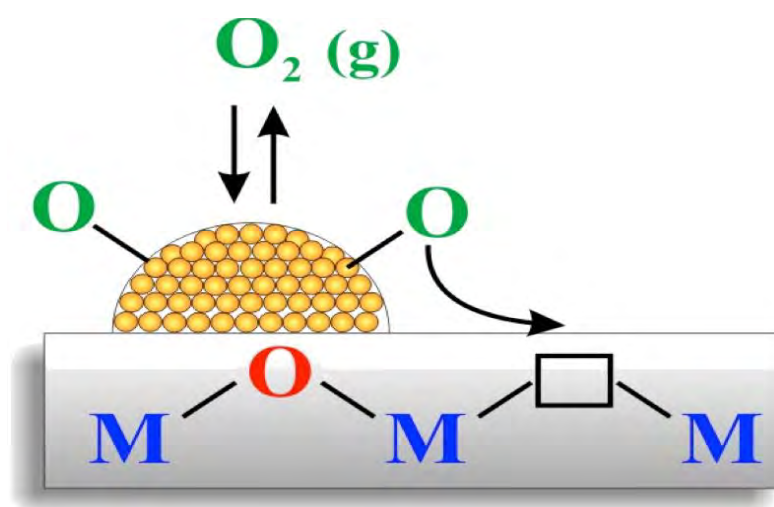
Στον μηχανισμό της γεφυρωτής διασπαστικής προσρόφησης O_2 (Σχήμα 2.5α) τα 3d τροχιακά του μετάλλου παίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό δεσμών με άτομα οξυγόνου. Τα 4s τροχιακά των γεφυρωμένων ατόμων μετάλλου δεν συνεισφέρουν αφού είναι αντισυμμετρικά με το $2p^*$ τροχιακό του O_2 .



Σχήμα 2.5: Σχηματική απεικόνιση των τροχιακών στην επιφάνεια μετάλλου κατά τη διασπαστική χημειορροφήση O_2 . Διάσπαση π-δεσμού σε δύο άτομα μετάλλου σε γεφυρωτή θέση (α) και Διάσπαση σ-δεσμού με τη συμμετοχή on-top ατόμου μετάλλου (β) [67].

Στον μηχανισμό της εκ των άνω (on-top) διάσπασης του O_2 (Σχήμα 2.5β), τα άτομα του μετάλλου τα οποία θα μπορούσαν να συμμετέχουν στο σχηματισμό δεσμού με άτομα O είναι τρία, τα δύο γειτονικά καθώς και αυτό που βρίσκεται σε θέση on-top. Εξ'αρχής μπορεί να αποκλειστεί το 4s τροχιακό του on-top ατόμου μετάλλου για λόγους συμμετρίας. Επομένως, η συνεισφορά από αυτό το άτομο του μετάλλου γίνεται μόνο μέσω του 3d τροχιακού του. Από την άλλη, τα γειτονικά άτομα μπορούν να συνεισφέρουν τόσο μέσω των 3d τροχιακών, όσο και μέσω των 4s τροχιακών τους. Η διάχυση όμως των 3d τροχιακών είναι πολύ μικρότερη από αυτή των 4s τροχιακών, έτσι γίνεται αντιληπτό ότι η συνεισφορά των 4s τροχιακών θα είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των 3d [70].

Η προσρόφηση του O_2 στη δραστική φάση καταλυτών με μεταλλοξειδία ως υπόστρωμα τα οποία διαθέτουν κενές θέσεις οξυγόνου (Κεφ.2.5.4) μπορεί να οδηγήσει στην πλήρωση της κενής θέσης με ατομικό οξυγόνο. Το οξυγόνο στην αέρια φάση βρίσκεται σε ισορροπία με το αντίστοιχο οξυγόνο που βρίσκεται προσροφημένο στον κρυσταλλίτη της ενεργού φάσης. Στη συνέχεια όμως το οξυγόνο μπορεί να διαχέεται στην επιφάνεια του υποστρώματος και να καταλαμβάνει τις κενές θέσεις που υπάρχουν στην επιφάνεια του μεταλλοξειδίου (Σχήμα 2.6) [28]. Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε καταλύτες που διαθέτουν κενές θέσεις οξυγόνου όπως το CeO_2 . Αρχικά το O_2 (g) προσροφάται μη διασπαστικά στην επιφάνεια η οποία λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων προς το μοριακά προσροφημένο οξυγόνο το οποίο στη συνέχεια διασπάται και διαχέεται από το μέταλλο στην επιφάνεια του υποστρώματος καταλαμβάνοντας τις κενές θέσεις που υπάρχουν στην επιφάνεια του μεταλλοξειδίου [9,28,71].



Σχήμα 2.6: Σχηματική απεικόνιση της προσρόφησης και διάσπασης μοριακού οξυγόνου στην επιφάνεια μεταλλοξειδίου που διαθέτει κενές θέσεις οξυγόνου (M:Μέταλλο) [28].

2.4.3 Χημική Προσρόφηση Αιθανόλης

Σε μεγάλο βαθμό έχει μελετηθεί τα τελευταία χρόνια, η χημική προσρόφηση της αιθανόλης σε μεταλλικές επιφάνειες. Η αιθανόλη βρέθηκε να αντιδρά με τις περισσότερες μεταλλικές επιφάνειες όπως Ni, Co, Cu, Ag όπως επίσης και με ευγενή μέταλλα όπως Rh, Ru, Pd, Pt κ.α. [72,73].



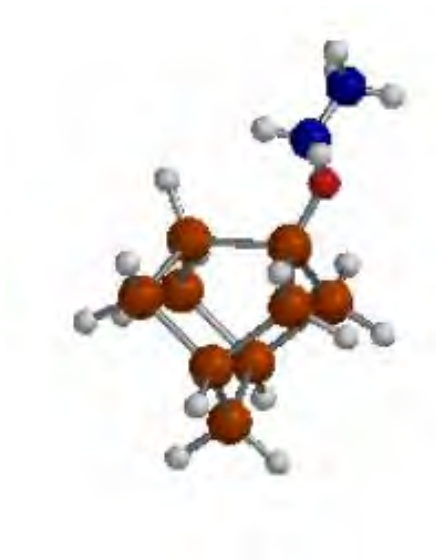
Σχήμα 2.7: Σχηματική απεικόνιση της μοριακής δομής της αιθανόλης.

Όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία, η αιθανόλη βρέθηκε να προσροφάται είτε διασπαστικά είτε μη διασπαστικά στις διάφορες μεταλλικές επιφάνειες [72-74]. Συγκεκριμένα οι Rajumon et al. [72] μελέτησαν την χημιορρόφηση της EtOH σε μεταλλικές επιφάνειες Pt και Pt-O, σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής έδειξαν ότι η προσρόφηση της EtOH στην επιφάνεια Pt σε θερμοκρασία δωματίου, οδηγεί στην αφυδρογόνωση της αιθανόλης και στο σχηματισμό ακεταλδεύδης η οποία διασπάται άμεσα και οδηγεί στο σχηματισμό C_xH_y ειδών στην επιφάνεια. Κατά την προσρόφηση της EtOH στην επιφάνεια Pt-O οι ερευνητές κατέληξαν ότι οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι εξής:



Οι Song et al. [73] μελέτησαν την χημική προσρόφηση της EtOH σε στηριζόμενο καταλύτη Co/ZrO₂ και Co/CeO₂ καταλήγοντας σε ένα πιθανό μηχανισμό αντίδρασης που οδηγεί στον σχηματισμό ακεταλδεύδης και ακετόνης όπως επίσης, η διασπαστική προσρόφηση της EtOH οδηγεί στο σχηματισμό ethoxide ειδών.

Την χημική προσρόφηση EtOH σε μεταλλική επιφάνεια MgO μελέτησαν οι Branda et al. [74]. Οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η αιθανόλη προσροφάται μη διασπαστικά στα επιφανειακά κέντρα του MgO μέσω της αλληλεπίδρασης ενός δεσμού υδρογόνου με ένα ανιόν οξυγόνου του MgO και λόγω ενός ασθενούς δεσμού O_a-M με ένα κατιόν μαγνησίου της επιφάνειας.

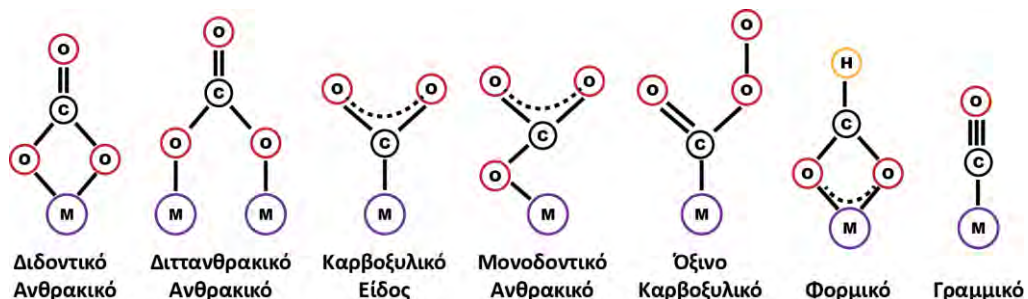


Σχήμα 2.8: Σχηματική αναπαράσταση διασπαστικής προσρόφησης της αιθανόλης σε κρυσταλλίτες Si₉H₁₂.

2.4.4 Χημική Προσρόφηση CO₂

Η χημική προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα, CO₂, σε μεταλλικές επιφάνειες έχει μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό και στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές αναφορές για αυτό [75-77]. Η προσρόφηση μπορεί να είναι διασπαστική ή μη, παρόλο που θερμοδυναμικά ευνοείται η διασπαστική προσρόφηση [78, 79]. Οι περισσότερες μεταλλικές επιφάνειες (Pt, Pd, Ag, Cu) βρέθηκε να ευνοούν τη ασθενή προσρόφηση του CO₂ και όχι τη χημιορρόφηση του [75-77, 80-86]. Η παρουσία όμως δομικών ατελειών μπορεί να οδηγήσει σε χημιορρόφηση των ήδη προσροφημένων ειδών CO₂. Επίσης σε μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε μεταλλικές επιφάνειες Fe, Ni, Rh και Re παρατηρήθηκε ότι ευνοείται η διασπαστική χημιορρόφηση του CO₂ σε CO_{ads} και O_{ads} [87-90].

Όταν το CO₂ προσροφάται σε μεταλλικές επιφάνειες, έχει τη δυνατότητα σχηματισμού δεσμού μέσω των μεταλλοκατιόντων και των ανιόντων O₂⁻ της επιφάνειας, οδηγώντας στο σχηματισμό ιοντικών ανθρακικών ειδών (π.χ., CO₃⁻, CO₃⁻²) [91]. Το CO₂ στην αέρια φάση είναι ένα γραμμικό μόριο το οποίο καθώς προσεγγίζει την επιφάνεια, τα οξυγόνα του προσανατολίζονται στα μεταλλοκατιόντα της επιφάνειας. Ο δεσμός O-C-O κατά τη προσρόφηση του CO₂ μεγεθύνεται και κάμπτεται λόγω της αλληλεπίδρασης με την επιφάνεια και της μεταφοράς ηλεκτρονιακού φορτίου προς την επιφάνεια των μεταλλοκατιόντων με αποτέλεσμα τη διάσπαση του CO₂ [92]. Με τη βοήθεια της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR) έχουν ταυτοποιηθεί πειραματικά τέσσερις διαφορετικές δομές προσροφημένων ανθρακικών ειδών. Οι δομές αυτές είναι: (α) μονοδοντικό (unidentate), (β) διττανθρακικό (bicarbonate), (γ) γεφυρωτό (bridged), και (δ) διδοντικό (bidentate) [75-77,93]. Στο Σχήμα 2.9 παρουσιάζονται οι κυριότερες δομές προσροφημένων ειδών CO_x που προκύπτουν μετά από προσρόφηση CO₂ σε μια επιφάνεια μεταλλοξειδίου.



Σχήμα 2.9: Δομές μοριακών ειδών που προκύπτουν από την προσρόφηση CO₂ στην επιφάνεια μεταλλοξειδίων (M=μεταλλοκατιόν) [71].

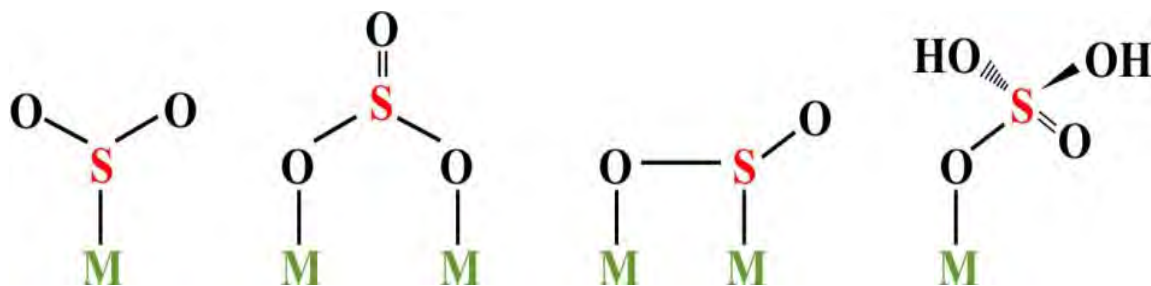
2.4.5 Χημική Προσρόφηση SO₂

Η χημική προσρόφηση SO₂ στην επιφάνεια καταλυτών αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες απενεργοποίησης στηριζόμενων καταλυτών [94]. Για τη δηλητηρίαση των καταλυτών λόγω προσρόφησης SO₂ έχουν μελετηθεί αρκετοί στηριζόμενοι καταλύτες (Ag, Pd, Pt, Ni, Cu, Mo, Ir, Re) σε διάφορα υποστρώματα (MgO, TiO₂, Al₂O₃, V₂O₅, ZrO₂, Y₂O₃, ζεόλιθους, γραφίτη) [95-102]. Σήμερα επικρατούν διάφορες απόψεις σχετικά με το μηχανισμό της απενεργοποίησης των καταλυτών μετά από προσρόφηση του SO₂. Οι Goodman et al. [94] μελέτησαν το μηχανισμό δηλητηρίασης με θείο, στηριζόμενων μεταλλικών καταλυτών για την αντίδραση υδρογόνωσης του CO με κινητικές μεθόδους και επιφανειακή ανάλυση. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η απενεργοποίηση των καταλυτών παρουσία SO₂ οφείλεται κατά κύριο λόγο σε ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις παρά σε στερεοχημική παρεμπόδιση που προκαλεί η προσρόφηση του στην επιφάνεια του καταλύτη.

Οι Barbier et al. [100] και οι Schay et al. [101] μελέτησαν τους καταλύτες Pt-Re/Al₂O₃ και Pt/Al₂O₃. Στα αποτελέσματα που προκύπτουν αναφέρουν ότι το SO₂ προσροφείται μη αντιστρεπτά στους κρυσταλλίτες Pt δεσμεύοντας με αυτό τον τρόπο τη δραστική φάση, με αποτέλεσμα την απενεργοποίηση των καταλυτών. Μελέτες XPS [100] αναφέρουν ότι η ενέργεια σύνδεσης (binding energy) των ηλεκτρονίων (Pt_{4f 7/2}) μπορεί να αυξηθεί μέχρι και 1 eV όταν το μέγεθος των κρυσταλλιτών Pt στο φορέα μειώνεται από 20 σε 10 Å. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας από το μέταλλο στο υπόστρωμα και είναι σημαντικό σε καταλυτικά συστήματα που διαθέτουν μικρούς κρυσταλλίτες δραστικής φάσης.

Οι Apesteguia et al. [102] μελέτησαν τις αλληλεπιδράσεις μετάλλου-υποστρώματος σε καταλύτη Pt/Al₂O₃ παρουσία SO₂ και κατέληξαν στο συμπέρασμα, ότι το τελευταίο προσροφείται στη δραστική φάση και έτσι παρεμποδίζει τη διασπαστική προσρόφηση του H₂. Στην περίπτωση μάλιστα που η προσρόφηση του SO₂ γίνει μόνο στο υπόστρωμα η προσρόφηση του H₂ και η διάχυσή του στο υπόστρωμα δεν παρεμποδίζεται. Γενικά είναι παραδεκτό ότι και οι δύο παράγοντες παίζουν εξίσου σημαντικό ρόλο. Οι Dun et al. [94] μελέτησαν στηριζόμενους καταλύτες M/Al₂O₃ (όπου M=Pt ή Pd) και βρήκαν ότι η δομή του SO₂ κατά την προσρόφηση του είναι ανάλογη με τις συνθήκες στην επιφάνεια. Έτσι, σε χαμηλές θερμοκρασίες (80°C) και σε συνθήκες φτωχές σε O₂ το SO₂ προσροφείται στα μέταλλα της δραστικής φάσης ως MS_x (0<x<2). Σε συνθήκες όμως πλούσιες σε O₂ (O₂/H₂≥1) και σε θερμοκρασίες πέραν των 180°C παρατηρείται προσρόφηση του SO₂ υπό τη

μορφή SO_4^{2-} . Στο Σχήμα 2.10 παρουσιάζονται διάφορες δομές προσρόφησης του SO_2 στη δραστική φάση στηριζόμενων καταλυτών [98].



Σχήμα 2.10: Δομές προσρόφησης SO_2 (M=Μέταλλο Δραστικής Φάσης).

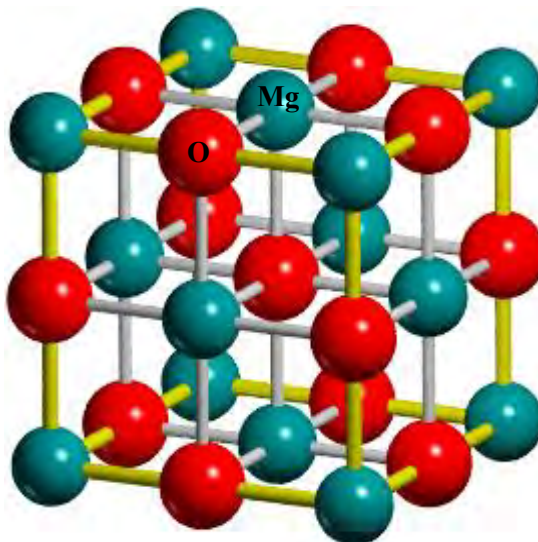
Πρέπει να αναφερθεί στο σημείο αυτό ότι πολλοί ερευνητές ασχολήθηκαν με τη δηλητηρίαση στηριζόμενων καταλυτών αργύρου στην παρουσία SO_2 και τους λόγους κατά τους οποίους ο καταλύτης $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ παρουσιάζει σταθερότητα στην παρουσία SO_2 [103-109]. Παρόλα αυτά η ανθεκτικότητα των στηριζόμενων καταλυτών Ag στην παρουσία SO_2 παραμένει ασαφής [109]. Τα διαφορετικά αποτελέσματα που φαίνονται να προκύπτουν για την ανθεκτικότητα που παρουσιάζουν στο SO_2 , οι διάφοροι στηριζόμενοι καταλύτες Ag , οφείλονται κυρίως στη φόρτιση του μετάλλου [103, 109], στον τρόπο σύνθεσης του καταλύτη [109], στις συνθήκες αντίδρασης [103, 109], και ανάλογα με το αναγωγικό μέσο που χρησιμοποιείται σε κάθε αντίδραση [103, 109].

2.5 Χαρακτηριστικές Ιδιότητες Καταλυτών

Η πορεία μιας αντίδρασης επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τις γεωμετρικές και ηλεκτρονιακές ιδιότητες της στερεής επιφάνειας ενός καταλύτη. Οι σημαντικότερες ιδιότητες που παρουσιάζουν τα καταλυτικά συστήματα είναι η κρυσταλλική δομή, η γεωμετρία και το μέγεθος της διαθέσιμης για αντίδραση επιφάνειας, οι οξεοβασικές και ηλεκτρονιακές ιδιότητες της, η αγωγιμότητα (n- και p-type), οι ατέλειες της πλεγματικής δομής και η παρουσία ξένων ιόντων [69].

2.5.1 Κρυσταλλική Δομή MgO

Η κρυσταλλική μορφή του οξειδίου του μαγνησίου (MgO) είναι κυβική και ανήκει στις δομές τύπου NaCl. Το κάθε κεντρικό κατιόν μαγνησίου (Mg^{2+}) έρχεται σε επαφή με έξι ανιόντα οξυγόνου (O^{2-}) και αντίστροφα (6:6 co-ordination).

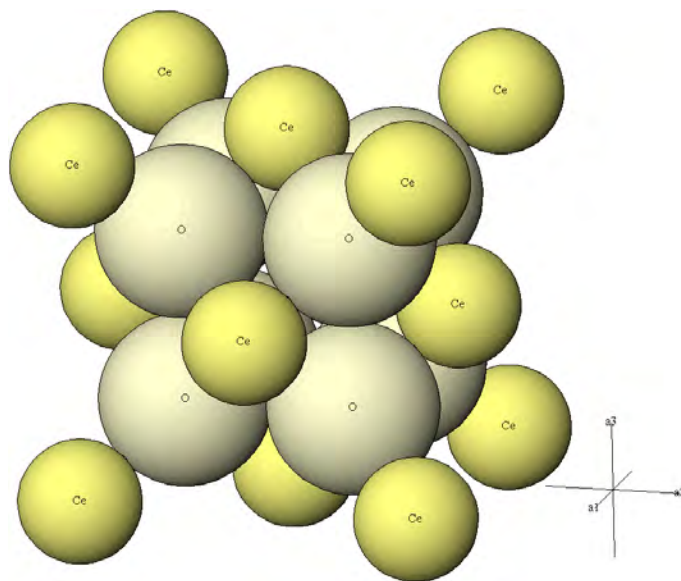


Σχήμα 2.11: Κρυσταλλική Δομή του Οξειδίου του Μαγνησίου, MgO.

Το σημαντικότερο ίσως χαρακτηριστικό της MgO είναι ότι στην παρουσία νερού, αναδιαλύεται [110-112]. Ο ρυθμός αναδιάλυσης του MgO εξαρτάται άμεσα από το pH του διαλύματος. Σε τιμές $pH < 5$, το ρυθμορυθμιστικό βήμα αποτελεί η πρωτονίωση και ακολουθεί η προσρόφηση των OH^- στο κατιόν μαγνησίου. Σε τιμές $pH=5$, η αναδιάλυση του MgO γίνεται λόγω της διάχυσης των OH^- λόγω της παρουσίας H^+ , ενώ σε τιμές $pH > 5$, το καθοριστικό βήμα αποτελεί ο βαθμός διάχυσης των H^+ [111, 112].

2.5.2 Κρυσταλλική Δομή CeO₂

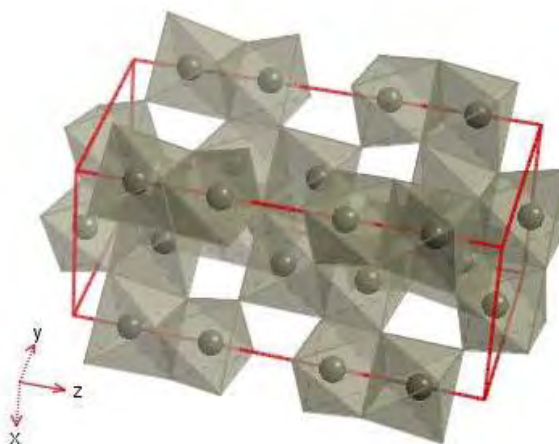
Το οξείδιο του δημητρίου διαθέτει κυβική ενδροκεντρωμένη κρυσταλλική δομή και ανήκει στις δομές τύπου CaF_2 [113, 114]. Στη δομή αυτή, κάθε κατιόν δημητρίου (Ce^{+}) Τα ελαφρώς μικρότερα άτομα αντιστοιχούν σε άτομα του δημητρίου (Ce^{4+}) ενώ τα μεγαλύτερα είναι τα άτομα του οξυγόνου (O^{2-}). Σε αυτή τη δομή κάθε κατιόν δημητρίου (Ce^{4+}) περιβάλλεται από οκτώ ισοδύναμα γειτονικά ανιόντα οξυγόνου (O^{2-}) στις γωνίες του κύβου, ενώ κάθε O^{2-} εντάσσεται τετραεδρικά με τέσσερα Ce^{4+} [85]. Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό του CeO_2 , είναι οι κενές θέσεις οξυγόνου που παρουσιάζει στο πλέγμα του, λόγω ατέλειας της κρυσταλλικής δομής του [71].



Σχήμα 2.12: Κρυσταλλική δομή οξειδίου του δημητρίου, CeO_2 .

2.5.3 Κρυσταλλική Δομή Al_2O_3

Το οξείδιο του αλουμινίου, έχει χρησιμοποιείται ευρέως στον τομέα της ετερογενούς κατάλυσης. Παρόλο που στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί τουλάχιστον 7 μορφές του οξειδίου, η $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ αναφέρεται ως η πιο σημαντική σε καταλυτικές διεργασίες [115]. Η $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ είναι ένα άσπρο κρυσταλλικό στερεό με θερμοκρασία τήξης 2327K και διαθέτει οκταεδρική κρυσταλλική δομή όπου τα κατιόντα Al^{3+} συνδέονται με έξι γειτονικά άτομα O^{2-} (αριθμό ένταξης 6) υιοθετώντας τη μορφή τετράγωνης διπυραμίδας (Σχήμα 2.13).



Σχήμα 2.13: Κρυσταλλική δομή οξειδίου του αλουμινίου, Al_2O_3 .

2.6 Σύνθεση Μεταλλικών Στηριζόμενων Καταλυτών

Η σύνθεση ενός στηριζόμενου καταλύτη αποτελεί πιθανότατα το πιο σημαντικό βήμα στην πορεία ανάπτυξης μιας καταλυτικής διεργασίας. Ένας κατάλληλα σχεδιασμένος καταλύτης θα πρέπει να παρουσιάζει χαρακτηριστικά όπως η ενεργότητα, η σταθερότητα με το χρόνο αντίδρασης, η εκλεκτικότητα και η αναγεννησιμότητα [116]. Τα τέσσερα αυτά χαρακτηριστικά σχετίζονται με τις φυσικές και χημικές ιδιότητες που παρουσιάζει ο καταλύτης σε σχέση με την υπόψιν αντίδραση, οι οποίες σχετίζονται τόσο με τις παραμέτρους που εμπλέκονται στη μέθοδο παρασκευής όσο και με τα μηχανιστικά χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου καταλυτικού συστήματος [70].

Η σύνθεση ενός στηριζόμενου καταλύτη χωρίζεται σε δύο βήματα. Αρχικά γίνεται η εναπόθεση της πρόδρομης ένωσης της ενεργούς φάσης πάνω στο υπόστρωμα και στη συνέχεια η μετατροπή της, στην απαραίτητη ενεργή φάση, η οποία μπορεί να βρίσκεται υπό μορφή οξειδίου, σουλφιδίου ή μετάλλου.

2.6.1 Υγρός Εμποτισμός

Η διεργασία του Υγρού Εμποτισμού (wet-impregnation) αποτελεί μία από τις πιο συνήθεις διεργασίες παρασκευής μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών [117]. Εμποτισμός καλείται η διεργασία κατά την οποία ο φορέας εμβαπτίζεται σε ένα διάλυμα πρόδρομης ένωσης που περιέχει το ενεργό καταλυτικό στοιχείο (στην παρούσα Δ.Δ. Ag), πολύ μεγαλύτερου όγκου από τον όγκο των πόρων του υποστρώματος. Κατά τη διάρκεια του εμποτισμού η πρόδρομη ένωση μεταφέρεται στο εσωτερικό του φορέα (υποστρώματος) με μηχανισμούς διάχυσης. Όταν μεταξύ του φορέα και της πρόδρομης ένωσης δεν δημιουργούνται ειδικές αλληλεπιδράσεις τότε υφίσταται ο απλός εμποτισμός. Οι ειδικές αυτές αλληλεπιδράσεις προκαλούν εναπόθεση ιόντων κατά τη διάρκεια της εμβάπτισης μέσω προσρόφησης. Στον εμποτισμό, η εναπόθεση των ενεργών ιόντων γίνεται κατά τη διάρκεια της ξήρανσης, η οποία γίνεται με απλή εξάτμιση του διαλύτη με αποτέλεσμα το διάλυμα που περιέχει την πρόδρομη ένωση να γίνεται συνεχώς πυκνότερο. Το γεγονός αυτό επιφέρει την εναπόθεση της κρυσταλλικής φάσης που περιέχει τα ενεργά ιόντα στη επιφάνεια του φορέα [70]. Ο απλός εμποτισμός ακολουθεί δύο μηχανισμούς κατά τη μεταφορά της πρόδρομης ένωσης μέσα στο πορώδες του υποστρώματος [117]:

(α) Όταν τα πορώδη τεμάχια του φορέα εμβαπτιστούν στο διάλυμα εμποτισμού, η υγρή φάση λόγω της επίδρασης των τριχοειδών δυνάμεων κινείται προς το εσωτερικό των πόρων. Η τριχοειδής πίεση (P_{cap}) η οποία είναι και η κινούσα δύναμη της όλης διεργασία ορίζεται ως:

$$P_{cap} = 2 \gamma \cos\theta / R$$

Όπου: γ η επιφανειακή τάση, θ η γωνία διαβροχής, R η ακτίνα κυλινδρικού πόρου.

Ο χρόνος (t_c) που απαιτείται για να γεμίσει ένας κυλινδρικός πόρος είναι σχετικά μικρός (μερικά λεπτά) και ορίζεται ως:

$$t_c = 8 \mu_L R_0^2 / R$$

Όπου: μ_L το ιξώδες της υγρής φάσης και R_0 το μήκος του κυλινδρικού πόρου.

(β) Λόγω του ότι τα μόρια του διαλύτη ο οποίος συνήθως είναι το νερό, κινούνται γρηγορότερα από τα μόρια της πρόδρομης ένωσης, εμφανίζεται μια βάρθρωση στην συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης κατά μήκος της ακτίνας ενός σφαιρικού τεμαχιδίου φορέα. Στην περίπτωση αυτή, για την επίτευξη πλήρους ομοιογενούς κατανομής, η μεταφορά της πρόδρομης ένωσης γίνεται μέσω μηχανισμού διάχυσης. Ο χρόνος που απαιτείται (t_d) για τη μεταφορά αυτή είναι μεγάλος και διαρκεί μερικές ώρες. Στο στάδιο της ξήρανσης όπου πραγματοποιείται και η εναπόθεση του μετάλλου, το πιο σημαντικό είναι η κατανομή της πρόδρομης ένωσης στην επιφάνεια του φορέα.

Οι παράμετροι που επηρεάζουν την διεργασία του εμποτισμού είναι οι ακόλουθοι [117]:

- **Θερμοκρασία**

Με την αύξηση της θερμοκρασίας εμποτισμού, παρατηρείται αύξηση στη διαλυτότητα της πρόδρομης ένωσης, αντιμετωπίζοντας σε μεγάλο βαθμό με αυτό τον τρόπο το πρόβλημα εναπόθεσης σχετικά δυσδιάλυτων αλάτων. Επίσης, αποτέλεσμα της αύξησης της θερμοκρασίας, είναι η μείωση που παρατηρείται στο ιξώδες του διαλύματος, όπου συνεπάγεται ομοιόμορφη κατανομή του διαλύματος στους πόρους του φορέα.

- **Το είδος του διαλύτη που χρησιμοποιείται**

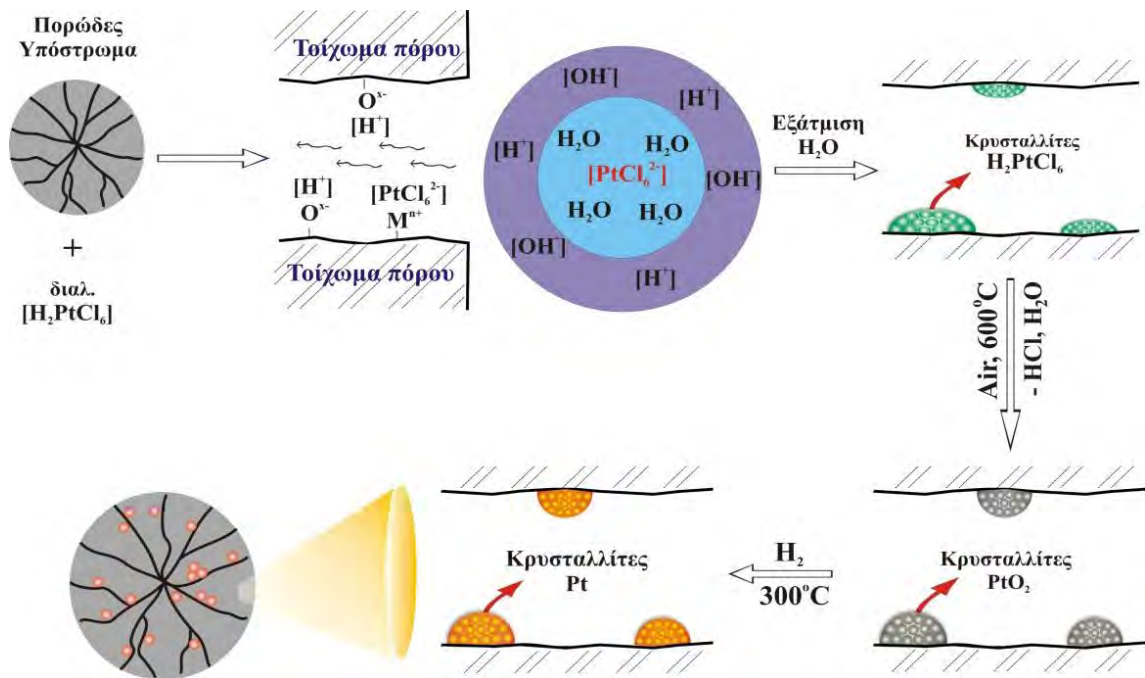
Παρόλο που κύριος διαλύτης που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία είναι το νερό, σε κάποιες περιπτώσεις γίνεται χρήση οργανικών διαλυτών (αιθανόλη, ακετόνη, κ.α.), ώστε να μειώνονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ φορέα και διαλύτη.

▪ Το είδος και η ποσότητα των προσθέτων που χρησιμοποιούνται

Σε κάποιες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται οργανικά πρόσθετα, τα οποία συμπλοκοποιούνται με το πρόδρομο άλας με αποτέλεσμα να αυξάνεται η διαλυτότητα της πρόδρομης ένωσης.

▪ Ο χρόνος εμποτισμού

Η παράμετρος αυτή καθορίζει την κατανομή της πρόδρομης ένωσης μέσα στους πόρους του φορέα. Με την αύξηση του χρόνου εμποτισμού, αυξάνεται και η ομοιομορφία της κατανομής της πρόδρομης ένωσης στην υγρή φάση.



Σχήμα 2.14: Η διεργασία του υγρού εμποτισμού για τη σύνθεση στηριζόμενου καταλύτη Pt.

2.7 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Καταλυτών

2.7.1 Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας (B.E.T)

Η μέθοδος B.E.T. είναι η βασική μέθοδος για την μέτρηση της ολικής επιφάνειας και της κατανομής των πόρων ενός στερεού. Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε από τους Brunauer, Emmet και Teller, από όπου πήρε και το όνομα της (μέθοδος B.E.T.). Η τεχνική αυτή σήμερα είναι πλήρως αυτοματοποιημένη και πιο κάτω παρουσιάζεται το σχηματικό διάγραμμα της [118].

Η μέθοδος B.E.T. βασίζεται στην φυσική προσρόφηση ενός αερίου (κυρίως αζώτου) στην επιφάνεια του στερεού. Εάν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες δημιουργείται μια μονομοριακή στοιβάδα μπορούν να προσδιοριστούν, και η επιφάνεια που καταλαμβάνει κάθε μόριο είναι γνωστή, τότε η ποσότητα του προσροφημένου αερίου δίνει την ειδική ολική επιφάνεια του στερεού (m^2/g).

Οι Brunauer, Emmet και Teller ανέπτυξαν την θεωρία φυσικής προσρόφησης πολλαπλών στοιβάδων και κατέληξαν στην εξίσωση η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της ολικής επιφάνειας στερεών [119] είναι η εξής:

$$\frac{P}{(P_0 - P)V} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) P}{V_m C P_0} \quad (2.10)$$

Όπου :

V, ο όγκος του προσροφημένου αερίου στην μερική πίεση P.

V_m , ο όγκος του προσροφημένου αερίου για τη δημιουργία μονομοριακής στοιβάδας.

P_0 , η τάση ατμών του αερίου στη θερμοκρασία του πειράματος.

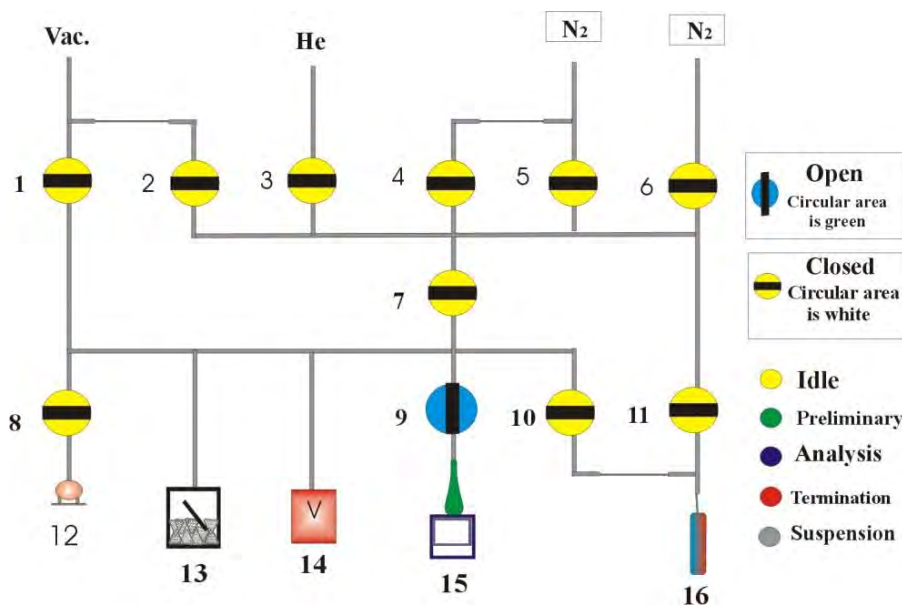
C, σταθερά εξαρτώμενη από τη θερμότητα προσρόφησης και λανθάνουσας θερμότητας υγροποίησης του αερίου. Η σταθερά C δίνεται από τον τύπο:

$$C = \exp \frac{(q_1 - q_2)}{RT} \quad (2.11)$$

Όπου:

q_1 , η θερμότητα προσρόφησης για την πρώτη στοιβάδα ($kcal.mol^{-1}$).

q_2 , η λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης του αερίου (ισούται με την θερμότητα προσρόφησης για όλες τις επόμενες στοιβάδες) ($kcal.mol^{-1}$).



Σχήμα 2.15: Διάγραμμα τυπικής συσκευής για μετρήσεις B.E.T [118].

1: Βαλβίδα κενού, 2: Βαλβίδα μερικού κενού, 3: Βαλβίδα Ηλίου, 4: Βαλβίδα μερικής ανάλυσης αερίου, 5: Βαλβίδα ολικής ανάλυσης αερίου, 6: Αέριο πίεσης κορεσμού, 7: Βαλβίδα απομόνωσης κάτω θαλάμων, 8: Βαλβίδα θαλάμου βαθμονόμησης, 9: Βαλβίδα Θαλάμου δείγματος, 10: Βαλβίδα κυλίνδρου μερικής πίεσης κορεσμού, 11: Βαλβίδα κυλίνδρου ολικής πίεσης κορεσμού, 12: Θάλαμος βαθμονόμησης, 13: Ρυθμιστής πίεσεως, 14: Μετρητής κενού, 15: Θέση δοχείου με υγρό άζωτο, και 16: Σωλήνας πίεσης κορεσμού.

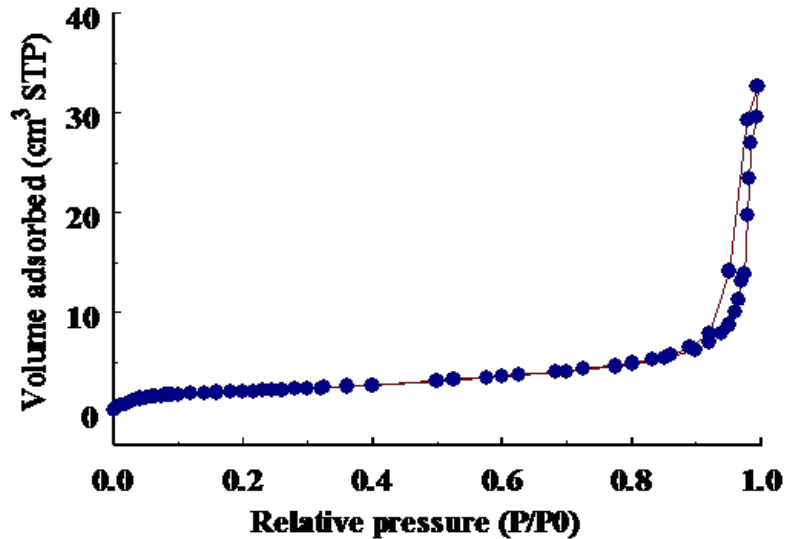
Η γραφική παράσταση του προσροφημένου όγκου του αερίου σε συνάρτηση με την σχετική πίεση P/P_0 δίνει την ισόθερμο B.E.T (Σχήμα 2.16). Παρά το γεγονός ότι στην τεχνική B.E.T. μελετάται η προσρόφηση σε σχετικές πιέσεις από 0 μέχρι 1, έχει βρεθεί ότι η Εξίσωση 2.10 ακολουθείται ικανοποιητικά μόνο στην περιοχή σχετικών πιέσεων μεταξύ 0.05-0.3 [119, 120]. Σε πιο υψηλές τιμές σχετικής πίεσης, η εξίσωση B.E.T. υπερεκτιμά τον ειδικό όγκο του υπό μελέτη στερεού, ενώ σε χαμηλότερες τιμές σχετικής πίεσης τον υποτιμά. Για το λόγο αυτό, ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας ενός στερεού γίνεται μόνο με τις τιμές που αφορούν σχετικές πιέσεις στην περιοχή 0.05-0.3.

Η γραφική παράσταση του λόγου $P/V(P_0-P)$ σε συνάρτηση με τη σχετική πίεση P/P_0 δίνει ευθεία γραμμή όταν η εξίσωση B.E.T. (Εξίσωση 2.10) ακολουθείται. Η ευθεία αυτή έχει κλίση που δίνεται από τον εξής τύπο:

$$S = \frac{C-1}{CV_m} \tag{2.12}$$

Και αποτέμνουσα:

$$I = \frac{1}{CV_m} \quad (2.13)$$



Σχήμα 2.16: Ισόθερμος (T=77K) B.E.T για εμπορικό δείγμα CaO [120].

Από την κλίση και την αποτέμνουσα ο όγκος του προσροφημένου αερίου που απαιτείται για το σχηματισμό μιας μονομοριακής στοιβάδας δίνεται ως εξής:

$$V_m = \frac{1}{S + I} \quad (2.14)$$

Η ολική επιφάνεια δίνεται από τη σχέση:

Ολική επιφάνεια (S_g)=(αριθμός ροφημένων μορίων της μονοστοιβάδας)*(εμβαδόν του μορίου)

$$S_g = \left[\frac{V_m \cdot N_{AV}}{V} \right] \cdot a \quad (2.15)$$

Όπου:

N_{AV} , ο αριθμός Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$ μόρια/mol).

V , ο γραμμομοριακός όγκος αερίου (STP), $22.400 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

a , η επιφάνεια προβολής του μορίου του αερίου ($\text{cm}^2/\text{μόριο}$),

$$\alpha = 1.09 \left[\frac{M}{N_{AV} \rho} \right] \quad (2.16)$$

Όπου :

M, το μοριακό βάρος του αερίου (g/gmol)

ρ , η πυκνότητα του υγροποιημένου αερίου στη θερμοκρασία του πειράματος (g/cm³)

Η ολική ειδική επιφάνεια του στερεού, στην περίπτωση που χρησιμοποιείται άζωτο, δίνεται από τον τύπο:

$$S_g = 4.35xV_m \quad [m^2 / g] \quad (2.17)$$

2.7.2 Φασματοσκοπία Μάζας (Mass Spectroscopy)

Η φασματοσκοπία μάζας είναι μια τεχνική η οποία χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των χημικών ενώσεων. Ο φασματογράφος μάζας είναι το όργανο το οποίο μπορεί να διαχωρίσει φορτισμένα άτομα ή μοριακά είδη στην αέρια φάση, ως προς το λόγο του ατομικού ή μοριακού βάρους του ιόντος προς το φορτίο του (m/z) [121].

Ο φασματογράφος μάζας μπορεί να χωριστεί σε τέσσερα τμήματα όπως φαίνεται στο διάγραμμα του Σχήματος 2.17:

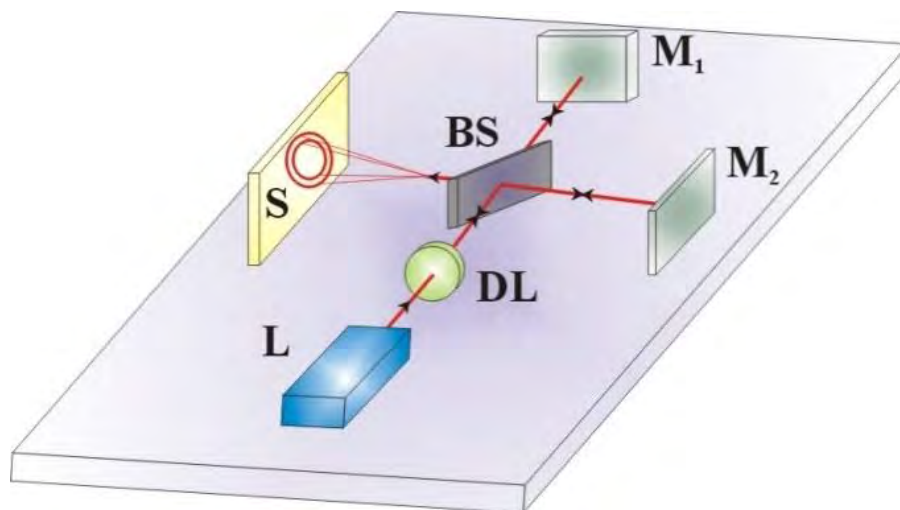
(α) Σύστημα εισαγωγής δείγματος, (β) Σύστημα ιονισμού δείγματος, (γ) Σύστημα διαχωρισμού ιόντων, και (δ) Σύστημα ανάλυσης ιόντων. Αφού το δείγμα αναλυθεί, τα δεδομένα καταγράφονται και επεξεργάζονται με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή. Αξίζει να αναφερθεί ότι όλα τα μέρη του φασματογράφου μάζας βρίσκονται σε υπερύψηλο κενό ($P < 10^{-6}$ Pa). Περισσότερες λεπτομέρειες [121-129] για την τεχνική Φασματοσκοπίας Μάζας 2.7.2 παρατίθενται στο Παράρτημα I.



Σχήμα 2.17: Διάγραμμα λειτουργιών που λαμβάνουν χώρα σε ένα φασματογράφο μάζας.

2.7.3 Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης Υπέρυθρης Ακτινοβολίας με Μετασχηματισμό Fourier (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, DRIFTS)

Η περιοχή εφαρμογών της φασματοσκοπίας υπερύθρου έχει επεκταθεί σημαντικότερα τις τελευταίες δεκαετίες λόγω της ανάπτυξης της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier. Αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στην θεαματική ανάπτυξη των υπολογιστών και στη βαθμιαία χρήση τους σε θέματα φασματοσκοπίας. Στη συνήθη φασματοσκοπία υπερύθρου (dispersive IR spectroscopy), η πολυχρωματική ακτινοβολία της πηγής αναλύεται με χρήση μονοχρωμάτωρα (πρίσμα ή φράγμα) και ανιχνεύεται κατά συχνότητες $\nu + \Delta\nu$, όπου το $\Delta\nu$ καθορίζεται από το εύρος των σχισμών του φωτομέτρου [130-135]. Αντίθετα, στη φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) το συμβολόμετρο Michelson, γνωστό ήδη από τα τέλη του περασμένου αιώνα, αποτελεί την καρδιά της τεχνικής. Το συμβολόμετρο Michelson απαρτίζεται από δύο κάτοπτρα κάθετα μεταξύ τους, εκ των οποίων το ένα είναι κινητό, και ένα διαιρέτη δέσμης (beam splitter) που παρεμβάλλεται μεταξύ των σε γωνία 45° (Σχήμα 2.18). Περισσότερες λεπτομέρειες για την κατανόηση της λειτουργίας του συμβολομέτρου Michelson παρατίθενται στο Παράρτημα I.



Σχήμα 2.18: Οπτική διάταξη συμβολομέτρου Michelson: L - πηγή Laser, BS – Διαχωριστής δέσμης (Beam Splitter), M - Καθρέπτες, S - Οθόνη (screen), DL - αποκλίνων φακός [130].

▪ Δυνατότητες και Πλεονεκτήματα της Φασματοσκοπίας FT-IR

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δύο δεκαετιών έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τύποι φασματοφωτομέτρων FTIR τα οποία παρουσιάζουν διαφορές ως προς το είδος του συμβολομέτρου Michelson που χρησιμοποιούν, το είδος του διαχωριστή δέσμης, τη σχεδίαση της οπτικής διαδρομής, το είδος των ανιχνευτών, κ.λ.π. [137]. Τα πλεονεκτήματα/μειονεκτήματα των διαφόρων φασματοφωτόμετρων FTIR αναφέρονται αναλυτικά σε εξειδικευμένη βιβλιογραφία [137].

Η χρήση των υπολογιστών στην φασματοσκοπία FTIR προσφέρει τη δυνατότητα ταχείας λήψης πολλαπλών φασμάτων, υπολογισμού της μέσης τιμής τους, επεξεργασίας και αποθήκευσης των δεδομένων και κατ' επέκταση οδηγεί στη μέτρηση φασμάτων υψηλής ποιότητας. Είναι δυνατή επίσης η αφαίρεση φασμάτων (difference spectroscopy) και επομένως η ακριβής ανίχνευση πολύ μικρών μεταβολών που οφείλονται τόσο στη μεταβαλλόμενη σύσταση όσο και στη φυσική κατάσταση του δείγματος.

Η ύπαρξη “βιβλιοθήκης” φασμάτων υπερύθρου παρέχει τη δυνατότητα ανάλυσης του φάσματος ενός μείγματος συστατικών σε αυτά των επί μέρους συστατικών και επομένως τη δυνατότητα ποσοτικής ανάλυσης του μείγματος. Τέλος, είναι δυνατή η μελέτη μοριακών αλλαγών και αλληλεπιδράσεων. Για παράδειγμα, δεσμοί υδρογόνου και ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις προκαλούν συνήθως είτε μετατοπίσεις στη συχνότητα απορρόφησης, είτε αλλαγή στο συντελεστή μοριακής απορρόφησης. Και οι δύο αυτές φασματικές διαφορές μπορούν να μελετηθούν λεπτομερώς με την τεχνική των φασμάτων διαφοράς.

Η μεγάλη ευαισθησία που χαρακτηρίζει τη φασματοσκοπία FTIR μετατρέπεται σε μειονέκτημα στην περίπτωση που η ατμόσφαιρα του φασματοφωτόμετρου δεν έχει πλήρως εκκενωθεί ή αντικατασταθεί με άζωτο. Το φάσμα υπερύθρου παρουσιάζει τότε έντονες απορροφήσεις που οφείλονται στο H₂O και το CO₂ του χώρου του φασματοφωτόμετρου. Το σοβαρότερο όμως μειονέκτημα της φασματοσκοπίας FTIR είναι η απαιτούμενη ακριβής ρύθμιση των οπτικών του οργάνου, κυρίως του συμβολομέτρου Michelson. Σε αντίθεση με τα συμβατικά φασματοφωτόμετρα IR, τα οποία δίνουν κακής ποιότητας αλλά χρησιμοποιήσιμα φάσματα όταν δεν είναι καλώς ρυθμισμένα, τα φασματοφωτόμετρα FTIR δεν παρέχουν καμιά πληροφορία όταν δεν έχουν καλή ρύθμιση [136].

▪ **Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης (Diffuse Reflectance Spectroscopy)**

Υλικά που παρουσιάζουν μικρό συντελεστή απορρόφησης, αλλά ικανότητα ισχυρής σκέδασης της ακτινοβολίας υπερύθρου λόγω πολλαπλών ανακλάσεων στην επιφάνεια τους, μελετώνται με χρήση της φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (Diffuse Reflectance Spectroscopy), αντί της φασματοσκοπίας FTIR με διαπερατότητα (transmission FTIR). Η τεχνική είναι γνωστή ως DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy). Η προσπίπτουσα δέσμη κατευθύνεται με ελλειψοειδές κάτοπτρο στο δείγμα υπό ευρεία στερεά γωνία, ανακλάται από την πορώδη ή κοκκώδη επιφάνεια του υλικού, τυχόν κατοπτρική συνεισφορά αποκόπτεται, και η σκεδαζόμενη ακτινοβολία συλλέγεται επίσης από ελλειψοειδές κάτοπτρο και αναλύεται όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.19 [136].

Πλεονεκτήματα της τεχνικής είναι η ευκολία συλλογής δεδομένων από δείγματα σε μορφή σκόνης, ή με ανώμαλη εξωτερική επιφάνεια, καθώς και η υψηλή ευαισθησία σε ασθενή σήματα (δυνατότητα ανίχνευσης ακόμα και μερικών ppm) [138]. Το πλεονέκτημα αυτό, καθιστά δυνατή τη χρήση της τεχνικής DRIFTS σε ένα μεγαλύτερο φάσμα δειγμάτων σε σχέση με την τεχνική διέλευσης FTIR. Επιπλέον, το γεγονός ότι η τεχνική DRIFTS δεν απαιτεί τη χρήση δισκίων, επιτρέπει τη χρήση της σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης (*in situ*), δηλαδή, σε συνθήκες όπου ο καταλύτης έχει την μορφή σκόνης όπως σε εργαστηριακές εφαρμογές σε χημικό αντιδραστήρα [138]. Το σημαντικότερο μειονέκτημα που παρουσιάζει η τεχνική DRIFTS σε σχέση με την τεχνική FTIR με διαπερατότητα είναι το οικονομικό κόστος [139]. Θα μπορούσε επίσης να αναφερθεί η μεγαλύτερη δυσκολία ποσοτικοποίησης του σήματος (absorbance) το οποίο λαμβάνεται με την τεχνική DRIFTS σε σχέση με την τεχνική FTIR διέλευσης [139].

Το μετρούμενο σήμα στην τεχνική DRIFTS σχετίζεται με τον συντελεστή μοριακής απορρόφησης του υλικού k , και τον συντελεστή σκέδασης s μέσω της συνάρτησης *Kubelka-Munk*, $KM(R_\infty)$ [140]:

$$KM = (1 - R_\infty)^2 / 2 R_\infty = k/s \quad (2.18)$$

Όπου:

R_∞ είναι η ανακλαστικότητα που παρουσιάζει “άπειρο” πάχος υλικού (2-3 mm), k είναι ο συντελεστής απορρόφησης του προσροφημένου είδους, και s είναι ο παράγοντας σκέδασης.

Ο συντελεστής απορρόφησης, k , ορίζεται ως εξής:

$$k = 2.303a.c \quad (2.19)$$

Όπου:

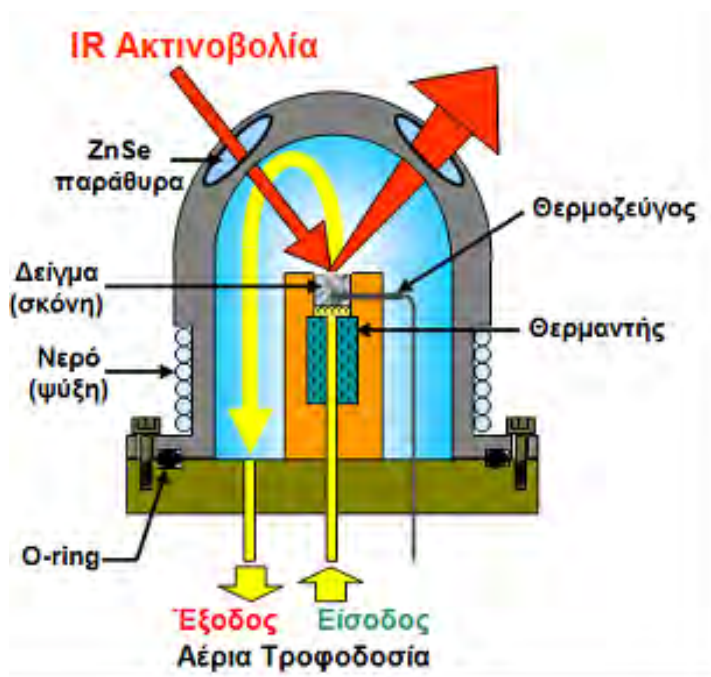
a είναι η απορροφητικότητα (absorptivity) του χημικού είδους, και c είναι η συγκέντρωση του χημικού είδους.

Συνδυάζοντας τις δύο τελευταίες εξισώσεις έχουμε:

$$KM = 2.303ac/s \quad (2.20)$$

Στην πράξη το R_∞ αντικαθίσταται από τον λόγο $R(\text{sample})/R(\text{standard})$, όπου $R(\text{sample})$ και $R(\text{standard})$ είναι τα φάσματα ανάκλασης του δείγματος και του υλικού αναφοράς, αντίστοιχα. Ως δείγμα αναφοράς επιλέγεται υλικό που δεν απορροφά στο IR (π.χ. KBr).

Από την Εξίσωση 2.20 προκύπτει ότι ποσοτικές συγκρίσεις μεταξύ φασμάτων (π.χ. εφαρμογές του νόμου Beer-Lambert) είναι δυνατές μόνο εάν αυτά αντιστοιχούν σε δείγματα παρόμοιας φύσης και κοκκομετρίας, ώστε ο συντελεστής s να μπορεί να θεωρηθεί σταθερός. Σαν παράδειγμα αναφέρεται το γεγονός μέτρησης της επιφανειακής συγκέντρωσης συγκεκριμένου προσροφημένου είδους (ολοκλήρωση κορυφής IR) με το χρόνο αντίδρασης, όπου η αναφορά γίνεται ακριβώς στο ίδιο δείγμα και χημικό είδος [141].

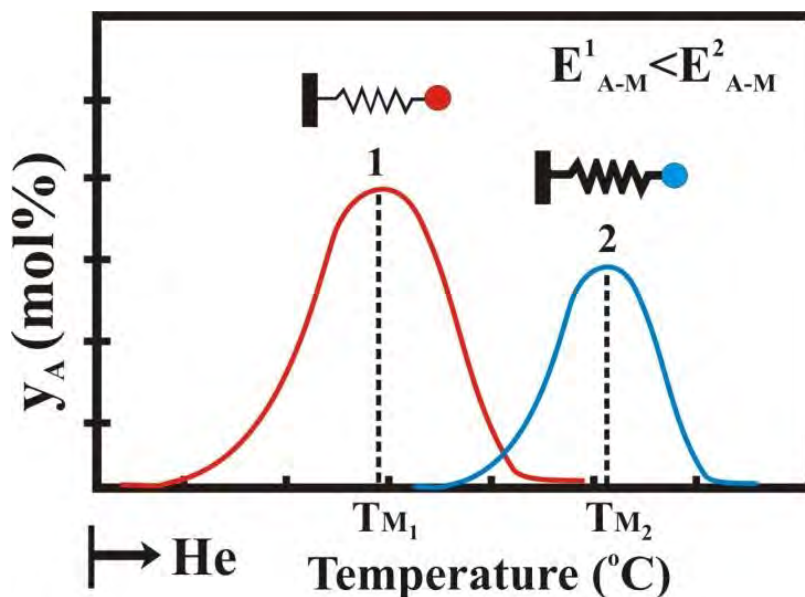


Σχήμα 2.19: Σχηματικό διάγραμμα ενός τυπικού κελιού-αντιδραστήρα DRIFTS [69].

2.8 Θερμοπρογραμματιζόμενες Τεχνικές Χαρακτηρισμού Στερεών Καταλυτών

Η ισχύς του δεσμού που σχηματίζεται μεταξύ ενός προσροφημένου είδους με κάποια επιφάνεια εξαρτάται άμεσα από τη θερμοκρασία εκρόφησης ή της επιφανειακής αντίδρασής του [28]. Συγκεκριμένα, κατά την εκρόφηση ενός μοριακά προσροφημένου είδους, όσο πιο ισχυρός είναι ο δεσμός που σχηματίζει με την στερεή επιφάνεια, τόσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία εκρόφησης του (Σχήμα 2.20). Οι σημαντικότερες θερμοπρογραμματιζόμενες τεχνικές που χρησιμοποιούνται στο πεδίο της ετερογενούς κατάλυσης είναι η θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση (Temperature Programmed Desorption, TPD) και θερμοπρογραμματιζόμενη επιφανειακή αντίδραση (Temperature Programmed Surface Reaction, TPSR) αερίων [28].

Οι τεχνικές αυτές σε συνδυασμό με τη χρήση φασματογράφου μάζας, FTIR, XPS, κ.α., παρέχουν πολύ σημαντικές ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για τις φυσικοχημικές ιδιότητες της επιφάνειας των στερεών καταλυτών καθώς και για τη δομή και συγκέντρωση των προσροφημένων ειδών που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια επιφανειακών αντιδράσεων.



Σχήμα 2.20: Τυπικό φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης αερίου (TPD) [28]. Το αέριο 1 εκροφάται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από το αέριο 2 επειδή η ενέργεια δεσμού που δημιουργείται μεταξύ προσροφημένου αερίου 1 (A)-μεταλλικής επιφάνειας (M) είναι μικρότερη από αυτή του αερίου 2.

2.8.1 Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση Αερίου (TPD)

Ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας όπου εμφανίζεται η μέγιστη εκρόφηση (T_M) ενός μοριακά προσροφημένου είδους κατά τη διάρκεια ενός πειράματος TPD δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού της ενθαλπίας προσρόφησης ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$) του είδους αυτού καθώς και την ενέργεια δεσμού του προσροφημένου είδους με την επιφάνεια [28]. Η Εξίσωση 2.21 δίνει τη σχέση μεταξύ της ενέργειας ενεργοποίησης για εκρόφηση (E_d) και προσρόφηση (E_a) καθώς και της ενθαλπίας προσρόφησης ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$) ενός είδους [30]:

$$\Delta H^{\circ} = E_a - E_d \quad (\Delta H^{\circ} < 0) \quad (2.21)$$

Στην περίπτωση μη ενεργοποιημένης προσρόφησης ($E_a \approx 0$), η ενθαλπία προσρόφησης είναι πρακτικά ίση με την ενέργεια ενεργοποίησης εκρόφησης, όπως αυτό προκύπτει από την τελευταία Εξίσωση. Στην περίπτωση ενεργοποιημένης προσρόφησης η ενέργεια E_d αποτελεί άνω φράγμα για την $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$. Ανεξαρτήτως του είδους των μορίων που εκροφούνται (π.χ., CO, H₂ ή O₂) οι αρχές που διέπουν την τεχνική TPD είναι οι ίδιες.

Έστω ότι υπάρχουν N_a προσροφημένα είδη σε μια επιφάνεια και N^m είναι η τάξη της κινητικής της εκρόφησης, τότε ο ρυθμός εκρόφησης δίνεται από την Εξίσωση 2.22 [30]:

$$\frac{-dN_a}{dt} = \nu N_a^m \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (2.22)$$

Όπου:

ν ο παράγοντας συχνότητας για την εκρόφηση (ή απλά προεκθετικός παράγοντας). Η σχέση αυτή ισχύει στην περίπτωση που δεν υπάρχει επαναπροσρόφηση του αερίου στην στερεή επιφάνεια κατά τη διάρκεια της εκρόφησης [28].

Σε ένα μη-ισοθερμοκρασιακό σύστημα, η γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας της στερεής επιφάνειας με ρυθμό θέρμανσης β , δίνεται από την Εξίσωση:

$$T = T_o + \beta.t \quad (2.23)$$

Όπου:

β είναι ο ρυθμός θέρμανσης του στερεού ($^{\circ}\text{C/s}$), T_o είναι η αρχική θερμοκρασία του στερεού ($^{\circ}\text{C}$), και t είναι ο χρόνος από τη στιγμή έναρξης της θέρμανσης του στερεού (s).

Με βάση την τελευταία σχέση η Εξίσωση 2.24 γράφεται:

$$\frac{-dN_a}{dT} \cdot \beta = \nu N_a^m \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (2.24)$$

Η τιμή του m για την οποία η γραφική παράσταση του $\ln(dN_a/dt)$ ως προς $1/T$ είναι γραμμική σχέση ονομάζεται τάξη εκρόφησης. Η κλίση της πιο πάνω ευθείας δίνει την ενέργεια ενεργοποίησης για εκρόφηση, E_d , η οποία αποτελεί ένα ποσοτικό μέτρο για την ισχύ του δεσμού μεταξύ προσροφημένου είδους και επιφάνειας. Τα προσροφημένα είδη που μπορούν να δημιουργηθούν σε μια επιφάνεια μετά από προσρόφηση ενός συγκεκριμένου αερίου μπορεί να είναι περισσότερα του ενός, το καθένα με διαφορετική ενέργεια δεσμού. Ακόμα και η επιφάνεια ενός μονοκρυσταλλού μπορεί να παρουσιάσει πολυπλοκότητα στις ενεργειακές καταστάσεις προσρόφησης (ετερογένεια σε ενεργά κέντρα προσρόφησης). Στην επιφάνεια (111) του βολφραμίου (W), για παράδειγμα, υπάρχουν πέντε τέτοιες καταστάσεις με κορυφές εκρόφησης από 120 μέχρι 650 K, ενώ η επιφάνεια (211) του ίδιου μετάλλου παρουσιάζει μόνο δύο κορυφές εκρόφησης στους 400 και 650 K, αντίστοιχα [142]. Στην Εξίσωση 2.24 θεωρήθηκε ότι τα ν και E_d είναι ανεξάρτητα της κάλυψης θ . Αυτό οδηγεί σε μια σχετικά απλή μέθοδο για τον υπολογισμό της ενέργειας E_d . Η θερμοκρασία T_M , όπου ο

ρυθμός εκρόφησης είναι μέγιστος, μπορεί να υπολογισθεί εάν θέσουμε $-d/dT (dN_a/dT)=0$. Έτσι, από την Εξίσωση 2.24 προκύπτει:

$$\frac{d}{dT} \left\{ \frac{v}{\beta} N_a^m \exp\left(\frac{-E_d}{\mathfrak{R}T}\right) \right\} = 0 \quad (2.25)$$

ή

$$\frac{v}{\beta} N_a^m \left(\frac{-E_d}{\mathfrak{R}T^2}\right) \exp\left(\frac{-E_d}{\mathfrak{R}T}\right) = \frac{mv}{\beta} N_a^{(m-1)} \exp\left(\frac{-E_d}{\mathfrak{R}T}\right) \left(\frac{dN_a}{dT}\right) \quad (2.26)$$

όπου \mathfrak{R} είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Για πρώτη τάξης εκρόφηση ($m=1$) προκύπτει:

$$\frac{E_d}{\mathfrak{R}T_M^2} = \frac{v}{\beta} \exp\left(\frac{-E_d}{\mathfrak{R}T_M}\right) \quad (2.27)$$

Για εκρόφηση δεύτερης τάξης ($m=2$), ισχύει:

$$\frac{E_d}{\mathfrak{R}T_M^2} = 2(N_a)_M \frac{v}{\beta} \exp\left(\frac{-E_d}{\mathfrak{R}T_M}\right) \quad (2.28)$$

Από τις Εξισώσεις 2.27 και 2.28 παρατηρείται ότι η τιμή θερμοκρασίας μεγίστου, T_M , είναι ανεξάρτητη της αρχικής κάλυψης (ή του N_a) στην περίπτωση όπου η κινητική εκρόφησης είναι πρώτης τάξης, ενώ σε μια διεργασία εκρόφησης με δεύτερης τάξης κινητική, η τιμή της θερμοκρασίας T_M μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές με αύξηση της αρχικής κάλυψης.

Η ενέργεια ενεργοποίησης E_d μετά από σειρά πειραμάτων TPD με διαφορετικό ρυθμό θέρμανσης, β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) μπορεί να υπολογισθεί από το διάγραμμα $\ln(\beta/T_M^2) = f(1/T_M)$. Από τις Εξισώσεις 2.27 και 2.28 προκύπτει:

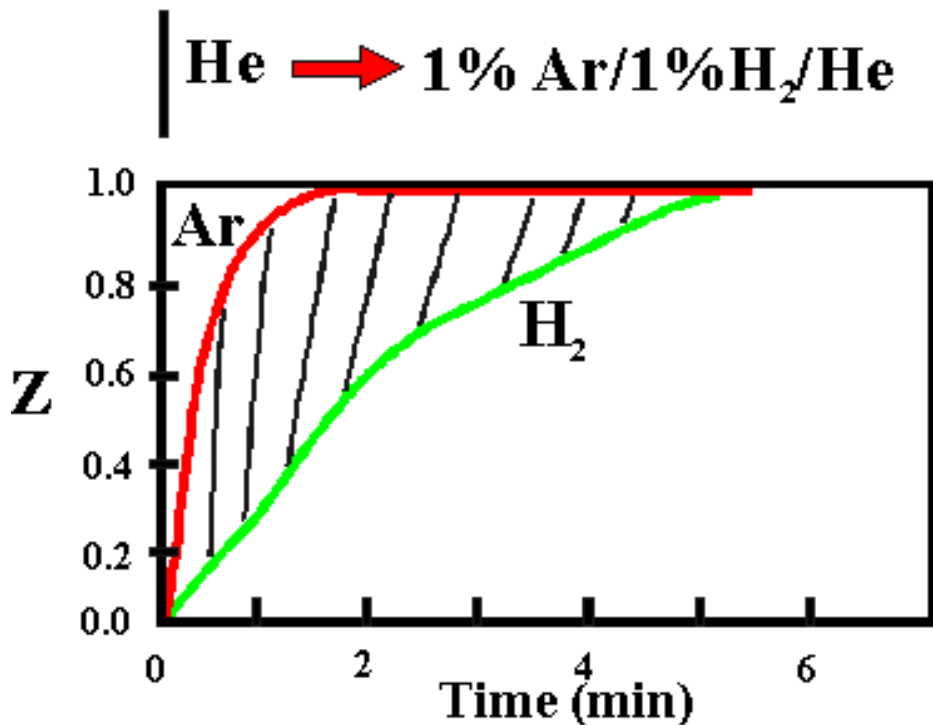
$$\ln \frac{\beta E_d}{v \mathfrak{R}T_M^2} = \frac{-E_d}{\mathfrak{R}T_M} \Rightarrow \ln \frac{\beta}{\mathfrak{R}T_M^2} = \frac{-E_d}{\mathfrak{R}T_M} - \ln \frac{E_d}{v} \quad (2.29)$$

$$\ln \frac{\beta E_d}{2\nu(N_a)_p \mathfrak{R}T_M^2} = \frac{-E_d}{\mathfrak{R}T_M} \Rightarrow \ln \frac{\beta}{\mathfrak{R}T_M^2} = \frac{-E_d}{\mathfrak{R}T_M} - \ln \frac{E_d}{2(N_a)_M \nu} \quad (2.30)$$

Για εκρόφηση 1^{ης} τάξης η κλίση του διαγράμματος $\ln(\beta/T_M^2) = f(1/T_M)$ θα ισούται με $(-E_d/\mathfrak{R})$.

- **Εύρεση Διασποράς Μεταλλικής Ενεργού Φάσης (H₂-TPD)**

Στο Σχήμα 2.21 παρουσιάζεται η απόκριση στη συγκέντρωση H₂ από τη χρήση φασματογράφου μάζας συναρτήσει του χρόνου προσρόφησης μετά από ροή 1 mol% H₂/1 mol% Ar/98 mol% He στην είσοδο του αντιδραστήρα ο οποίος περιέχει συγκεκριμένη ποσότητα στερεού μεταλλικά στηριζόμενου καταλύτη (supported metal catalyst). Το εμβαδόν μεταξύ της καμπύλης του Ar και του άξονα ψ (αδιάστατη παράμετρος $Z=y(t)/\psi f$) αντιπροσωπεύει την ποσότητα αερίου που απαιτείται για να γεμίσουν οι σωληνώσεις του συστήματος από τη χρωματογραφική βαλβίδα V₁ μέχρι και την είσοδο στο φασματογράφο μάζας, συμπεριλαμβανομένου και του αντιδραστήρα (Σχήμα 2.21).



Σχήμα 2.21: Δυναμική απόκριση του σήματος του φασματογράφου μάζας ($m/z=2,40$) κατά την αλλαγή της τροφοδοσίας από 100%He σε 1%Ar/1%H₂/He.

Το εμβαδόν μεταξύ της καμπύλης του H_2 και του άξονα y αντιπροσωπεύει το ποσό του υδρογόνου που απαιτείται για να γεμίσουν οι σωληνώσεις του συστήματος και ο αντιδραστήρας και αυτό που προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη. Το εμβαδόν μεταξύ της καμπύλης του A_r και του άξονα y αντιπροσωπεύει το ποσό του υδρογόνου που απαιτείται για να γεμίσουν οι σωληνώσεις του συστήματος και ο αντιδραστήρας (παρουσία του καταλύτη). Επομένως, η διαφορά των εμβαδών των δύο καμπυλών (το σκιασμένο μέρος του γραφήματος) αντιπροσωπεύει το ποσό του υδρογόνου που προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη.

Δηλαδή,

$$A = \int_0^t F_T y_{Ar} dt \quad \text{ποσότητα } H_2 \text{ που εισήλθε στον αντιδραστήρα} \quad (2.31)$$

$$B = \int_0^t F_T y_{H_2} dt \quad \text{ποσότητα } H_2 \text{ που εξήλθε από τον αντιδραστήρα} \quad (2.32)$$

$$A - B = \int_0^t F_T (y_{Ar} - y_{H_2}) dt \quad (2.33)$$

Όπου:

F_T η μοριακή παροχή του μίγματος (mol/min), y_i το μοριακό κλάσμα του αερίου i και $A-B$ η ποσότητα του H_2 (mols) που προσροφήθηκε στην επιφάνεια του καταλύτη.

Από την Εξίσωση 2.33, δηλαδή το ποσό του υδρογόνου που προσροφήθηκε στην επιφάνεια του καταλύτη, μπορούν να ληφθούν πληροφορίες για τη διασπορά της μεταλλικής καταλυτικής φάσης (Εξ. 2.33). Η ποσότητα $(A-B)$ εκφράζει τα mols του H_2 που προσροφήθηκαν στην επιφάνεια. Κατά συνέπεια:

$$\text{atoms H} = 2(A-B) = M_s \quad (2.34)$$

Η Εξίσωση 2.34 αντιστοιχεί στον αριθμό των επιφανειακών ατόμων μετάλλου M_s (αριθμός ατόμων μετάλλου που βρίσκονται στην επιφάνεια του καταλύτη) γνωρίζοντας ότι:

$H : M_S = 1:1$ ($M =$ άτομο μετάλλου) [28].

Η διασπορά του μετάλλου δίνεται από την πιο κάτω σχέση:

$$D (\%) = (M_S/M_T) \times 100\% \quad (2.35)$$

Όπου:

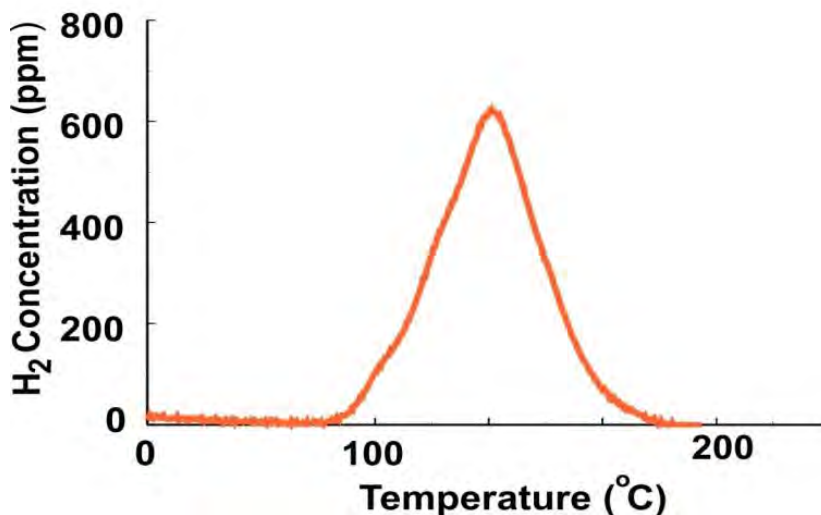
M_T είναι ο συνολικός αριθμός ατόμων μετάλλου στο δείγμα του καταλύτη.

Για τον υπολογισμό της διασποράς θεωρείται ότι κάθε άτομο μετάλλου προσροφεί ένα άτομο υδρογόνου. Επομένως, τα mol υδρογόνου που εκροφούνται κατά τη διάρκεια του πειράματος TPD από την επιφάνεια του μετάλλου ισοδυναμούν με τα διπλάσια mol του μετάλλου που βρίσκονται στην επιφάνεια. Τα mol υδρογόνου που εκροφούνται από την επιφάνεια του μετάλλου μπορούν εύκολα να υπολογιστούν με βάση το εμβαδόν που περικλείει η καμπύλη του φάσματος εκρόφησης TPD και με τη χρήση ισοζυγίου μάζας για αντιδραστήρα συνεχούς ροής.

- **Μελέτη της Ετερογένειας της Καταλυτικής Επιφάνειας**

Πληροφορίες όσον αφορά την ετερογένεια της επιφάνειας του στερεού (δηλαδή τον αριθμό και τα είδη των ενεργών κέντρων στην επιφάνεια) μπορούν να ληφθούν κατά την εκρόφηση του αερίου από την επιφάνεια με προγραμματιζόμενη αύξηση της θερμοκρασίας του (τεχνική TPD). Αποτέλεσμα είναι η λήψη φάσματος εκρόφησης αερίου (Σχήμα 2.22) συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου αντίδρασης. Στο Σχήμα 2.22 παρουσιάζεται ένα τυπικό φάσμα εκρόφησης H_2 από καταλύτη Pt/υπόστρωμα όπου αρχικά το υδρογόνο προσροφήθηκε στους $25^\circ C$. Το αποτέλεσμα είναι η εμφάνιση μιας συμμετρικής κορυφής. Το γεγονός αυτό φανερώνει την ύπαρξη ενός είδους κέντρου προσρόφησης. Το σχήμα και η θέση της κορυφής εκρόφησης εξαρτάται άμεσα από την κινητική της εκρόφησης του αερίου από τη στερεή επιφάνεια. Κινητική 1ης και 2ης τάξης δίνουν διαφορετικά ποιοτικά φάσματα εκρόφησης. Η θερμοκρασία εμφάνισης του μεγίστου της κορυφής εξαρτάται άμεσα από την ισχύ του δεσμού του προσροφημένου είδους με την επιφάνεια. Το ποσό του υδρογόνου (mol H_2/g) που εκροφάται δίδεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\frac{F_T}{W} \int y_{H_2} dt = \text{ποσό } H_2 \text{ που εκροφάται (φάσμα TPD), } \mu\text{mol}H_2/g \quad (2.36)$$



Σχήμα 2.22: Τυπικό διάγραμμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H₂ (TPD) για μεταλλικά στηριζόμενο καταλύτη.

Ο αριθμός των κορυφών που παρουσιάζονται στο φάσμα εκρόφησης χαρακτηρίζει την ετερογένεια της επιφάνειας. Οι διακριτές κορυφές αντιστοιχούν σε διαφορετικά ενεργά κέντρα (διαφορετική θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού εκρόφησης) και επομένως σε διαφορετική ενέργεια ενεργοποίησης εκρόφησης (E_d) η οποία δίδεται από την πιο κάτω εξίσωση:

$$\ln(T_M^2/\beta) = (E_d/R) \times (1/T_M) + \ln(E_d W H_S / 2 R A_d) \quad (2.37)$$

Όπου:

β είναι ο ρυθμός θέρμανσης (°C/min), A_d είναι ο προεκθετικός παράγοντας της ειδικής ταχύτητας εκρόφησης (k_d), R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, και T_M είναι η θερμοκρασία εμφάνισης του μεγίστου της κορυφής [69].

Από την κλίση του γραφήματος $2\ln T_M - \ln \beta = f(1/T_M)$ μπορεί να υπολογιστεί η ενέργεια ενεργοποίησης για εκρόφηση (E_d) και από την αποτέμνουσα ο προεκθετικός παράγοντας (A_d). Με τον τρόπο αυτό μπορεί εύκολα να υπολογιστεί και η κινητική σταθερά (k_d) της εκρόφησης σύμφωνα με την Εξίσωση 2.38:

$$k_d = A_d \exp(-E_d/RT) \quad (2.38)$$

Από όλα τα οποία προαναφέρθηκαν, συμπεραίνεται ότι η τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης αερίου από στερεή επιφάνεια (TPD) είναι μια πολύ χρήσιμη τεχνική αφού εκτός από ποιοτικές πληροφορίες που χαρακτηρίζουν την ετερογένεια της επιφάνειας παρέχει ποσοτικές πληροφορίες σημαντικών κινητικών παραμέτρων.

- **Εύρεση Μέσου Μεγέθους Κρυσταλλιτών Μεταλλικής Φάσης (H₂-TPD)**

Στους μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες η δραστική φάση εμφανίζεται σε μικροκρυσταλλική μορφή με μέγεθος κρυσταλλιτών μεταξύ 1-15 nm και η διασπορά της στο πορώδες υπόστρωμα είναι συνδέεται άμεσα με το μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου [28]. Γνωρίζοντας τη διασπορά του μετάλλου στην επιφάνεια του υποστρώματος (Εξίσωση 2.35) και υποθέτοντας ένα συγκεκριμένο σχήμα κρυσταλλιτών (στις πλείστες περιπτώσεις σφαιρικό), μπορεί να υπολογιστεί το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών της δραστικής φάσης.

Έτσι, στην περίπτωση κρυσταλλιτών σφαιρικού σχήματος, η επιφάνεια ενός κρυσταλλίτη ($S_{crystal}$) υπολογίζεται από την Εξίσωση 2.39:

$$S_{crystal} = n_i^{surf} \cdot a_m = 4\pi r_c^2 \quad (m^2) \quad (2.39)$$

Όπου:

n_i^{surf} ο αριθμός των επιφανειακών ατόμων μετάλλου σε ένα κρυσταλλίτη, a_m η επιφάνεια ενός ατόμου μετάλλου (m^2) και r_c η ακτίνα του κρυσταλλίτη.

Ο αριθμός των επιφανειακών ατόμων μετάλλου σε ένα κρυσταλλίτη μπορεί να υπολογιστεί από τη διασπορά, σύμφωνα με την Εξίσωση 2.40:

$$n_i^{surf} = n_i \cdot D \quad (2.40)$$

Όπου:

n_i ο συνολικός αριθμός ατόμων μετάλλου σε ένα κρυσταλλίτη και υπολογίζεται από την πιο κάτω Εξίσωση:

$$n_i = \frac{m_{crystal}}{AW} = \frac{\rho \cdot V_{crystal}}{AW} = \frac{\rho \cdot \frac{4}{3} \pi r_c^3}{AW} \quad (2.41)$$

Όπου:

AW είναι το ατομικό βάρος του μετάλλου (g/mol) και ρ είναι η πυκνότητα του (g/m^3).

Από τις πιο πάνω εξισώσεις προκύπτει ότι το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου (d_c) δίνεται από την Εξίσωση 2.42:

$$d_c = \frac{6AW}{\rho \cdot a_m \cdot D \cdot A_N} \quad (2.42)$$

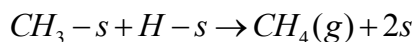
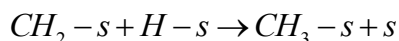
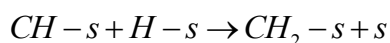
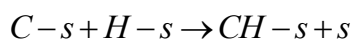
Από την τελευταία σχέση φαίνεται ξεκάθαρα ότι το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών της δραστηκής φάσης εξαρτάται άμεσα από τη διασπορά καθώς και από το είδος του μετάλλου που χρησιμοποιείται [70].

2.8.2 Θερμοπρογραμματιζόμενη Επιφανειακή Αντίδραση (TPSR)

Στην τεχνική TPSR (Temperature Programmed Surface Reaction, TPSR) σε ένα στερεό που διαθέτει προσροφημένα είδη στην επιφάνειά του, εφαρμόζεται προγραμματιζόμενη αύξηση της θερμοκρασίας του στερεού κάτω από συνθήκες ροής ενός αερίου το οποίο αντιδρά με τα προσροφημένα είδη (π.χ. NO, H₂, O₂, CO, κ.α.) με συνέπεια, εκτός από πιθανή εκρόφηση των προσροφημένων ειδών, να πραγματοποιείται επιφανειακή αντίδραση.

Η παρακολούθηση των προϊόντων που προκύπτουν από την επιφανειακή αντίδραση γίνεται συνήθως με τη χρήση φασματογράφου μάζας, ενώ η μαθηματική ανάλυση είναι παρόμοια με την περίπτωση της τεχνικής TPD, μόνο που στην περίπτωση αυτή, δεν παρουσιάζεται εκρόφηση κάποιου αερίου αλλά επιφανειακή αντίδραση. Η αντίστοιχη ενέργεια ενεργοποίησης σε σχέση με την E_d (TPD) θα αναφέρεται στο αργό βήμα της αντίδρασης. Η τεχνική TPSR είναι σχετικά απλή, φτηνή και αρκετά ευαίσθητη με αποτέλεσμα να βρίσκει μεγάλη εφαρμογή τόσο στον τομέα της κατάλυσης, όσο και στον τομέα της χημείας επιφανειών. Η τεχνική αυτή μπορεί να δώσει σημαντικές μηχανιστικές πληροφορίες για μια αντίδραση, όπως ο προσδιορισμός της δραστηκότητας διαφόρων προσροφημένων ειδών σε συγκεκριμένο αέριο (π.χ. H₂, O₂, κ.α.) με τη θερμοκρασία αντίδρασης.

Η μαθηματική ανάλυση της τεχνικής αυτής είναι παρόμοια με την τεχνική TPD μόνο που στην περίπτωση της τεχνικής TPSR δεν συμβαίνει εκροφήση κάποιου αερίου, αλλά επιφανειακή αντίδραση [143]. Σαν παράδειγμα αναφέρεται η μαθηματική ανάλυση της θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής υδρογόνωσης των προσροφημένων ειδών CH_x που σχηματίζονται μετά από την αντίδραση υδρογόνωσης του CO σύμφωνα με το πιο κάτω σχήμα [144].



Ανάλογα με τον αριθμό των αργών βημάτων από τα 4 προαναφερθέντα που έχουν παρόμοια κινητική σταθερά k , μπορεί να υπολογιστεί ο ρυθμός παραγωγής μεθανίου σε σταθερή θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης [145].

- Ένα ρυθμορυθμιστικό βήμα

$$\Phi = k \cdot C_o \cdot H \cdot e^{-kHt} \quad (2.43)$$

- Δύο ρυθμορυθμιστικά βήματα

$$\Phi = C_o \cdot (k \cdot H)^2 \cdot t \cdot e^{-kHt} \quad (2.44)$$

- Τρία ρυθμορυθμιστικά βήματα

$$\Phi = \frac{C_o \cdot (k \cdot H)^3}{2} \cdot t^2 \cdot e^{-kHt} \quad (2.45)$$

- Τέσσερα ρυθμορυθμιστικά βήματα

$$\Phi = \frac{C_o \cdot (k \cdot H)^4}{6} \cdot t^3 \cdot e^{-kHt} \quad (2.46)$$

Όπου:

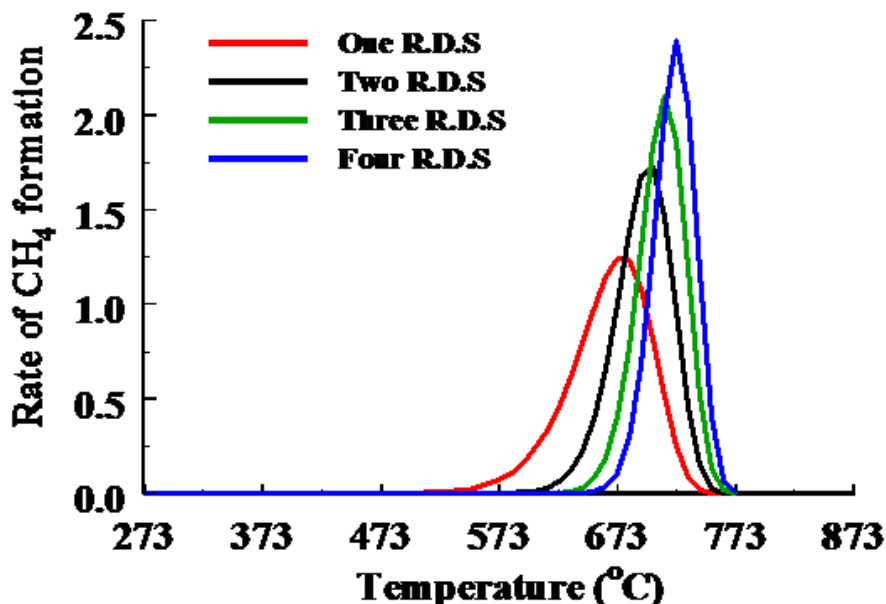
C_o η αρχική συγκέντρωση των CH_x ειδών, k η κινητική σταθερά της υδρογόνωσης ($k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$), H η κάλυψη του υδρογόνου σε θερμοκρασία T , και t ο χρόνος της ισοθερμοκρασιακής υδρογόνωσης.

Στο Σχήμα 2.23 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των Εξισώσεων 2.44-2.46 για γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας και χρησιμοποιώντας τις πιο κάτω παραμέτρους:

$$C_o = 10^{14} \text{ άτομα } CH_x/cm^2, H = 10^{11} \text{ άτομα } H/cm^2, E_a = 117 \text{ kJ/mol}, A = 10^{-2}, \text{ και } \beta = 5 \text{ }^\circ\text{C/s}.$$

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.23, ο αριθμός των αργών βημάτων της αντίδρασης έχει μικρή επίδραση στο σχήμα των κορυφών TPR CH_4 που λαμβάνονται [144]. Σε όλες τις περιπτώσεις λαμβάνονται μη συμμετρικές κορυφές που μοιάζουν με κορυφές εκρόφησης (TPD) 1^{ης} τάξης [143,146]. Όμως, η θέση της κορυφής (TM) εξαρτάται άμεσα από τον αριθμό των αργών βημάτων. Με βάση τις εξισώσεις του ρυθμού παραγωγής μεθανίου

(Εξισώσεις 2.43-2.46), δίνονται στη συνέχεια οι υπολογισμοί που οδηγούν στην εξαγωγή της σχέσης μεταξύ της θερμοκρασίας T_M και των κινητικών παραμέτρων της διεργασίας TPR.



Σχήμα 2.23: Μαθηματική προσομοίωση πειράματος TPSR. Επίδραση του μηχανισμού υδρογόνωσης. RDS = αργό βήμα της αντίδρασης [145].

Η συγκέντρωση του προσροφημένου υδρογόνου στην επιφάνεια του καταλύτη (εκφρασμένη σαν επιφανειακή κάλυψη) δίνεται από την εξίσωση Langmuir:

$$H = \frac{\sqrt{\lambda p}}{1 + \sqrt{\lambda p}} \cdot H_0 \quad (2.47)$$

Όπου:

p είναι η πίεση προσρόφησης, H_0 είναι η αρχική επιφανειακή συγκέντρωση του υδρογόνου, και λ είναι ο παράγοντας προσρόφησης που δίνεται από την στατιστική θερμοδυναμική.

$$\lambda = \frac{\text{σταθερά}}{T^{5/2}} \cdot e^{\frac{Q_a}{RT}} \quad (2.48)$$

Όπου:

Q_a είναι η θερμότητα προσρόφησης (kJ/mol).

Στην θερμοκρασία όπου ο ρυθμός παραγωγής CH_4 εμφανίζει μέγιστο θα ισχύει:

$$\left(\frac{d\Phi}{dt}\right)_{T_m} = 0 \quad (2.49)$$

Ανάλογα με το ποιός είναι ο αριθμός των αργών βημάτων (ρυθμορυθμιστικών) της αντίδρασης που έχουν την ίδια κινητική σταθερά k , θα ισχύουν τα ακόλουθα:

- Ένα ρυθμορυθμιστικό βήμα



Συνδυάζοντας τις Εξισώσεις 2.43 και 2.47-2.49 θα έχουμε για $T = T_M$:

$$\beta \cdot \frac{E_r}{R \cdot T_M^2} \cdot C_{\text{ads}} + \left(\frac{dC_{\text{ads}}}{dt} \right)_{T_M} + \frac{C_{\text{ads}}}{H} \cdot \left(\frac{dH}{dt} \right)_{T_M} = 0 \quad (2.51)$$

Επιπλέον,

$$-\frac{dC_{\text{ads}}}{dt} = A \cdot e^{-E_r/R T} \cdot C_{\text{ads}} \cdot H \quad (2.52)$$

$$\frac{1}{H} \cdot \frac{dH}{dt} = \frac{d \ln H}{dt} \quad (2.53)$$

Χρησιμοποιώντας την προσέγγιση του μοντέλου Langmuir και υποθέτοντας ότι $\sqrt{\lambda P} \ll 1$ (ισχύει για υψηλές θερμοκρασίες), θα έχουμε:

$$H = \sqrt{\lambda P} \cdot H_0 \quad (2.54)$$

Συνδυάζοντας τις Εξισώσεις 2.71-2.73 έχουμε:

$$\frac{d \ln H}{dt} = -\frac{5}{4} \cdot \frac{1}{T_M} \cdot \beta - \frac{1}{2} \cdot \frac{Q_a}{R \cdot T_M^2} \cdot \beta \quad (2.55)$$

Αντικαθιστώντας στην Εξίσωση 2.70 έχουμε:

$$\frac{E_r - \frac{1}{2} Q_a}{R \cdot T_M^2} = \frac{A \cdot H}{\beta} \cdot e^{-E_r/R T_M} + \frac{5}{4} \cdot \frac{1}{T_M} \quad (2.56)$$

Χρησιμοποιώντας κάποιες παραδοχές η Εξίσωση 2.75 μπορεί να απλοποιηθεί. Με βάση πειραματικά αποτελέσματα [144] αποδεικνύεται ότι:

$$\frac{A \cdot H}{\beta} \cdot e^{-E_r/R T_M} \gg \frac{5}{4} \cdot \frac{1}{T_M} \quad (2.57)$$

Η Εξίσωση 2.75 γράφεται τότε ως εξής:

$$\frac{E_r}{\mathfrak{R}T_M} = \ln \frac{A.H}{\beta} - \ln \frac{E_r - \frac{1}{2}Q_a}{\mathfrak{R}.T_M^2} \quad (2.58)$$

Με σκοπό την εξαγωγή μιας πιο απλής και εύχρηστης σχέσης που να συνδέει την ενέργεια ενεργοποίησης E_r με την θερμοκρασία T_M , ο τελευταίος όρος της Εξίσωση 2.58 μπορεί να θεωρηθεί πολύ μικρότερος του προτελευταίου. Η Εξίσωση 2.58 μετασχηματίζεται ως εξής:

$$E_r = \mathfrak{R}.T_M \cdot \ln \frac{A.H}{\beta} \quad (2.59)$$

Αντικαθιστώντας την τιμή του E_r από την Εξίσωση 2.59 στην Εξίσωση 2.58 έχουμε:

$$E_r = \mathfrak{R}.T_M \cdot \ln \frac{A.H}{\beta} - \ln \left[\frac{1}{T_M} \cdot \left(\ln \frac{A.H}{\beta} \right) - \frac{1}{2} \frac{Q_a}{\mathfrak{R}.T_M^2} \right] \quad (2.60)$$

Η τελευταία σχέση μοιάζει πολύ με αυτή η οποία ισχύει στην περίπτωση της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) για κινητική 2^{ης} τάξης (Εξίσωση 2.61).

$$E_d = \mathfrak{R}.T_M \cdot \left[\ln \frac{v}{\beta} - \ln \frac{1}{T_M} \cdot \left(\ln \frac{v}{\beta} \right) \right] \quad (2.61)$$

- Δύο ρυθμορυθμιστικά βήματα



Με βάση την εξίσωση του ρυθμού παραγωγής CH_4 θεωρώντας δύο ρυθμορυθμιστικά βήματα και ακολουθώντας την ίδια διαδικασία φτάνουμε στην τελική εξίσωση:

$$\frac{E_r - \frac{1}{2}Q_a}{\mathfrak{R}.T_M^2} = \frac{A.H}{\beta} \cdot e^{-E_r/\mathfrak{R}T_M} \cdot \left(1 - \frac{C_{ads}}{CH_{ads}} \right) + \frac{5}{4} \cdot \frac{1}{T_M} \quad (2.63)$$

Θεωρώντας ότι στην περιοχή του μεγίστου του ρυθμού παραγωγής CH_4 ισχύει $\text{CH}_{\text{ads}} > \text{C}_{\text{ads}}$, τότε καταλήγουμε στην Εξίσωση 2.66 και από εκεί με τις ανάλογες προσεγγίσεις καταλήγουμε στις Εξισώσεις 2.68 και 2.69.

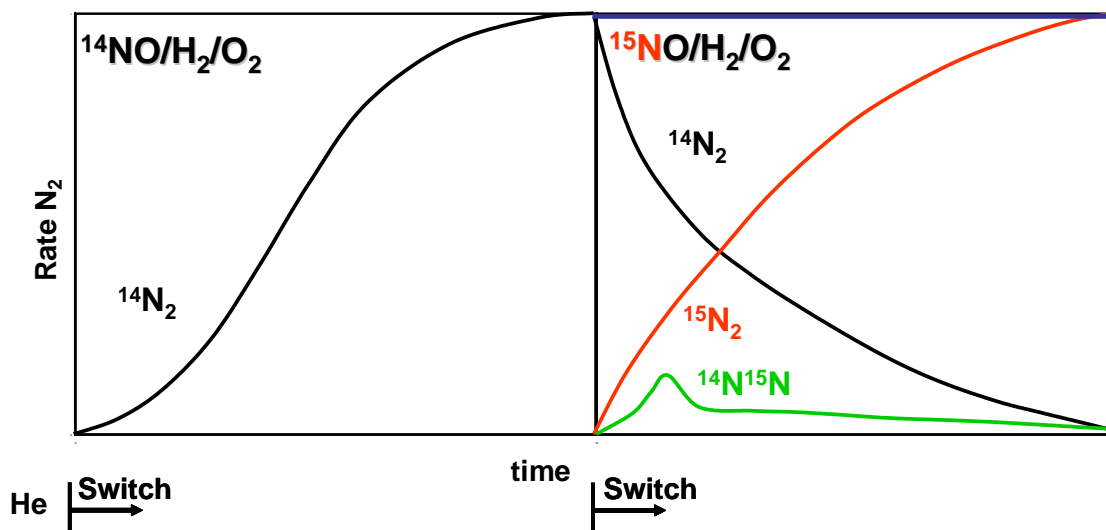
Ανάλογα αποτελέσματα βρίσκουμε και στην περίπτωση όπου θεωρούμε τρία ή τέσσερα ρυθμορυθμιστικά βήματα. Το τελευταίο αποτέλεσμα έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων του Σχήματος 2.23.

2.9 Τεχνική Ισοτοπικής Εναλλαγής (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis, SSITKA)

Η μέθοδος SSITKA είναι μια από τις πιο ακριβείς τεχνικές για την *in situ* μελέτη του μηχανισμού καταλυτικών ετερογενών αντιδράσεων. Χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων επιφανειακά προσροφημένων ειδών τα οποία λαμβάνουν μέρος στον μηχανισμό της αντίδρασης όπως και των κινητικών σταθερών στοιχειωδών βημάτων του μηχανισμού της αντίδρασης [147,148]. Με την τεχνική αυτή μπορεί κανείς ταυτόχρονα να υπολογίσει το ρυθμό της αντίδρασης (R) και τη συγκέντρωση προσροφημένων ενεργών ειδών (θ_i), πράγμα που είναι ανέφικτο με κινητικές μετρήσεις σε μόνιμες συνθήκες. Η τεχνική SSITKA στηρίζεται στη συνεχή παρακολούθηση των αντιδρώντων και των προϊόντων μιας αντίδρασης, συνάρτηση με το χρόνο μετά από εναλλαγή ενός αντιδρώντος με το αντίστοιχο ισότοπό του σε συνθήκες αντίδρασης [147,148]. Αφού επιτευχθεί μόνιμη κατάσταση (steady state) για τους καταλυτικούς ρυθμούς των επιμέρους στοιχειωδών βημάτων της αντίδρασης, η τροφοδοσία εναλλάσσεται σε αυτή που περιέχει ακριβώς τα ίδια μοριακά είδη αλλά με αντικατάσταση ενός ή περισσότερων μοριακών ειδών με ισοτοπικά σημασμένα άτομα στο αντιδρών μοριακό είδος (Σχήμα 2.24) [147,148].

Οι μερικές πιέσεις των συστατικών της τροφοδοσίας παραμένουν σταθερές και στα δύο μείγματα με αποτέλεσμα η αντίδραση να παραμένει σε μόνιμη κατάσταση. Κατά τη διάρκεια της ισοτοπικής εναλλαγής παρατηρείται μια δυναμική μεταβολή στη συγκέντρωση των προσροφημένων ειδών που διαθέτουν σημασμένο άτομο (ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης), κάτι που δεν παρατηρείται για τα μη ενεργά είδη. Δηλαδή, τα μη ενεργά ενδιάμεσα είδη δεν είναι ισοτοπικά εναλλάξιμα. Στο γεγονός αυτό οφείλεται η δημιουργία δυναμικών αποκρίσεων στις συγκεντρώσεις των αερίων προϊόντων της αντίδρασης και οι οποίες καταγράφονται από φασματογράφο μάζας. Με τη βοήθεια ισοζυγίων μάζας και

συγκεκριμένων κινητικών μοντέλων είναι εφικτός ο προσδιορισμός των επιφανειακών συγκεντρώσεων των ενεργών ειδών της αντίδρασης (θ_i) και κινητικών σταθερών (k_i) στοιχειωδών μηχανιστικών βημάτων [147,148].



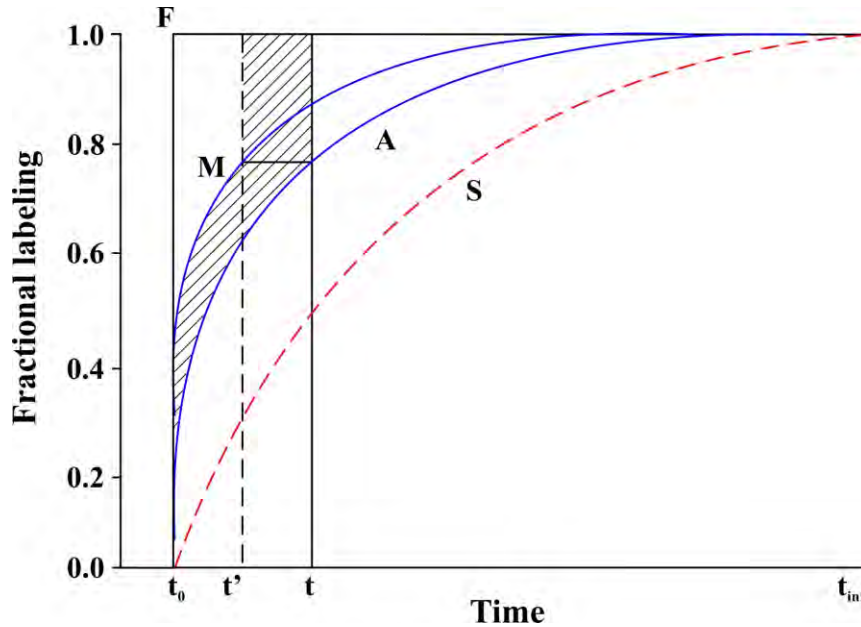
Σχήμα 2.24: Τυπικές αποκρίσεις των ισοτοπικών μοριακών ειδών N_2 όπως αυτές λαμβάνονται κατά τη διάρκεια πειράματος SSITKA το οποίο περιλαμβάνει βηματική εναλλαγή στην αέρια τροφοδοσία $^{14}NO/H_2/O_2 \rightarrow ^{15}NO/H_2/O_2$ [147,148].

Η τεχνική SSITKA παρουσιάζει ένα μεγάλο πλεονέκτημα σε σχέση με τις υπόλοιπες δυναμικές τεχνικές με τις οποίες διεξάγονται μηχανιστικές μελέτες ετερογενών αντιδράσεων. Αυτό οφείλεται στο ότι η τεχνική SSITKA, μπορεί να εφαρμόζεται και σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης, χωρίς να επηρεάζεται η κινητική της υπό μελέτη αντίδρασης. Με αυτό τον τρόπο οι συγκεντρώσεις των διαφόρων επιφανειακά προσροφημένων ειδών (άθροισμα ισοτοπικών και μη ισοτοπικών ειδών) δεν μεταβάλλονται μετά την ισοτοπική εναλλαγή.

- **Μαθηματική Ανάλυση SSITKA**
- i. **Χωρητικότητες σε Συνθήκες Μόνιμης Κατάστασης**

Στο Σχήμα 2.25 παρουσιάζεται η καμπύλη απόκρισης του Ar (mixing, M) κατά την μετάβαση του μέσω αντιδραστήρα CSTR, ενώ η βηματική μεταβολή F (forcing) αποτελεί την απόκριση του Ar σε παράκαμψη (by pass) από τον αντιδραστήρα κατά την εναλλαγή της τροφοδοσίας $He \rightarrow 1\%Ar/He$ [148]. Από την εναλλαγή της τροφοδοσίας από το μείγμα αντίδρασης στο αντίστοιχο που περιέχει το αντιδρών αέριο A ισοτοπικό μείγμα προκύπτει η

καμπύλη δυναμικής απόκρισης του αερίου A. Η καμπύλη S αντικατοπτρίζει το προσροφημένο ενδιάμεσο είδος συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα 2.25: Υπολογισμός της προσροφημένης ποσότητας $Q_s(t)$ με βάση τις δυναμικές αποκρίσεις F, M και A [148].

Η ποσότητα των ειδών στην αέρια φάση σε μόνιμη κατάσταση και παρουσία καταλύτη (Q_G) υπολογίζεται από την σχέση:

$$Q_G = F_T \int_0^{\infty} |(F(t) - M(t))| dt \quad (2.70)$$

Όπου:

F_T η συνολική γραμμομοριακή ροή (mols/min).

Η Εξίσωση 2.83 δίνει την ποσότητα των ειδών στο σύστημα σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης (Q_T), η οποία περιλαμβάνει τα είδη στην αέρια φάση και στην επιφάνεια:

$$Q_T = F_T \int_0^{\infty} |(F(t) - A(t))| dt \quad (2.71)$$

Η ποσότητα του προσροφημένου είδους σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης (Q_S) προκύπτει από την σχέση:

$$Q_S = Q_T - Q_G = F_T \int_0^{\infty} |(M(t) - A(t))| dt \quad (2.72)$$

ii. Υπολογισμός Ποσοτήτων Προσροφημένων Ειδών Δυναμικών Πειραμάτων

Η ποσότητα των ειδών στην αέρια φάση σε συγκεκριμένη χρονική στιγμή κατά τη διάρκεια δυναμικών πειραμάτων χωρίς προσρόφηση/αντίδρασης προκύπτει από την σχέση:

$$Q_G(t) = M(t) \cdot Q_G \quad (2.73)$$

Στην περίπτωση προσρόφησης/αντίδρασης:

$$Q_G(t) = A(t) \cdot Q_G \quad (2.74)$$

Η ποσότητα των ειδών στο σύστημα (αέρια και προσροφημένη φάση) σε δεδομένη χρονική στιγμή της δυναμικής απόκρισης δίνεται από την Εξίσωση 2.75:

$$Q_T(t) = F_T \int_0^t (F_U(t) - A_U(t)) dt \quad (2.75)$$

Η αντίστοιχη ποσότητα στην επιφάνεια ($Q_S(t)$) προκύπτει από την Εξίσωση 2.76:

$$Q_S(t) = Q_T(t) - Q_G(t) = F_T \int_0^t (F_U(t) - A_U(t)) dt - A_U(t) Q_G \quad (2.76)$$

Η καμπύλη απόκρισης του προσροφημένου είδους στην επιφάνεια, $S(t)$, δίνεται από την Εξίσωση που ακολουθεί:

$$S(t) = Q_S(t) / Q_S \quad (2.77)$$

Η δυναμική απόκριση $S(t)$ δεν μπορεί να μετρηθεί πειραματικά κι έτσι υπολογίζεται μέσω των πιο πάνω εξισώσεων και με τη βοήθεια των πειραματικών αποκρίσεων $F(t)$, $M(t)$ και $A(t)$ [147,148].

Με την τεχνική SSITKA-MS μπορεί να υπολογιστεί με ακρίβεια η επιφανειακή συγκέντρωση ($\mu\text{mol/g}$) και η επιφανειακή κάλυψη θ (με βάση τα επιφανειακά άτομα δραστικής φάσης, π.χ. Ag), των ενεργών ενδιάμεσων ειδών NO_x που σχηματίζονται κατά την αντίδραση $\text{NO}/\text{EtOH}/\text{O}_2$ στη θερμοκρασιακή περιοχή $120\text{-}300^\circ\text{C}$ [60, 147]. Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται με τη χρήση της τεχνικής SSITKA-MS συνήθως

εκφράζονται σαν συνάρτηση της αδιάστατης συγκέντρωσης Z σε συνάρτηση με το χρόνο. Έτσι, το Z ορίζεται ως:

$$Z(t) = \frac{(y(t) - y_{\infty})}{(y_0 - y_{\infty})} \quad (2.78)$$

Όπου:

Οι δείκτες 0 και ∞ αναφέρονται σε τιμές συγκεντρώσεων (y , mol%) σε χρόνο $t = 0$ και μετά την επίτευξη της νέας μόνιμης κατάστασης από την αλλαγή της τροφοδοσίας στο ισοτοπικό μίγμα αντίδρασης [147].

Με τη βοήθεια της Εξίσωσης 2.45 για εύρεση της διασποράς, μπορεί να υπολογισθεί ο αριθμός των επιφανειακών ατόμων Ag:

$$\text{Ag surface atoms} = (\text{Loading} \times \text{Dispersion}) / \text{MW}_{\text{Pd}} \quad (2.79)$$

Έτσι, η επιφανειακή κάλυψη θ υπολογίζεται με βάση την εξίσωση:

$$\theta = \text{Active NO}_x \text{ (}\mu\text{mol/g)} / \text{Ag surface atoms (}\mu\text{mol Ag/g)} \quad (2.80)$$

2.10 Βιβλιογραφία

- [1] R.K. Malhotra, L.M. Das, Biofuels as blending components for motor gasoline and diesel fuels, *Journal of Scientific and Industrial Research*, 62 (2003) 6-90.
- [2] J.L. Keller, Alcohols as Motor Fuel, *Hydrocarbon Process*, 58 (1979) 38-127.
- [3] G.D. Hobson, *Modern Petroleum Technology (part-II)*, 5th ed., Chichester: John Wiley & Sons, 1984.
- [4] S.J.W. Pleeth, *Alcohol—A fuel for internal Combustion Engines*, London: Chapman & Hall Ltd, 1949.
- [5] W.H. Kampen, Engines Run Well on Alcohols, *Hydrocarbon Process*, 59 (1980) 5-72.
- [6] S. Kumar, N. Singh, R. Prasad, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 1830–1844.
- [7] U.N.E.C.f. Europe, “The 1999 Gothenburg Protocol to Abate Acidification, Eutrophication and Ground-level Ozone”, United Nations (U.N.), 1999-2010.
- [8] A. Fritz, V. Pichon, *Appl. Catal. Today* 13 (1997) 1-25.
- [9] V.Ponec, *J.Catal.A: Chemical* 133 (1998) 221-239.
- [10] C.D. Cooper, F.C. Alley, “Έλεγχος Αέριας Ρύπανσης”, 3^η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα.
- [11] Y. Kondo, T. Kitada, M. Koike, S. Kawakami, Y. Makino, *J. Geophys. Res.* 98 (1993) 20527-20535.
- [12] J.H. Sienfeld, “Urban air pollution: state of the science.”, *Science* 243 (1989) 745-752.
- [13] S. Snyder and D. Bredt, *Pour la Science*, 177 (1992) 7-70.
- [14] S. Roy, M.S. Hegde and G. Madras, *Appl. Energy*, 86 (2009) 2283-2297.
- [15] H. Bosch and F. Janssen, *Catal. Today*, 2 (1988) 369-532.
- [16] M. Chiron, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 30 (1987) 1-10.

- [17] J.N. Armor, Appl. Catal. B, 1 (1992) 221-256.
- [18] M.E. Kowalok, Environment 35 (6) (1993) 12-20.
- [19] Y. Kondo, J. Geophys. Res. 98 (1993) 20527-20535.
- [20] I.D. Kermikri, La Recherche 279 (1995) 887.
- [21] R. Impens, Stud. Surf. Sci. Catal., 30 (1987) 11.
- [22] Κώστας Ν. Κώστα, «Σημειώσεις Περιβαλλοντικής Χημείας», Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Κύπρου, (2010).
- [23] J. Zawadski and G. Perlinsky, Compt. Rend., 198 (1934) 260.
- [24] http://www.unece.org/env/lrtap/multi_h1.html
- [25] http://en.wikipedia.org/wiki/European_emission_standards.
- [26] P. Barbaro and C. Bianchini, Catalyst for Sustainable Energy Production, Wiley - VCH, 2009.
- [27] G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp “Handbook of Heterogeneous Catalysis” Wiley-VCH, Weinheim (1997).
- [28] Α.Μ. Ευσταθίου, “Κατάλυση”, Πανεπιστήμιο Κύπρου (2005).
- [29] Χ.Α. Κορδούλης, Α.Σ. Λυκουργιώτης, “Καταλυτικές Επιφάνειες”, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα (2003).
- [30] J.M. Thomas, W.J. Thomas, “Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis”, Wiley-VCH, New York (1996).
- [31] W.A. Brown and D.A. King, J. Phys. Chem. B., 104 (2000) 2578-2595.
- [32] B. Klingenberg and M.A. Vannice, Appl. Catal. B 21 (1999) 19-33.

- [33] S.J. Huang, A.B. Walters and M.A Vannice, *Appl. Catal. B* 26 (2000) 101-118.
- [34] F.C. Meunier, J.P. Breen, V. Zuzaniuk, M. Olsson, J.R.H. Ross, *J. Catal.* 187 (1999) 493-505.
- [35] T.W. Root, G.B. Fisher and L.D. Schmidt, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 4679-4687.
- [36] A. Davydov, “Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces”, Wiley, UK (2003).
- [37] R.J. Behm and C.R.Brundle, *Vac, Sci, Technol.* 1984, A2, 1040-1041.
- [38] C.J. Nelin, P.S. Bagus, R.J. Behm and C.R. Brundle, *Chem. Phys. Lett.* 105 (1984), 58-63.
- [39] W.A. Brown, P. Gardner and D.A. King, *J. Phys. Chem.* 99 (1995), 7065-7074.
- [40] W.A. Brown, P. Gardner, M. Pérez-Jigato and D.A. King, *J. Chem. Phys.* 102 (1995), 7277-7280.
- [41] F.Garin, *Appl. Catal. A*, 222 (2001) 183-219.
- [42] J. Müslehiddinoglu and M.A. Vannice, *J. Catal.* 217 (2003) 442-456.
- [43] L.Y. Valanidou, C.P. Theologides, A.A. Zorpas, P.G. Savva, C.N. Costa, *Appl. Catal. B.: Environ.* 107 (2011) 164-176.
- [44] P.G. Savva, C.N. Costa, *Catal. Rev.* 53/2 (2011) 91-151.
- [45] K. Hajiivanov, V. Bushev, M. Kantcheva, D. Klisurski, *Langmuir* 10 (1994) 464-471.
- [46] G. Busca, *Catal. Today* 41 (1998) 191-206.
- [47] M. Che, A.J. Tench, *Adv. Catal.* 31 (1982) 77-133.
- [48] S.J. Huang, A.B. Walters and M.A. Vannice, *Catal. Lett.*, 64 (2000) 77-83.

- [49] H. Schneider, S. Tschudin, M. Schneider, A. Wokaun and A. Baiker, *J. Catal.*, 147 (1994) 5-14.
- [50] E. Ruckenstein and A.Z. Khan, *J. Catal.*, 141 (1993) 628-647.
- [51] C. Binet, M. Daturi and J.-C. Lavalley, *Catal. Today*, 50 (1999) 207-225.
- [52] V.I. Pârvulescu, P. Grange, B. Delmon, *Appl. Catal. B: Environ.* 33 (2001) 223-237.
- [53] R. Burch, J.P. Breen, F.C. Meunier, *Appl. Catal. B.: Environ.* 39 (2002) 283-303.
- [54] V. Pitchon and A. Fritz, *J. Catal.* 186 (1999) 64-74.
- [55] V.H. Grassian, "Environmental Catalysis", CRC Press, 2005.
- [56] M. Shelef and R.W. McCabe, *Catal. Today*, 62 (2000) 35-50.
- [57] P.J. Schmitz and R.J. Baird, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 4172-4180.
- [58] K. Hadjiivanov, *Cat. Rev. Sci. Eng.* 42 (2000) 71-144.
- [59] H. Cordatos and R.J. Gorte, *J. Catal.*, 159 (1996) 112-118.
- [60] C.N.Costa and A.M. Efstathiou, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 3010-3020.
- [61] R. Burch, J.A.Sullivan and T.C. Watling, *Catal. Today* 42 (1998) 13-23.
- [62] M.E.M. Spruit and A.W. Kleyn, *Chem. Phys. Lett.*, 159 (1989) 342-348.
- [63] S.F. Li, X. Xue, P. Li, X. Li and Y. Jia, *Phys. Lett. A*, 352 (2006) 526-560.
- [64] A.G. Sault, R.J. Madix and C.T. Campbell, *Surf. Sci.*, 169 (1986) 347-356.
- [65] R. Hoffmann, "Solids and Surfaces", WILEY-VCH, New York (1988).
- [66] C.N.R. Rao, P.V. Kamath and S. Yashonath, *Chem. Phys. Lett.*, 88 (1982) 13-16.
- [67] G.G. Olympiou, PhD Thesis, University of Cyprus, 2011.
- [68] Y. Xu, M. Mavrikakis, *Surf. Sci.* 494 (2001) 131-144.

- [69] P.G. Savva, PhD Thesis, University of Cyprus, 2008.
- [70] C.N. Costa, PhD Thesis, University of Cyprus, 2003.
- [71] A. Trovarelli, *Cat. Rev. Sci. Eng.* 38 (4) (1996) 439-520.
- [72] M.K. Rajumon, M.W. Roberts, F. Wang and P.B. Wells, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94 (1998) 3699-3703.
- [73] H.Song, X. Bao, C.M. Hadad, U.S. Ozkan, *Catal. Lett.* 141 (2011) 43-54.
- [74] M.M. Branda, A.H. Rodriguez, P.G. Belelli, N.J. Castellani, *Surf. Sci.* 603 (2009) 1093-1098.
- [75] H.J. Freund and M.W. Roberts, *Surf. Sci. Rep.*, 25 (1996) 225-273.
- [76] H.J. Freund and R.P. Messmer, *Surf. Sci.*, 172 (1986) 1-30.
- [77] F. Solymosi, *J. Mol. Catal.*, 65 (1991) 337-358.
- [78] J. Ren, C.F. Huo, J. Wang, Z. Cao, Y.W. Li, H. Jiao, *Surf. Sci.* 600 (2006) 2329-2337.
- [79] G. Busca, V. Lorenzelli, *Mat. Chem.* 7 (1982) 89-126.
- [80] P.R. Norton, *Surf. Sci.*, 44 (1974) 624-628.
- [81] P.R. Norton and P.J. Richards, *Surf. Sci.*, 49 (1975) 567-576.
- [82] A. Berkó and F. Solymosi, *Surf. Sci.*, 171 (1986) L498-L502.
- [83] F. Solymosi and A. Berkó, *J. Catal.*, 101 (1986) 458-472.
- [84] J. Rodriguez, R.A. Campbell and D.W. Goodman, *Surf. Sci.*, 244 (1991) 211-220.
- [85] C. Backx, C.P.M. De Groot, P. Biloen and W.M.H. Sachtler, *Surf. Sci.*, 128 (1983) 81-103.
- [86] E.M. Stuve, R.J. Madix and B.A. Sexton, *Chem. Phys. Lett.*, 89 (1982) 48-53.

- [87] B. Bartos, H.J. Freund, H. Kuhlenbeck, M. Neumann, H. Lindner and K. Müller, Surf. Sci., 179 (1987) 59-89.
- [88] G. Illing, D. Heskett, E.W. Plummer, H.J. Freund, J. Somers, T. Lindner, A.M. Bradshaw, U. Buskotte, M. Neumann, U. Starke, K. Heinz, P.L. De Andres, D. Saldin and J.B. Pendry, Surf. Sci., 206 (1988) 1-19.
- [89] H. Behner, W. Spiess, G. Wedler and D. Borgmann, Surf. Sci., 175 (1986) 276-286.
- [90] F. Solymosi and J. Kiss, Surf. Sci., 149 (1985) 17-22.
- [91] D.E.A. Gordon and R.M. Lambert, Surf. Sci. 287/288 (1993) 114-118.
- [92] S.J. Choe, H.J. Kang, D.H. Park, D.S. Huh, J. Park, Appl. Surf. Sci. 181 (2001) 265-276.
- [93] W.F. Schneider, J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 273-282.
- [94] A.L. Dun and D.Y. Quan, Appl. Catal. B.: Environ. 66 (1990) 219-234.
- [95] W.J. Thomas and U. Ullah, J. Catal. 9 (1967) 278-287.
- [96] C.G. Vayenas and H.M. Saltsburg, J. Catal. 57 (1979) 296-314.
- [97] J. Chen and R.T. Yang, J. Catal. 125 (1990) 411-420.
- [98] F.H. Yang, R.T. Yang, Carbon 41 (2003) 2149-2158.
- [99] A.R.G. Elipe and J. Soria, J. Catal. 83 (1983) 235-240.
- [100] J. Barbier, P. Marecot, L. Tifouti, M. Guenin, R. Frety, Appl. Catal. 19 (1985) 375-385.
- [101] Z. Schay, K. Matusek and L. Guzzi, Appl. Catal. B.: Environ. 10 (1984) 173-184.
- [102] C.R. Apesteguia, T.F. Garetto and A. Borgna, J. Catal. 106 (1987) 73-84.
- [103] K. Shimizu, T. Higashimata, M. Tsuzuki, A. Satsuma, J. Catal. 239 (2006) 117-124.
- [104] S. Satokawa, K. Yamaseki, H. Uchida, Appl. Catal. B 34 (2001) 299-306.

- [105] S. Sumiya, M. Saito, H. He, Q.C. Feng, N. Takezawa, K. Yoshida, *Catal. Lett.* 50 (1998) 87-91.
- [106] F.C. Meunier, J.R.H. Ross, *Appl. Catal. B* 24 (2000) 23-32.
- [107] A. Abe, N. Aoyama, S. Sumiya, N. Kakuta, K. Yoshida, *Catal. Lett.* 51 (1998) 5-15.
- [108] T.N. Angelidis, S. Christoforou, A. Bongiovanni, N. Kruse, *Appl. Catal. B.: Environ.* 39 (2002) 197-204.
- [109] P.W. Park, C.L. Boyer, *Appl. Catal. B.: Environ.* 59 (2005) 27-34.
- [110] Y. Kato, J. Nakahata and Y. Yoshizawa, *J. Mat. Sci.* 34 (3) (1999) 475-480.
- [111] O. Fruhwirth, G.W. Herzog, I. Hollerer, A. Rchetti, *Surf. Tech.* 24 (1985) 301-317.
- [112] D.A. Vermilyea, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 1179-1183.
- [113] M.F. Garcia, A.M. Arias, J.C. Hanson, J.A. Rodriguez, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4063-4104.
- [114] A. Trovarelli, "Catalysis by Ceria and Related Materials", Imperial College Press (2002).
- [115] Z. Zhang, R.W. Hicks, T.R. Pauly, T.J. Pinnaia, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 1592-1593.
- [116] G.J.K. Acres, A.J. Bird, J.W. Jenkins and A. King, *Catalysis (London)* 4, 1, (1981).
- [117] Α.Σ. Λυκουργιώτη «Εισαγωγή στην Κατάλυση Επαφής», Τόμος 1, Εκδόσεις Α. Σταμούλη (1987).
- [118] "Micromeritics Gemini III 2375 Surface Area Analyzer", Operator's Manual V5.01, 2001.
- [119] S.J. Gregg and K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London (1967).

- [120] J.M. Smith, “Chemical Engineering Kinetics”, 3rd Ed., McGraw-Hill, New York (1981).
- [121] D.A. Marshall, “Fundamental of Mass Spectroscopy”, (1977).
- [123] H.C. Hill, “Intoduction to Mass Spectroscopy”, Heyden, 116 (1972).
- [124] P. Marmet and J.D. Morrison, J. Chem. Phys. 36 (1962) 1238-1244.
- [125] W. Paul, H.P. Reinhard and U. Zahn, Zeit fur Phys., 152(2), 143 (1958).
- [126] W.M. Brubaker and J. Tuul, Rev. Sci. Inst. 35 (1964) 1007-1010.
- [127] R.F. Lever, IPM Jour. Of Res. 10 (1966) 26-32.
- [128] M.C. Inghram and R.J. Hayden, “Mass Spectroscopy”, Nuc. Sci. Series, Rept. 14, Nat. Acad. Of Sci., Washington DC, 51 (1954).
- [129] C.E. Brion, Phys. Chem. Series one, 5 (1972) 102-111.
- [130] P. Griffiths, J. de Haseth, “Fourier Transform Infrared Spectroscopy”, Wiley, New York, 1986.
- [131] N. Colthup, L. Daly, S. Wiberley, “Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy”, Academic Press, Boston, 1990.
- [132] P. Coleman, Ed., “Practical Sampling Techniques for Infrared Spectroscopy”, CRC Press, Boca Raton, 1993.
- [133] D. Skoog, D. West, “Principles of Instrumental Analysis”, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1971.
- [134] J. Robinson, “Undergraduate Instrumental Analysis”, Marcel Dekker, New York, 1995.
- [135] M. Fuller, P. Griffiths, Anal. Chem. 50 (1978) 1906-1910.
- [136] S. Johnston, “Fourier Transform Infrared: A Constantly Evolving Technology”, Ellis Horwood, London, 1991.

- [137] R.A. Santen, P.W.N.M. Van Leeuwen, J.A. Moulijn, B.A. Averill, *J. Stud. Surf. Sc. Catal.* 123 (1999) 489-524.
- [138] C.B. Smith, “Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy”, CRC Press, New York, 1996.
- [139] N.J. Harrick, “Optical Spectroscopy: Sampling Techniques Manual”, Harrick Scientific, Ossining, New York, 1987.
- [140] P. Kubelka, F. Munk, *Tech. Phys.* 12 (1931) 593-601
- [141] A. Bourane, O. Dulaurent, K. Chandes, D. Bianchi, *Appl. Catal. A*: 214 (2001) 193-202.
- [142] I.M. Lachmann and J.L. Williams, *Catal. Today* 14 (1992) 317-329.
- [143] J.L. Falconer and J.A. Schwarz, *Cat. Rev.*, 25 (1983) 141-227.
- [144] D. Bianchi and J.L. Gass, *J.Catal.* 123 (1990) 310-318.
- [145] D. Bianchi and J.L. Gass, *J.Catal.* 123 (1990) 298-309.
- [146] G. Carter, *Vacuum*, 12 (1960) 203-211.
- [147] A.M. Efstathiou, X.E. Verykios, *Appl. Catal. A: Gen.* 151 (1997) 109.
- [148] P. Szedlacsek, A.M. Efstathiou, X.E. Verykios, *Appl. Catal. A* 151 (1997) 59.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Σύνθεση Στηριζόμενων Μεταλλικών Καταλυτών

Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο Περιβαλλοντικής Κατάλυσης του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου. Η παρασκευή των μεταλλικά στηριζόμενων καταλυτών έγινε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού (wet impregnation) η οποία αποτελεί μια απλή και σχετικά γρήγορη μέθοδο σύνθεσης καταλυτών.

Η σύνθεση των στερεών καταλυτών αργύρου, που χρησιμοποιήθηκαν σε όλα τα καταλυτικά πειράματα, έγινε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού [1, 2]. Σαν πρόδρομη ένωση Ag, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα AgNO₃. Για την ανάπτυξη των στερεών μεταλλικών καταλυτών χρησιμοποιήθηκαν ως υπόστρωμα εμπορικά οξείδια μετάλλων. Όλα τα οξείδια των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν ως υπόστρωμα ήταν σε μορφή σκόνης και είχαν μέγεθος σωματιδίων από 0.04 μέχρι 0.2 mm. Τα οξείδια των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεση των καταλυτών είναι το Al₂O₃ (nanopowder <50nm crystal size, Aluminum oxide), MgO (Magnesium oxide, 99.999%) και CeO₂ (nanopowder, <25nm crystal size, Cerium oxide) τα οποία προμηθεύτηκαν από την εταιρία Aldrich. Η διαδικασία σύνθεσης που ακολουθήθηκε στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή (Δ.Δ) περιλαμβάνει σε πρώτο στάδιο τον εμποτισμό του υποστρώματος με διάλυμα του πρόδρομου άλατος του μετάλλου στους 60°, την ξήρανση των καταλυτών στους 120°C (12h) για όλη τη νύχτα και στη συνέχεια την οξείδωσή τους για 2h στους 600°C πριν την αποθήκευσή τους για περαιτέρω χρήση.

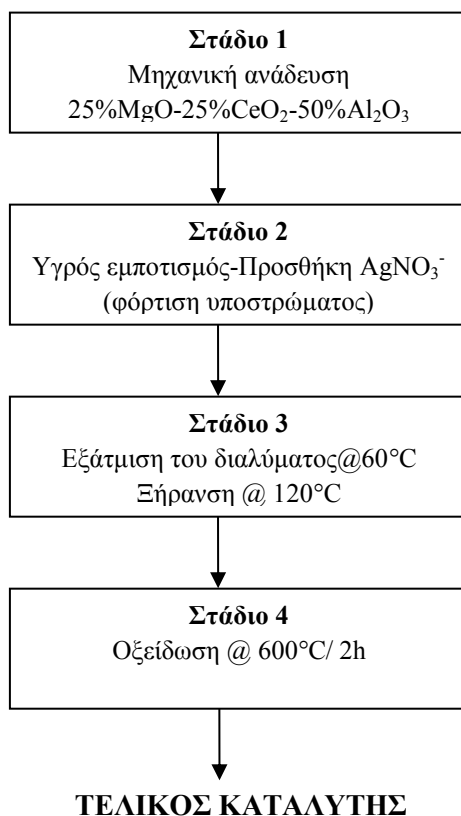
Στο πλαίσιο της παρούσας Δ.Δ. έχει πραγματοποιηθεί σύνθεση μιας σειράς στηριζόμενων καταλυτών Ag με χρήση απλών και μεικτών οξειδίων MgO, CeO₂ και Al₂O₃, ως υποστρώματα. Για την καλύτερη μείξη των οξειδίων κατάλληλες ποσότητες τους μεταφέρθηκαν σε ποτήρι ζέσεως με απιονισμένο νερό και θερμάνθηκαν στους 60°C υπό συνεχή ανάδευση μέχρι την πλήρη εξάτμιση του νερού. Το στερεό που προέκυψε, αφέθηκε για ξήρανση στους 120°C (12h) και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε ως φορέας. Για τον εμποτισμό της δραστικής φάσης (Ag), προστέθηκε ποσότητα υδατικού διαλύματος της

πρόδρομης ένωσης του μετάλλου (AgNO_3), αντίστοιχη στην προσδοκώμενη φόρτιση (x %κ.β. Ag). Οι καταλύτες που συντέθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1 που ακολουθεί.

Πίνακας 3.1: Η μεταλλική φόρτιση και οι συγκεντρώσεις των μεταλλοξειδίων του υποστρώματος, των υπό μελέτη καταλυτών.

<i>a/a</i>	Ονομαστική Φόρτιση Ag (%κ.β.)	Υπόστρωμα (M_xO_y)
1	0.1	50% Al_2O_3 -25%MgO-25% CeO_2
2	0.1	A_2O_3
3	0.1	MgO
4	0.1	CeO_2
5	0.1	50%MgO-50% CeO_2
6	0.1	50% Al_2O_3 -10%MgO-40% CeO_2
7	0.1	SiO_2

Πριν από κάθε μελέτη καταλυτικής συμπεριφοράς ή χαρακτηρισμού των προαναφερθέντων στερεών καταλυτών ακολουθείται η προκατεργασία του καταλύτη σε 20% $\text{O}_2/\text{H}_2/\text{He}$ (600°C, 2h) ακολουθημένη από αναγωγή σε 25% H_2/He (300°C, 2h).



Σχήμα 3.1: Διαδοχικά στάδια σύνθεσης στηριζόμενου καταλύτη 0.1%κ.β. Ag/ MgO-CeO₂-Al₂O₃ με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού.

3.2. Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Καταλυτών

3.2.1. Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας (B.E.T)

Η μέθοδος B.E.T. αναπτύχθηκε από τους Brunauer, Emmet και Teller [3] και βασίζεται στην ανάπτυξη ενός μοντέλου που περιγράφει τη φυσική πολυστρωματική προσρόφηση αδρανούς αερίου στη θερμοκρασία υγροποίησης του σε επιφάνειες στερεών. Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας B.E.T. (m^2/g), του ειδικού όγκου των πόρων (cm^3/g), και της μέσης διαμέτρου των πόρων (nm) των υπό μελέτη μεταλλοξειδίων πραγματοποιήθηκε μετά από φυσική προσρόφηση-εκρόφηση αερίου N₂ σε θερμοκρασία υγρού N₂ (77 K) με τη χρήση της μεθόδου B.E.T. Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε το σύστημα Micromeritics Gemini V Surface Area and Pore Size Analyzer [4]. Πριν από κάθε μέτρηση προηγήθηκε απαέρωση των δειγμάτων με το σύστημα Micromeritics Smart Prep Programmable Degas System στους 90°C για 60min και στη συνέχεια στους 450°C για 240min. Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας

B.E.T. πραγματοποιήθηκε σε 9 σχετικές πιέσεις (P/P_0) αζώτου στην περιοχή 0.05-0.35, περιοχή πιέσεων P/P_0 όπου ισχύει η γραμμικότητα της εξίσωσης B.E.T. Ο όγκος και η μέση διάμετρος των πόρων των στερεών προέκυψε από τις ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης (19 σημεία στην περιοχή P/P_0 από 0.05-3.5) με βάση τη μέθοδο BJH [5].

3.2.2 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

Η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση της πραγματικής φόρτισης (%) του αργύρου (Ag) στην επιφάνεια του υποστρώματος. Για τις αναλύσεις με τη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη (GF-990) χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο PG-990 της PG Instruments Ltd με διορθωτή υποβάθρου σήματος Zeeman και εγκάρσια θερμαινόμενη κυψελίδα ατομοποίησης (Transversely Heated Graphite Tube Atomizer, THGA). Το φασματοφωτόμετρο ήταν εξοπλισμένο με αυτόματο δειγματολήπτη (graphite furnace auto sampler, ASC-990) και μονάδα ψύξης, η οποία λειτουργούσε κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Η προετοιμασία των δειγμάτων περιλάμβανε τη χώνευση-διαλυτοποίηση του στερεού ($W_{cat}=50\text{mg}$) σε σφαιρική φιάλη που περιελάμβανε 100ml διαλύματος μείγματος οξέων. Το διάλυμα των οξέων περιείχε: 72ml HNO_3 (Riedel-deHaen): 24ml H_2SO_4 (Aldrich): 4ml HF (Scharlau). Κατά τη διάρκεια της χώνευσης, η σφαιρική φιάλη διατηρήθηκε για 48h υπό συνεχή θέρμανση στους 55°C , ενώ σε αυτή προσαρμόστηκε αποστακτήρας για περιορισμό της εξάτμισης του διαλύματος. Μετά το πέρας των 48h η σφαιρική φιάλη τοποθετήθηκε σε υπερήχους έτσι ώστε να διασφαλιστεί η πλήρης διαλυτοποίηση των σωματιδίων. Ακολούθως, το υπερκείμενο υγρό λαμβάνεται με ιδιαίτερη προσοχή με πιπέτα και μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη με απιονισμένο νερό, και πραγματοποιούνται οι απαιτούμενες αραιώσεις ανάλογα με το ανώτατο όριο προσδιορισμού της συγκέντρωσης του υπό μελέτη μετάλλου (Ag) από τη συγκεκριμένη τεχνική.

3.2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Οι πρόσφατες εξελίξεις στις μεθόδους ηλεκτρονικής μικροσκοπίας για την *in-situ* μελέτη καταλυτών σε ατομικό επίπεδο, τις έχουν δικαιολογημένα καθιερώσει ως ένα πολύ σημαντικό εργαλείο για το σχεδιασμό και την ανάπτυξη των καταλυτικών διεργασιών. Η δυναμική δομή των στερεών καταλυτών κάτω από τις συνθήκες λειτουργίας τους παίζει σημαντικό ρόλο στην ετερογενή κατάλυση. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία αποτελεί σήμερα

ένα σημαντικό μέσο για την άμεση μελέτη της τοπικής δομής και της χημείας πολύπλοκων καταλυτικών συστημάτων, από το μικροσκοπικό μέχρι και το ατομικό επίπεδο [17, 18]. Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας είναι ότι ο ερευνητής μπορεί να ελέγξει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου παρασκευής με την άμεση παρατήρηση των σωματιδίων του μετάλλου. Με τη μέθοδο αυτή μπορεί να προσδιοριστεί η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων, η μέση διάμετρος και η μορφολογία τους. Το σημαντικότερο μειονέκτημα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας είναι το κατά πόσο τα ηλεκτρονικά μικρογραφήματα που λαμβάνονται είναι αντιπροσωπευτικά για το μελετούμενο δείγμα. Έτσι, θα πρέπει να λαμβάνονται όσο το δυνατό περισσότερα μικρογραφήματα, για να σχηματίζεται μία πιο αντιπροσωπευτική εικόνα του δείγματος, κάτι όμως που είναι πολύ χρονοβόρο. Ένα ακόμα πρόβλημα που προκύπτει είναι ότι η παρατήρηση μικρών μεταλλικών σωματιδίων μπορεί να επηρεάζεται από την κρυσταλλικότητα του φορέα, τον προσανατολισμό των σωματιδίων και τις συνθήκες κάτω από τις οποίες λαμβάνεται το μικρογράφημα. Παρόλα τα προβλήματα που αναφέρθηκαν, η ηλεκτρονική μικροσκοπία χρησιμοποιείται ευρέως για το χαρακτηρισμό της μικροδομής των στηριζόμενων καταλυτών σε ατομικό επίπεδο [21].

Για την εξακρίβωση της υφής καθώς και της ομοιομορφίας στη σύσταση της επιφάνειας του καταλύτη 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Για τη λήψη φωτογραφιών των καταλυτικών δειγμάτων που παρασκευάστηκαν, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης τύπου Quanta 200 SEM (FEI, Hillsboro, USA) που βρίσκεται στο Εργαστήριο Βιομηχανικής και Ανάλυσης Έμβιων Συστημάτων (The Biomechanics and Living System Analysis laboratory, BiOLISYS) του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών και Επιστήμης και Μηχανικής Υλικών του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου.

1. Προετοιμασία του δείγματος. Για τη λήψη καθαρών εικόνων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι αναγκαίο η επιφάνεια του δείγματος να καταστεί αγωγίμη. Στην συγκεκριμένη περίπτωση η χρήση του στηριζόμενου καταλύτη Ag σε μείγμα μεταλλοξειδίων οξειδίων το οποίο περιέχει αλούμινα, δεν απαιτεί επικάλυψη με ένα λεπτό στρώμα αγωγίμου υλικού όπως χρυσό (με ion sputtering), ή άνθρακα και αργίλιο (με καθοδική εξάχνωση). Το αλουμίνιο ως μέταλλο είναι από μόνο του αγωγίμο υλικό.
2. Επιλογή δυναμικού επιτάχυνσης (V). Το δυναμικό επιτάχυνσης επιλέγεται ανάλογα με την επιθυμητή λαμπρότητα. Χρήση μεγάλου V είναι δυνατό να δημιουργήσει προβλήματα όπως:

(α) Τη μείωση της τοπογραφικής αντίθεσης, αφού η δέσμη των ηλεκτρονίων με μεγαλύτερη ενέργεια έχει μεγαλύτερο βάθος διείσδυσης στο δείγμα, με αποτέλεσμα τα δευτερογενή ηλεκτρόνια να προέρχονται από ευρύτερη περιοχή. Επίσης προκαλείται μείωση της ευκρίνειας της εικόνας αφού η δέσμη ηλεκτρονίων υψηλού ρεύματος έχει μεγαλύτερο εμβαδόν από την αντίστοιχη δέσμη χαμηλού ρεύματος με αποτέλεσμα να μην μπορεί να βλέπει λεπτομέρειες της επιφάνειας. (β) Η δέσμη των ηλεκτρονίων αλλοιώνει τα δείγματα. Όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια της δέσμης των ηλεκτρονίων που χρησιμοποιούνται, τόσο μεγαλύτερη είναι η καταστροφή του δείγματος που προκαλείται. (γ) Στην περίπτωση δειγμάτων που δεν είναι αγωγίμα, υπάρχει κίνδυνος υψηλής πυκνότητας φορτίου (“υπερφόρτισης”) λόγω της αύξησης της ενέργειας της δέσμης των ηλεκτρονίων. Αυτό δεν ισχύει στην συγκεκριμένη περίπτωση. Το δυναμικό που χρησιμοποιήθηκε για τις ανάγκες των πειραμάτων της παρούσας Δ.Δ. ήταν 30.000 kV

3. *Λόγος σήματος προς θόρυβο.* Για τη λήψη όσο το δυνατό πιο καθαρής εικόνας, επιλέγεται η καταλληλότερη ένταση εκπομπής ηλεκτρονίων από το δείγμα. Η ποιότητα της εικόνας που λαμβάνεται καθορίζεται από το λόγο του σήματος προς το θόρυβο. Έτσι, για δεδομένη ταχύτητα σάρωσης θα επιλέγεται η ελάχιστη ένταση ρεύματος.

3.2.4 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD)

Η εφαρμογή της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων-X η οποία χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων του καταλυτικού δείγματος που μελετήθηκε έγινε σε περιθλασόμετρο SIEMENS Diffract 500 system με πηγή ακτινοβολίας CuK α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Το δείγμα μελετήθηκε υπό μορφή σκόνης ($d_p < 50 \mu\text{m}$) στην περιοχή $20^\circ < 2\theta < 90^\circ$ με ταχύτητα σάρωσης $2^\circ/\text{min}$. Η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών δομών του υπό μελέτη στερεού έγινε με βάση τις πρότυπες καρτέλες ASTM (American Society for Testing Materials) καθώς και με αναφορά στη βιβλιογραφία σε μελέτες XRD αντίστοιχων καταλυτικών δειγμάτων. Με τη βοήθεια της εξίσωσης Scherrer (Εξ. 3.1) υπολογίστηκε το μέσο μέγεθος $\langle L \rangle$ των κρυσταλλιτών μεταλλικών ή οξειδικών φάσεων.

$$\langle d \rangle = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (3.1)$$

όπου:

$\langle d \rangle$: το μέτρο της διάστασης του στερεού κρυσταλλίτη σε κάθετη διεύθυνση ως προς το επίπεδο ανάκλασης

λ : το μήκος κύματος των ακτίνων - X

β : το πλάτος της κορυφής περίθλασης στο ήμισυ του ύψους της

θ : η γωνία μεταξύ της εισερχόμενης δέσμης ακτίνων - X και της καθέτου στο επίπεδο ανάκλασης, και

K: σταθερά (συνήθως ίση με 1).

3.2.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)

Με χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) εξετάστηκαν δείγματα των στηριζόμενων καταλυτών 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ και 0.5 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃, για τον προσδιορισμό της μορφολογίας και του μεγέθους των στηριζόμενων καταλυτών. Με σκοπό την εύρεση του μεγέθους των κρυσταλλιτών Ag λήφθηκαν φωτογραφίες TEM σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Γενετικής στη Λευκωσία.

3.2.6 Φασματομετρία Μάζας (Mass Spectrometry, MS)

Η τεχνική της Φασματομετρίας Μάζας, αποτελεί μια βασική τεχνική η οποία χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. για τις μηχανιστικές μελέτες των στερεών καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη συνεχή παρακολούθηση και καταγραφή (on-line) των αποκρίσεων των προϊόντων (ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός) [6] των υπό μελέτη ανιδράσεων. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, τα ιόντα που παράγονται στο θάλαμο ιονισμού σε υπερυψηλό κενό (<10⁻⁶ mbar) από τα μόρια του αερίου τροφοδοσίας που εισέρχονται στο θάλαμο ιονισμού μέσω τριχοειδούς σωλήνα (capillary tube) και διαφράγματος (leak diaphragms), διαχωρίζονται και ανιχνεύονται με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο (m/z) [6]. Στη παρούσα Δ.Δ. χρησιμοποιήθηκε φασματογράφος μάζας (Quadrupole Mass Spectrometer) QIC-20 της Hiden Analytical εφοδιασμένος με τετραπολικό φίλτρο μάζας (Quadrupole Mass Filter). Ο συγκεκριμένος φασματογράφος δίνει τη δυνατότητα ταυτόχρονης παρακολούθησης και καταγραφής μέχρι και 16 μαζικών αριθμών ανά 100ms. Τα δεδομένα λαμβάνονται με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή, όπου καταγράφονται και στη συνέχεια επεξεργάζονται με τη βοήθεια του προγράμματος HIDDEN analytical MAS soft version 6.1 με στόχο την ποσοτικοποίηση των σημάτων. Η

ποσοτικοποίηση των λαμβανόμενων σημάτων, ως προς το επιθυμητό προς ανάλυση αέριο, επιτυγχάνεται με τη χρήση προτύπων αέριων μειγμάτων γνωστής συγκέντρωσης.

3.2.7 Αέρια Χρωματογραφία-Φασματομετρία Μάζας (Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)

Η τεχνική της Αέριας Χρωματογραφίας-Φασματομετρίας Μάζας χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη καταλυτικών αντιδράσεων και την καταγραφή των αποκρίσεων των αντιδρώντων και προϊόντων της υπόψη αντίδρασης (ποσοτικός προσδιορισμός). Αρχικά το δείγμα διαχέεται στον Αέριο Χρωματογράφο όπου και γίνεται ο διαχωρισμός των μορίων με βάση τις χημικές τους ιδιότητες και ακολούθως το δείγμα περνά στον Φασματογράφο Μάζας όπου γίνεται διαχωρισμός και ανίχνευση κάθε θραυσματικού είδους ανάλογα με το λόγο του ατομικού ή μοριακού βάρους του ιόντος προς το φορτίο του (m/z). Στην παρούσα Δ.Δ. οι αναλύσεις των δειγμάτων έγιναν με τη χρήση συσκευής Αέριας Χρωματογραφίας-Φασματομετρίας Μάζας GC-MS 5890 της Agilent Technologies και με συνεχή καταγραφή μαζικών αριθμών στο εύρος 1-80, εύρος μαζικών αριθμών αέριων προϊόντων, και η ποσοτική ανάλυση γινόταν έπειτα από την εξαγωγή ιόντων από το κυρίως χρωματογράφημα (ion extract ion method). Αξίζει να αναφερθεί ότι ο Αέριος Χρωματογράφος (GC) επιτρέπει αρχικά το διαχωρισμό των αέριων προϊόντων (διαφορετικό χρόνο έκλουσης) ακόμα και αυτών που αλληλεπικαλύπτονται οι μαζικοί τους αριθμοί (m/z) με αποτέλεσμα να ανιχνεύονται και να ταυτοποιούνται όλα τα αέρια στον ανιχνευτή του Φασματογράφου Μάζας (MS). Ο χρόνος έκλουσης, ο συντελεστής κλασματοποίησης και η ευαισθησία του αναλυτή στα διάφορα συστατικά που απαιτούνται για την ποσοτική ανάλυση καθορίζονταν βάση γνωστού μείγματος αερίων σε He.

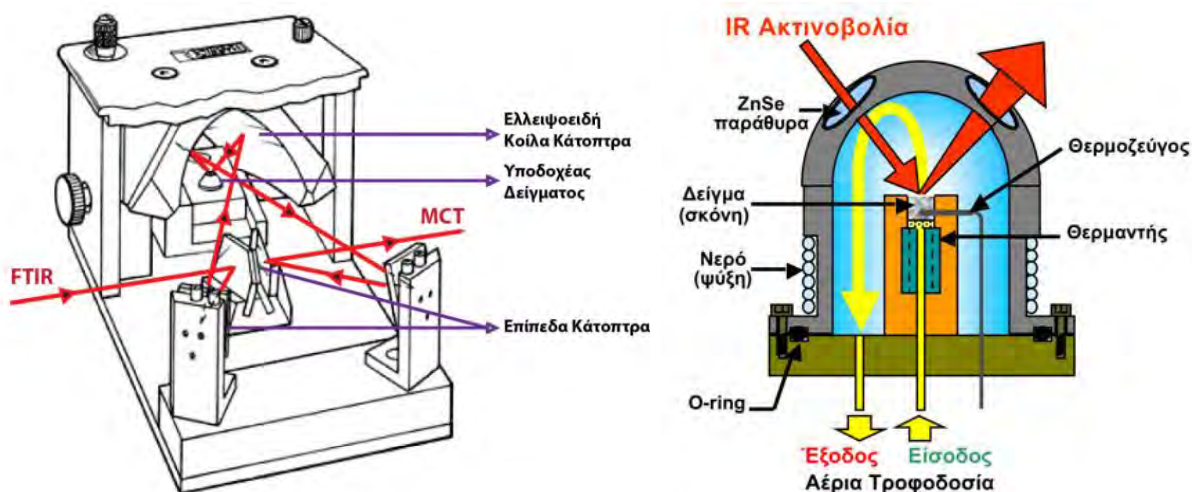
3.2.8 Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης Υπέρυθρης Ακτινοβολίας με Μετασχηματισμό Fourier (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, DRIFTS)

Η in situ Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης Υπέρυθρης Ακτινοβολίας (DRIFTS) χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση της χημικής δομής διαφόρων προσροφημένων ειδών που σχηματίζονται στην επιφάνεια των στερεών καταλυτών κατά τη διάρκεια καταλυτικών αντιδράσεων [7-9]. Μελετήθηκε η δομή των προσροφημένων ειδών NO_x και C_xH_y που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης $\text{NO}/\text{EtOH}/\text{O}_2$ στη θερμοκρασιακή περιοχή 25-600°C. Ταυτοποιήθηκαν επίσης τα ενεργά (active species) και μη ενεργά (spectator

species) είδη NO_x και C_xH_y για την εν λόγω αντίδραση με τη χρήση ισότοπου αέριου μονοξειδίου του αζώτου (^{15}NO) και οξυγόνου ($^{18}\text{O}_2$).

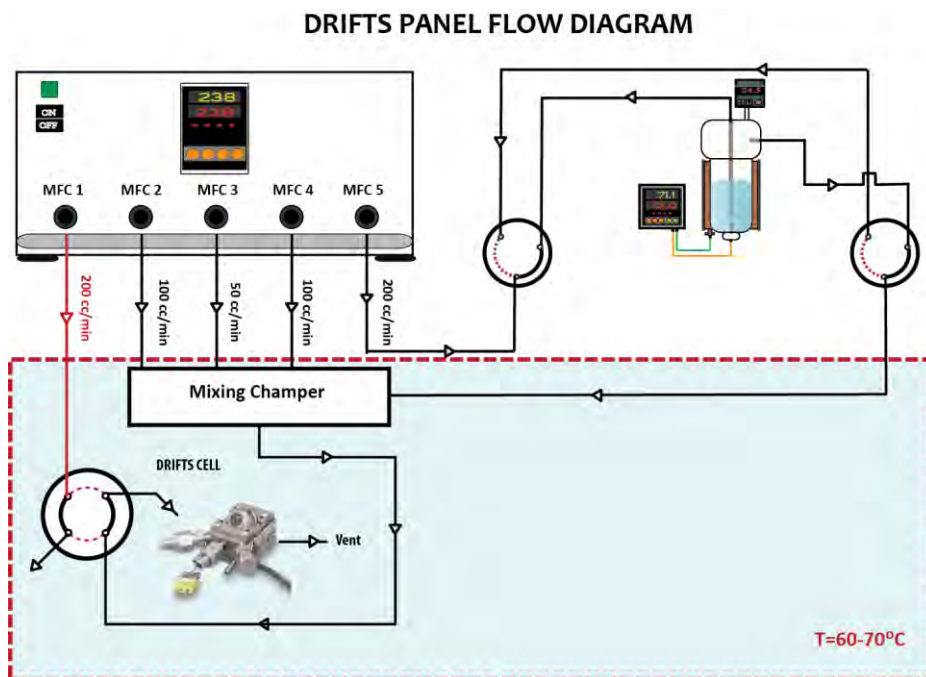
Για τις φασματοσκοπικές μελέτες χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο FTIR (Perkin Elmer- Spectrum 100) με διακριτική ικανότητα 1 cm^{-1} , εφοδιασμένο με το κελί/αντιδραστήρα Praying Mantis™ (Diffuse Reflectance Attachment) της Harrick Scientific. Το κελί/αντιδραστήρας DRIFTS ήταν εφοδιασμένο με παράθυρα ZnSe τα οποία επιτρέπουν τη λήψη φασμάτων IR σε υψηλές θερμοκρασίες και παρουσία υγρασίας (Σχήμα 3.2). Ο στερεός καταλύτης σε μορφή σκόνης, που χρησιμοποιήθηκε είχε συνολική μάζα $\approx 30\text{mg}$ και η συνολική ροή του αερίου που διερχόταν του κελιού διατηρήθηκε σταθερή στα 50 cc/min . Τα φάσματα DRIFTS καταγράφηκαν με ρυθμό 1 scan/sec στην περιοχή $800\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ και το τελικό φάσμα που προκύπτει αποτελεί το μέσο όρο λήψης 50 τουλάχιστον φασμάτων. Με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού της Perkin-Elmer έγινε δυνατή η επεξεργασία των φασμάτων. Για κάθε θερμοκρασία αντίδρασης, λήφθηκε το φάσμα υπόβαθρου (background spectra) του στερεού υπό ροή αδρανούς αερίου που σε αυτή την περίπτωση είναι το He, το οποίο αφαιρείται από το τελικό φάσμα του δείγματος που λαμβανόταν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Έτσι, τα φάσματα που παρουσιάζονται αντανακλούν μόνο την προσροφημένη φάση στο στερεό.

Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζεται η σχηματική απεικόνιση του εμπορικού κελιού DRIFTS (Harrick Scientific) το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τις φασματοσκοπικές μελέτες που διεξήχθησαν στην παρούσα Δ.Δ.. Όπως φαίνεται στο σχήμα αριστερά, το κελί αποτελείται από μια συστοιχία 4 επιπέδων και 2 ελλειψοειδών κοίλων (90°) κατόπτρων μέσω των οποίων επιτυγχάνεται αρχικά η εστίαση της δέσμης στο στερεό δείγμα και ακολουθεί η συλλογή και εστίαση της διάχυτης ακτινοβολίας στο παράθυρο του αναλυτή MCT. Για την εκτέλεση πειραμάτων σε ελεγχόμενο περιβάλλον, κάτω από συνθήκες αντίδρασης, χρησιμοποιήθηκε το κελί/αντιδραστήρας που φαίνεται στα δεξιά του Σχήματος 3.2. Το κελί αποτελείται από τον υποδοχέα δείγματος και τον θόλο (dome) ο οποίος είναι εξοπλισμένος με παράθυρα από ZnSe τα οποία διασφαλίζουν όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τη δυνατότητα λειτουργίας τους σε υψηλές θερμοκρασίες και παρουσία ατμού. Στο Σχήμα 3.2, διακρίνονται επίσης η είσοδος-έξοδος του αέριου μείγματος και η είσοδος-έξοδος του νερού ψύξης το οποίο προστατεύει τα παράθυρα από υπερθέρμανση.



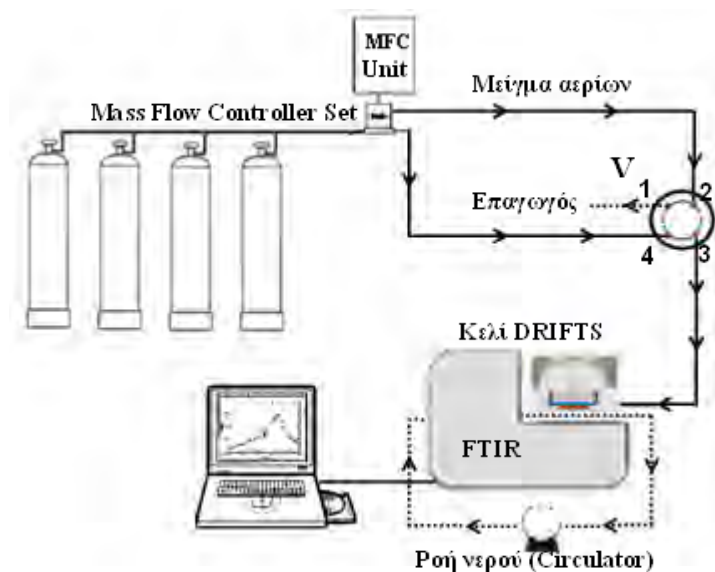
Σχήμα 3.2: *Αριστερά:* Σχηματική απεικόνιση της διάδοσης της υπέρυθρης ακτινοβολίας από το φωτόμετρο στο κελί DRIFTS, της αλληλεπίδρασης της με το στερεό δείγμα και ακολούθως της συλλογής και εστίασής της στον ανιχνευτή. *Δεξιά:* Σχηματικό διάγραμμα ενός τυπικού κελιού-αντιδραστήρα DRIFTS.

Πριν τη καταγραφή των φασμάτων πραγματοποιήθηκε *in situ* προκατεργασία του καταλύτη στο κελί DRIFTS που περιλάμβανε αρχικά στάδιο οξείδωσης (20% O₂/He, 600°C) και ακολούθως στάδιο αναγωγής (1 bar H₂, 300°C). Στη συνέχεια διέρχεται καθαρό He στους 300°C για 5 min και αφού το δείγμα ψυχθεί στη θερμοκρασία αντίδρασης, ακολουθεί η πειραματική διεργασία. Η ανάλυση όλων των φασμάτων έγινε με τη χρήση του κατάλληλου λογισμικού της Perkin-Elmer καθώς και εξειδικευμένων λογισμικών ανάλυσης-επεξεργασίας δεδομένων (Origin Pro).



Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση του διαγράμματος ροής που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων in-situ DRIFTS.

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων in situ DRIFTS χρησιμοποιήθηκε το πειραματικό διάγραμμα ροής αερίων όπως περιγράφεται στο Σχήμα 3.3. Στο Σχήμα 3.4 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η συνολική πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων DRIFTS. Η πειραματική συσκευή αποτελείται από ένα σύστημα ελέγχου και μέτρησης της ροής των αερίων το οποίο περιλαμβάνει βαλβίδες ελέγχου μαζικής ροής (MFC) για την in situ παρασκευή αέριου μείγματος καθορισμένης σύστασης, συσκευή FTIR με κελί DRIFTS, σύστημα συνεχούς ροής νερού για τη ψύξη του κελιού και τον υπολογιστή για τη λήψη δεδομένων. Το σύστημα επιτρέπει επίσης την παράλληλη χρήση νερού (υπό μορφή ατμού) μέσω ενός κορεστή, ο οποίος συνδέεται με το υπόλοιπο σύστημα ροής. Με βάση τη θερμοκρασία και την πίεση ρυθμίζεται η τάση ατμών του υγρού και κατ' επέκταση η συγκέντρωση των ατμών του υγρού στην αέρια φάση, οι οποίοι στη συνέχεια παρασύρονται από ροή αδρανούς αερίου σε ένα θάλαμο ανάμειξης αερίων (mixing chamber), όπου αναμειγνύεται με τις υπόλοιπες ροές προς το σχηματισμό ενός ομοιογενούς αέριου μείγματος. Τα αέρια παρέχονται από φιάλες υψηλής πίεσης και η ροή τους ρυθμίζεται από ρυθμιστές πίεσης και μαζικής ροής που προσφέρουν ακριβή και σταθερή ροή.



Σχήμα 3.4: Σχηματική απεικόνιση της συνολικής πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή μηχανιστικών πειραμάτων DRIFTS.

Στην έξοδο των ρυθμιστών και πριν τη μείξη των αερίων υπάρχουν βαλβίδες ελέγχου οι οποίες εμποδίζουν την αναστροφή της ροής. Το αδρανές αέριο (Ar ή He) και το αέριο μείγμα που παρασκευάζεται από τις βαλβίδες MFC στον θάλαμο ανάμειξης αερίων κατευθύνονται σε μια τετράπορτη χρωματογραφική βαλβίδα η οποία ελέγχει την είσοδο στο κελί DRIFTS. Αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχει συνεχής ροή νερού με τη βοήθεια μιας περισταλτικής αντλίας (cooling system) η οποία ψύχει το κελί για αποφυγή υπερθέρμανσης και καταστροφής των παραθύρων ZnSe του κελιού DRIFTS. Μετά από σάρωση του δείγματος τα φάσματα αποθηκεύονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή όπου με τη βοήθεια εξειδικευμένου προγράμματος μπορεί να γίνει περαιτέρω ανάλυση του ληφθέντος φάσματος.

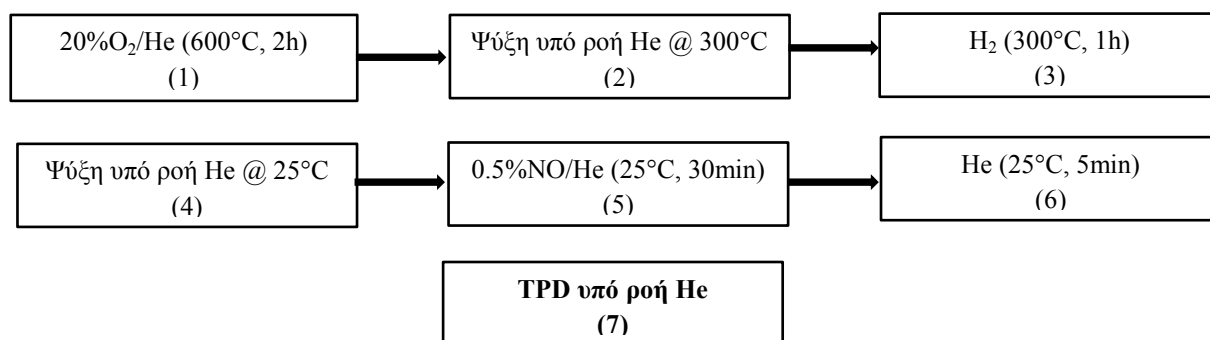
3.2.9 Δυναμικές μέθοδοι Μελέτης Δραστικότητας Στερεής Καταλυτικής Επιφάνειας

Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο (βλέπε Κεφάλαιο 2.8), η τεχνική της εκρόφησης ενός αερίου από μια στερεή επιφάνεια με προγραμματισμό της θερμοκρασίας του στερεού (*Temperature Programmed Desorption, TPD*) χρησιμοποιείται ευρέως για τη μελέτη και το χαρακτηρισμό καταλυτικών επιφανειών [10].

3.2.9.1 Τεχνική Θερμοπρογραμματιζόμενης Εκρόφησης NO (NO Temperature-Programmed Desorption, NO-TPD)

Η τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης μονοξειδίου του αζώτου (TPD NO) χρησιμοποιήθηκε με σκοπό την μελέτη της αλληλεπίδρασης της επιφάνειας των καταλυτών ή των υποστρωμάτων με το NO που είναι και το κύριο αντιδρών στην υπό μελέτη αντίδραση NO/EtOH/O₂. Η μελέτη της αλληλεπίδρασης του NO με την καταλυτική επιφάνεια των στερεών Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ και Ag/Al₂O₃ έγινε με πειράματα εκλεκτικής προσρόφησης NO σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθούμενα από θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση υπό ροή He.

Για την εκτέλεση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν ≈500mg μάζας καταλύτη και συνολική ροή 50cc/min. Κατά τη διαδικασία της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης NO η θερμοκρασία του στερεού αυξήθηκε μέχρι τους 600°C. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται συνοπτικά στο διάγραμμα του Σχήματος 3.5.



Σχήμα 3.5: Διάγραμμα πειραματικής διαδικασίας εκτέλεσης πειραμάτων NO-TPD.

3.2.9.2 Τεχνική Θερμοπρογραμματιζόμενης Επιφανειακής Αντίδρασης (TPSR)

Όπως έχει αναφερθεί (βλέπε Κεφάλαιο 2.8), η τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής αντίδρασης (Temperature Programmed Surface Reaction, TPSR) μπορεί να δώσει σημαντικές κινητικές και μηχανιστικές πληροφορίες όσον αφορά συγκεκριμένα μηχανιστικά βήματα της αντίδρασης. Κατά την τεχνική TPSR σε ένα στερεό που διαθέτει προσροφημένα είδη στην επιφάνειά του, εφαρμόζεται προγραμματιζόμενη αύξηση της θερμοκρασίας του στερεού κάτω από συνθήκες ροής ενός αερίου το οποίο μπορεί να αντιδρά ή όχι με τα προσροφημένα είδη με συνέπεια, να πραγματοποιείται *επιφανειακή αντίδραση*. Στην παρούσα Δ.Δ. έγινε χρήση της τεχνικής TPSR σε αέρια τροφοδοσία αδρανές ή

ναγωγικού αερίου για τους στηριζόμενους καταλύτες Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ και Ag/ Al₂O₃ μετά από αντίδραση NO/EtOH/O₂ με σκοπό την ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση αέριων προϊόντων (NO_x) που έχουν παραχθεί από ενδιάμεσα N-είδη που έχουν σχηματιστεί στην επιφάνεια του στερεού κατά την αντίδραση αναγωγής. Πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής αντίδρασης με H₂ ή EtOH μετά από προσρόφηση NO στους 25°C.

Για την εκτέλεση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν ≈500mg μάζας καταλύτη και συνολική ροή 100cc/min. Αφού πρώτα γίνει *in situ* προκατεργασία του καταλύτη στον αντιδραστήρα, αρχικά οξειδωση και ακολούθως αναγωγή του καταλύτη, πραγματοποιείται αντίδραση για 30min στους 250°C. Στη συνέχεια το δείγμα του καταλύτη ψύχεται στους 25°C υπό ροή του μείγματος της αντίδρασης και ακολουθεί γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας του στερεού μέχρι 600°C.

Κατά την διάρκεια του τελευταίου βήματος γινόταν συνεχής καταγραφή και ανάλυση της σύστασης του ρεύματος εξόδου του αντιδραστήρα με *on line* φασματογράφο μάζας με σκοπό το προσδιορισμό της ποσότητας των αέριων προϊόντων. Συγκεκριμένα, καταγράφονταν οι μαζικοί αριθμοί (*m/z*) 2, 14, 15, 28, 29, 30, 31, 32, 44, 46 και 58 που αντιστοιχούν στα αέρια H₂, N₂, NH₃, CO, CH₃CHO, NO, CH₃CH₂OH, O₂, CO₂, NO₂, CH₃COCH₃. Η βαθμονόμηση των σημάτων του ανιχνευτή πραγματοποιήθηκε με χρήση αέριων μειγμάτων γνωστής σύστασης των υπό μελέτη ενώσεων.

3.2.10 Μέθοδος Ισοτοπικής Εναλλαγής (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis, SSITKA).

Η τεχνική SSITKA χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση των ενδιάμεσων “ενεργών” ειδών που σχηματίζονται στην επιφάνεια του στερεού 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ σε συνθήκες αντίδρασης NO/EtOH/O₂ με τη χρήση ισοτόπων ¹⁵NO και ¹⁸O₂. Με τη χρήση της τεχνικής αυτής λαμβάνονται πληροφορίες για τη χημική δομή των ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης, ενώ σε συνδυασμό με τις τεχνικές *in situ* TPSR και SSITKA-MS τα είδη αυτά μπορούν να ποσοτικοποιηθούν (υπολογισμός επιφανειακής κάλυψης (θ) ενεργών ενδιάμεσων ειδών NO_x και C_xH_y) [11].

Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται τα πειραματικά στάδια που ακολουθήθηκαν και η σύσταση της αέριας τροφοδοσίας για τα πειράματα SSITKA-DRIFTS με τη χρήση ¹⁵NO και ¹⁸O₂. Πριν την εφαρμογή της τεχνικής, πραγματοποιήθηκε *in situ* προκατεργασία του

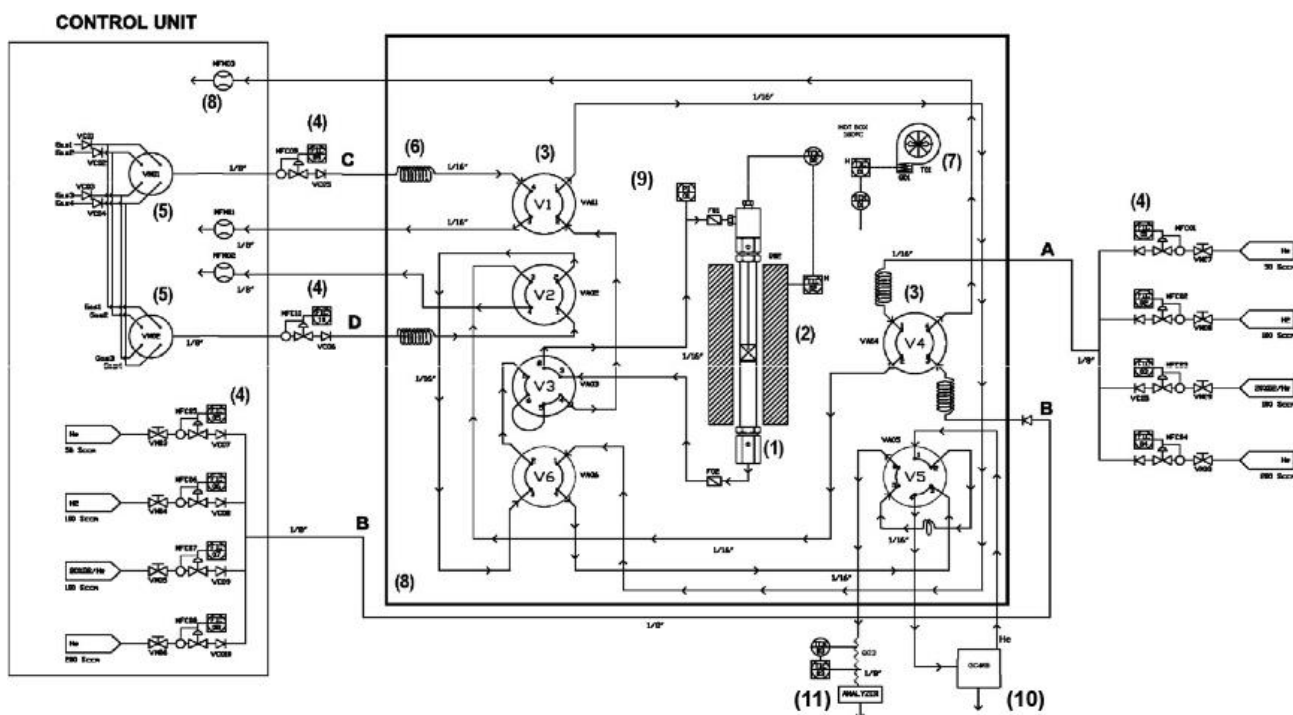
καταλύτη στο κελί DRIFTS όπου περιλάμβανε αρχικά στάδιο οξείδωσης (O_2/He , $600^\circ C$) και στη συνέχεια στάδιο αναγωγής (H_2 , $300^\circ C$). Ακολούθως διέρχεται καθαρό Ar μέχρι το δείγμα να ψυχθεί στη θερμοκρασία αντίδρασης και λαμβάνονται τα φάσματα υπόβαθρου (background spectra) υπό ροή του αδρανούς αερίου (Ar). Η σύσταση της τροφοδοσίας στα πειράματα SSITKA-DRIFTS ήταν 0.05 %κ.ο. $NO/0.1$ %κ.ο. $EtOH/5$ %κ.ο. O_2 . Με την επίτευξη μόνιμης κατάστασης (steady state) στην αντίδραση ακολούθησε εναλλαγή της σύστασης της τροφοδοσίας στο ισότοπο NO (Πείραμα A) και ισότοπο O_2 (Πείραμα B). Η καταγραφή των φασμάτων έγινε με ρυθμό 1scan/sec με διακριτική ικανότητα $1cm^{-1}$, στην περιοχή $800-2500cm^{-1}$. Η ανάλυση των φασμάτων πραγματοποιήθηκε με το κατάλληλο λογισμικό της Perkin-Elmer καθώς και εξειδικευμένων λογισμικών ανάλυσης-επεξεργασίας δεδομένων (Origin Pro).

Πίνακας 3.2: Ακολουθία βημάτων για τα πειράματα SSITKA.

<i>Πείραμα</i>	<i>Σύσταση Τροφοδοσίας</i>
A	$O_2/He @ 600C^\circ/2h \rightarrow H_2 @ 300C^\circ/1h \rightarrow$ 0.05 %κ.ο. $^{14}NO/0.1$ %κ.ο. $EtOH/5$ %κ.ο. $O_2 (30min, 250^\circ C) \rightarrow$ 0.05 %κ.ο. $^{15}NO/0.1$ %κ.ο. $EtOH/5$ %κ.ο. O_2
B	$O_2/He @ 600C^\circ/2h \rightarrow H_2 @ 300C^\circ/1h \rightarrow$ 0.05 %κ.ο. $NO/0.1$ %κ.ο. $EtOH/5$ %κ.ο. $^{16}O_2 (30min, 250^\circ C) \rightarrow$ 0.05 %κ.ο. $NO/0.1$ %κ.ο. $EtOH/5$ %κ.ο. $^{18}O_2$

3.3 Διάταξη Εκτέλεσης Δυναμικών και Καταλυτικών Πειραμάτων

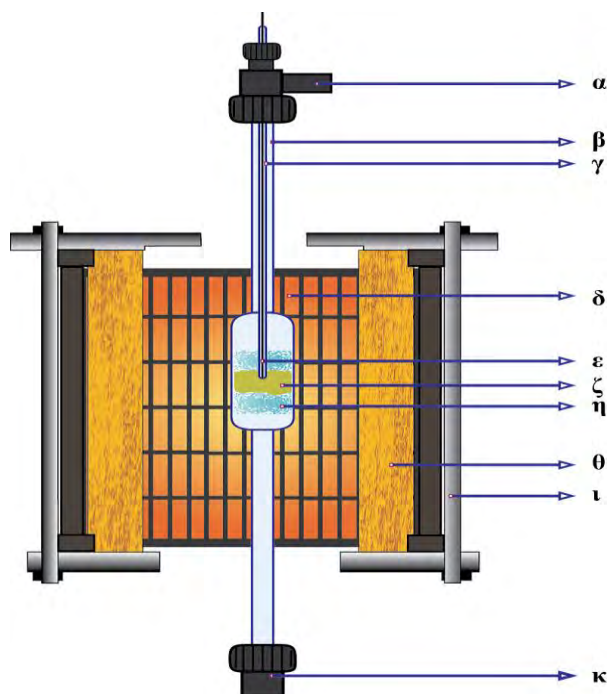
Το σύστημα ροής που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή καταλυτικών, μηχανιστικών και δυναμικών πειραμάτων, αποτελείται από ένα εξειδικευμένο σύστημα ελέγχου και μέτρησης ροής αερίων το οποίο κατασκευάστηκε επί παραγγελία. Το σύστημα ροής περιλαμβάνει ένα μικροαντιδραστήρα στερεής κλίνης κατασκευασμένο από χαλαζία και αναλυτές, μια συσκευή αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας (Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS) και ένα τετραπολικό φασματογράφο μάζας (Quadrupole Mass-spectrometer). Η *in situ* παρασκευή αερίου μείγματος συγκεκριμένης σύστασης και ροής γινόταν με τη χρήση βαλβίδων ελέγχου μαζικής ροής (MFC-PID, Eng & Tech, Microactivity Reference). Με τη χρήση μικρών θαλάμων ανάμειξης (3 ml), οι οποίοι είναι κατάλληλα σχεδιασμένοι, επιτυγχάνονταν καλή ανάμειξη των αερίων και σχηματισμός ομοιογενούς αερίου μείγματος (βασισμένο στον αριθμό Peclet). Σύμφωνα με το Σχήμα 3.6, η τετράπορτη χρωματογραφική βαλβίδα V_6 χρησιμοποιείται για να επιτευχθεί η επιθυμητή σύσταση και ογκομετρική ροή στον αντιδραστήρα μέσω βηματικών αλλαγών ροής, καθώς η εξάπορτη χρωματογραφική βαλβίδα V_5 διοχετεύει το δείγμα στο GC-MS και στο Quadrupole Mass-spectrometer. Όλες οι βαλβίδες ενεργοποιούνται αυτόματα για μεγαλύτερη ακρίβεια (0.2 sec χρόνος απόκρισης). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.6 το αέριο μείγμα που επιλέγεται από την V_6 οδηγείται προς την εξάπορτη βαλβίδα V_3 . Η V_3 ανάλογα με τη θέση της ουσιαστικά παρέχει δύο εναλλακτικές οδούς διέλευσης του αερίου μείγματος, μέσω του αντιδραστήρα ή μέσω του βρόγχου παράκαμψης (by-pass loop, παρακάμπτεται ο αντιδραστήρας). Με βηματική μεταβολή στην τροφοδοσία, διαμέσου της V_6 βαλβίδας προς τον φασματογράφο μάζας παρακάμπτοντας τον αντιδραστήρα, περιγράφεται από την απόκριση του αερίου, η δυναμική λειτουργία του συστήματος, η οποία οφείλεται σε φαινόμενα διάχυσης έξω από τον αντιδραστήρα [12,13]



Σχήμα 3.6: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων. Όπου: (1) αντιδραστήρας από χαλαζία, (2) φούρνος αντιδραστήρα, (3) χρωματογραφικές βαλβίδες, (4) τετράπορτη βαλβίδα ελέγχου ροής, (5) βαλβίδες ελέγχου ροής, (6) σπείρωμα εξάτμισης, (7) ανεμιστήρας, (8) φούρνος χρωματογραφικών βαλβίδων και σωληνώσεων, (9) μετρητής πίεσης (PI), (10) Αέριος Χρωματογράφος-Φασματογράφος Μάζας (GC-MS), (11) τετραπολικός φασματογράφος μάζας (Quadrupole Mass-spectrometer και αναλυτές αερίων).

Ο μικροαντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα Δ.Δ., είναι τύπου PFR (εμβολικής ροής αερίου) και είναι κατασκευασμένος από χαλαζία (Σχήμα 3.7). Ο αντιδραστήρας συνίσταται από ένα κελί κυλινδρικού σχήματος εσωτερικής διαμέτρου 12.0 mm (ονομαστικού όγκου 2 ml). Η θέρμανση του μικροαντιδραστήρα επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός φούρνου υψηλών θερμοκρασιών, κυλινδρικού σχήματος (Thermcraft Inc.). Η θερμοκρασία του φούρνου ελέγχεται από ρυθμιστή/προγραμματιστή θερμοκρασίας ο οποίος παρέχει έλεγχο στη θέρμανση του αντιδραστήρα. Η μέτρηση της θερμοκρασίας του καταλύτη μέσα στον μικροαντιδραστήρα γίνεται με θερμοζεύγος τύπου K (K-type thermocouple), το οποίο τοποθετείται σε τριχοειδή σωλήνα από χαλαζία, που καταλήγει στην είσοδο της καταλυτικής κλίνης. Για τη σταθεροποίηση του στερεού δείγματος στην καταλυτική κλίνη τοποθετείται βάμβακας χαλαζία (quartz wool) πάνω και κάτω από την κλίνη. Η δυνατότητα

για ταυτόχρονη εισαγωγή υγρού (π.χ., αιθανόλη) στη ροή τροφοδοσίας επιτεύχθηκε με τη χρήση κορεστή, ο οποίος διατηρήθηκε σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση για την απόκτηση της επιθυμητής συγκέντρωσης.



Σχήμα 3.7: Σύστημα αντιδραστήρα-φούρνου όπου: (α) είσοδος αερίων, (β) αντιδραστήρας από χαλαζία, (γ) περίβλημα θερμοστοιχείου από χαλαζία (thermowell), (δ) ηλεκτρική αντίσταση φούρνου, (ε) θερμοστοιχείο τύπου K, (ζ) καταλυτική κλίνη, (η) υαλοβάμβακας (quartz fiber wool), (θ) κεραμική μόνωση, (ι) ράβδος στήριξης, (κ) έξοδος αερίων.

Για τα καταλυτικά πειράματα χρησιμοποιήθηκαν 300mg καταλύτη σε μορφή σκόνης. Στα περισσότερα καταλυτικά πειράματα που διεξήχθησαν το αέριο μείγμα τροφοδοσίας συνίσταται από: 500 ppm NO, 0.1% αιθανόλη, 5% O₂, 5% H₂O και He ως φέρον αέριο. Η συνολική ογκομετρική παροχή αερίων στον αντιδραστήρα ήταν 100 cc/min και η ταχύτητα χώρου του αντιδραστήρα (GHSV, Gas Hourly Space Velocity) 40.000 h⁻¹.

Ο ρυθμός παραγωγής του αζώτου για στηριζόμενους καταλύτες Ag υπολογίστηκε από την ανάλυση των προϊόντων της αντίδρασης με τη χρήση της Εξίσωσης 3.2.

$$Rate(mol\ g^{-1}\ s^{-1}) = \frac{F_T \cdot y_{NO} \cdot X_{NO} \cdot S_{N_2}}{W} \quad (3.2)$$

Όπου:

F_T , η συνολική μοριακή ροή (mol/s),

y_{NO} , το μοριακό κλάσμα του NO στην έξοδο του αντιδραστήρα,

X_{NO} , η μετατροπή του NO,

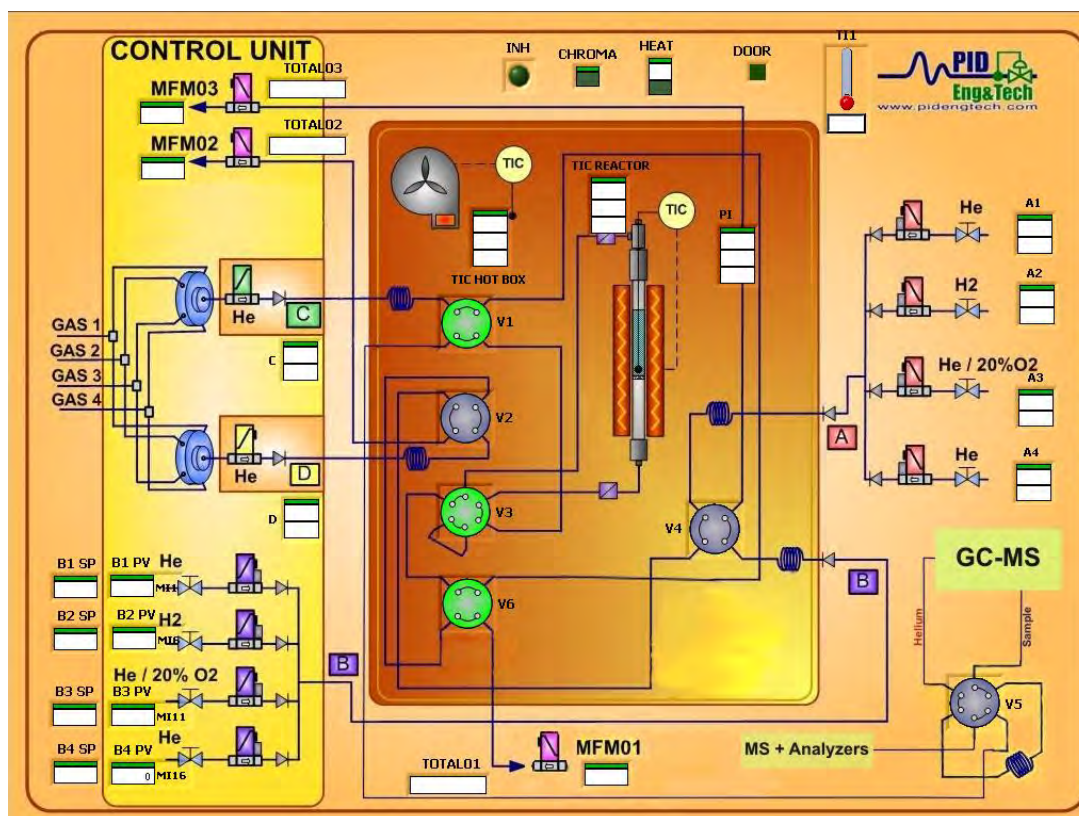
S_{N_2} , η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N_2 , και

W , η μάζα του καταλύτη (g).

Στην Εξίσωση 3.3 δίνεται η σχέση με την οποία μπορεί να υπολογιστεί ο ρυθμός της αντίδρασης (R_m), με βάση τον κανόνα μίξης (mixing rule), σε μηχανικό μείγμα στηριζομένων καταλυτών Ag. Συγκεκριμένα, ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης προσδιορίζεται ως το άθροισμα των επιμέρους ρυθμών αντίδρασης των τριών φάσεων-καταλυτών Ag/CeO₂, Ag/MgO και Ag/Al₂O₃ και της %κ.β παρουσίας τους στο μείγμα με την παραδοχή ότι δεν υπάρχει συνεργία μεταξύ των τριών φάσεων (κανόνας μίξης).

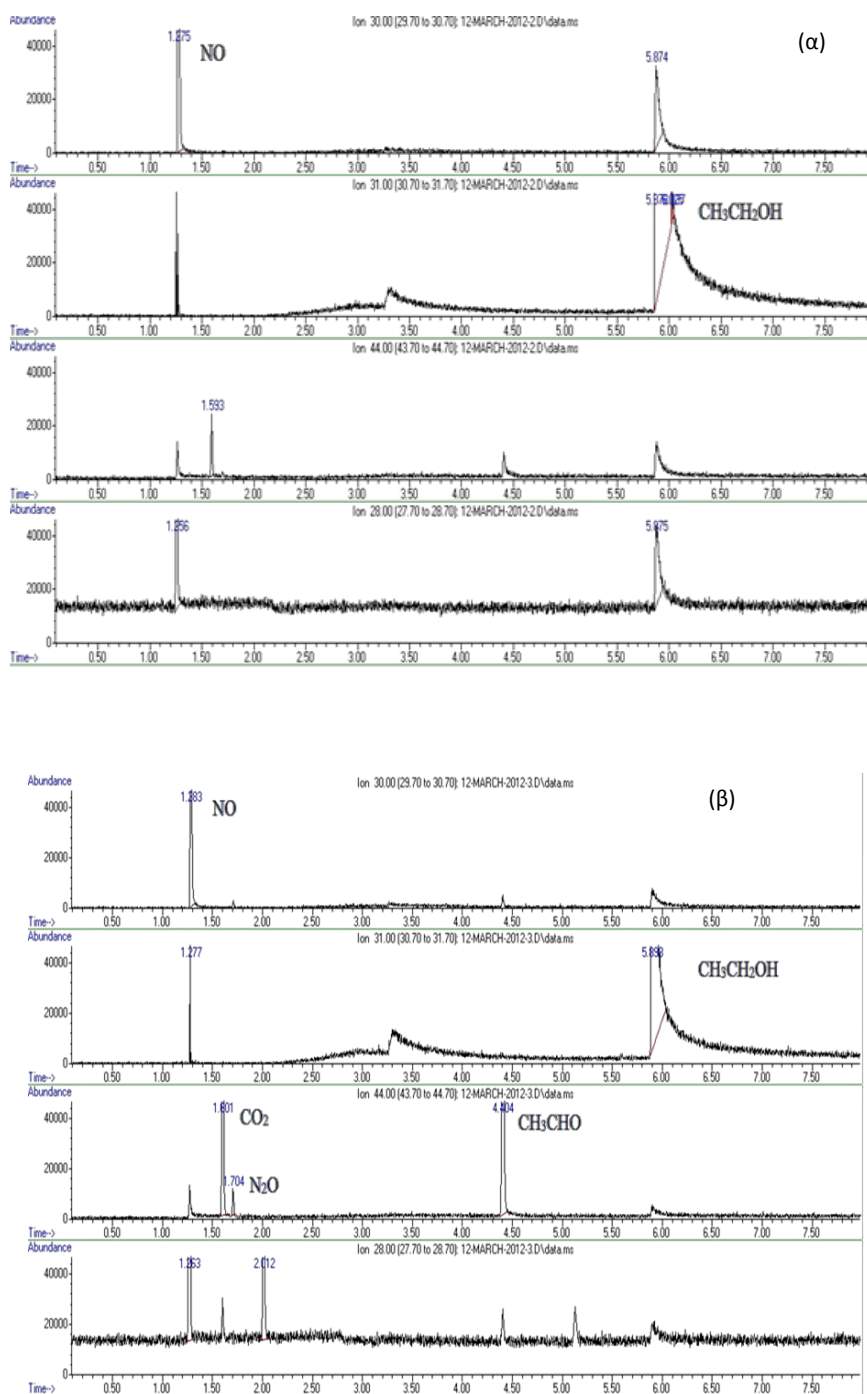
$$R_m = \left(\frac{x}{100}\right) \cdot R_{MgO} + \left(\frac{y}{100}\right) \cdot R_{CeO_2} + \left(\frac{1-(x+y)}{100}\right) \cdot R_{Al_2O_3} \quad (\mu mol / gs) \quad (3.3)$$

Στο αέριο μείγμα που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα πραγματοποιείται ανάλυση με χρήση συσκευής αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας (GC-MS, Agilent Technologies 5890A) ή/και με τετραπολικό φασματογράφο μάζας (Quadrupole Mass Spectrometer, QIC-20, Hiden Analytical), συνδεδεμένων με ηλεκτρονικό υπολογιστή για τον έλεγχο, καταγραφή, αποθήκευση και ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Η πραγματοποίηση όμως ποσοτικής ανάλυσης προαπαιτεί βαθμονόμηση των σημάτων που λαμβάνονται από το φασματογράφο. Η βαθμονόμηση των αποκρίσεων των αερίων που λήφθηκαν, επιτεύχθηκε με τη χρήση αερίων μειγμάτων γνωστής σύστασης στα υπό μελέτη αέρια (sensitivity).



Σχήμα 3.8: Πίνακας ελέγχου και ρύθμισης διαφόρων παραμέτρων (π.χ., πίεσης, θερμοκρασίας, ροής και σύστασης μείγματος αερίων) της πειραματικής συσκευής που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

Για τις αναλύσεις στο GC-MS, γινόταν καταγραφή μαζικών αριθμών (m/z) στο εύρος 1-80, εύρος μαζικών αριθμών αερίων προϊόντων, και η ποσοτική ανάλυση γινόταν έπειτα από την εξαγωγή ιόντων από το κυρίως χρωματογράφημα (ion extraction method). Στο Σχήμα 3.9 παρουσιάζονται χαρακτηριστικά χρωματογραφήματα που λήφθηκαν από το GC-MS στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Συγκεκριμένα, τα χρωματογραφήματα του Σχήματος 3.9α προκύπτουν όταν το σταθερό αέριο μείγμα τροφοδοσίας ρέει μέσω του βρόγχου παράκαμψης (by-pass loop) και το Σχήμα 3.9β προκύπτει όταν το ίδιο μείγμα τροφοδοσίας ρέει μέσω του αντιδραστήρα (πραγματοποίηση αντίδρασης).



Σχήμα 3.9: Τυπικό παράδειγμα εξαγωγής ιόντων ($m/z=28, 30, 31, 44$) από την ανάλυση των προϊόντων αντίδρασης στο GC-MS, όπου το μείγμα τροφοδοσίας διοχετεύεται (α) μέσω του βρόγχου παράκαμψης (by-pass loop) και (β) μέσω του καταλυτικού αντιδραστήρα (πραγματοποίηση αντίδρασης).

Συγκεκριμένα, οι μαζικοί αριθμοί (m/z) 28, 30, 31, 44 αντιστοιχούν στα N₂ ή CO, NO, CH₃CH₂OH, CO₂ ή N₂O ή CH₃CHO. Ο αέριος χρωματογράφος (GC) επιτρέπει αρχικά,

το διαχωρισμό των αέριων προϊόντων (διαφορετικό χρόνο έκλουσης) ακόμα και αυτών που αλληλοεπικαλύπτονται οι μαζικοί αριθμοί τους (m/z) (π.χ., CO και N₂) με αποτέλεσμα να ανιχνεύονται και να ταυτοποιούνται όλα τα αέρια στον ανιχνευτή του MS. Για παράδειγμα ενώ το CO και το N₂ ανιχνεύονται και τα δύο στο μαζικό αριθμό (m/z) 28 και ενώ το CO₂, το N₂O και η CH₃CHO ανιχνεύονται και τα τρία στο μαζικό αριθμό 44 παρουσιάζουν διαφορετικούς χρόνους έκλουσης και έτσι μπορεί να προσδιοριστούν ποσοτικά. Ο χρόνος έκλουσης, ο συντελεστής κλασματοποίησης και η ευαισθησία του αναλυτή στα διάφορα συστατικά που απαιτούνται για την ποσοτική ανάλυση καθορίζονται βάσει γνωστού μείγματος αερίων σε He.

Το εξερχόμενο του αντιδραστήρα αέριο μείγμα μπορεί επίσης να κατευθυνθεί στον τετραπολικό φασματογράφο μάζας (quadrupole mass spectrometer, QIC-20) συνδεδεμένο on line με τη συσκευή ροής αερίου και ένα ηλεκτρονικό υπολογιστή για τον έλεγχο, καταγραφή, αποθήκευση και ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Το σύστημα εισόδου του αερίου μείγματος στο θάλαμο κενού του φασματογράφου μάζας αποτελείται από θερμαινόμενο τριχοειδή σωλήνα σίλικας μήκους 1 m. Η μηχανική αντλία οδηγεί το προς ανάλυση αέριο μέσω του τριχοειδούς σωλήνα στον προθάλαμο του συστήματος κενού ($1-2 \times 10^{-7}$ mbar), η πίεση του οποίου διατηρείται σταθερή από τυρβομοριακή αντλία (turbo-molecular pump) με την υποστήριξη μηχανικής διαφραγματικής αντλίας. Ο φασματογράφος μάζας έχει τη δυνατότητα ταυτόχρονης παρακολούθησης μέχρι και 16 μαζικών αριθμών με δυνατότητα λήψης μετρήσεων ανά 100ms. Για την ποσοτική ανάλυση των σημάτων προαπαιτείται βαθμονόμηση του φασματογράφου με τη χρήση αερίων μειγμάτων γνωστής σύστασης των υπό μελέτη αερίων [14,15].

3.4 Βιβλιογραφία

- [1] J. Regalbuto, "Catalyst Preparation: Science and Engineering", CRC Press, (2007).
- [2] Χ.Α. Κορδούλης and Α.Σ. Λυκουργιώτης, "Καταλυτικές Επιφάνειες", Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα (2003).
- [3] S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.
- [4] "Micromeritics Gemini III 2375 Surface Area Analyzer", Operator's Manual V5.01, 2001.
- [5] E.P. Barrett, L.G. Joyner and P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373-380.
- [6] G. Gauglitz, T.V. Dihn, "Handbook of Spectroscopy", Wiley-VCH, 2003.
- [7] FT-IR Spectroscopy, SpectrumSearch User's Reference, Perkin-Elmer Ltd, U.K. 1995.
- [8] <http://www.harricksci.com/praying-mantis>.
- [9] P. Kubelka and F. Munk, *Tech. Phys.*, 12 (1931) 593-601.
- [10] Α.Μ. Ευσταθίου, Σημειώσεις Μαθήματος "Κατάλυση" Πανεπιστήμιο Κύπρου, Λευκωσία (2005).
- [11] C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 3010-3020.
- [12] L.F. De Mello, M.A.S. Baldanza, F.B. Noronha, M. Schmal, *Catal. Today* 85 (2003) 3-12.
- [13] T.Miyadera, *Appl. Catal. B* 16 (1998) 155-164.
- [14] C. Linsmeier, E. Taglauer, *Appl. Catal. A: Gen.* 391 (2011) 175-186.
- [15] W.C. Conner and J.L. Falconer, *Chem. Rev.* 95 (1995) 759-788.
- [16] C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 3010-3020.
- [17] L.G. Pratibha, *Solid State and Materials Science* 5 (2001) 371-380.

- [18] D. Brandon, W.D. Kaplan, “Microstructural Characterization of Materials”, Wiley Editions, England, 1999.
- [19] Π.Γ. Σάββα, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2003.
- [20] J.E. Crooks, “The Spectrum in Chemistry”, Academic Press, London, 1978.
- [21] J. Verhoeven, “Scanning electron microscopy in ASM Handbook”, Vol. 10-Materials Characterization, ASM International, New York, 2000.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ- ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ EtOH-SCR

Στο Κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα φυσικοχημικού χαρακτηρισμού των καταλυτών που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν ως προς την εφαρμογή τους στην τεχνολογία EtOH-SCR (Ethanol Selective Catalytic Reduction). Συγκεκριμένα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσδιορισμού ειδικής επιφάνειας και κατανομής πόρων (BET) των στερεών καταλυτών, τα αποτελέσματα μελέτης της κρυσταλλικής δομής (XRD), όπως επίσης και αποτελέσματα φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM και TEM).

Στη συνέχεια του παρόντος κεφαλαίου παρουσιάζονται αποτελέσματα που προέκυψαν από τις καταλυτικές μετρήσεις που διεξήχθησαν και αφορούν την αντίδραση NO/EtOH/O₂ (EtOH-SCR). Μελετήθηκε συγκεκριμένα πως επηρεάζεται η δραστηριότητα του καταλύτη σε σχέση με τη χημική σύσταση του υποστρώματος, τη φόρτιση του μετάλλου και τη χημική σύσταση του ρεύματος τροφοδοσίας. Επιπρόσθετα γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας σε σχέση με την καταλυτική συμπεριφορά διαφόρων μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών που μελετήθηκαν ως προς την αντίδραση NO/EtOH/O₂ και αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται επίσης τα αποτελέσματα των μηχανιστικών μελετών που πραγματοποιήθηκαν στους καταλύτες 0.1%κ.β Ag/Al₂O₃ και 0.1%κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ με στόχο την κατανόηση των στοιχειωδών μηχανιστικών βημάτων που διέπουν την αντίδραση NO/EtOH/O₂. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης με μετασχηματισμό Fourier (DRIFTS) σε συνδυασμό με τη μέθοδο ισοτοπικής εναλλαγής (SSITKA) για ταυτοποίηση της χημικής δομής των ενεργών και μη ενεργών προσροφημένων ειδών NO_x, καθώς και πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής αντίδρασης (TPSR) για τη μελέτη της δραστηριότητας των επιμέρους ειδών NO_x.

Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μελέτης της κινητικής που ακολουθεί η καταλυτική αντίδραση NO/EtOH/O₂ για τους δύο καταλύτες 0.1%κ.β Ag/Al₂O₃ και 0.1%κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η τάξη της αντίδρασης ως προς τα

αντιδρώντα και προσδιορίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης για τους υπό μελέτη καταλύτες.

4.1 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός

4.1.1 Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας (BET)

Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας (Specific Surface Area, SSA) των καταλυτών που μελετήθηκαν έγινε με τη μέθοδο BET και τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1. Στον πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές ειδικής επιφάνειας BET (m^2/g), ειδικού όγκου πόρων V_p (cm^3/g) και η μέση διάμετρος πόρων d_p (nm) των εμπορικών οξειδίων που μελετήθηκαν. Πριν από κάθε μέτρηση πραγματοποιείται in situ απαέρωση των δειγμάτων στους 90°C για 60 min και ακολούθως στους 450°C για 240 min υπό ροή N_2 .

Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1 φαίνεται καθαρά ότι η ειδική επιφάνεια του καταλύτη 0.1 %κ.β. Ag/ Al_2O_3 είναι κατά πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με την επιφάνεια των καταλυτών 0.1 %κ.β. Ag/25%MgO-25%CeO₂-50%Al₂O₃, 0.1 %κ.β. Ag/50% MgO-50%CeO₂, 0.1 %κ.β. Ag/MgO και 0.1 %κ.β. Ag/ CeO₂. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο αφού για τη σύνθεση του καταλύτη 0.1 %κ.β. Ag/50% MgO-50%CeO₂ χρησιμοποιήθηκε μηχανικό μείγμα οξειδίων όπου η παρουσία του MgO και του CeO₂, (οξείδια με ειδική επιφάνεια χαμηλότερη των $100 \text{ m}^2/\text{g}$) μειώνουν τη συνολική ειδική επιφάνεια του στερεού σε σχέση με τον πρώτο καταλύτη που περιέχει απλά Al_2O_3 .

Πίνακας 4.1: Τιμές ειδικής επιφάνειας BET (m^2/g), ειδικού όγκου πόρων (cm^3/g) καθώς και της μέσης διαμέτρου πόρων (nm) των στηριζόμενων καταλυτών Ag που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

Καταλύτης	B.E.T. (m^2/g)	Ειδικός Όγκος Πόρων (cm^3/g)	Μέση Διάμετρος Πόρων (nm)
0.1 %κ.β. Ag/ Al_2O_3	123	0.6	191
0.1 %κ.β. Ag/MgO	63	0.37	232
0.1 %κ.β. Ag/CeO ₂	43	0.15	139
0.1 %κ.β. Ag/SiO ₂	198	1.05	202

0.1 %κ.β. Ag/50%MgO-50%CeO ₂	53	0.55	421
0.1 %κ.β. Ag/25%MgO-25%CeO ₂ -50%Al ₂ O ₃	85	0.39	186

Η παράμετρος αυτή είναι πολύ σημαντική δεδομένου ότι η ετερογενής κατάλυση είναι επιφανειακό φαινόμενο, και η ειδική επιφάνεια τόσο του υποστρώματος όσο και του μετάλλου συνδέεται άμεσα με το ρυθμό της αντίδρασης. Παρόλα αυτά στην περίπτωση των καταλυτών 0.1 %κ.β. Ag/Al₂O₃ και 0.1 %κ.β. Ag/25%MgO-25%CeO₂-50%Al₂O₃ που μελετήθηκαν, η ειδική επιφάνεια είναι αρκετά υψηλή και ως εκ τούτου δεν αναμένεται να καθορίζει σε σημαντικό βαθμό τη διασπορά του μετάλλου (Ag). Με βάση τη βιβλιογραφία, τα στερεά υλικά με διάμετρο πόρων μικρότερη των 20Å ανήκουν στην κατηγορία των μικροπορωδών υλικών, τα στερεά με διάμετρο 20-500Å ανήκουν στην κατηγορία των μέσοπορωδών υλικών και τέλος τα στερεά με διάμετρο μεγαλύτερη των 500Å ανήκουν στην κατηγορία των μακροπορωδών υλικών [1]. Τα μεταλλοξείδια που μελετήθηκαν και παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1, ανήκουν όλα στην κατηγορία των μακροπορωδών υλικών, αφού όλοι οι καταλύτες παρουσιάζουν διάμετρο πόρων μεγαλύτερη από 500Å (50 nm).

4.1.2 Προσδιορισμός Πραγματικής Φόρτισης Ag

Η εύρεση της πραγματικής/ακριβής φόρτισης (%κ.β.) του Ag για τους καταλύτες 0.1 %κ.β. Ag/Al₂O₃ και 0.1 %κ.β. Ag/25%MgO-25%CeO₂-50%Al₂O₃ έγινε με τη χρήση Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων που έχουν ληφθεί παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2: Πραγματική φόρτιση του Ag όπως προσδιορίστηκε με την τεχνική AAS.

Καταλύτες	Ονομαστική Φόρτιση (%κ.β. Ag)	Πραγματική Φόρτιση (%κ.β. Ag)
Ag/Al ₂ O ₃	0.1	0.118
Ag/ MgO-CeO ₂ -Al ₂ O ₃	0.1	0.121

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.2 οι πραγματικές τιμές φόρτισης του Ag που έχουν ληφθεί δεν διαφέρουν σημαντικά από την ονομαστική φόρτιση. Οι ελαφρώς διαφορετικές

τιμές ονομαστικής/πραγματικής φόρτισης πιθανόν να οφείλονται στους ακόλουθους παράγοντες:

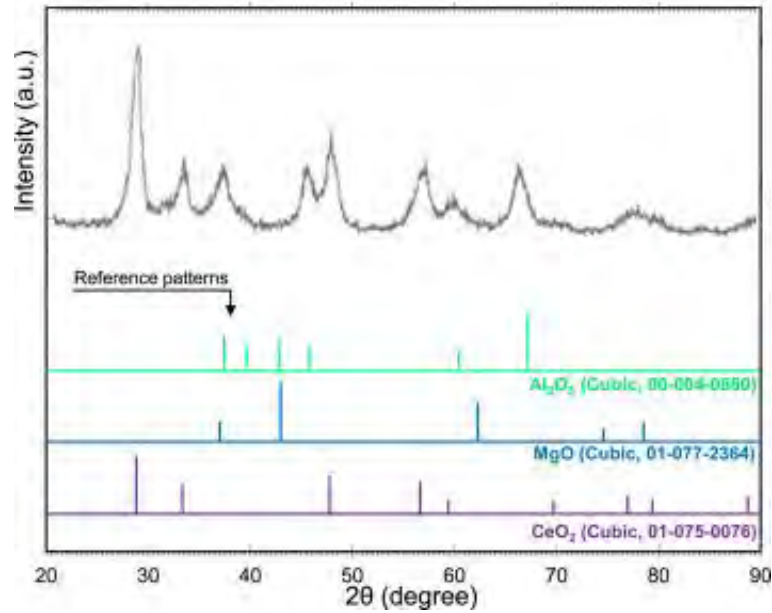
- Μικρά σφάλματα κατά την διαδικασία της σύνθεσης των καταλυτών τα οποία οφείλονται κυρίως σε σφάλματα οργάνων (π.χ., ζυγαριάς, σιφωνίων).
- Μικρό σφάλμα του Φασματοφωτομέτρου Ατομικής Απορρόφησης (AAS).

Με βάση τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.2 φαίνεται ξεκάθαρα ότι οι δύο καταλύτες παρουσιάζουν παρόμοια πραγματική φόρτιση, γεγονός που υποδεικνύει ότι οι διαφορές που παρουσιάζουν στην καταλυτική τους συμπεριφορά (Κεφ. 4.2.1) οφείλονται κατά κύριο λόγο στη διαφορετική χημική σύσταση του υποστρώματος και όχι στη διαφορετική φόρτιση Ag. Η επίδραση της χημικής φόρτισης του υποστρώματος θα συζητηθεί με λεπτομέρεια σε μεταγενέστερα κεφάλαια.

4.1.4 Περίθλαση Ακτίνων-X

Η μελέτη της δομής του καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ για την εξακρίβωση των κρυσταλλικών φάσεων που το αποτελούν έγινε με ακτίνες-X στην περιοχή 20°<2θ<90° με ταχύτητα σάρωσης 2°/min. Η κρυσταλλική δομή του στερεού επιβεβαιώθηκε με βάση τις πρότυπες καρτέλες ASTM. Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζεται το φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του καταλύτη 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃. Όπως φίνεται και στο Σχήμα 4.1, οι μόνες φάσεις που ανιχνεύτηκαν στον καταλύτη που μελετήθηκε είναι η φάση MgO, CeO₂ και αυτή της Al₂O₃.

Λόγω της διαδικασίας σύνθεσης του καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ δεν αναμενόταν να εμφανιστεί οποιαδήποτε μεικτή οξειδική φάση. Συγκεκριμένα οι θερμοκρασίες έψησης του πιο πάνω καταλύτη δεν ξεπέρασαν σε καμία περίπτωση τους 600°C τόσο κατά τη διάρκεια της παρασκευής του όσο και κατά τη διάρκεια των καταλυτικών πειραμάτων που έγιναν. Είναι γνωστό, ότι για την Παρασκευή μεικτών οξειδικών φάσεων χρειάζονται πολύ υψηλές θερμοκρασίες, υψηλότερες των 900°C [1]. Επίσης όπως φαίνεται στο φάσμα του Σχήματος 4.1, δεν εμφανίζεται καμία κορυφή που να οφείλεται σε φάση του αργύρου. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό, είναι γιατί ο άργυρος βρίσκεται στον καταλύτη σε πολύ μικρή συγκέντρωση (0.1% κ.β.) με αποτέλεσμα οποιαδήποτε φάση του να μην μπορεί να ανιχνευθεί. Σημαντικό να αναφερθεί στο σημείο αυτό, ότι το όριο ανίχνευσης μιας φάσης με τεχνική XRD είναι συνήθως 1 %κ.β. [3]



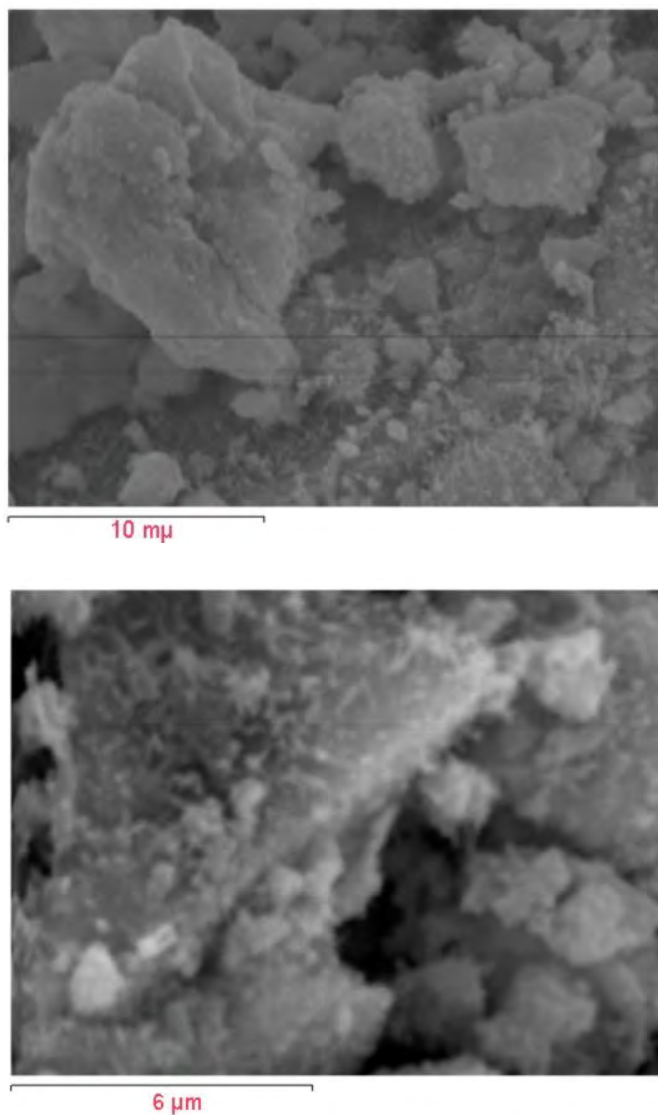
Σχήμα 4.1: Φάσμα μικροανάλυσης ακτίνων-X για τον στερεό καταλύτη 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃: MgO (—), CeO₂ (—), Al₂O₃ (—).

4.1.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Για την εξακρίβωση της υφής καθώς και της ομοιομορφίας στην σύσταση των σωματιδίων του καταλύτη 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).

Τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 4.2 παρουσιάζονται ηλεκτρονικές φωτογραφίες SEM χρησιμοποιώντας διαφορετική μεγέθυνση. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2, τα σωματίδια του καταλύτη 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ έχουν σπογγώδη υφή, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη πολύ μικρών κρυσταλλιτών των φάσεων του MgO, CeO₂ και Al₂O₃ και πιθανώς άμορφης δομής [3]. Οι μικροί κρυσταλλίτες συσσωματώνονται δημιουργώντας τα μεγαλύτερα σπογγώδη σωματίδια. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων-X που λήφθηκαν για τον ίδιο καταλύτη (Σχήμα 4.1). Συγκεκριμένα, οι κορυφές XRD εμφανίστηκαν να είναι αρκετά διευρυμένες, γεγονός που επιβεβαιώνει την ύπαρξη μικρών κρυσταλλιτών. Επιπλέον, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2 τα σωματίδια του

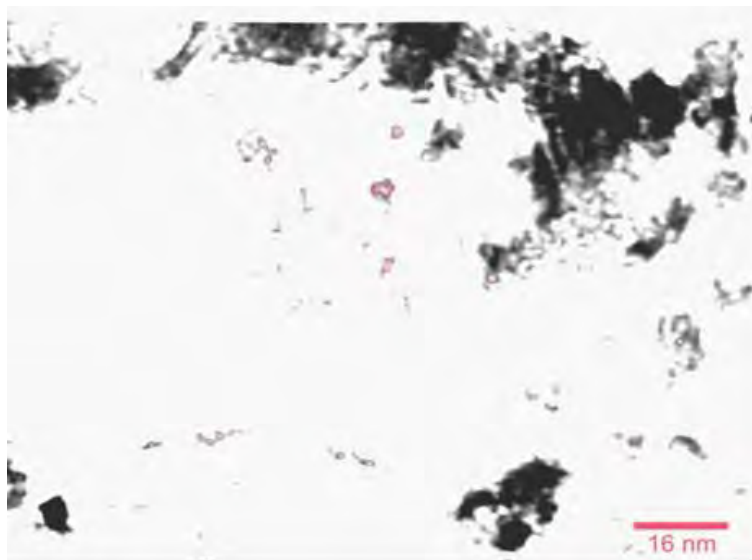
υποστρώματος του καταλύτη δεν έχουν συγκεκριμένο μέγεθος. Αντίθετα, παρατηρείται μια αρκετά μεγάλη κατανομή μεγεθών στην περιοχή 1-10 μm .



Σχήμα 4.2: Φωτογραφίες (SEM) για το στερεό καταλύτη 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃.

4.1.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) είναι μια από τις καλύτερες μεθόδους που χρησιμοποιούνται σήμερα για τον άμεσο προσδιορισμό του μεγέθους και της μορφολογίας κρυσταλλιτών σε στηριζόμενους καταλύτες. Με σκοπό την εύρεση του μεγέθους των κρυσταλλιτών Ag λήφθηκαν φωτογραφίες TEM από τους στηριζόμενους καταλύτες 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ και 0.5 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Γενετικής στη Λευκωσία. Οι φωτογραφίες που λήφθηκαν αφορούν μόνο τον καταλύτη 0.5 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ και παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.3. Όσον αφορά τον καταλύτη 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃, δεν ήταν δυνατή η παρατήρηση των κρυσταλλιτών Ag αφού το μέγεθος τους φαίνεται να είναι μικρότερο του ορίου ανίχνευσης του οργάνου ($\approx 1\text{ nm}$). Στο Σχήμα 4.3, οι κρυσταλλίτες Ag σημειώνονται με κόκκινο χρώμα. Με βάση τα αποτελέσματα TEM έχει βρεθεί ότι το μέγεθος των κρυσταλλιτών Ag κυμαίνεται από 14 έως 21 Å για τον καταλύτη 0.5 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃. Για τον καταλύτη 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ το μέγεθος των κρυσταλλιτών Ag αναμένεται να είναι γύρω στα 10 Å. Η εκτίμηση αυτή βασίζεται σε προηγούμενες μελέτες που έγιναν σε παρόμοιους καταλύτες (π.χ., Pt/MgO-CeO₂-Al₂O₃) χρησιμοποιώντας την ίδια μέθοδο σύνθεσης. Στην τελευταία περίπτωση ο υπολογισμός των κρυσταλλιτών του μετάλλου έγινε με εκλεκτική χημειορρόφηση H₂ (TPD-H₂), μια τεχνική που δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην περίπτωση του καταλύτη 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃.



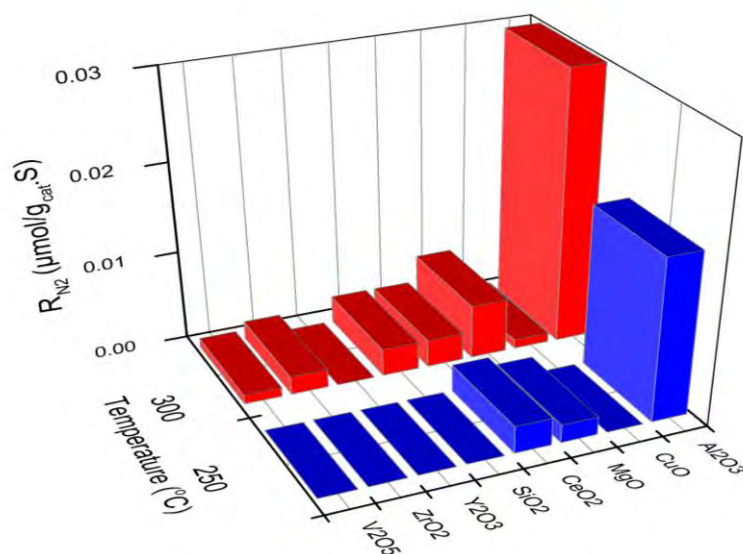
Σχήμα 4.3: Φωτογραφία TEM για τον στερεό καταλύτη 0.5 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃.

4.2 Μελέτες καταλυτικής Συμπεριφοράς

4.2.1 Επίδραση Χημικής Σύστασης του Υποστρώματος

Για την μελέτη της επίδρασης της χημικής σύστασης του υποστρώματος στην καταλυτική συμπεριφορά των στηριζόμενων καταλυτών Ag για την αντίδραση NO/EtOH/O₂, μελετήθηκαν οχτώ (8) στηριζόμενοι καταλύτες αργύρου (0.1 %κ.β. Ag) σε διάφορα εμπορικά μεταλλοξειδία.

Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ρυθμού παραγωγής N₂ ανά γραμμάριο καταλύτη, στους 250°C και 300°C για τους οχτώ (8) μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες αργύρου (0.1 %κ.β. Ag) σε εμπορικά μεταλλοξειδία όσον αφορά την αντίδραση NO/EtOH/O₂. Με βάση το Σχήμα 4.4 γίνεται άμεσα αντιληπτό ότι οι στηριζόμενοι καταλύτες Ag σε Al₂O₃, CeO₂ και MgO παρουσιάζουν τον υψηλότερο ρυθμό παραγωγής αζώτου (R_{N_2}) για τις δύο θερμοκρασίες (T=250 και 300°C) που μελετήθηκαν. Συγκεκριμένα, ο καταλύτης Ag/Al₂O₃ παρουσιάζει, με μεγάλη διαφορά από τους υπολοίπους καταλύτες, τον υψηλότερο ρυθμό παραγωγής N₂ και στις δύο θερμοκρασίες που μελετήθηκαν. Με βάση τη βιβλιογραφία [4, 5], οι μεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες σε CeO₂ παρουσιάζουν φαινόμενα ισχυρής αλληλεπίδρασης μετάλλου-υποστρώματος (Strong Metal-Support Interactions). Είναι επίσης γνωστό ότι η κρυσταλλική δομή του CeO₂ διαθέτει κενές θέσεις οξυγόνου, οι οποίες μπορούν να αποτελέσουν κέντρα προσρόφησης NO [6]. Επιπλέον, οι μεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες σε MgO παρουσιάζουν μεγάλη ετερογένεια ως προς τα επιφανειακά προσροφημένα είδη οξυγόνου [6]. Τα πιο πάνω χαρακτηριστικά αναμένεται να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση της τελικής ενεργότητας και εκλεκτικότητας των συγκεκριμένων καταλυτών ως προς την αντίδραση NO/EtOH/O₂.

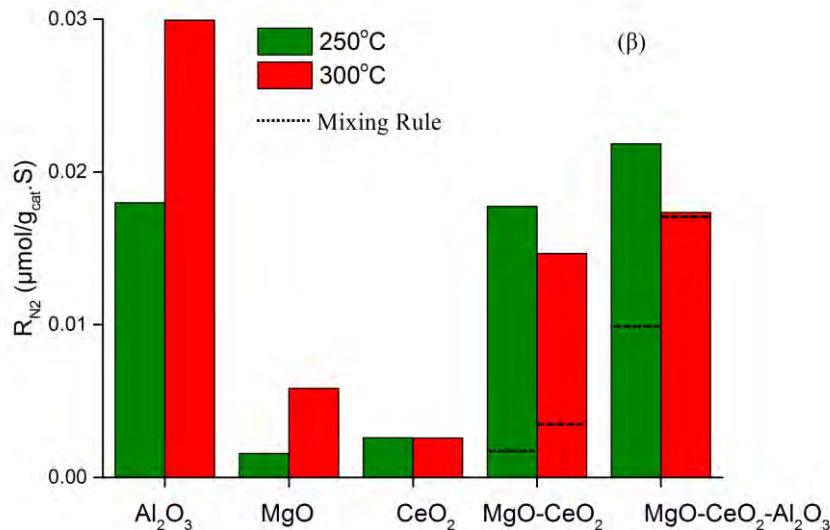
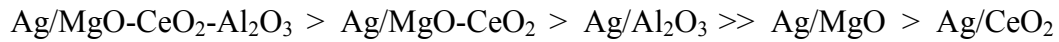


Σχήμα 4.4: Ρυθμός παραγωγής N_2 ανά γραμμάριο καταλύτη σε σχέση με τη χημική σύσταση του υποστρώματος για τους καταλύτες 0.1 %κ.β Ag/υπόστρωμα, όσον αφορά την αντίδραση NO/EtOH/O₂ στους 250°C και 300°C. Συνθήκες Αντίδρασης: C₂H₅OH=0.1%, NO=0.05%, O₂=5%, W=0.3g, GHSV=40.000 h⁻¹, P_{tot}=1.0 bar.

Ένα επίσης πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό των καταλυτών που παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.1 είναι η χαμηλή φόρτιση αργύρου (0.1 %κ.β. Ag) που σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, είναι η χαμηλότερη φόρτιση αργύρου που αναφέρεται μέχρι τώρα για την αντίδραση HC-SCR.

Με βάση τον ρυθμό παραγωγής αζώτου (R_{N_2}) των προηγούμενων καταλυτών, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση ακόμα δύο καταλυτών Ag, όπου για υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε μείγμα μεταλλοξειδίων MgO-CeO₂ (αναλογία βάρους 1:1) και MgO-CeO₂-Al₂O₃ (αναλογία βάρους 1:1:2). Στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής N_2 ανά γραμμάριο καταλύτη, όπως αυτός μελετήθηκε στους τρεις καταλύτες Ag/Al₂O₃, Ag/CeO₂ και Ag/MgO καθώς και για τους στηριζόμενους καταλύτες σε μεικτά οξειδία Ag/MgO-CeO₂ και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃. Φαίνεται ξεκάθαρα, ότι οι δύο καταλύτες σε μεικτά οξειδία, παρουσίασαν υψηλότερες τιμές ενεργότητας σε σχέση με τους αντίστοιχους καταλύτες σε μονό οξειδικό υπόστρωμα (Ag/CeO₂ και Ag/MgO). Για τα εν λόγω στερεά, η

σειρά ενεργότητας (R_{N_2}) ως προς την αντίδραση NO/EtOH/O₂ και σε θερμοκρασία 250°C είναι η ακόλουθη:



Σχήμα 4.5: Ρυθμός παραγωγής N₂ ανά γραμμάριο καταλύτη σε σχέση με τη χημική σύσταση του υποστρώματος για τους καταλύτες 0.1 %κ.β Ag/υπόστρωμα, όσον αφορά την αντίδραση NO/EtOH/O₂ στους 250°C και 300°C. Συνθήκες Αντίδρασης: C₂H₅OH=0.1%, NO=0.05%, O₂=5%, W=0.3g, GHSV=40.000 h⁻¹, P_{tot}=1.0 bar.

Η σημαντικότερη παρατήρηση που προκύπτει από τα αποτελέσματα αυτά (Σχήμα 4.5), είναι οι βελτιωμένες τιμές του ρυθμού παραγωγής N₂ που παρουσιάζουν οι στηριζόμενοι καταλύτες σε μείγμα μεταλλοξειδίων, σε σύγκριση με τους καταλύτες σε απλά οξείδια, ακόμα και συγκριτικά με τον καταλύτη Ag/Al₂O₃ που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ενεργότητα. Αξίζει στο σημείο αυτό να αναφερθεί ότι ο καταλύτης Ag/Al₂O₃ υπήρξε η βάση για την ανάπτυξη ενός μεγάλου αριθμού καταλυτών με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας [9-15].

Με βάση την Εξίσωση 3.2 όπως αναφέρεται στο Κεφάλαιο 3.3 μπορεί να υπολογιστεί ο θεωρητικός ρυθμός της αντίδρασης (R_m) για τους καταλύτες Ag/MgO-CeO₂ και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ ο οποίος αποτελεί το άθροισμα των επιμέρους ρυθμών αντίδρασης που

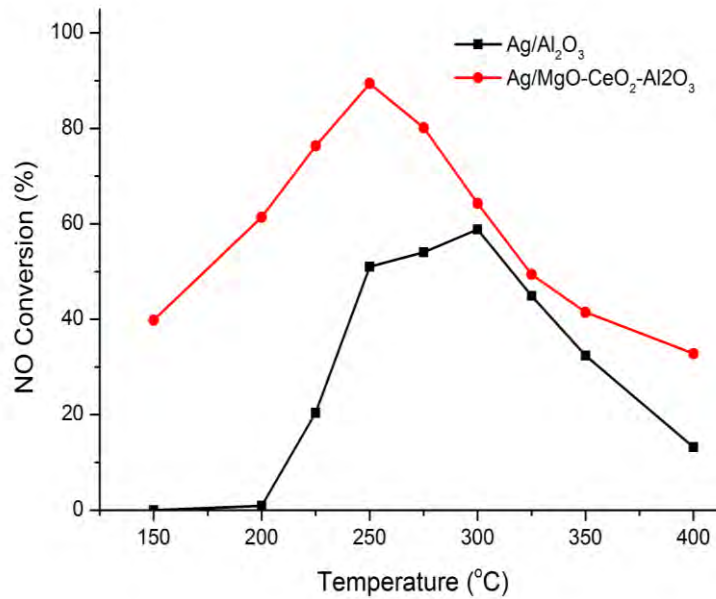
παρουσιάζει η κάθε ξεχωριστή καταλυτική φάση, ανάλογα με το %κ.β. περιεχόμενο της φάσης στο μείγμα. Η θεώρηση αυτή προϋποθέτει τη μη ύπαρξη συνέργειας μεταξύ των δύο ή τριών καταλυτικών φάσεων, ότι δηλαδή η συνολική καταλυτική ενεργότητα αποτελεί απλά το άθροισμα των επιμέρους καταλυτικών ενεργοτήτων, ανάλογα με την %κ.β. εκπροσώπηση τους, στη μάζα του καταλύτη. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.5, οι στηριζόμενοι καταλύτες Ag σε μείγμα μεταλλοξειδίων παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές ρυθμού παραγωγής N_2 από αυτές που προβλέπονται από την Εξίσωση 3.2 (Διακεκομμένη Γραμμή, Σχήμα 4.5) και για τις δύο θερμοκρασίες αντίδρασης και ειδικότερα στη χαμηλότερη θερμοκρασία που μελετήθηκε ($250^\circ C$). Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των $250^\circ C$ ο καταλύτης Ag/Al_2O_3 εμφανίζεται να είναι πρακτικά ανενεργός ενώ ο καταλύτης $Ag/25\%MgO-25\%CeO_2-50\%Al_2O_3$ παρουσιάζει σημαντική ενεργότητα.

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από το Σχήμα 4.4 και 4.5 υπογραμμίζουν την σημαντικότητα της χημικής σύστασης του υποστρώματος στην εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO , στο θερμοκρασιακό εύρος $150-400^\circ C$ για τους στηριζόμενους καταλύτες αργύρου. Ανάμεσα στους καταλύτες που μελετήθηκαν (Πίνακας 4.3) για την εν λόγω αντίδραση, ο καταλύτης Ag/CeO_2 βρέθηκε να παρουσιάζει το πιο διευρυμένο παράθυρο θερμοκρασιακής λειτουργίας και τις υψηλότερες τιμές εκλεκτικότητας ως προς CO_2 , ενώ ο καταλύτης Ag/MgO παρουσίασε τον υψηλότερο ρυθμό παραγωγής N_2 στο θερμοκρασιακό εύρος $150-400^\circ C$, σε σχέση με τους υπόλοιπους οκτώ καταλύτες που μελετήθηκαν (Σχήμα 4.4). Η ισχυρή αλληλεπίδραση μετάλλου υποστρώματος σε στηριζόμενους καταλύτες CeO_2 [16, 17] όπως και οι κενές θέσεις οξυγόνου που παρουσιάζει η κρυσταλλική τους δομή οι οποίες μπορούν να αποτελέσουν κέντρα προσρόφησης NO [18], καθώς επίσης και η μεγάλη ετερογένεια ως προς τα επιφανειακά προσροφημένα είδη οξυγόνου που παρουσιάζουν οι στηριζόμενοι καταλύτες MgO [19-21] ενδέχεται να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στην τελική ενεργότητα και εκλεκτικότητα που θα παρουσιάσουν οι συγκεκριμένοι καταλύτες ως προς την υπό μελέτη αντίδραση.

Επίσης σημαντικό χαρακτηριστικό του στηριζόμενου καταλύτη Ag στο μεικτό οξειδικό υπόστρωμα $Al_2O_3-MgO-CeO_2$ είναι ότι βρέθηκε να μειώνει στο μισό τον κινητικό ρυθμό ($\mu mol/gs$) οξείδωσης της αιθανόλης που παρατηρείται κατά την αντίδραση EtOH-SCR του NO σε σύγκριση με τον καταλύτη $Ag/\gamma-Al_2O_3$ (Κεφ.4.4.). Με βάση τα πιο πάνω μπορούν, να αποδοθούν πιθανές αιτίες που οδήγησαν στην ενισχυμένη ενεργότητα του στηριζόμενου καταλύτη Ag στο μεικτό οξειδικό φορέα $MgO-CeO_2-Al_2O_3$ καθώς και στο διευρυμένο παράθυρο θερμοκρασιακής λειτουργίας ($150-300^\circ C$). Οι Costa et. al. [22] και Ueda et. al.

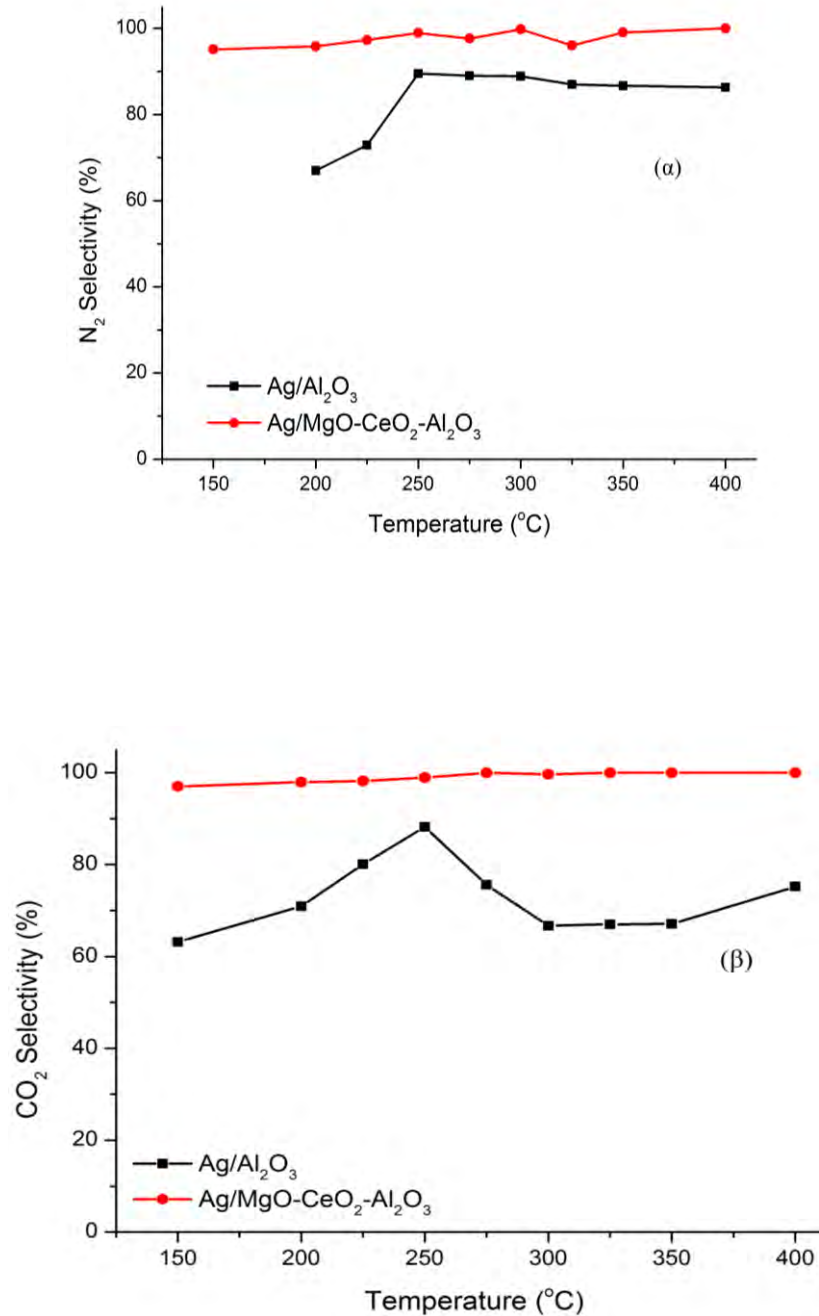
[23] παρατήρησαν αντίστοιχη αυξημένη καταλυτική ενεργότητα, όσον αφορά την αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$, στηριζόμενων καταλυτών Pt σε μεικτά οξειδικά υποστρώματα σε αντίθεση με αυτούς σε μεμονωμένα οξείδια. Η βελτιωμένη ενεργότητα που παρουσίασε ο καταλύτης Pt/MgO-CeO₂ αποδόθηκε στον σχηματισμό δύο διαφορετικών ενδιάμεσων ειδών στην επιφάνεια του MgO και CeO₂. Τα μηχανιστικά πειράματα που διεξάχθηκαν στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Εργασίας (Κεφ. 4.3.) έδωσαν σημαντικές πληροφορίες όσον αφορά τους πραγματικούς λόγους που πιθανόν να οδηγούν σε μια τέτοια συμπεριφορά λόγω των διαφορετικών ενεργών ενδιάμεσων ειδών που βρέθηκαν να σχηματίζονται στην επιφάνεια των καταλυτών Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ και Ag/Al₂O₃. Ο σχηματισμός ενεργών ενδιάμεσων ειδών NO_x στην επιφάνεια του υποστρώματος κοντά στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος και η δραστηριότητά τους φαίνεται να δικαιολογεί τον σημαντικό ρόλο που παίζει η χημική σύσταση του υποστρώματος των στηριζόμενων καταλυτών Ag, στην ενεργότητα και εκλεκτικότητα της αντίδρασης.

Στο Σχήμα 4.6, γίνεται σύγκριση της ενεργότητας (X_{NO} , %) των καταλυτών 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ και 0.1 %κ.β. Ag/Al₂O₃ για την αντίδραση $\text{NO}/\text{EtOH}/\text{O}_2$ παρουσία 5 vol% H₂O και περίσσειας οξυγόνου στην τροφοδοσία, στην θερμοκρασιακή περιοχή των 150-400°C. Από τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.6, γίνεται άμεσα αντιληπτό πως ο καταλύτης 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερη ενεργότητα από τον καταλύτη 0.1 %κ.β. Ag/Al₂O₃ κατά την αντίδραση $\text{NO}/\text{EtOH}/\text{O}_2$. Συγκεκριμένα, ο καταλύτης 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ παρουσιάζει υψηλότερες τιμές μετατροπής NO από ότι ο καταλύτης 0.1 %κ.β. Ag/Al₂O₃ σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήθηκε (150-400°C). Επιπλέον, παρατηρείται ότι σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 225°C ο καταλύτης Ag/Al₂O₃ εμφανίζεται να είναι πρακτικά ανενεργός ενώ ο καταλύτης 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ παρουσιάζει σημαντική ενεργότητα. Επίσης σημαντικό, είναι ότι ο καταλύτης 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ παρουσιάζει ένα διευρυμένο παράθυρο θερμοκρασιακής λειτουργίας (ΔT) σε σχέση με τον καταλύτη 0.1 %κ.β. Ag/Al₂O₃ για την αντίδραση $\text{NO}/\text{EtOH}/\text{O}_2$ σε οξειδωτικές συνθήκες.



Σχήμα 4.6: Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης (150-400°C) στη μετατροπή του NO (X_{NO} , %) που λήφθηκε κατά την αντίδραση NO/EtOH/O₂ στους στηριζόμενους καταλύτες 0.1 %κ.β. Ag/25%MgO-25%CeO₂-50%Al₂O₃ (●) και 0.1 %κ.β. Ag/Al₂O₃ (■). Συνθήκες Αντίδρασης: NO=0.05%, C₂H₅OH=0.1 vol%, O₂=5%, W=0.3g, GHSV=40.000 h⁻¹.

Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα όσον αφορά την εκλεκτικότητα ως προς N₂ (S_{N_2} , Σχήμα 4.4α) και CO₂ (S_{CO_2} , Σχήμα 4.4β), που εμφάνισαν οι καταλύτες 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ και 0.1 %κ.β. Ag/Al₂O₃ για την αντίδραση NO/EtOH/O₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 150-400°C.



Σχήμα 4.7: Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στην εκλεκτικότητα προς N₂ (α) και CO₂ (β) κατά την αντίδραση NO/EtOH/O₂ σε στηριζόμενους καταλύτες 0.1 %κ.β. Ag/25%MgO-25%CeO₂-50%Al₂O₃ (●) και 0.1 %κ.β. Ag/Al₂O₃ (■). Συνθήκες Αντίδρασης: NO=0.05%, C₂H₅OH=0.1 vol%, O₂=5%, W=0.3g, GHSV=40.000 h⁻¹.

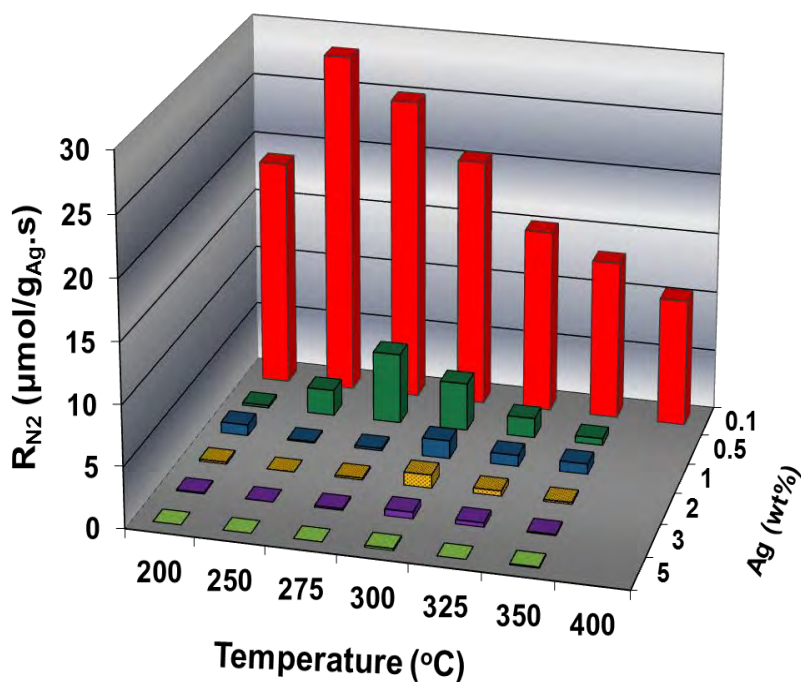
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.7(α) ο καταλύτης 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ παρουσιάζει υψηλές τιμές εκλεκτικότητας ως προς άζωτο. Συγκεκριμένα, στο θερμοκρασιακό εύρος 150-250°C ο καταλύτης 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ εμφανίζει τιμές εκλεκτικότητας ως προς N₂ μεγαλύτερες του 95% ενώ ο καταλύτης 0.1 %κ.β. Ag/Al₂O₃ εμφανίζει τιμές εκλεκτικότητας στην περιοχή 67-89%. Επιπλέον, η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N₂ (S_{N_2} , %) σταθεροποιείται και για τα δύο στερεά σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 250°C, στο 98-99% για τον καταλύτη 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ και 85-90% για τον 0.1 %κ.β. Ag/Al₂O₃.

Με βάση τα αποτελέσματα στο Σχήμα 4.7(β), ο καταλύτης 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ παρουσιάζει πολύ υψηλές τιμές εκλεκτικότητας σε CO₂ (S_{CO_2} , %) σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήθηκε (150-400°C). Συγκεκριμένα, ο καταλύτης 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ παρουσιάζει τιμές εκλεκτικότητας προς CO₂ που ξεπερνούν το 97%, για όλες τις θερμοκρασίες που μελετήθηκε η αντίδραση NO/EtOH/O₂. Από την άλλη, ο καταλύτης 0.1 %κ.β. Ag/Al₂O₃ εμφανίζει τιμές εκλεκτικότητας ως προς CO₂ που κυμαίνονται από 61-88%, ενώ πλήρης μετατροπή της αιθανόλης προς CO₂ παρατηρείται μόνο σε θερμοκρασίες πέραν των 450°C. Οι υψηλότερες τιμές εκλεκτικότητας ως προς CO₂ που παρουσιάζει ο καταλύτης Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ σε σχέση με τον Ag/Al₂O₃ μπορεί να αποδοθούν στη παρουσία του CeO₂, το οποίο είναι γνωστό ότι διαθέτει κενές θέσεις οξυγόνου. Οι κενές θέσεις οξυγόνου, μπορούν να αποτελέσουν κέντρα οξειδωσης της αιθανόλης και των άλλων ανθρακούχων ενδιάμεσων ειδών (C_xH_y) προς παραγωγή CO₂ [24].

4.2.2 Επίδραση της Φόρτισης του Αργύρου (%κ.β.)

Η επίδραση της φόρτισης (%κ.β.) αργύρου στο ρυθμό παραγωγής N₂ σε σχέση με τη θερμοκρασία αντίδρασης για τον καταλύτη Ag/25%MgO-25%CeO₂-50%Al₂O₃, παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.8. Με σκοπό την εύρεση της βέλτιστης φόρτισης σε Ag, παρασκευάστηκαν διάφοροι στηριζόμενοι καταλύτες Ag (0.1-5 %κ.β.) σε μεικτό υπόστρωμα 25%MgO-25%CeO₂-50%Al₂O₃. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.8, ο ρυθμός παραγωγής N₂ ανά γραμμάριο μέταλλου μειώνεται δραστικά με αύξηση της φόρτισης σε άργυρο, σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήθηκε (200-400°C).

Από τα αποτελέσματα στο Σχήμα 4.8, είναι προφανές ότι η χαμηλή φόρτιση σε Ag προωθεί σε μεγαλύτερο βαθμό την αντίδραση εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής του NO ως προς N_2 , γεγονός που βελτιώνει και τα οικονομικά πιθανής ανάπτυξης εμπορικού καταλύτη. Σε ανάλογα συμπεράσματα έχουν καταλήξει και οι Meunier et. al. [25] στη μελέτη τους για την αντίδραση SCR του NO στους καταλύτες Ag/Al₂O₃ και Ag/ZrO₂ με χρήση προπενίου ως αναγωγικό μέσο. Συγκεκριμένα, οι τελευταίοι παρατήρησαν ότι η σχετικά χαμηλή φόρτιση (≈ 1 %κ.β.) Ag οδήγησε σε υψηλότερες τιμές μετατροπής NO (X_{NO} , %) και εκλεκτικότητας προς N_2 (S_{N_2} , %) σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης σε σχέση με καταλύτες που έφεραν υψηλότερη φόρτιση (5 %κ.β.).



Σχήμα 4.8: Επίδραση της φόρτισης Ag στο καταλυτικό σύστημα x %κ.β. Ag/25%MgO-25%CeO₂-50%Al₂O₃ (x = 0.1, 0.5, 1, 2, 3 και 5 %κ.β.) στο ρυθμό παραγωγής N₂ (ανά γραμμάριο Ag) σε σχέση με τη θερμοκρασία της αντίδρασης NO/EtOH/O₂. Συνθήκες αντίδρασης: NO=0.05%, C₂H₅OH=0.1 vol%, O₂=5%, T=150-400°C, W=0.3g, GHSV=40.000 h⁻¹.

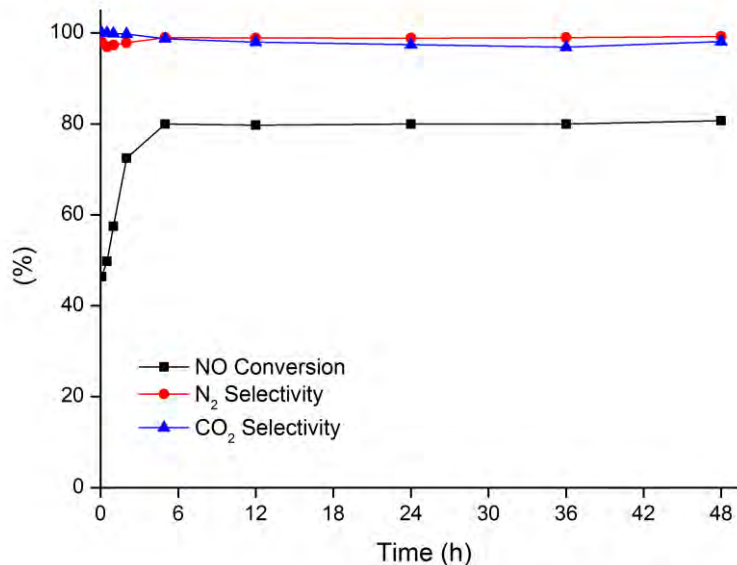
Επίσης με βάση τη βιβλιογραφία έχει βρεθεί ότι η φόρτιση σε Ag (%κ.β.) έχει άμεση σχέση με τα είδη Ag που σχηματίζονται στην επιφάνεια του υποστρώματος [26]. Συγκεκριμένα, οι πρόσφατες μελέτες αυτές, αναφέρουν πως σε χαμηλές φορτίσεις ευνοείται ο σχηματισμός οξειδωμένων συμπλόκων ειδών αργύρου (πιθανόν aluminates) ενώ σε υψηλές φορτίσεις αργύρου ευνοείται ο σχηματισμός κυρίως μεταλλικού αργύρου (metallic silver) [24, 25]. Τα διαφορετικά είδη κρυσταλλιτών Ag που αναπτύσσονται στην επιφάνεια του υποστρώματος αναμένεται να προωθούν, σε διαφορετικό βαθμό και έκταση, μηχανιστικά μονοπάτια της αντίδρασης SCR του NO παρουσία αιθανόλης, τα οποία για δεδομένη θερμοκρασία αντίδρασης δίνουν αυξημένη ενεργότητα και εκλεκτικότητα προς N₂ [26, 23]. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα μηχανιστικά πειράματα που διεξήχθησαν στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Εργασίας (Κεφ. 4.3) θα δώσουν τις απαντήσεις που χρειάζεται έτσι ώστε να τεκμηριωθεί το γεγονός ότι τα διαφορετικά είδη κρυσταλλιτών Ag προωθούν τον σχηματισμό διαφορετικών ενδιάμεσων ειδών NO_x στην επιφάνεια του καταλύτη, τα οποία παρουσιάζουν διαφορετική δραστηριότητα στην παρουσία υδρογόνου.

4.2.3 Σταθερότητα Καταλυτών

Στο Σχήμα 4.9 παρουσιάζεται η σταθερότητα του καταλυτικού συστήματος Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ (X_{NO} , S_{CO_2} και S_{N_2} , %) με το χρόνο αντίδρασης, στους 200°C. Η μελέτη για την σταθερότητα που παρουσιάζει ο καταλύτης, έγινε υπό συνθήκες προσομοίωσης του ρεύματος τροφοδοσίας της αντίδρασης, με αυτή των πραγματικών βιομηχανικών αερίων και παρουσία 50 ppm SO₂ στην τροφοδοσία (0.05 % NO, 0.1 % EtOH, 5 % O₂, 5 % H₂O). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.9, ο καταλύτης παρουσιάζει σημαντική αύξηση της ενεργότητας του (≈50%) τις πρώτες 4h αντίδρασης ενώ στις 6h της αντίδρασης παρατηρείται και η μέγιστη τιμή μετατροπής ($X_{NO}=80%$) και η οποία στη συνέχεια παραμένει σταθερή για 48h συνεχούς αντίδρασης. Το αποτέλεσμα αυτό, υποδεικνύει ότι η ακριβής αξιολόγηση της σταθερότητας απόδοσης του καταλύτη, στην παρουσία SO₂, μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο μετά από 6h συνεχούς αντίδρασης. Παρόλα αυτά, το καταλυτικό σύστημα παρουσιάζεται να είναι πρακτικά πλήρως εκλεκτικό προς παραγωγή CO₂ και N₂ (S_{CO_2} , $S_{N_2} \approx 100%$) από τα πρώτα λεπτά της αντίδρασης, διατηρώντας τις υψηλές τιμές εκλεκτικότητας και τις 48h συνεχούς αντίδρασης (έχουν μελετηθεί μέχρι και 120h συνεχόμενης αντίδρασης, χωρίς καμία μεταβολή). Με βάση τα προηγούμενα ευρήματα, δηλαδή την αξιοσημείωτη ενεργότητα και εκλεκτικότητα του εν λόγω καταλύτη σε συνδυασμό με την εξαιρετική σταθερότητα του με

το χρόνο αντίδρασης, για την αντίδραση NO/EtOH/O₂ και στην παρουσία SO₂, αυξάνονται οι πιθανότητες χρήσης του συστήματος αυτού, σε αντιρρυπαντικές βιομηχανικές τεχνολογίες.

Αξίζει να σημειωθεί ότι μέχρι σήμερα δεν έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία σταθερός καταλύτης παρουσία σημαντικών συγκεντρώσεων SO₂ που να προωθεί την αντίδραση NO/EtOH/O₂ ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης ($T \leq 200^{\circ}\text{C}$). Αξίζει επίσης να σημειωθεί, ότι η συγκέντρωση του SO₂ σε βιομηχανικά αέρια κυμαίνεται από 5-50ppm. Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν, ο καταλύτης 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ μπορεί να βρει πρακτική εφαρμογή, ακόμη και στις περιπτώσεις όπου συναντάται η μέγιστη συγκέντρωση του SO₂ στα βιομηχανικά αέρια.



Σχήμα 4.9: Επίδραση χρόνου αντίδρασης στη X_{NO} , S_{N_2} και S_{CO_2} (%) του καταλύτη 0.1 %κ.β. Ag/25%MgO-25%CeO₂-50%Al₂O₃ ως προς την αντίδραση NO/EtOH/O₂. Συνθήκες αντίδρασης: NO=0.05 vol%, C₂H₅OH=0.1 vol%, O₂=5 vol%, H₂O=5 vol%, SO₂=50 ppm, W=0.3g, T=200°C, GHSV=40.000 h⁻¹.

Οι Costa et al. [27, 28] παρατήρησαν αντίστοιχη αυξημένη σταθερότητα στην περίπτωση του καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ που παρασκευάστηκε με εκλεκτική σουλφωση του υποστρώματος με αέριο SO₂. Ο τελευταίος καταλύτης παρουσίασε εξαιρετική σταθερότητα σε συνθήκες αντίδρασης NO/H₂/O₂ και παρουσία 23ppm SO₂. Η σταθερότητα του καταλυτικού συστήματος (Pt/MgO-CeO₂) αποδόθηκε στο ότι οι θεικές ρίζες που σχηματίζονται δεσμεύουν τα ενεργά κέντρα του υποστρώματος, με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της περαιτέρω προσρόφησης SO₂. Από την άλλη, το NO ως πιο μικρό μόριο έχει την ικανότητα να προσροφάται στο υπόστρωμα προς σχηματισμό ενδιάμεσων ειδών NO_x. Η παραδοχή αυτή έρχεται σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν στην παρούσα εργασία για τον καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃.

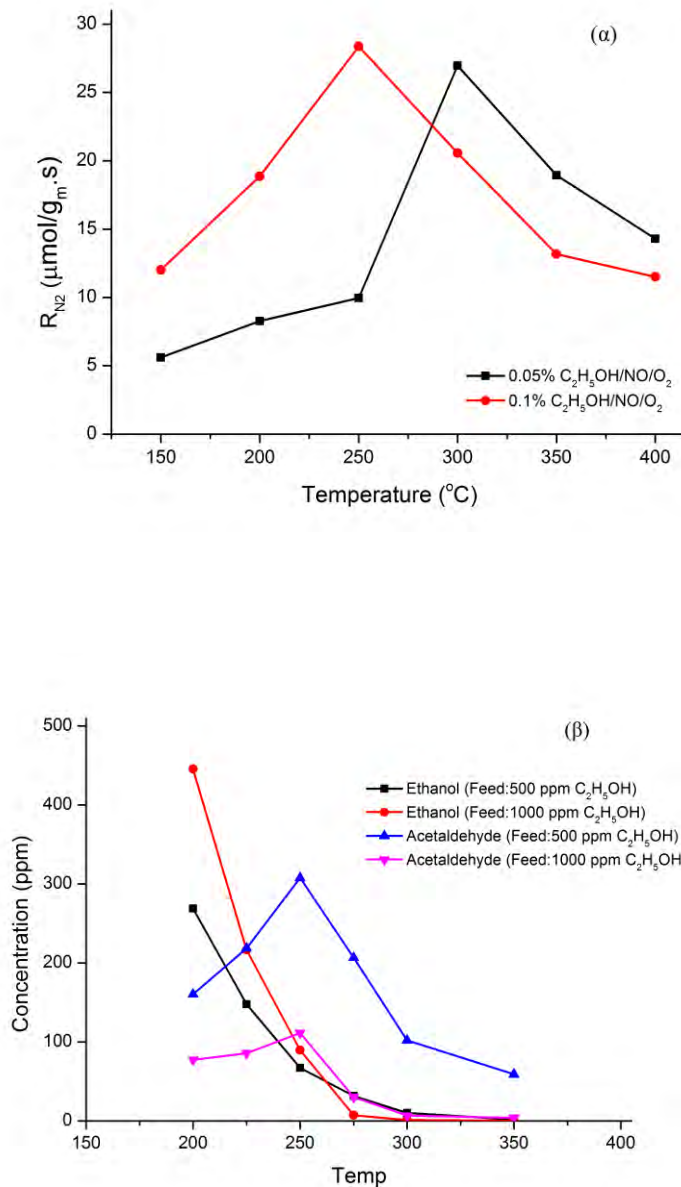
4.2.4. Επίδραση Σύστασης Τροφοδοσίας

4.2.4.1 Επίδραση Συγκέντρωσης Αιθανόλης (vol %) στο Ρεύμα Τροφοδοσίας

Στο Σχήμα 4.10 παρουσιάζεται η επίδραση της μερικής πίεσης της αιθανόλης στο ρεύμα τροφοδοσίας, στο ρυθμό παραγωγής N₂ (Σχήμα 4.10(α)) και στη συγκέντρωση της παραγόμενης ακεταλδεΐδης (Σχήμα 4.10(β)) στο αέριο ρεύμα εξόδου, κατά την καταλυτική αντίδραση NO/EtOH/O₂ στον καταλύτη 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 4.10(α) παρουσιάζεται το θερμοκρασιακό προφίλ του ρυθμού παραγωγής N₂ για δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις αιθανόλης στο ρεύμα τροφοδοσίας, (500 και 1000 ppm). Σημαντική παρατήρηση που προκύπτει είναι ότι ο ρυθμός παραγωγής αζώτου, στο θερμοκρασιακό εύρος 150-250°C, βελτιώνεται αυξανόμενης της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο ρεύμα τροφοδοσίας από 500 σε 1000 ppm. Συγκεκριμένα, αύξηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης από 500 ppm σε 1000 ppm οδηγεί σε διπλασιασμό ή τριπλασιασμό του ρυθμού παραγωγής N₂ σε θερμοκρασίες αντίδρασης χαμηλότερες των 300°C. Ωστόσο, ακριβώς αντίθετη συμπεριφορά παρατηρείται σε θερμοκρασίες αντίδρασης υψηλότερες των 300°C, όπου ο ρυθμός παραγωγής N₂ μειώνεται ελαφρώς στη παρουσία αυξημένης συγκέντρωσης αιθανόλης στη τροφοδοσία. Επιπλέον, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.10(β), παρατηρείται σημαντική μείωση της συγκέντρωσης παραγόμενης ακεταλδεΐδης όταν η συγκέντρωση της αιθανόλης αυξάνεται στο μείγμα τροφοδοσίας από 500 σε 1000 ppm.

Η θετική επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο ρεύμα τροφοδοσίας της αντίδρασης που παρατηρείται στη θερμοκρασιακή περιοχή 150-275°C επιβεβαιώνεται και από άλλους ερευνητές [17-20]. Από την άλλη, η μείωση του ρυθμού παραγωγής N_2 σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 275°C μπορεί να εξηγηθεί ως ακολούθως: Με αύξηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο ρεύμα τροφοδοσίας αναμένεται αύξηση της επιφανειακής κάλυψης της αιθανόλης και παράλληλα μείωση της επιφανειακής κάλυψης NO, λόγω ανταγωνιστικής προσρόφησης μεταξύ των δύο αντιδρώντων, το οποίο οδηγεί τελικά σε μείωση του ρυθμού αναγωγής του NO. Από την άλλη η αύξηση της επιφανειακής κάλυψης της αιθανόλης αναμένεται να οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού καύσης της με το οξυγόνο και άρα σε περεταίρω μείωση του ρυθμού αντίδρασης. Τα δύο τελευταία φαινόμενα αναμένεται να είναι εντονότερα σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης όπου η κάλυψη του NO είναι περιορισμένη.

Η θερμοκρασία αντίδρασης, η απαιτούμενη συγκέντρωση αιθανόλης στο μείγμα τροφοδοσίας και η απαιτούμενη ποσότητα καταλύτη αποτελούν τους τρεις βασικούς παράγοντες που αναμένεται να καθορίσουν το κόστος μιας πιθανής βιομηχανικής εφαρμογής της τεχνολογίας ethanol-SCR. Επιπλέον, όταν η διαθεσιμότητα της αιθανόλης αποτελεί περιοριστικό παράγοντα, τότε υψηλές τιμές ρυθμού παραγωγής N_2 μπορεί να επιτευχθούν με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης. Τα αποτελέσματα αυτά έχουν μεγάλη σημασία γιατί αποτελούν το μέσο για τη πρακτική εφαρμογή του καταλύτη στη βιομηχανία.

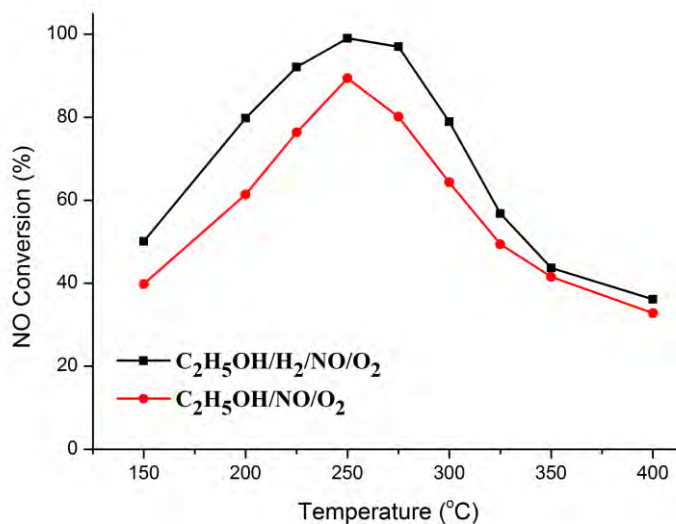


Σχήμα 4.10: Επίδραση της συγκέντρωσης αιθανόλης στην τροφοδοσία στο ρυθμό παραγωγής N₂ (α) και στη συγκέντρωση της παραγόμενης ακεταλδεΐδης στο ρεύμα εξόδου κατά (β) την αντίδραση NO/EtOH/O₂ στον καταλύτη 0.1 %κ.β. Ag/25%MgO-25%CeO₂-50%Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: NO=0.05 vol%, C₂H₅OH=0.1 vol% ή 0.05 vol%, O₂=5 vol%, H₂O=5 vol%, W=0.3g, GHSV=40.000 h⁻¹.

4.2.4.2 Επίδραση Συγκέντρωσης Υδρογόνου (vol%) στο Ρεύμα Τροφοδοσίας

Στο Σχήμα 4.11 παρουσιάζεται η επίδραση της προσθήκης H_2 στο ρεύμα τροφοδοσίας στο θερμοκρασιακό προφίλ της μετατροπής του NO (X_{NO} , %) για την αντίδραση $NO/EtOH/O_2$ στον καταλύτη 0.1 %κ.β. $Ag/MgO-CeO_2-Al_2O_3$. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.11, η παρουσία H_2 στην τροφοδοσία οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της μετατροπής του NO σε όλες τις θερμοκρασίες αντίδρασης που μελετήθηκαν (150-400°C). Συγκεκριμένα, παρατηρείται 20-30% αύξηση της μετατροπής του NO στις θερμοκρασίες 150 και 200°C με την παροχή 2000 ppm υδρογόνου στην τροφοδοσία. Η θετική επίδραση του H_2 στο ρεύμα τροφοδοσίας αναφέρεται στη βιβλιογραφία από πολλούς ερευνητές [21, 29-32]. Οι Satokawa et.al. [33], στη μελέτη τους για την αντίδραση SCR του NO με χρήση προπενίου ως αναγωγικού στον καταλύτη Ag/Al_2O_3 , κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η θετική ή αρνητική επίδραση της προσθήκης H_2 εξαρτάται από την θερμοκρασία της αντίδρασης [33]. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε δύο λόγους: α) στην επιπλέον αναγωγή του NO λόγω της παρουσίας H_2 και β) στη διαφοροποίηση της οξειδωτικής κατάστασης των κρυσταλλιτών αργύρου στην επιφάνεια του καταλύτη λόγω της παρουσίας του H_2 . Με βάση αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, αποδείχτηκε ότι ο καταλύτης 0.1 %κ.β. $Ag/MgO-CeO_2-Al_2O_3$ δεν παρουσιάζει πρακτικά καθόλου ενεργότητα, κατά την αντίδραση $NO/H_2/O_2$ σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 225°C. Επομένως, η θετική επίδραση της παρουσίας H_2 στη θερμοκρασιακή περιοχή 150-225°C δεν οφείλεται στην επιπλέον αναγωγή του NO αλλά στη διαφοροποίηση της οξειδωτικής κατάστασης του αργύρου στην επιφάνεια του καταλύτη [34].

Παρόλη τη θετική επίδραση του H_2 στη μετατροπή του NO , η προσθήκη του στο ρεύμα τροφοδοσίας βρέθηκε να επιδρά αρνητικά στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης προς N_2 και CO_2 . Συγκεκριμένα, κατά την προσθήκη 2000 ppm H_2 στο ρεύμα τροφοδοσίας της αντίδρασης, έχει παρατηρηθεί μείωση 10 και 20% στην εκλεκτικότητα σε N_2 και CO_2 αντίστοιχα, στη θερμοκρασιακή περιοχή των 150-300°C. Τα τελευταία αποτελέσματα οφείλονται πιθανότατα στη μεταβολή της οξειδωτικής κατάστασης των κρυσταλλιτών Ag στην επιφάνεια του καταλύτη. Συγκεκριμένα, όπως αναφέρουν οι Breen et.al. [35], η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N_2 και CO_2 φαίνεται να σχετίζεται άμεσα με την οξειδωτική κατάσταση των κρυστάλλων αργύρου στην καταλυτική επιφάνεια. Παρόμοια συμπεριφορά φαίνεται να παρουσιάζουν και οι στηριζόμενοι καταλύτες Pt που μελετήθηκαν πρόσφατα ως προς την αντίδραση $NO/H_2/O_2$ [13, 22, 36].



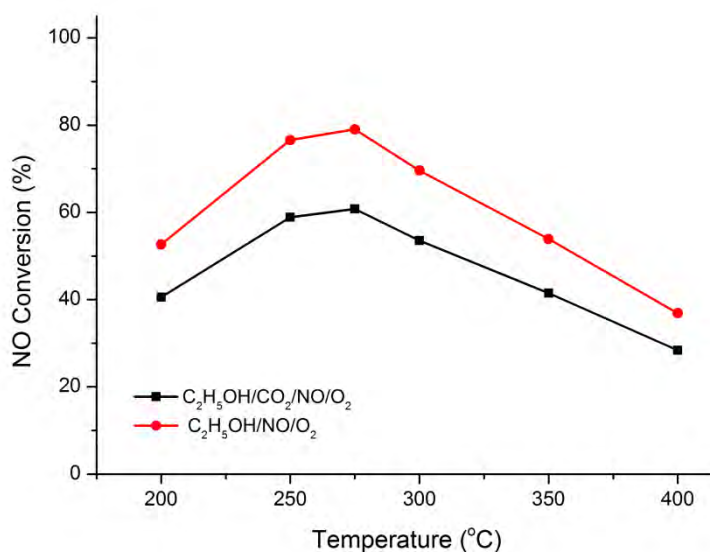
Σχήμα 4.11: Επίδραση συγκέντρωσης H_2 στο μείγμα τροφοδοσίας στο θερμοκρασιακό προφίλ της μετατροπής του NO (X_{NO} , %) στην περιοχή 150–400°C, κατά την αντίδραση NO/EtOH/ O_2 για τον καταλύτη 0.1 %κ.β. Ag/25%MgO-25%CeO₂-50%Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: NO=0.05 vol%, C_2H_5OH =0.1 vol%, O_2 =5 vol%, H_2 =0.2 vol%, H_2O =5 vol%, W=0.3g, GHSV=40.000 h⁻¹.

4.2.4.3 Επίδραση Συγκέντρωσης CO₂ (vol %) στο Ρεύμα Τροφοδοσίας

Στο Σχήμα 4.12 παρουσιάζεται η επίδραση της παρουσίας 10 vol% CO₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας της αντίδρασης στη μετατροπή του NO (X_{NO} , %), στον καταλύτη 0.1 %κ.β. Ag/25%MgO-25%CeO₂-50%Al₂O₃. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.12, η παρουσία 10 vol% CO₂ στην τροφοδοσία οδηγεί σε μικρή μείωση της μετατροπής του NO σε όλες τις θερμοκρασίες αντίδρασης που μελετήθηκαν. Η αρνητική επίδραση της παρουσίας CO₂ στην τροφοδοσία αναφέρεται και στη διεθνή βιβλιογραφία [37, 38]. Συγκεκριμένα, οι Olymriou et.al. στη μελέτη αντίδρασης αναγωγής του NO με χρήση H_2 ως αναγωγικό μέσο σε στηριζόμενους καταλύτες Pt, αναφέρουν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης CO₂ από 8 σε 12 vol% στο ρεύμα τροφοδοσίας της αντίδρασης οδήγησε σε μικρή μείωση της μετατροπής του NO [35]. Η αρνητική επίδραση του CO₂ οφείλεται πιθανόν στην προσρόφιση του CO₂ στα όξινα επιφανειακά κέντρα του υποστρώματος τα οποία μπλοκάρουν ή/και τροποποιούν ενεργά κέντρα προσρόφισης του NO.

Το καταλυτικό σύστημα που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία, αποτελείται από το μηχανικό μείγμα των οξειδίων MgO , CeO_2 και Al_2O_3 . Είναι πιθανόν κάποια από τα ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης (NO_x ή C_xH_y) να σχηματίζονται στην περιφέρεια των κρυσταλλίτων Ag . Επομένως, η προσρόφηση του CO_2 στο υπόστρωμα του υπό μελέτη καταλύτη, είναι πολύ πιθανόν να μπλοκάρει τα ενεργά κέντρα αυτά και κατά συνέπεια τη δημιουργία ενδιάμεσων ειδών NO_x ή C_xH_y , οδηγώντας σε μία μικρή μείωση της μετατροπής του NO .

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές αλλαγές στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης προς CO_2 και N_2 , κατά την προσθήκη 10 vol% CO_2 στην τροφοδοσία σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήθηκε. Συγκεκριμένα ο καταλύτης παρουσίασε τιμές εκλεκτικότητας προς CO_2 και N_2 πάνω από 95 και 99% αντίστοιχα, για όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή των 200-400°C.



Σχήμα 4.12: Επίδραση της παρουσίας 10 vol% CO_2 στο αέριο μείγμα τροφοδοσίας στη μετατροπή του NO (X_{NO} , %) στη θερμοκρασιακή περιοχή 200–400°C, για την αντίδραση $NO/C_2H_5OH/O_2$ στον καταλύτη 0.1 %κ.β. $Ag/25%MgO-25%CeO_2-50%Al_2O_3$. Συνθήκες αντίδρασης: $NO=0.05$ vol%, $C_2H_5OH=0.1$ vol%, $O_2=5$ vol%, $H_2O=5$ vol%, $W=0.3g$, $GHSV=40.000 h^{-1}$.

4.2.5. Απόδοση Καταλυτών

Ο Πίνακα 4.3, συνοψίζει την καταλυτική συμπεριφορά διαφόρων μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών που μελετήθηκαν και αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως προς την αντίδραση $\text{NO}/\text{EtOH}/\text{O}_2$. Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται επίσης, τα αντίστοιχα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί για τον καταλύτη $\text{Ag}/\text{MgO}-\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. για την εν λόγω αντίδραση.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3, ο καταλύτης $\text{Ag}/\text{MgO}-\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ παρουσιάζει την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά, σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες που μελετήθηκαν για την εν λόγω αντίδραση. Συγκεκριμένα, ο καταλύτης $\text{Ag}/\text{MgO}-\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ βρέθηκε να παρουσιάζει την υψηλότερη ενεργότητα (X_{NO} , %) καθώς και εκλεκτικότητα ως προς N_2 και CO_2 (S_{N_2} , S_{CO_2} , %) που έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία για την αντίδραση $\text{NO}/\text{EtOH}/\text{O}_2$. Αξίζει να σημειωθεί επίσης, ότι ο καταλύτης $\text{Ag}/\text{MgO}-\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ παρουσιάζει το μεγαλύτερο παράθυρο θερμοκρασιακής λειτουργίας ($\Delta T=200^\circ\text{C}$) που έχει αναφερθεί έως σήμερα στη βιβλιογραφία για μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες για την αντίδραση $\text{NO}/\text{EtOH}/\text{O}_2$ και παρουσία 5% H_2O στο ρεύμα τροφοδοσίας.

Με άμεση σύγκριση μεταξύ των καταλυτών $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{CeO}_2$ και $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, οι οποίοι έχουν μελετηθεί κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες αντίδρασης, προκύπτει ότι η μετατροπή του NO αυξάνεται κατά περίπου 50% όταν χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα το μεικτό οξείδιο $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{CeO}_2$ σε σχέση με το Al_2O_3 , και ακόμη μεγαλύτερη εάν η σύγκριση γίνει με τον καταλύτη Ag/SiO_2 (Πίνακας 4.3). Επίσης σημαντικό χαρακτηριστικό του εν λόγω καταλύτη είναι η σταθερή τιμή της εκλεκτικότητας του ως προς N_2 και CO_2 στο 97 και 99% αντίστοιχα, η οποία παρουσιάζεται σημαντικά βελτιωμένη σε σχέση με τις τιμές εκλεκτικότητας που παρουσιάζουν τα υπόλοιπα στερεά: 1% $\text{Pd}-\text{Ba}/\text{ZrO}_2$, 1% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 2% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cu}/\text{TiO}_2$, 2% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}0.9\text{Si}$, 0.1% Ag/CeO_2 , 0.1% Ag/MgO , 0.1% Ag/SiO_2 , 0.1% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [36].

Συγκεκριμένα, η καινοτομία του εν λόγω καταλυτικού συστήματος που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. μπορεί να συνοψιστεί ως εξής:

(α) Το καταλυτικό σύστημα $\text{Ag}/\text{MgO}-\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ παρουσιάζει υψηλή σταθερότητα παρουσία υγρασίας (5 vol% H_2O) και SO_2 ενώ παράλληλα παρουσιάζει υψηλό ρυθμό παραγωγής N_2 σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 250°C . Αυτά αποτελούν σημαντικά χαρακτηριστικά που ευνοούν πιθανή πρακτική εφαρμογή της τεχνολογίας Ethanol-SCR.

Πρέπει να σημειωθεί επίσης πώς τέτοιες υψηλές τιμές απόδοσης N_2 στην παρουσία H_2O και SO_2 αναφέρονται για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία.

(β) Η υψηλή εκλεκτικότητα προς CO_2 ($S_{CO_2} = 99\%$) που παρουσιάζει ο καταλύτης στη θερμοκρασιακή περιοχή 150-400°C, αποτελεί την υψηλότερη εκλεκτικότητα που έχει αναφερθεί ποτέ στη βιβλιογραφία για την αντίδραση $NO/EtOH/O_2$ και ειδικότερα σε στηριζόμενους μεταλλικούς καταλύτες αργύρου (Πίνακας 4.3).

(γ) Ο εν λόγω καταλύτης παρουσιάζει το μεγαλύτερο παράθυρο θερμοκρασιακής λειτουργίας και την υψηλότερη εκλεκτικότητα σε N_2 που έχουν αναφερθεί ποτέ για στηριζόμενους μεταλλικούς καταλύτες αργύρου για την αντίδραση $NO/EtOH/O_2$.

Πίνακας 4.3: Καταλυτική συμπεριφορά διαφόρων μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών για την αντίδραση NO/EtOH/O₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-400 °C.

Καταλύτης	Συνθήκες αντίδρασης			ΔT (°C) ^a	R_{N_2} ^b ($\mu\text{mols/s.g}_m$)	Tmax ^c (°C)	$X_{NO,max}$ (%)	S_{N_2} (%) ($X_{NO,max}$)	S_{CO_2} ($X_{NO,max}$)	X_{NO} (%) (200°C)	S_{N_2} (%) (200°C)	Ref.
	NO (%)	C ₂ H ₅ OH (%)	O ₂ (%)									
1% Pd-Ba/ZrO ₂	0.6	0.4	0.8 ^d	80	20.1	250	10	38	79	-	-	[17]
1% Pt/Al ₂ O ₃	0.08	0.05	5.0 ^e	150	0.8	250	25	~70	-	21	<70	[40]
2% Ag/Al ₂ O ₃ -Cu/TiO ₂	0.1	0.125	10.0	100	2.7	400	90	90	<80	0	-	[41]
2% Ag/Al ₂ O ₃	0.1	0.125	10.0	120	2.3	400	95	74	<50	0	-	
Fe _{0.9} Si _β	0.1	0.1	2.0	230	0.9	275	70	85	30	40	55	[19]
0.1 % Ag/ CeO ₂	0.05	0.1	5.0 ^e	220	8.7	250	21.4	74.1	99	20	68	[39]
0.1 % Ag/ MgO	0.05	0.1	5.0 ^e	120	15.8	300	32.5	90	76	15	83	[39]
0.1 % Ag/ SiO ₂	0.05	0.1	5.0 ^e	-	17.0	400	<35	90	<20	0	-	[39]
0.1 % Ag/ Al ₂ O ₃	0.05	0.1	5.0 ^e	120	31.1	300	59	89	67	1	67	[39]
0.1% Ag/MgO-CeO ₂ -Al ₂ O ₃	0.05	0.1	5.0 ^e	200	48.1	250	90	97	99	62	96	[39]

^a ΔT : θερμοκρασιακό εύρος όπου $X_{NO} > X_{NO,max}/2$,

^b μέγιστος ρυθμός παραγωγής N₂ ανά γραμμάριο συνολικού μετάλλου (R_{N_2})

^c θερμοκρασία όπου παρατηρείται η υψηλότερη X_{NO} ,

^d παρουσία 10% H₂O στην τροφοδοσία

^e παρουσία 5% H₂O στην τροφοδοσία

4.3 Μηχανιστικές Μελέτες

Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται αποτελέσματα που αφορούν στη χημική δομή, την επιφανειακή συγκέντρωση και τη δραστικότητα των ενεργών ενδιάμεσων ειδών NO_x που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης $\text{NO}/\text{EtOH}/\text{O}_2$ (EtOH-SCR) στους στερεούς καταλύτες 0.1 %κ.β. $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ και 0.1 %κ.β. $\text{Ag}/\text{MgO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν είναι in-situ DRIFTS και SSITKA-DRIFTS με τη χρήση ισότοπου NO και O_2 .

4.3.1 Μελέτες με χρήση Φασματοσκοπίας in-situ DRIFTS

Η δραστικότητα των σχηματιζόμενων προσροφημένων ειδών NO_x και η προσρόφιση του NO στην επιφάνεια των στερεών καταλυτών 0.1 %κ.β. $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ και 0.1 %κ.β. $\text{Ag}/\text{MgO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ μελετήθηκαν με πειράματα in-situ DRIFTS. Τα φάσματα που παρουσιάζονται λήφθηκαν μετά από προσρόφιση NO στους 25°C και στη συνέχεια μετά από θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφησή των προσροφημένων ειδών, παρουσία H_2 ή EtOH για τους υπό μελέτη καταλύτες.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.13 οι καταλύτες $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{Ag}/\text{MgO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ παρουσιάζουν προφίλ με αρκετές ποιοτικές και ποσοτικές διαφορές. Οι κορυφές που παρατηρούνται στα φάσματα που λήφθηκαν στα δύο στερεά αντιστοιχούν σε προσροφημένα είδη NO_x των οποίων η χημική δομή προσδιορίστηκε με βάση τη βιβλιογραφία (Πίνακας 4.4). Συγκεκριμένα κορυφές που αποδίδονται σε διδοντικά ($1520\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$) [39, 42] και μονοδοντικά ($1470\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$) [43, 44] προσροφημένα νιτρικά είδη στο υπόστρωμα παρατηρήθηκαν στο φάσμα και των δύο καταλυτών μετά την προσρόφιση του NO στους 25°C . Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι η διευρυμένη κορυφή γύρω στα 1620 cm^{-1} πιθανόν να οφείλεται και σε προσροφημένο μοριακό νερό στην επιφάνεια του καταλύτη [43, 44]. Και οι δύο καταλύτες παρουσιάζουν κορυφές στην περιοχή των $1670\text{-}1710\text{ cm}^{-1}$ και $1900\text{-}2040\text{ cm}^{-1}$. Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν στις δονητικές συχνότητες προσροφημένων ανιόντων και κατιόντων NO , σε μικρούς κρυσταλλίτες (συμπλέγματα) αργύρου (4-8 άτομα) [44]. Σημειώνεται ότι η ταυτοποίηση των ειδών αυτών γίνεται για πρώτη φορά πειραματικά αφού μέχρι σήμερα τα είδη αυτά είχαν προσδιοριστεί μόνο θεωρητικά [44]. Ο σχηματισμός των τελευταίων ειδών απαιτεί την ύπαρξη πολύ μικρών κρυσταλλιτών Ag , οι οποίοι προκύπτουν σε καταλύτες με πολύ χαμηλές φορτίσεις Ag , όπως αυτές που

χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά στην παρούσα εργασία. Τέλος, η μικρή κορυφή που παρατηρείται στα 2100-2200 cm^{-1} και στους δύο καταλύτες οφείλεται στην παρουσία προσροφημένων, μερικώς φορτισμένων nitrosyls σε μεταλλικά κατιόντα του υποστρώματος [44, 45]. Η ένταση της κορυφής που αντιστοιχεί στα είδη αυτά παρουσιάζεται ιδιαίτερα ενισχυμένη στην περίπτωση του καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ σε σχέση με τον καταλύτη Ag/Al₂O₃ (Σχήμα 4.13).

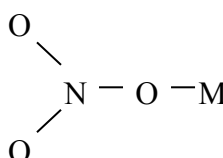
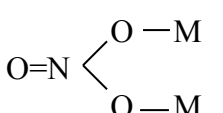
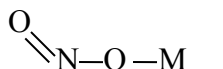
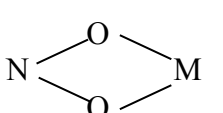
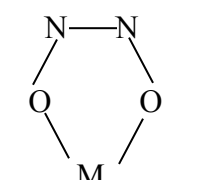
Τα συγκεκριμένα προσροφημένα είδη NO_x βρέθηκε να σχηματίζονται στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος [22]. Τέλος, η προσρόφηση NO βρέθηκε επίσης να οδηγεί στον σχηματισμό nitritos (1400-1440 cm^{-1}) [44] στην επιφάνεια του καταλύτη Ag/Al₂O₃, ενώ αντίθετα τα είδη αυτά δεν παρατηρούνται στον καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃.

4.3.1.1 Δραστικότητα με H₂

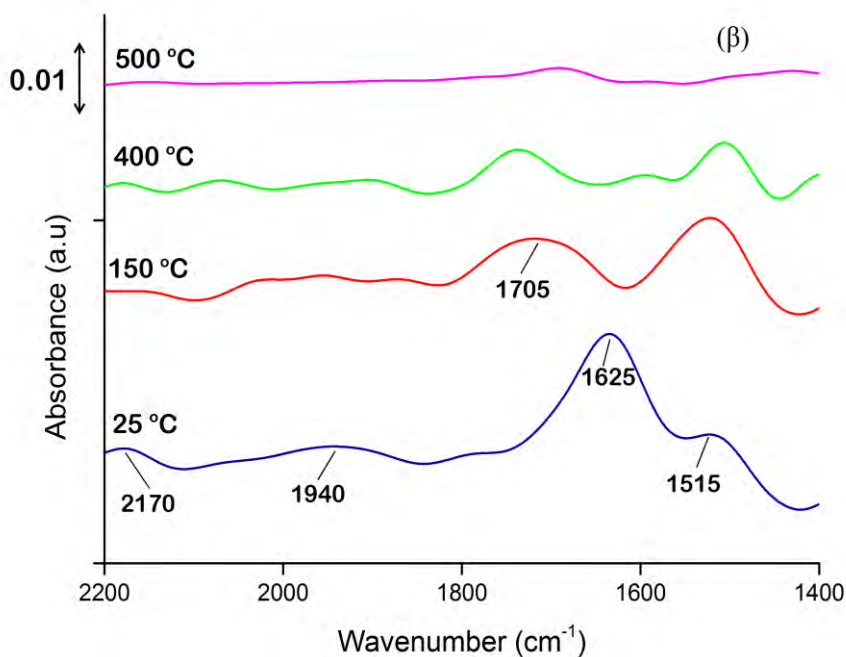
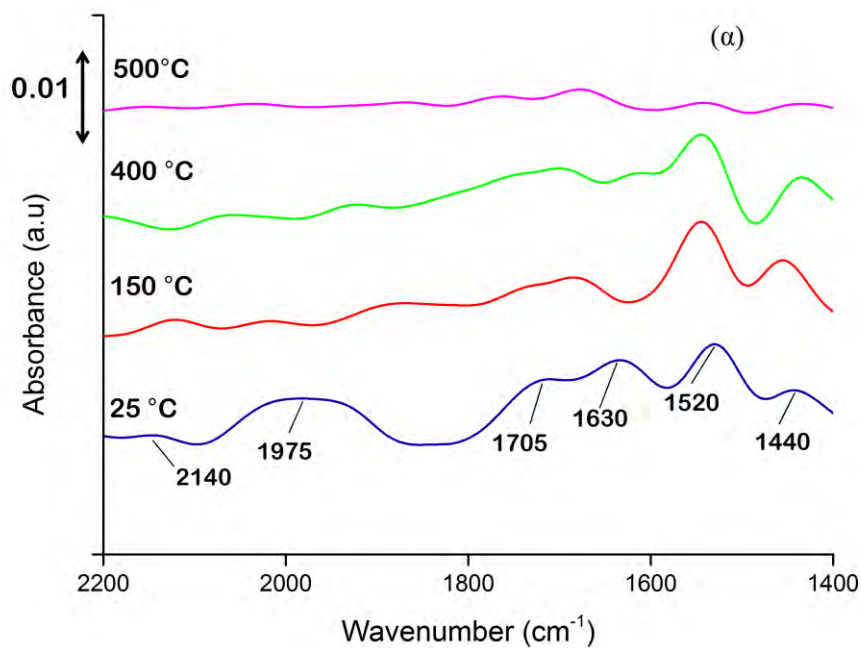
Η δραστικότητα των προαναφερθέντων επιφανειακών προσροφημένων ειδών NO_x μελετήθηκε με τη μέθοδο της επιφανειακής αντίδρασης με H₂. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν απεικονίζονται στο Σχήμα 4.13 όπου φαίνεται ότι τα πιο δραστικά είδη (ως προς το H₂) παρουσιάζονται να είναι τα προσροφημένα nitrosyls στο υπόστρωμα (2100-2200 cm^{-1}), τα προσροφημένα κατιόντα NO σε μικρούς κρυσταλλίτες αργύρου (1900-2040 cm^{-1}) και τα προσροφημένα διδοντικά νιτρικά (1520-1640 cm^{-1}) στο υπόστρωμα. Οι κορυφές που αντιστοιχούν στα πρώτα δύο είδη, πρακτικά εξαφανίζονται μετά την επιφανειακή αντίδραση τους με υδρογόνο στους 150°C. Σε αυτή τη θερμοκρασία παρατηρείται επίσης σημαντική μείωση της κορυφής στους 1620 cm^{-1} στην περίπτωση του καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ που πρέπει να οφείλεται κυρίως στην εκρόφιση του προσροφημένου νερού από την καταλυτική επιφάνεια (Σχήμα 4.13(β)). Τα προσροφημένα μονοδοντικά νιτρικά και τα nitritos εμφανίζονται να είναι λιγότερο δραστικά παρουσία υδρογόνου αφού καταναλώνονται μόνο σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 400°C και για τις δύο καταλυτικές επιφάνειες που μελετήθηκαν (Σχήμα 4.13).

Από τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την παρούσα Δ.Δ., μπορούν να εξαχθούν κάποιες γενικές παρατηρήσεις για την αντίδραση NO/EtOH/O₂. Ο σχηματισμός ενεργών ενδιάμεσων ειδών NO_x στην επιφάνεια του υποστρώματος κοντά στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος (M-NO^{δ+}) φαίνεται να δικαιολογεί τον σημαντικό ρόλο που παίζει η χημική σύσταση του υποστρώματος, των στηριζόμενων καταλυτών Ag, στην ενεργότητα και εκλεκτικότητα της αντίδρασης.

Πίνακας 4.4: Χημική δομή και αντίστοιχες περιοχές απορρόφησης στο υπέρυθρο διαφόρων προσροφημένων ειδών NO_x που σχηματίζονται στην επιφάνεια μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών σε μεταλλοξειδία [37, 39].

Species	Structure	Wavenumber (cm^{-1})
Nitric Oxide	$\text{NO}(\text{g})$	1883
Nitrogen hypoxide	$\text{M-N}_2\text{O}$	2224 1286
Nitrosyls on metal	M-NO^+	2220
Oxide support	M-NO_2^+	2360-2375 1400
	$\text{M-NO}_2^{\delta+}, \text{M-NO}^{\delta+}$	2100-2200
Nitrosyls on Ag	$\text{Ag}_8\text{-NO}^+, \text{Ag}_4\text{-NO}^+$	1880-2020
Nitrosyls on Ag	$\text{Ag}_8\text{-NO}^-$	1670-1710
Unidentate Nitrates		1540-1470
Bidentate (bridged) Nitrates		1640-1520
Nitritos		1435-1400
Chelating nitrite (NO_2^-)		1325, 1300-1100
Dimeric NO , $\text{N}_2\text{O}_2^{\text{n-}}$ ($\text{n}=1,2$)		1375-1050

Όπου: M=κατιόν μετάλλου του υποστρώματος



Σχήμα 4.13: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν μετά από προσρόφιση NO στους 25°C και μετά από θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφιση με H₂ στους καταλύτες Ag/Al₂O₃ (α) και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ (β).

Τα προαναφερθέντα είδη, βρέθηκαν να είναι ιδιαίτερα δραστικά κυρίως στον καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃, αντίθετα με τον καταλύτη Ag/Al₂O₃, όπου εμφανίζονται να είναι δραστικά μόνο σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 150°C στην παρουσία καθαρού υδρογόνου. Η δραστικότητα των προσροφημένων ειδών NO_x που αναφέρονται πιο πάνω πιθανόν να δικαιολογεί σε ικανοποιητικό βαθμό την υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς N₂ και CO₂ που παρουσιάζει ο καταλύτης Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ για την αντίδραση NO/EtOH/O₂ σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 250°C.

Τα προσροφημένα κατιόντα NO σε μικρά συμπλέγματα Ag (1900-2040 cm⁻¹) φαίνεται να είναι τα δραστικότερα προσροφημένα είδη στην επιφάνεια του καταλύτη Ag/Al₂O₃. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί πως είναι η πρώτη φορά που αποδεικνύεται πειραματικά, ο σχηματισμός των προσροφημένων κατιόντων NO για την εν λόγω αντίδραση. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία [45], τα είδη αυτά σχηματίζονται σε πολύ μικρούς κρυσταλλίτες αργύρου (4-8 άτομα), που προκύπτουν σε πολύ χαμηλές φορτίσεις μετάλλου όπως αυτή που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. (0.1 %κ.β.). Σε στηριζόμενους καταλύτες Ag με φόρτιση υψηλότερη του 0.5 %κ.β., σχηματίζονται μεγάλοι κρυσταλλίτες μετάλλου και ο σχηματισμός των προαναφερθέντων ειδών καθίσταται αδύνατος. Ο σχηματισμός διαφορετικών δραστικών ειδών στην επιφάνεια των δύο καταλυτών που μελετήθηκαν, δικαιολογεί τα διαφορετικά προφίλ ενεργότητας και εκλεκτικότητας που παρατηρήθηκαν για τα δύο στερεά.

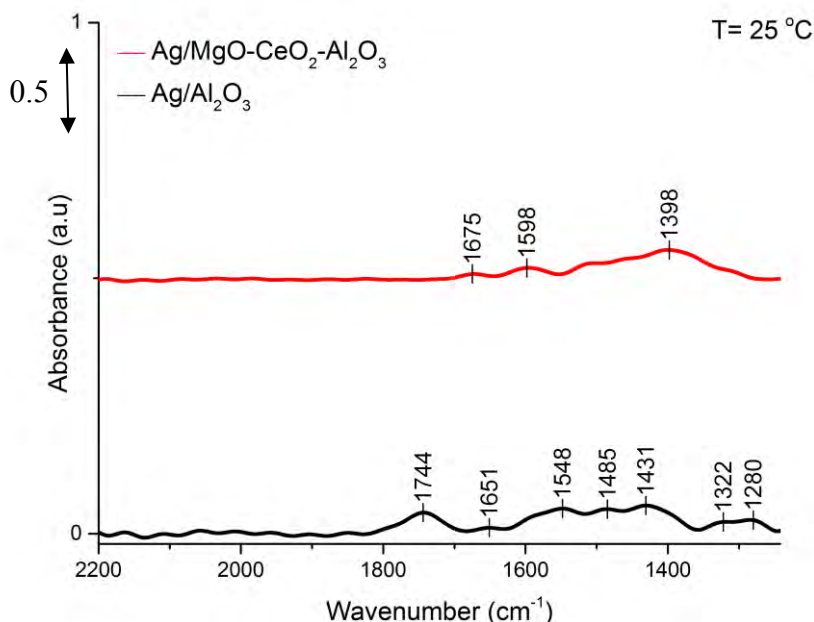
Στο Σχήμα 4.14 παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα μεταξύ των δύο καταλυτών Ag/Al₂O₃ και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση 500 ppm NO για 30 min στους 25°C. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.14 τα φάσματα που προκύπτουν παρουσιάζουν αρκετές διαφορές. Το φάσμα που λήφθηκε στον καταλύτη Ag/Al₂O₃ παρουσιάζει 7 έντονες κορυφές σε αντίθεση με το φάσμα του καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ που παρουσιάζει 3 κύριες κορυφές. Είναι σημαντικό όμως να αναφερθεί ότι το φάσμα που λήφθηκε για τον καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ εμφανίζει ένα πολύπλοκο σύμπλεγμα κορυφών στην περιοχή 1300-1600 cm⁻¹ το οποίο μετά από αποσυνέλιξη οδηγεί σε τέσσερις νέες κορυφές (Σχήμα 4.15).

Η πρώτη ευδιάκριτη κορυφή απορρόφησης που παρουσιάζεται στο φάσμα του καταλύτη Ag/Al₂O₃ στους 1744 cm⁻¹ αποδίδεται στον σχηματισμό προσροφημένου N₂O₄ στα μεταλλοξείδια του υποστρώματος [52]. Ανάλογη κορυφή δεν φαίνεται στο φάσμα που λήφθηκε για τον καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃. Αντίθετα οι κορυφές που εμφανίζονται σε

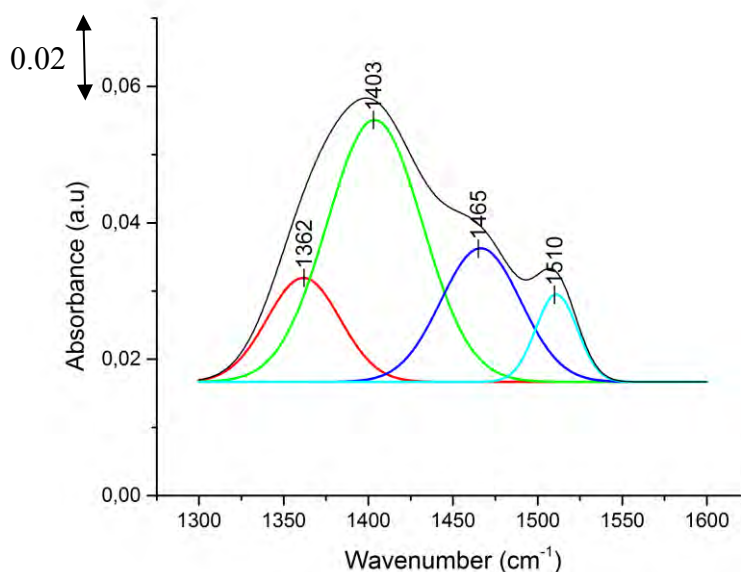
χαμηλότερους κυματάρθμους στα φάσματα που λήφθηκαν και για τους δύο καταλύτες παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες.

Η δεύτερη κορυφή στην περίπτωση του καταλύτη $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1651 cm^{-1}) καθώς και η κορυφή στους 1675 cm^{-1} στην περίπτωση του καταλύτη $\text{Ag}/\text{MgO}-\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ οφείλονται στον σχηματισμό nitrosyls σε πολύ μικρούς κρυσταλλίτες (συμπλέγματα) αργύρου (Ag_8-NO^-) [52]. Η κορυφή παρατηρείται εντονότερη στην περίπτωση του καταλύτη $\text{Ag}/\text{MgO}-\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Κορυφές που αποδίδονται σε μονοδοντικά προσροφημένα νιτρικά είδη στο υπόστρωμα παρατηρήθηκαν στο φάσμα και των δύο καταλυτών $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1548 και 1485 cm^{-1}) και $\text{Ag}/\text{MgO}-\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($1510-1495\text{ cm}^{-1}$) όπως επίσης και κορυφές που προκύπτουν από τον σχηματισμό διδοντικών νιτρικών ειδών στο υπόστρωμα 1548 cm^{-1} και 1598 cm^{-1} , αντίστοιχα για τον κάθε καταλύτη. Επιπλέον οι κορυφές που παρατηρούνται 1430 και 1403 cm^{-1} οφείλονται στον σχηματισμό nitritos στην επιφάνεια και των δύο καταλυτών, ενώ οι κορυφές στους 1322 και 1362 cm^{-1} αποδίδονται στον σχηματισμό chelating nitrite ειδών (NO_2^-) [36, 49].



Σχήμα 4.14: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν στους καταλύτες (-) $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ και (-) $\text{Ag}/\text{MgO}-\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ μετά από προσρόφηση 500 ppm NO στους 25°C .

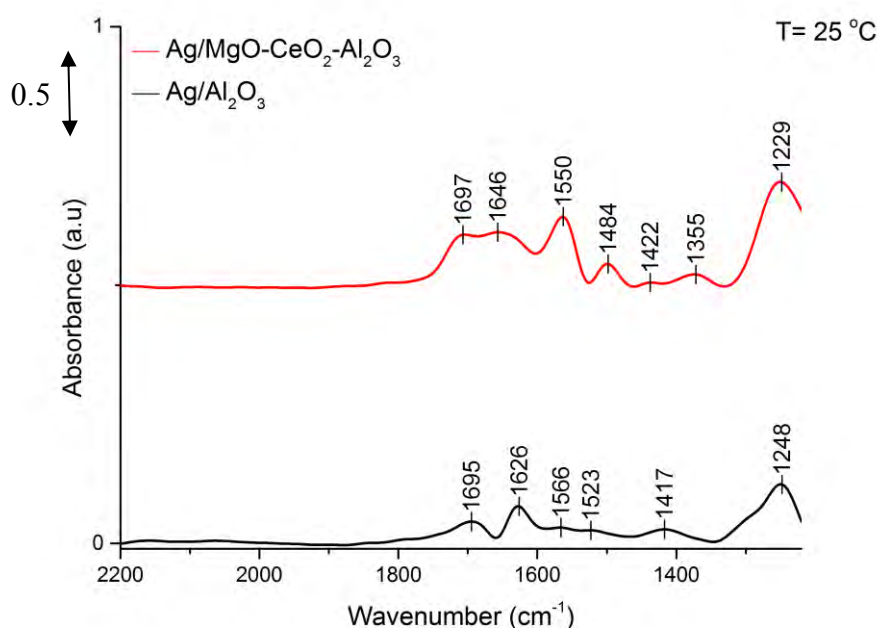


Σχήμα 4.15: Αποσυνέλιξη φάσματος DRIFTS στην περιοχή $1300\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ που λήφθηκε στον καταλύτη $\text{Ag/MgO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ μετά από προσρόφηση NO στους 25°C .

Στο Σχήμα 4.16 παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα μεταξύ των δύο καταλυτών $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ και $\text{Ag/MgO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ μετά από προσρόφηση 5000 ppm NO για 30 min στους 25°C . Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.16, τα φάσματα που προκύπτουν, παρουσιάζουν 7 ευδιάκριτες κορυφές για τον κάθε καταλύτη. Οι πρώτες κορυφές που παρουσιάζονται στα φάσματα και των δύο καταλυτών στους 1695 cm^{-1} ($\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$) και 1697 cm^{-1} ($\text{Ag/MgO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) οφείλονται στον σχηματισμό προσροφημένων nitrosyls σε πολύ μικρούς (συμπλέγματα) κρυσταλλίτες αργύρου ($\text{Ag}_8\text{-NO}^-$) [45]. Η κορυφή παρατηρείται εντονότερη στην περίπτωση του καταλύτη $\text{Ag/MgO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Η δεύτερη κορυφή στην περίπτωση του καταλύτη $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ (1626 cm^{-1}) καθώς επίσης και η δεύτερη κορυφή στο φάσμα στην περίπτωση του καταλύτη $\text{Ag/MgO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ στους 1634 cm^{-1} , οφείλονται στον σχηματισμό γεφυρωτών διδοντικών νιτρικών ειδών προσροφημένα στο υπόστρωμα [52]. Κορυφές που αποδίδονται σε διδοντικά και μονοδοντικά προσροφημένα νιτρικά είδη όπως επίσης και nitritos είδη παρατηρήθηκαν στο φάσμα και των δύο καταλυτών $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ ($1566, 1523$ και 1417 cm^{-1}) και $\text{Ag/MgO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($1550, 1484$ και 1422 cm^{-1}). Η κορυφή που εμφανίζεται στο φάσμα του καταλύτη $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ στους 1248 cm^{-1} οφείλεται στον

σηματισμό nitrate ειδών (NO_3^-) στο υπόστρωμα και ανάλογη κορυφή δεν εμφανίζεται στο φάσμα που λήφθηκε στον καταλύτη $\text{Ag/MgO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Τέλος, η κορυφή απορρόφησης στους 1355 cm^{-1} ($\text{Ag/MgO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) αποδίδεται στον σχηματισμό nitro νιτρικών ειδών (NO_2^-) στο υπόστρωμα και η κορυφή στους 1229 cm^{-1} προκύπτει από την παρουσία γεφυρωτών διδοντικών νιτρικών ειδών στο υπόστρωμα [39, 52].



Σχήμα 4.16: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν στους καταλύτες (-) $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ και (-) $\text{Ag/MgO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ μετά από προσρόφηση 5000 ppm NO στους 25°C .

Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.14 και 4.16, φαίνεται ξεκάθαρα ότι η συγκέντρωση του NO στην αέρια φάση επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό το φάσμα προσρόφησης του NO. Συγκεκριμένα, παρατηρούνται διαφορές τόσο στη φύση όσο και στην συγκέντρωση των προσροφημένων ειδών που σχηματίζονται. Η σημαντικότερη διαφορά φαίνεται να είναι ο σχηματισμός μεγαλύτερης επιφανειακής συγκέντρωσης των ειδών NO_x όπως είναι τα chelating nitrites στο φάσμα του καταλύτη $\text{Ag/MgO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, και γεφυρωτών διδοντικών νιτρικών ειδών στο φάσμα του καταλύτη $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$, στην περίπτωση της προσρόφησης 5000 ppm NO.

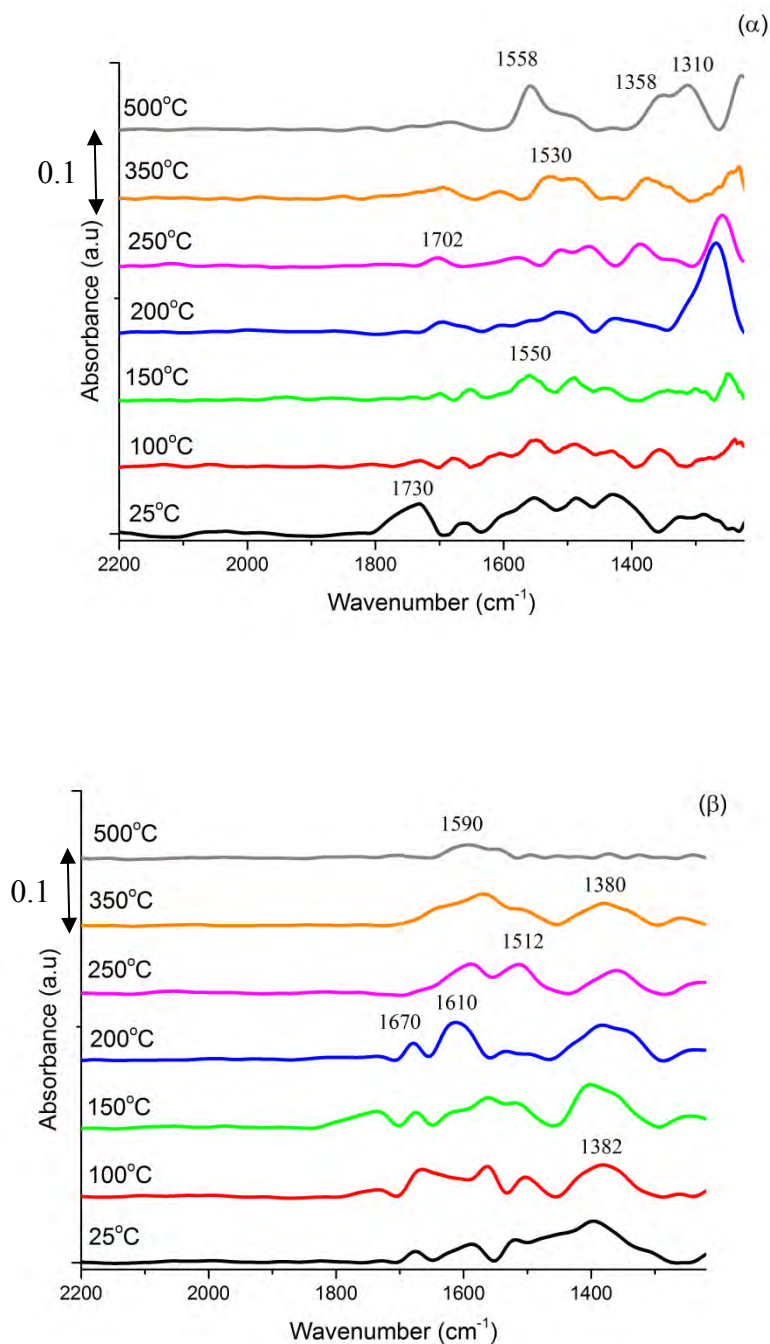
4.3.1.2 Δραστικότητα με EtOH

Η δραστικότητα των προσροφημένων ειδών NO_x μελετήθηκε επίσης στην παρουσία EtOH, για τους καταλύτες Ag/ Al_2O_3 και Ag/MgO-CeO₂- Al_2O_3 συναρτήσει της θερμοκρασίας στην περιοχή 25-500°C, με πειράματα in situ DRIFTS. Τα φάσματα DRIFTS λήφθηκαν μετά από προσρόφηση 500 ppm NO στους 25°C για 30 min και στη συνέχεια με θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση σε μείγμα EtOH/He στις θερμοκρασίες 100-500°C.

Στο Σχήμα 4.17 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα φάσματα DRIFTS που καταγράφηκαν στην περιοχή 2200-1220 cm^{-1} για τα καταλυτικά συστήματα 0.1 %κ.β. Ag/ Al_2O_3 και 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂- Al_2O_3 στις θερμοκρασίες 25-500°C.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.17 οι δύο καταλύτες παρουσιάζουν αρκετές διαφορές στα φάσματα που λήφθηκαν. Οι κορυφές που παρατηρούνται στα υπό μελέτη φάσματα, αντιστοιχούν σε προσροφημένα είδη NO_x όπως επίσης και σε C_xH_y είδη προσροφημένα στο υπόστρωμα όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία [39, 42-52]. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκαν κορυφές και στα φάσματα των δύο καταλυτών που αποδίδονται στον σχηματισμό nitrosyls σε μικρούς κρυσταλλίτες αργύρου (1670-1710 cm^{-1}) [44], σχηματισμός ενολικών ειδών προσροφημένων σε κέντρα αργυλίου (1630-1660 cm^{-1}) [46-52] και κορυφές που αντιστοιχούν σε μονοδοντικά (1470-1540 cm^{-1}) [36, 39, 49] και διδοντικά (1520-1640 cm^{-1}) [39, 53] προσροφημένα νιτρικά είδη στο υπόστρωμα.

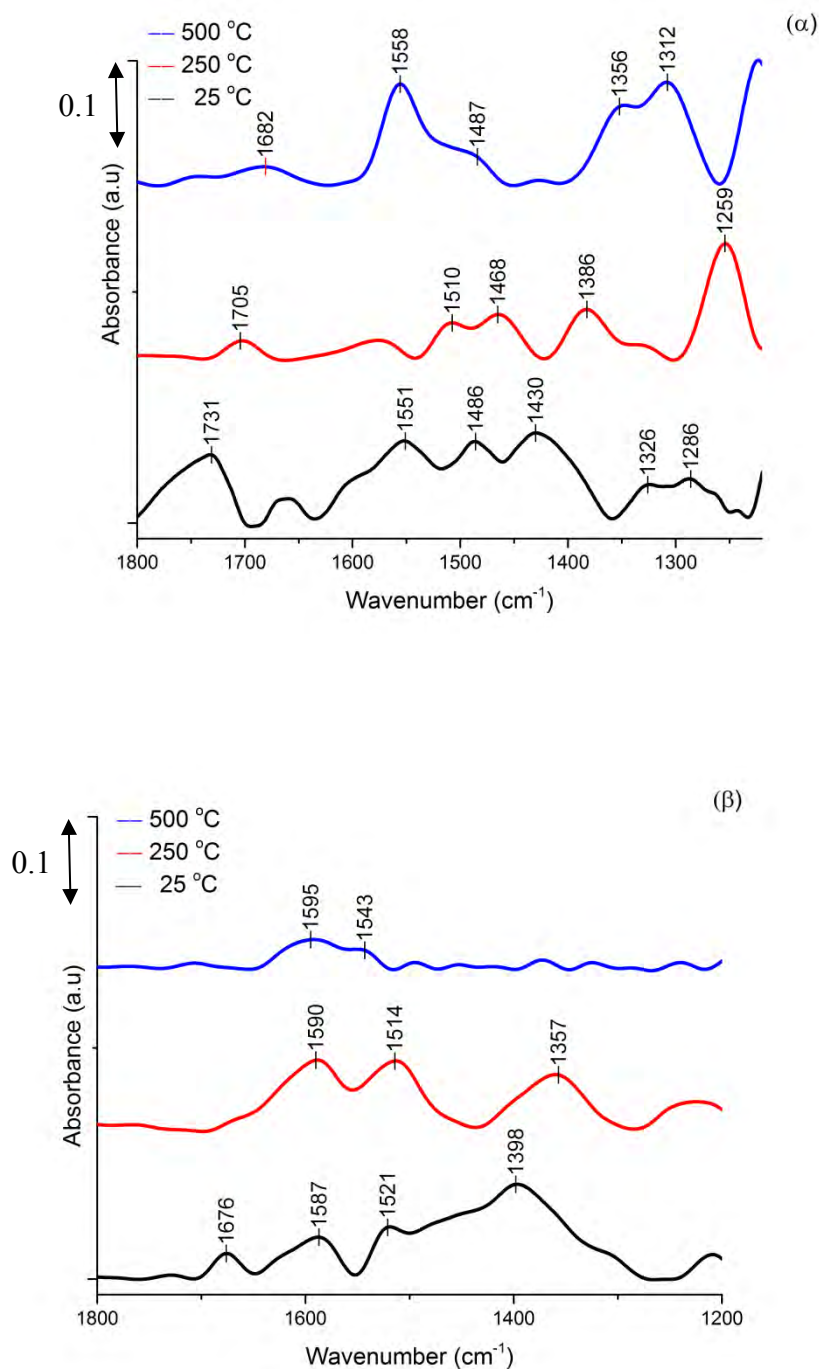
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.17(α) οι κορυφές που παρατηρούνται στις αρχικές θερμοκρασίες 25-150°C μεταξύ 1700-1300 cm^{-1} εξαφανίζονται με την αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από 200°C. Το φάσμα αλλάζει μορφή και καινούριες κορυφές εμφανίζονται σε θερμοκρασία 250°C, ενώ με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 500°C, εμφανίζονται τρεις κύριες κορυφές. Το ίδιο μοτίβο παρατηρείται και στο φάσμα του καταλύτη Ag/MgO-CeO₂- Al_2O_3 (Σχήμα 4.17(β)) αφού οι κύριες κορυφές που εμφανίζονται στις θερμοκρασίες 25-200°C χάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 250°C όπου εμφανίζονται τρεις έντονες κορυφές. Με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 500°C, οι υπόλοιπες κορυφές χάνονται και εμφανίζεται μία κύρια έντονη κορυφή.



Σχήμα 4.17: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν μετά από προσρόφηση 500 ppm NO στους 25°C και μετά από προγραμματιζόμενη εκρόφηση σε μείγμα EtOH/He στους καταλύτες Ag/Al₂O₃ (α) και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ (β).

Στο Σχήμα 4.18 συγκρίνονται οι κορυφές που εμφανίζονται στα φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν κατά την προσρόφηση 500 ppm NO στους 25°C, μετά από θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση σε μείγμα EtOH/He, στους 25°C, 250°C και 500°C, για τους καταλύτες Ag/Al₂O₃ (α) και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ (β). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.18 (α), το φάσμα DRIFTS που λήφθηκε μετά από προσρόφηση NO στους 25°C παρουσιάζει 6 ευδιάκριτες κορυφές απορρόφησης στους 1731, 1551, 1486, 1430, 1326 και 1286 cm⁻¹. Η πρώτη κορυφή που παρατηρείται στο φάσμα στους 1731 cm⁻¹ οφείλεται στον σχηματισμό προσροφημένων ειδών N₂O₄ στην επιφάνεια του υποστρώματος όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία [52] και φαίνεται να εξαφανίζεται από πολύ νωρίς κατά την αντίδραση EtOH/He. Οι παρούσες συνθήκες φαίνεται να ευνόησαν την αναγωγή των συγκεκριμένων ειδών αζώτου. Οι κορυφές που εμφανίζονται στους 1551 και 1486 cm⁻¹ οφείλονται στην παρουσία μονοδοντικών νιτρικών ειδών στο υπόστρωμα και η κορυφή που αντιστοιχεί στους 1430 cm⁻¹ αποδίδεται στο σχηματισμό nitritos [39, 52]. Τέλος οι κορυφές που παρατηρούνται στους 1326 και 1286 cm⁻¹ οφείλονται στο σχηματισμό chelating nitrate και διδοντικών νιτρικών ειδών προσροφημένα στο υπόστρωμα [39, 52]. Τα είδη αυτά φαίνεται να παρουσιάζουν υψηλή δραστηριότητα ως προς την αντίδραση αφού εξαφανίζονται μέχρι τους 200°C.

Μετά την θερμοπρογραμματιζόμενη επιφανειακή αντίδραση στους 250°C παρουσιάζονται 5 κύριες κορυφές απορρόφησης στους 1705, 1510, 1468, 1386 και 1259 cm⁻¹. Η πρώτη κορυφή (αρχίζοντας από τον υψηλότερο κυματάριθμο) στους 1705 cm⁻¹ οφείλεται στον σχηματισμό προσροφημένων nitrosyls στην επιφάνεια μικρών κρυσταλλιτών αργύρου (Ag₈-NO⁻) [45]. Η κορυφή αυτή φαίνεται να εμφανίζεται και στο φάσμα που λήφθηκε στους 500 °C με μία μικρή μετατόπιση της κορυφής προς μικρότερο κυματάριθμο (1682 cm⁻¹). Οι κορυφές που αποδίδονται στην παρουσία μονοδοντικών νιτρικών ειδών προσροφημένα στο υπόστρωμα [36, 39, 49] φαίνεται να εμφανίζονται στα φάσματα και των δύο θερμοκρασιών 250 και 500°C. Η κορυφή στους 1468 cm⁻¹ αποδίδεται στον σχηματισμό acetate ειδών (CH₃COO⁻) η οποία φαίνεται να εξαφανίζεται στους 500°C. Οι κορυφές που εμφανίζονται στα φάσματα και των δύο θερμοκρασιών (1386 και 1356 cm⁻¹) και οφείλονται σε ενολικά είδη προσροφημένα σε κρυσταλλίτες Al (RCH=CH-O-Al) [46-50] φαίνεται να παραμένουν προσροφημένα στην επιφάνεια και σε υψηλές θερμοκρασίες της αντίδρασης.



Σχήμα 4.18: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν στους καταλύτες (α) Ag/Al₂O₃ και (β) Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση 500 ppm NO στους 25°C και θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση σε μείγμα EtOH/He στους 25°C, 250°C και 500°C.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.18(β) το φάσμα DRIFTS που λήφθηκε στον καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ μετά από θερμοπρογραμματιζόμενη επιφανειακή αντίδραση σε μείγμα EtOH/He στους 25°C, παρουσιάζει 4 κύριες κορυφές απορρόφησης στους 1676, 1578, 1521 και 1398 cm⁻¹, όπως επίσης και ένα πολύπλοκο σύμπλεγμα κορυφών στην περιοχή 1300-1500 cm⁻¹. Οι κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα οφείλονται στο σχηματισμό nitrosyls σε κρυσταλλίτες Αργύρου (Ag₈-NO⁻) [52], διδοντικών νιτρικών ειδών [54], μονοδοντικών νιτρικών ειδών [39] και nitrosyls προσροφημένα στο μεταλλοξείδιο του υποστρώματος (M-NO₂⁺) [42], αντίστοιχα. Τα είδη αυτά παρουσιάζονται να είναι εξαιρετικά δραστικά ως προς την αντίδραση αφού εξαφανίζονται στη θερμοκρασιακή περιοχή 25-200 °C.

Η πρώτη κορυφή που εμφανίζεται στο φάσμα μετά από εκρόφηση στους 250°C (1590 cm⁻¹) οφείλεται στον σχηματισμό ενολικών ειδών (CH₂=CH-CH=CH-O-Al₆O₅(OH)₈) τα οποία προσροφώνται μόνο σε κρυσταλλίτες αργυλίου [50]. Καμία μεταβολή της κορυφής αυτής δεν παρατηρείται στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-500°C. Η δεύτερη κορυφή που εμφανίζεται στους 1510 cm⁻¹ αποδίδεται στην παρουσία μονοδοντικών νιτρικών ειδών προσροφημένα στο υπόστρωμα [39, 52] και παρουσιάζει δραματική μείωση με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η κορυφή που αντιστοιχεί στους 1357 cm⁻¹ οφείλεται στον σχηματισμό ενολικών ειδών στην επιφάνεια του υποστρώματος σε κρυσταλλίτες αργύρου [46-50] και φαίνεται να μειώνεται αισθητά σε θερμοκρασίες άνω των 350°C. Παρομοίως, καμία μεταβολή της κορυφής που οφείλεται στην παρουσία διδοντικών νιτρικών δεν παρατηρείται στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-500°C.

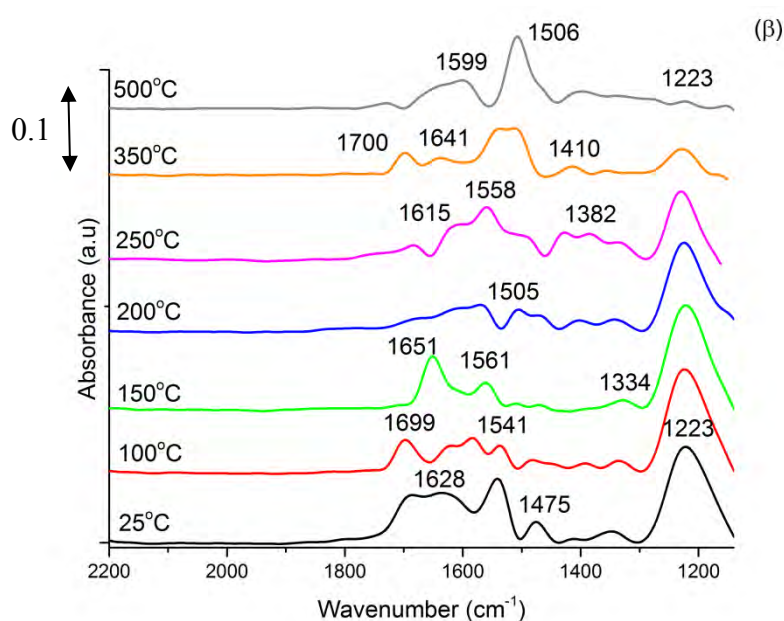
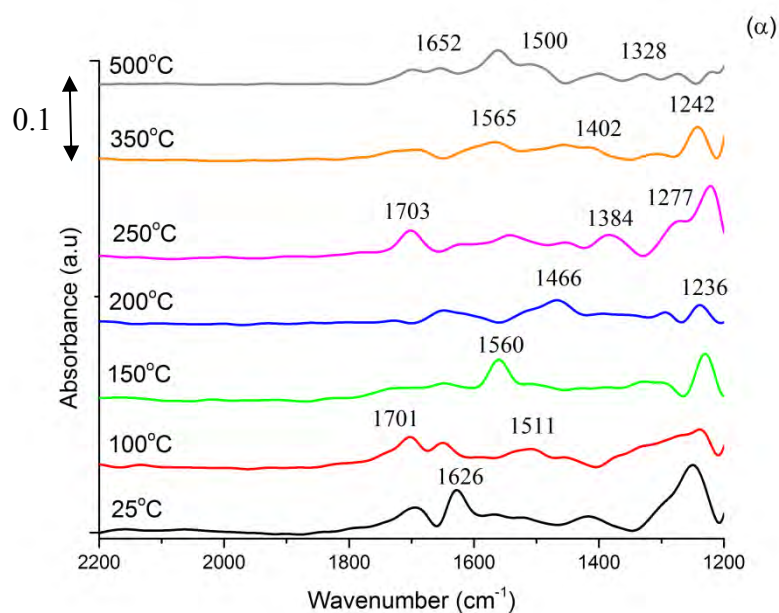
Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.17 και 4.18, φαίνεται ξεκάθαρα ότι τα είδη που εμφανίζονται μετά την προσρόφηση του NO στην επιφάνεια, παρουσιάζουν εξαιρετική δραστηριότητα ως προς την EtOH, αφού φαίνεται να εξαφανίζονται πλήρως από την πρώτη στιγμή της αντίδρασης. Πολύ σημαντικό είναι να αναφερθεί στο σημείο αυτό, ότι τα ενολικά είδη δεν εξαφανίζονται ούτε με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 500°C. Το γεγονός αυτό, θα έπρεπε να αποτελεί έκπληξη αφού πέραν των 450°C παρατηρείται πλήρης μετατροπή της αιθανόλης και για τους δύο καταλύτες που μελετήθηκαν. Αυτή η ισχυρή επιφανειακή προσρόφηση των ενολικών ειδών ίσως μπορεί και να επεξηγεί, την συνεχή μετατροπή των NO_x ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες όπου η μετατροπή της αιθανόλης πλησιάζει το 100% [51]. Επίσης να αναφερθεί ότι τα διδοντικά νιτρικά είδη δεν φαίνεται να παρουσιάζουν ιδιαίτερη δραστηριότητα ως προς την αιθανόλη,

αφού φαίνεται να παραμένουν στη επιφάνεια του υποστρώματος σε όλες τις θερμοκρασίες που μελετήθηκε η αντίδραση και για τα δύο στερεά.

Μελετήθηκε επίσης η δραστηριότητα των προσροφημένων ειδών NO_x , που σχηματίζονται μετά από προσρόφηση 5000 ppm NO μετά από θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση με EtOH, για τους καταλύτες Ag/Al₂O₃ και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ συναρτήσει της θερμοκρασίας στην περιοχή 25-500°C, με πειράματα in situ DRIFTS. Τα φάσματα DRIFTS λήφθηκαν μετά από προσρόφηση 5000 ppm NO στους 25°C για 30 min και στη συνέχεια με εκρόφηση σε μείγμα EtOH/He στις θερμοκρασίες 100-500°C.

Στο Σχήμα 4.19 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν στους καταλύτες 0.1 %κ.β. Ag/Al₂O₃ και 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃, στην περιοχή 2200-1200 cm⁻¹ στις θερμοκρασίες 25-500°C. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.19, οι δύο καταλύτες παρουσιάζουν φάσματα με αρκετές διαφορές. Οι κορυφές που παρατηρούνται στα φάσματα που μελετήθηκαν, αποδίδονται σε προσροφημένα είδη NO_x καθώς και σε ενολικά είδη προσροφημένα στο υπόστρωμα, όπως αυτά αναφέρονται στη βιβλιογραφία [39, 46-54]. Και στα δύο φάσματα των καταλυτών που μελετήθηκαν παρατηρήθηκαν κορυφές που οφείλονται στον σχηματισμό nitrosyls σε μικρούς κρυσταλλίτες αργύρου (1670-1710 cm⁻¹) [36, 41], στον σχηματισμό ενολικών ειδών προσροφημένων σε κέντρα αργυλίου (1630-1660 cm⁻¹) [46-52], στον σχηματισμό μονοδοντικών νιτρικών ειδών (1470-1540 cm⁻¹) και διδοντικών νιτρικών ειδών στο υπόστρωμα (1520-1640 cm⁻¹) [39, 53, 54]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.19(α), οι κορυφές που παρατηρούνται στις αρχικές θερμοκρασίες 25-150°C, μειώνονται δραστικά με την αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από 200°C, ενώ σε θερμοκρασίες άνω των 250°C εμφανίζονται νέες κορυφές απορρόφησης. Το ίδιο μοτίβο παρατηρείται και στο Σχήμα 4.19(β), αφού οι κύριες κορυφές στις χαμηλότερες θερμοκρασίες μειώνονται δραστικά με την αύξηση της θερμοκρασίας πέραν των 250°C. Με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 250°C, εμφανίζονται νέες κορυφές. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι κορυφές στους 1236 και 1223 cm⁻¹ για τους καταλύτες Ag/Al₂O₃ και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃, αντίστοιχα, εξαφανίζονται μόνο με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 500°C.

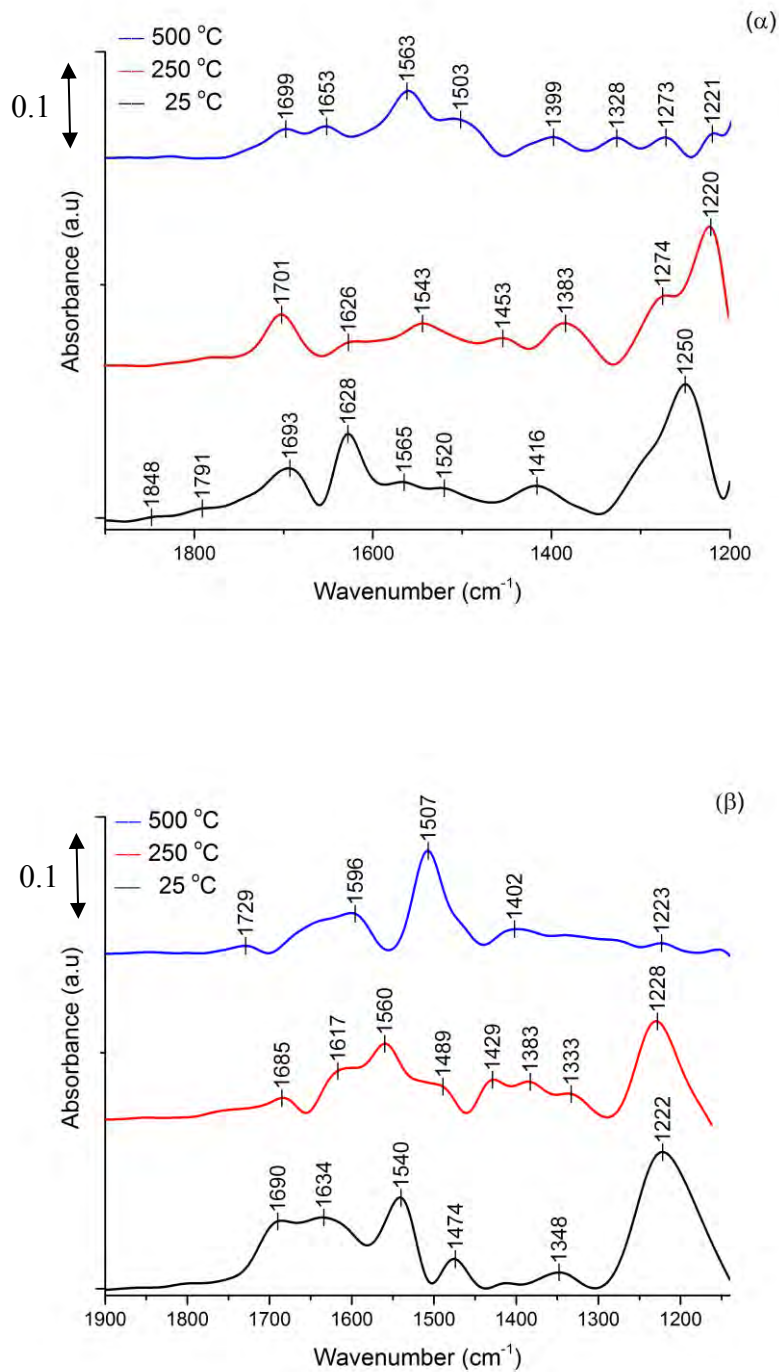
Στο Σχήμα 4.20 συγκρίνονται οι κορυφές απορρόφησης που εμφανίζονται στα φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν κατά την προσρόφηση 5000 ppm NO στους 25°C, μετά από θερμοπρογραμματιζόμενη αντίδραση σε μείγμα EtOH/He, στους 25°C, 250°C και 500°C, για τους καταλύτες Ag/Al₂O₃ (α) και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ (β).



Σχήμα 4.19: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν μετά από προσρόφηση 5000 ppm NO στους 25°C και μετά από προγραμματιζόμενη εκρόφηση σε μείγμα EtOH/He στους καταλύτες Ag/Al₂O₃ (α) και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ (β).

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, οι κορυφές που παρατηρούνται στο φάσμα που λήφθηκε στους 25°C οφείλονται σε προσροφημένα είδη NO_x στην επιφάνεια τόσο του υποστρώματος τόσο και του μετάλλου των δύο καταλυτών που μελετήθηκαν. Τα διδοντικά νιτρικά είδη φαίνεται να είναι τα μόνα είδη που παρουσιάζουν μείωση της επιφανειακής συγκέντρωσής τους ως προς την αντίδραση σε θερμοκρασίες άνω των 250°C. Τα προσροφημένα nitrosyls στην επιφάνεια μικρών κρυσταλλιτών αργύρου (Ag₈-NO⁺, Ag₄-NO⁺ και Ag₈-NO⁻), τα μονοδοντικά νιτρικά είδη και τα γεφυρωτά διδοντικά νιτρικά είδη, φαίνεται να μην παρουσιάζουν ιδιαίτερη δραστηριότητα ως προς την EtOH, αφού οι κορυφές που αντιστοιχούν σε αυτά, εμφανίζονται στα φάσματα σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε και στους δύο καταλύτες. Επιπλέον οι νέες κορυφές εμφανίζονται από τους 150°C και πάνω, αντιστοιχούν τόσο σε ενολικά είδη προσροφημένα σε κρυσταλλίτες Al και Ag, όσο και σε acetate είδη (CH₃COO⁻) [46-52]. Και στους δύο καταλύτες που μελετήθηκαν, φαίνεται ότι τα ενολικά είδη που σχηματίζονται δεν παρουσιάζουν μεγάλη δραστηριότητα ως προς την EtOH, αφού η επιφανειακή συγκέντρωση των ειδών αυτών φαίνεται να μειώνεται ελαφρά στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Τα acetate είδη φαίνονται να αντιδρούν ως προς την αιθανόλη μόνο σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 350°C και μόνο στον καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃, όπου και αντιδρούν πλήρως.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, (Κεφ.4.3.1) η προσρόφιση διαφορετικής συγκέντρωσης NO, επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το φάσμα προσρόφισης του NO, αφού σχηματίζονται μεγαλύτερης επιφανειακής συγκέντρωσης είδη NO_x. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.19 και 4.20, φαίνεται να συμφωνούν με το συμπέρασμα αυτό αφού φαίνεται να σχηματίζονται διαφορετικά είδη στην επιφάνεια και των δύο καταλυτών σε σύγκριση με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα Σχήματα 4.17 και 4.18. Τα διαφορετικά είδη που σχηματίζονται στην επιφάνεια αντιδρούν με διαφορετικό τρόπο ως προς την υπόψιν αντίδραση. Επίσης, η μεγαλύτερη συγκέντρωση NO στην αέρια τροφοδοσία, φαίνεται να διαφοροποιεί και την δραστηριότητα των ειδών ως προς την αντίδραση EtOH/He, αφού εκτός από τα διδοντικά νιτρικά είδη, κανένα άλλο είδος δεν φαίνεται να αντιδρά πλήρως κατά την αντίδραση. Επιπλέον, όπως ειπώθηκε και προηγουμένως, τα ενολικά είδη δεν εξαφανίζονται ούτε με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 500°C. Αυτή η ισχυρή επιφανειακή προσρόφιση των ενολικών ειδών ίσως μπορεί και να επεξηγεί, την συνεχή μετατροπή των NO_x ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες όπου η μετατροπή της αιθανόλης πλησιάζει το 100% [51].



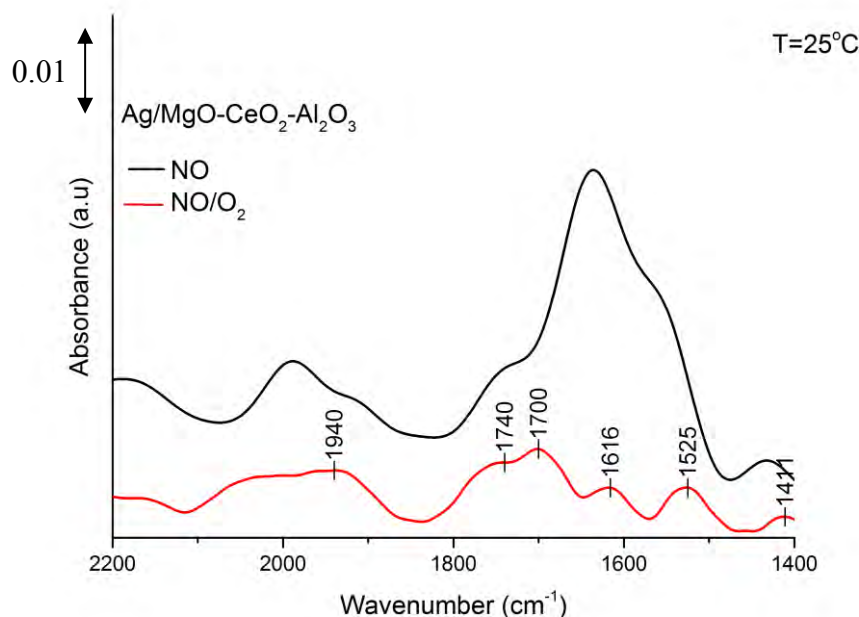
Σχήμα 4.20: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν στους καταλύτες (α) Ag/Al₂O₃ και (β) Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση 5000 ppm NO στους 25°C και θερμοπρογραμματιζόμενη επιφανειακή αντίδραση σε μείγμα EtOH/He στους 25°C, 250°C και 500°C.

4.3.2. Επίδραση της παρουσίας O₂ στην τροφοδοσία

Επιπρόσθετα με τα πιο πάνω, στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ., μελετήθηκε η επίδραση της παρουσίας οξυγόνου στην τροφοδοσία της αντίδρασης ως προς την προσρόφιση του NO στην επιφάνεια του καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃. Στο Σχήμα 4.21 γίνεται σύγκριση των φασμάτων DRIFTS που λήφθηκαν μετά από προσρόφιση NO και NO/O₂ στον καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ στους 25°C. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.21 η σημαντικότερη διαφορά μεταξύ των δύο φασμάτων αντιστοιχεί στην εξαφάνιση της ισχυρής κορυφής στα 1640 cm⁻¹ με την εισαγωγή του οξυγόνου στην τροφοδοσία. Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, η τελευταία κορυφή οφείλεται στην προσρόφιση διδοντικών νιτρικών στο μεικτό υπόστρωμα MgO-CeO₂-Al₂O₃.

Η σημαντική μείωση των προσροφημένων διδοντικών νιτρικών, πιθανόν να οφείλεται στο σχηματισμό NO₂ λόγω της αντίδρασης του NO με O₂ και τη γρήγορη μετατροπή του τελευταίου σε είδη nitrosyls, προσροφημένα στο υπόστρωμα και στους κρυσταλλίτες Ag. Η μετατροπή του NO σε NO₂ στην παρουσία περίσσειας O₂ αναφέρεται και από άλλους ερευνητές [42, 44]. Επιπλέον, οι Costa et.al. αναφέρουν ότι ο σχηματισμός των ειδών nitrosyls σε κρυσταλλίτες Pt οφείλεται στη διάσπαση του NO₂ στην επιφάνεια του μετάλλου [42, 44].

Επιπρόσθετα, οι διαφορές που προκύπτουν μεταξύ των δύο φασμάτων (Σχήμα 4.21) πιθανόν να οφείλονται και στην τροποποίηση της οξειδωτικής κατάστασης του Ag, λόγω της παρουσίας O₂ στο μείγμα τροφοδοσίας. Οι Guglielminotti et.al. [43], κατά τη μελέτη χημειορρόφισης του O₂ με τη χρήση της τεχνικής FTIR, αναφέρουν ότι ο σχηματισμός προσροφημένων ειδών NO_x επηρεάζεται σημαντικά από την οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου [40]. Συγκεκριμένα, η διευρυμένη κορυφή (Σχήμα 4.21) στην περιοχή 1870-2080 cm⁻¹ (nitrosyls) υποδεικνύει την παρουσία κρυστάλλων Ag σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις. Όσο πιο αριστερά εμφανίζεται η κορυφή του φάσματος για τα nitrosyls, τόσο πιο υψηλή είναι η οξειδωτική κατάσταση του Ag. Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας φαίνεται να συμφωνούν με τα ευρήματα των Guglielminotti et.al. [40]. Επιπλέον, η προσέγγιση αυτή δίνει μια πολύ καλή εξήγηση της επίδρασης του H₂ στο μείγμα τροφοδοσίας της αντίδρασης NO/EtOH/O₂ (Κεφ. 4.2.4.2).



Σχήμα 4.21: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν στον καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφιση NO (—) και NO/O₂ (—) στους 25°C.

Επιπρόσθετα με τα πιο πάνω πραγματοποιήθηκε μελέτη της κινητικής σχηματισμού των ειδών NO_x στην επιφάνεια των καταλυτών Ag/Al₂O₃ και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃, κατά την προσρόφιση μείγματος NO/O₂, με τη χρήση της τεχνικής in situ DRIFTS. Στο Σχήμα 4.22 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR που λήφθηκαν μετά από αντίδραση NO/O₂/Ar στους 25°C, συναρτήσει με το χρόνο (από 1 μέχρι 60 min). Τα φάσματα DRIFTS καταγράφηκαν στην περιοχή 2200-1100cm⁻¹ για τα καταλυτικά συστήματα 0.1 %κ.β. Ag/Al₂O₃ και 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ στη θερμοκρασία των 25°C.

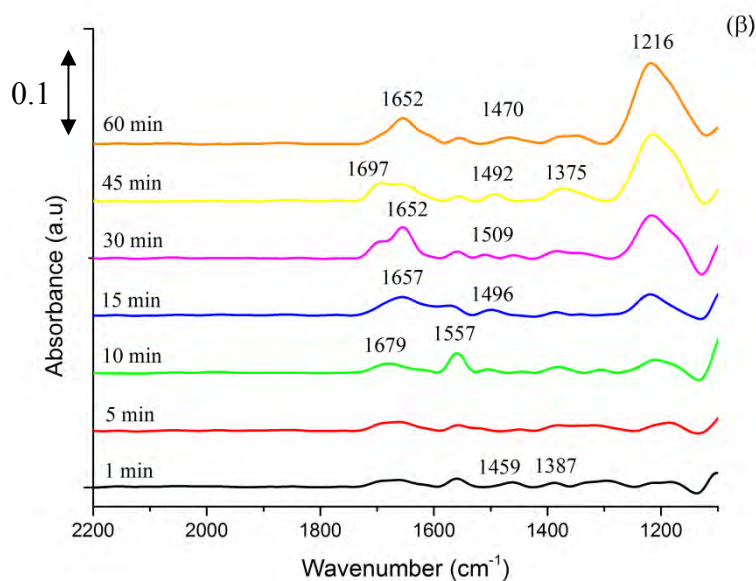
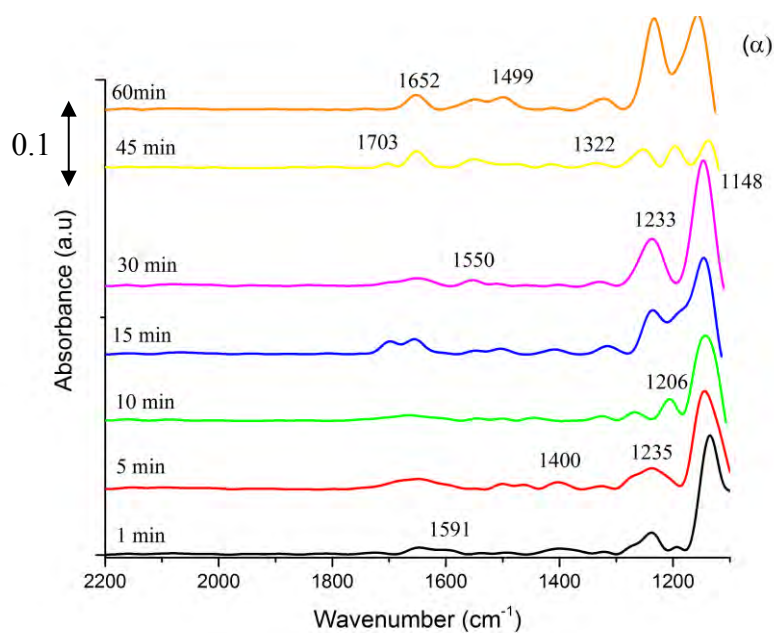
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.22 οι δύο καταλύτες παρουσιάζουν πολλές διαφορές στα φάσματα που λήφθηκαν. Οι κορυφές που παρατηρούνται στα φάσματα FTIR που μελετήθηκαν, αντιστοιχούν σε προσροφημένα είδη NO_x τόσο στα μεταλλοξείδια του υποστρώματος όσο και στο μέταλλο (Ag) του καταλύτη, των οποίων η χημική δομή προσδιορίστηκε με βάση την βιβλιογραφία [39, 52-54]. Στα φάσματα των δύο καταλυτών που μελετήθηκαν, παρατηρήθηκαν κορυφές που αποδίδονται στο σχηματισμό nitrosyls σε μικρούς κρυσταλλίτες αργύρου (1670-1710cm⁻¹) [45, 52], σχηματισμός γεφυρωτών νιτρικών

ειδών ($1600-1650\text{cm}^{-1}$) [36, 39, 49], κορυφές που αντιστοιχούν σε μονοδοντικά ($1470-1540\text{cm}^{-1}$) [39, 52, 54] και διδοντικά ($1520-1640\text{cm}^{-1}$) [39, 52, 54] προσροφημένα νιτρικά είδη στο υπόστρωμα. Επίσης παρατηρήθηκαν κορυφές που αποδίδονται στο σχηματισμό Nitro ειδών (NO_2^-) ($1335-1440\text{cm}^{-1}$) και στον σχηματισμό ιονικών νιτρικών ειδών στο υπόστρωμα [39, 52-54].

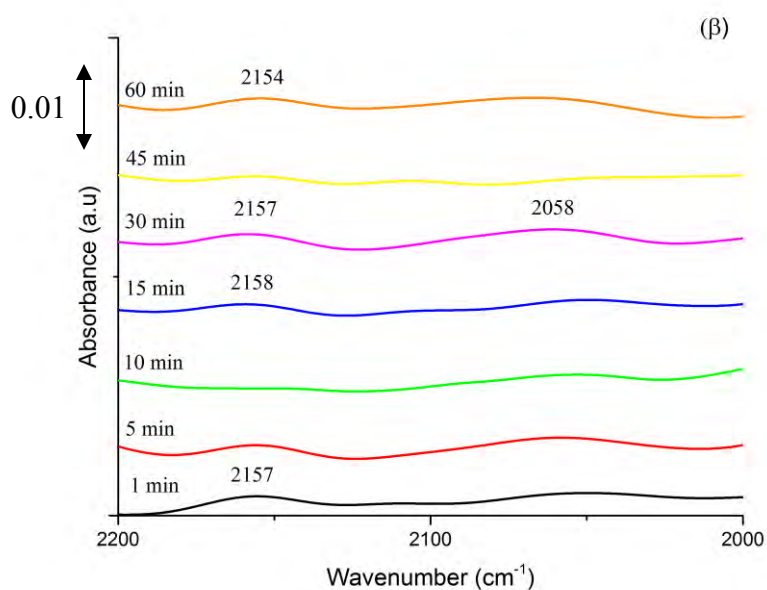
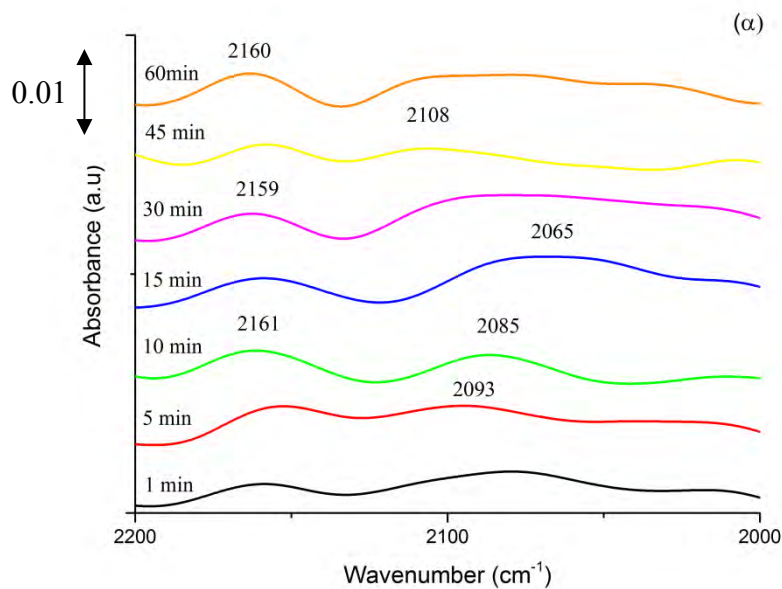
Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.22 φαίνεται ότι ο καταλύτης $0.1\% \text{κ.β. Ag/MgO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ φτάνει πιο γρήγορα σε σταθερή κατάσταση αφού από τα πρώτα 15 min τα φάσματα φαίνεται να σταθεροποιούνται σε αντίθεση με τον καταλύτη $0.1\% \text{κ.β. Ag/Al}_2\text{O}_3$ όπου τα φάσματα σταθεροποιούνται περίπου στα 60 min αντίδρασης. Αυτό πιθανόν να υποδεικνύει την πιο γρήγορη κινητική προσρόφησης στην περίπτωση του πρώτου καταλύτη. Επιπλέον, φαίνεται ότι ο σχηματισμός των nitrosyls ειδών σε μικρούς κρυσταλλίτες Ag ($\approx 1680\text{cm}^{-1}$), πραγματοποιείται γρηγορότερα στον καταλύτη $\text{Ag/MgO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5 min αντίδρασης) σε σχέση με τον καταλύτη $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ (15 min αντίδρασης). Το γεγονός αυτό, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο σχηματισμός των ειδών αυτών προχωρά πιο γρήγορα (ευνοείται) στον πρώτο καταλύτη.

Στο Σχήμα 4.23, συγκρίνονται τα φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή $2200-2000\text{cm}^{-1}$, στους καταλύτες $0.1\% \text{κ.β. Ag/Al}_2\text{O}_3$ και $0.1\% \text{κ.β. Ag/MgO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ για την εν λόγω αντίδραση, ώστε να φανούν καθαρά οι κορυφές που εμφανίζονται στη συγκεκριμένη περιοχή. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι οι κορυφές που φαίνεται να σχηματίζονται στην περιοχή μεταξύ $2200-2000\text{cm}^{-1}$ (Σχήμα 4.25) οφείλονται στον σχηματισμό προσροφημένων nitrosyls στην διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος ($\text{M-NO}_2^{\delta+}$, $\text{M-NO}^{\delta+}$) καθώς και στον σχηματισμό nitrosyls σε μικρά συμπλέγματα αργύρου ($\text{Ag}_4\text{-NO}^+$) [39, 45]. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως (Κεφ.4.3.1), τα είδη αυτά ($\text{Ag}_8\text{-NO}^+$, $\text{Ag}_4\text{-NO}^+$) προκύπτουν μόνο σε πολύ χαμηλές φορτίσεις μετάλλου και είναι η πρώτη φορά που αποδεικνύεται πειραματικά ο σχηματισμός τους για την εν λόγω αντίδραση [45].

Όπως φαίνεται τόσο στο Σχήμα 4.23 τα φάσματα στην εν λόγω περιοχή απορρόφησης δεν φαίνονται να αλλάζουν ιδιαίτερα στη μορφή. Σε όλα τα φάσματα φαίνεται να εμφανίζονται οι ίδιες κορυφές μεταξύ $2200-2000\text{cm}^{-1}$ με τη διαφορά ότι η ένταση των κορυφών που παρατηρούνται μεταβάλλεται ελαφρά συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης.



Σχήμα 4.22: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν in situ υπό ροή μείγματος 500 ppm NO/5 %κ.ο. O₂/Ar στους 25°C, συναρτήσεως του χρόνου (1-60 min), στους καταλύτες Ag/Al₂O₃ (α) και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ (β).



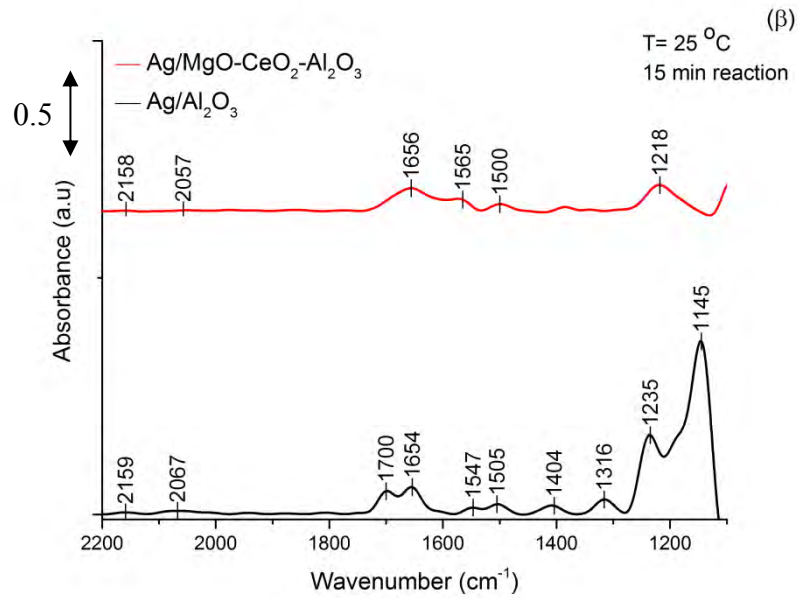
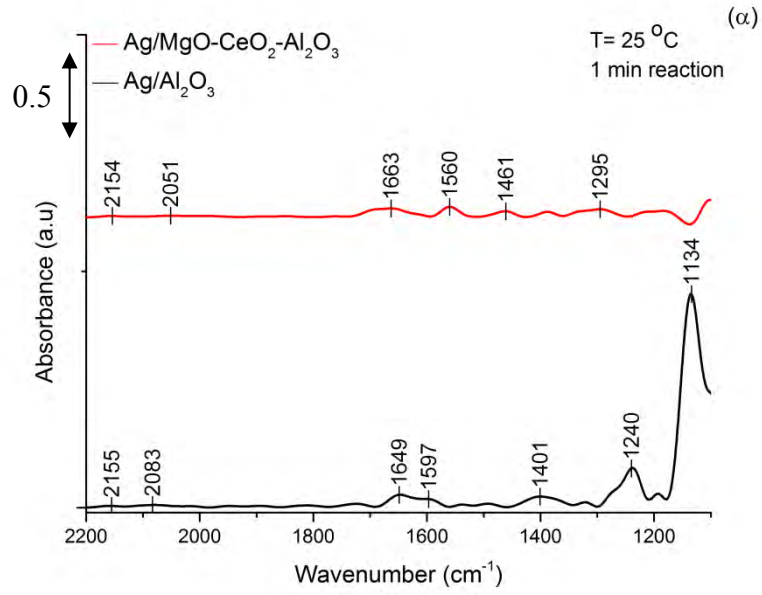
Σχήμα 4.23: Φάσματα DRIFTS στην περιοχή 2200-2000 cm⁻¹ που λήφθηκαν υπό ροή μείγματος 500 ppm NO/5 %κ.ο. O₂/Ar στους 25°C, συναρτήσει του χρόνου (1-60 min), στους καταλύτες Ag/Al₂O₃ (α) και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ (β).

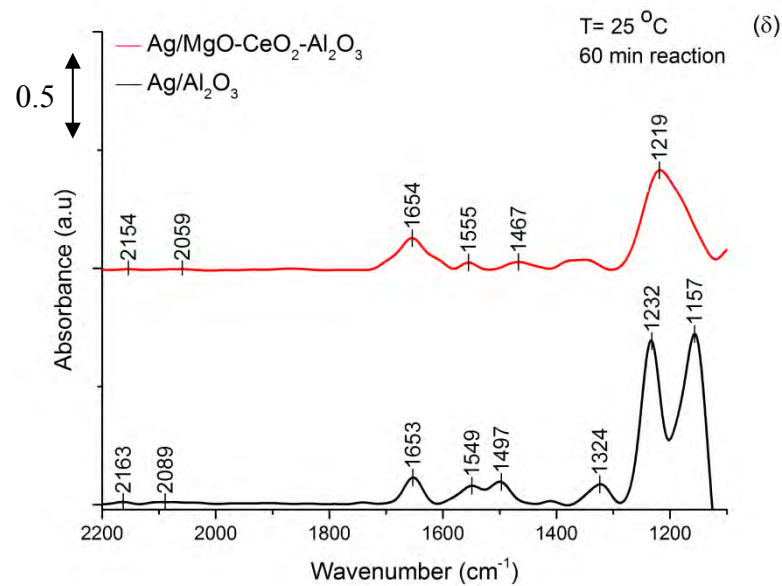
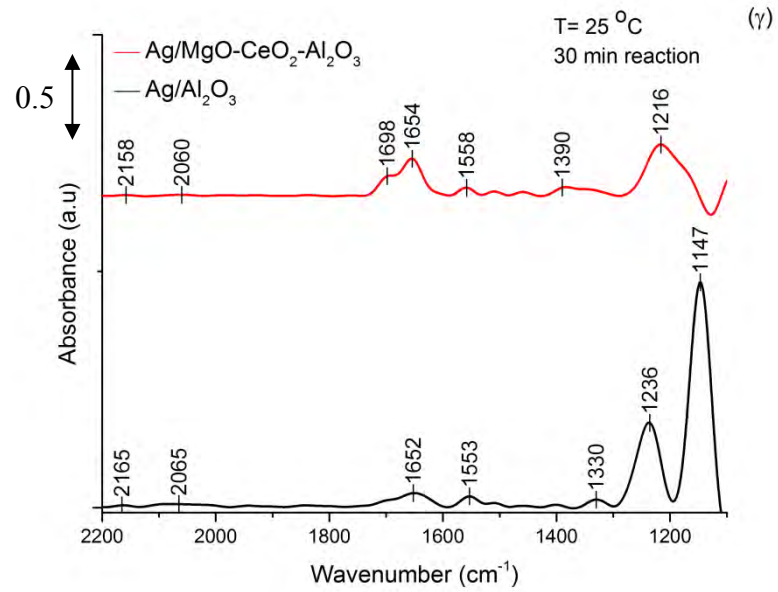
Στο Σχήμα 4.24 παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα για τους υπό μελέτη καταλύτες Ag/Al₂O₃ και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃, μετά από προσρόφηση μείγματος NO/O₂ στους 25°C, σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης 1 min (α), 15 min (β), 30 min (γ) και 60 min (δ). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.24, τα φάσματα που λήφθηκαν στους δύο καταλύτες σε σχέση με το χρόνο της αντίδρασης, παρουσιάζουν αρκετές διαφορές. Όπως φαίνεται στα φάσματα που λήφθηκαν και στους δύο καταλύτες, εμφανίζονται κορυφές που αντιστοιχούν σε νιτρικά είδη προσροφημένα στο υπόστρωμα όπως τα μονοδοντικά, διδοντικά και γεφυρωτά νιτρικά είδη. Σύμφωνα με τους Kameoka et. al., τα νιτρικά αυτά είδη φαίνονται να παρουσιάζουν υψηλή δραστηριότητα ως προς την αντίδραση NO/EtOH/O₂ ως προς την παραγωγή NCO [63]. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία [46-52, 64] τα ισοκυανικά είδη (NCO) φαίνεται να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην SCR του NO με τη χρήση αιθανόλης ως αναγωγικό μέσο. Το γεγονός αυτό έρχεται σε συμφωνία με τα καταλυτικά αποτελέσματα της παρούσας Δ.Δ., ως προς την καταλυτική ενεργότητα που παρουσιάζουν και οι δύο καταλύτες για την εν λόγω αντίδραση.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι οι σημαντικές διαφορές που παρουσιάζουν τα φάσματα των καταλυτών Ag/Al₂O₃ και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ ως προς την αντίδραση NO/O₂/Ar οφείλονται στα νιτρικά είδη που προσροφώνται στο υπόστρωμα. Όπως φαίνεται στα Σχήμα 4.24, και οι δύο καταλύτες παρουσιάζουν κορυφές απορρόφησης που αποδίδονται στον σχηματισμό nitrosyls στην επιφάνεια του υποστρώματος κοντά στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος (M-NO₂^{δ+}, M-NO^{δ+}) καθώς και στον σχηματισμό nitrosyls σε πολύ μικρά συμπλέγματα αργύρου (4-8 άτομα) (Ag₈-NO⁺, Ag₄-NO⁺) [45]. Από την άλλη όμως φαίνεται καθαρά ότι στο φάσμα του καταλύτη Ag/Al₂O₃ εμφανίζονται κορυφές που δεν παρατηρούνται στο φάσμα του καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃, όπως την κορυφή που οφείλεται στον σχηματισμό chelating νιτρικών ειδών (1134-1157cm⁻¹) [37] και τον σχηματισμό γεφυρωτών νιτρικών ειδών (1240cm⁻¹) από το πρώτο λεπτό της αντίδρασης. Στο σημείο αυτό να αναφερθεί ότι στο φάσμα του καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ (Σχήμα 4.24(γ)), προκύπτει ένα πολύπλοκο σύμπλεγμα κορυφών στην περιοχή (1100-1300cm⁻¹), το οποίο μετά από αποσυνέλιξη οδηγεί σε δύο νέες κορυφές (Σχήμα 4.25).

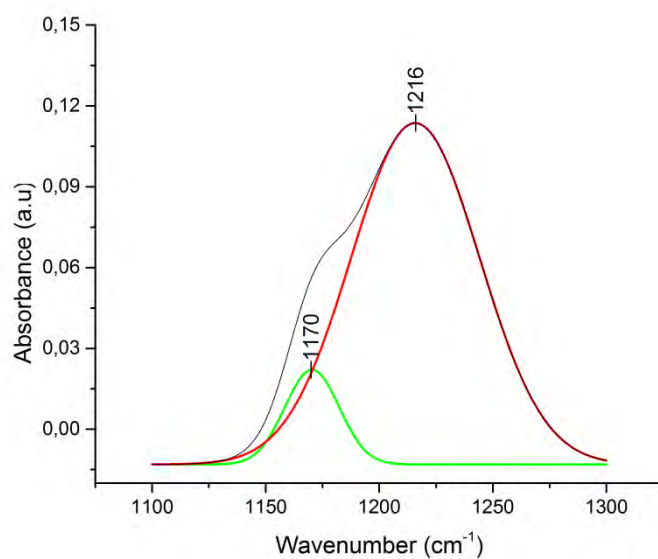
Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.24, φαίνεται ξεκάθαρα ότι η αντίδραση NO/O₂ πραγματοποιείται κυρίως στο υπόστρωμα των καταλυτών. Το γεγονός αυτό, έρχεται σε συμφωνία με τους Zhang et. al, οι οποίοι μελέτησαν με τη τεχνική in situ DRIFTS τον σχηματισμό νιτρικών ειδών κατά την αντίδραση NO/O₂ σε καταλύτες Ag/Al₂O₃ και Al₂O₃. Οι δύο καταλύτες δεν επέδειξαν σημαντικές διαφορές στα φάσματα που

λήφθηκαν και οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η αντίδραση πραγματοποιείται κυρίως στο υπόστρωμα του καταλύτη. Στην περίπτωση των καταλυτών Ag/Al₂O₃ και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ οι διαφορές στα φάσματα που λήφθηκαν είναι φανερές. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την μελέτη της επίδρασης της χημικής σύστασης του υποστρώματος στην καταλυτική συμπεριφορά των δύο καταλυτών για την αντίδραση NO/EtOH/O₂. Ο καταλύτης 0.1 κ.β.% Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ παρουσιάζει υψηλότερες τιμές ενεργότητας (X_{NO} , %) καθώς και τιμές εκλεκτικότητας ως προς N₂ και CO₂ (S_{N_2} , S_{CO_2} , %) σε σχέση με τον καταλύτη 0.1 κ.β.% Ag/Al₂O₃. Το γεγονός αυτό, επιβεβαιώνει την σημαντικότητα της χημικής σύστασης του υποστρώματος στην εκλεκτική καταλυτική αντίδραση του NO, λόγω των διαφορετικών ενδιάμεσων ειδών που βρέθηκαν να σχηματίζονται στην επιφάνεια του υποστρώματος των καταλυτών.





Σχήμα 4.24: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν στους καταλύτες (-) Ag/Al₂O₃ και (-) Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση NO/O₂ στους 25°C, σε σχέση με το χρόνο προσρόφησης 1 min (α), 15 min (β), 30 min (γ) και 60 min (δ).



Σχήμα 4.25: Αποσυνέλιξη φάσματος DRIFTS στην περιοχή $1100\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ που λήφθηκε στον καταλύτη $\text{Ag/MgO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, μετά από προσρόφηση NO/O_2 για 60 min στους 25°C .

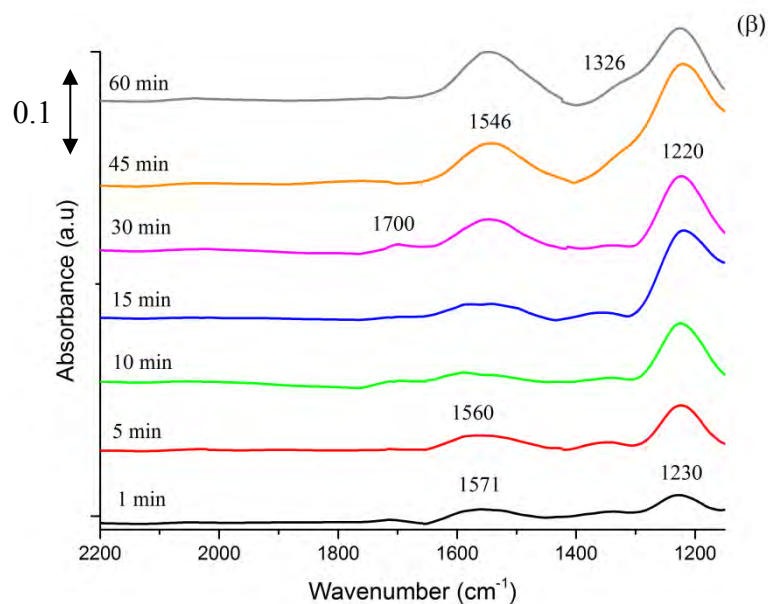
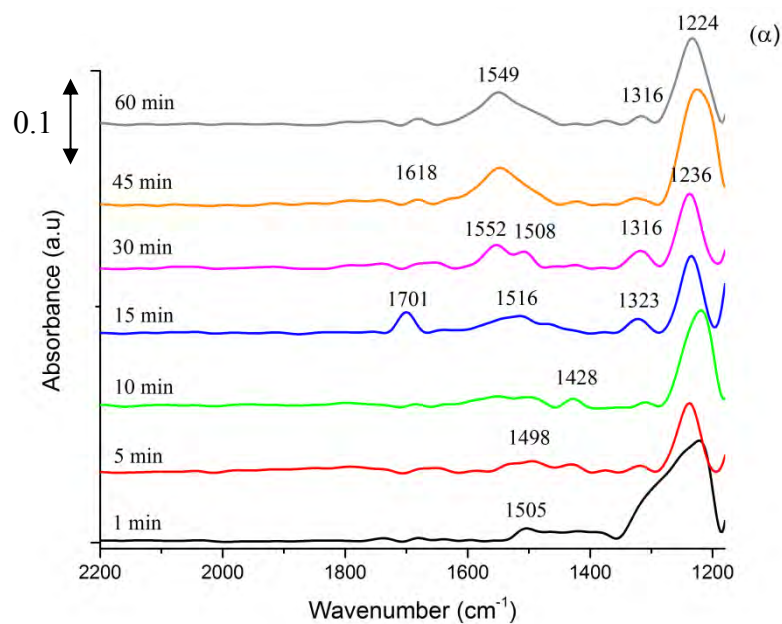
4.3.3 Ταυτοποίηση της Χημικής Δομής Ενδιάμεσων Ειδών σε Συνθήκες Αντίδρασης NO/EtOH/O₂

Στο Σχήμα 4.26, παρουσιάζονται τα φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν μετά από αντίδραση NO/EtOH/O₂, στους 250°C για τους καταλύτες 0.1 %κ.β. Ag/Al₂O₃ και 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃, συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης. Τα φάσματα DRIFTS καταγράφηκαν στην περιοχή 2200-1180 cm⁻¹, σε χρόνους αντίδρασης από 1 μέχρι 60 min, στη θερμοκρασία 250°C.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.26, τα φάσματα που λήφθηκαν στους δύο υπό μελέτη καταλύτες, παρουσιάζουν αρκετές διαφορές. Παρατηρήθηκαν κορυφές και στα φάσματα των δύο καταλυτών, που οφείλονται στον σχηματισμό προσροφημένων ειδών NO_x καθώς και σε ενολικά είδη προσροφημένα στο υπόστρωμα όπως αυτά αναφέρονται στη βιβλιογραφία [36, 39, 43-49, 65].

Συγκεκριμένα, παρατηρούνται κορυφές και στα δύο φάσματα των καταλυτών που μελετήθηκαν, που αποδίδονται στον σχηματισμό αρνητικά φορτισμένων nitrosyls σε πολύ μικρούς κρυσταλλίτες Ag (1670-1710 cm⁻¹) [45], στον σχηματισμό ενολικών ειδών προσροφημένα τόσο σε κέντρα Al όσο και σε κέντρα Ag [46-52], όπως επίσης και στον σχηματισμό μονοδοντικών (1470-1540 cm⁻¹) [39, 45-54, 65], διδοντικών (1520-1640 cm⁻¹) [39, 45-54, 65] και γεφυρωτών νιτρικών ειδών (1225-1170 cm⁻¹, 1230-1220 cm⁻¹) στο υπόστρωμα [39, 52].

Όπως φαίνεται τόσο στο Σχήμα 4.26, όλα τα φάσματα που λήφθηκαν δεν φαίνεται να παρουσιάζουν ιδιαίτερες αλλαγές στη μορφή τους σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης. Σε όλα τα φάσματα παρατηρούνται κυρίως, οι ίδιες κορυφές απορρόφησης μεταξύ 2200-1180 cm⁻¹ με τη διαφορά ότι η ένταση των κορυφών φαίνεται να αυξάνεται συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης.



Σχήμα 4.26: Φάσματα DRIFTS στην περιοχή 2200-1180 cm^{-1} που λήφθηκαν υπό ροή μείγματος NO/EtOH/O₂ στους 250°C, συναρτήσει του χρόνου 1-60 min, στους καταλύτες Ag/Al₂O₃ (α) και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ (β). Συνθήκες Αντίδρασης: NO=500 ppm, EtOH=0.1 vol%, O₂=5 vol%, H₂O=5 vol%, W=0.3g, GHSV=40.000 h⁻¹.

Στο Σχήμα 4.27 συγκρίνονται τα φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν για τους καταλύτες Ag/Al₂O₃ (α) και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ (β), μετά από αντίδραση NO/EtOH/O₂ σε χρόνο αντίδρασης 1 min, 15 min, 30 min, 60 min, στους 250°C, έτσι ώστε να φανούν πιο καθαρά οι κορυφές που εμφανίζονται κατά την αντίδραση. Παρόλο που τα φάσματα είναι αρκετά περίπλοκα, οι κορυφές που αντιστοιχούν σε νιτρικά, ενολικά και acetates είδη μπορούν να ταυτοποιηθούν αφού οι κορυφές εμφανίζονται σε διαφορετικούς κυματάριθμους το κάθε ένα. Στο σημείο αυτό, πρέπει να αναφερθεί ότι και οι δύο καταλύτες παρουσιάζουν διευρυμένες κορυφές απορρόφησης στα φάσματα που λήφθηκαν. Η προσεκτική αποσυνέλιξη των πολύπλοκων κορυφών οδήγησε σε νέες κορυφές απορρόφησης όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.28-4.34. Η ένταση των κορυφών φαίνεται να αυξάνει ελαφρά συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης και για τους δύο καταλύτες που μελετήθηκαν. Η αύξηση της έντασης των κορυφών φαίνεται να αφορά κυρίως τα προσροφημένα είδη που αποδίδονται σε στον σχηματισμό ενολικών ειδών προσροφημένα πάνω ή/και κοντά σε κρυσταλλίτες αργυλίου (RCH=CH-O-Al) ($\approx 1652, 1595, 1375\text{cm}^{-1}$), στον σχηματισμό acetate ειδών (CH₃COO) ($\approx 1580-1550\text{cm}^{-1}$), και στον σχηματισμό ενολικών ειδών τα οποία σχηματίζονται κοντά σε κρυσταλλίτες αργύρου (RCH=CH-O-Al-Ag) ($\approx 1320\text{cm}^{-1}$) [46-52]. Όπως φαίνεται καθαρά στα φάσματα και των δύο καταλυτών, τα νιτρικά είδη φαίνεται να σχηματίζονται από το πρώτο λεπτό της αντίδρασης όπως και τα ενολικά είδη. Κορυφές που αφορούν τον σχηματισμό των ειδών acetate, σχηματίζονται μετά τα 15 min αντίδρασης στο φάσμα του καταλύτη Ag/Al₂O₃.

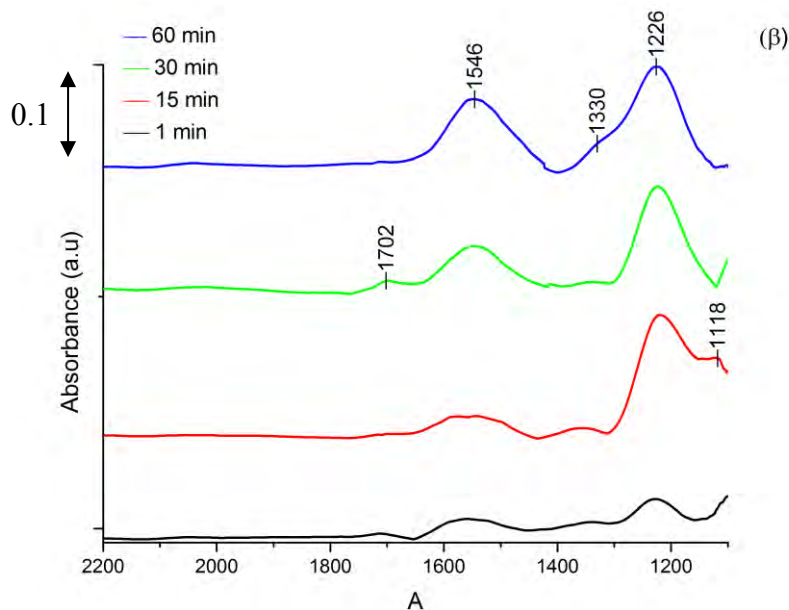
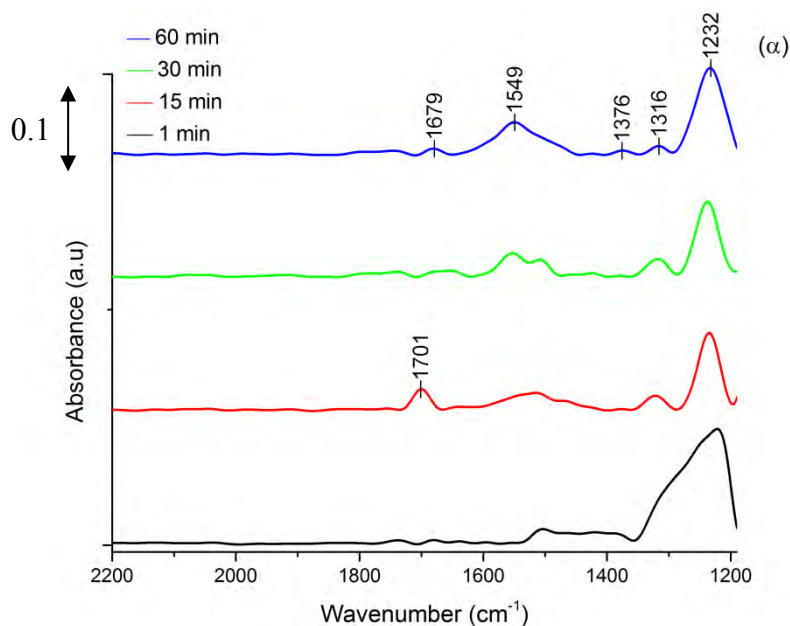
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.27 τα φάσματα που λήφθηκαν στον καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ φαίνεται να σταθεροποιούνται γρηγορότερα από τα πρώτα λεπτά της αντίδρασης σε σχέση με τον καταλύτη Ag/Al₂O₃. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται να συμφωνήσουν με τα αποτελέσματα που προέκυψαν στο Κεφ.4.3.2 και πιθανόν να υποδεικνύουν πιο γρήγορη κινητική προσρόφησης στην περίπτωση του καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃. Επίσης ο σχηματισμός διαφορετικών προσροφημένων ειδών στον κάθε καταλύτη, επιβεβαιώνει την σημαντικότητα της χημικής σύστασης του υποστρώματος στην εκλεκτική καταλυτική αντίδραση του NO, λόγω των διαφορετικών ενδιάμεσων ειδών που βρέθηκαν να σχηματίζονται στην επιφάνεια του υποστρώματος των καταλυτών.

Επιπλέον τα αποτελέσματα που προκύπτουν από το Σχήμα 4.27, όσον αφορά τον σχηματισμό των ενδιάμεσων ειδών σε συνθήκες αντίδρασης NO/EtOH/O₂ έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη βιβλιογραφία [46-52, 63, 65]. Όπως αναφέρεται από πολλούς ερευνητές, τα νιτρικά είδη που σχηματίζονται στο υπόστρωμα και

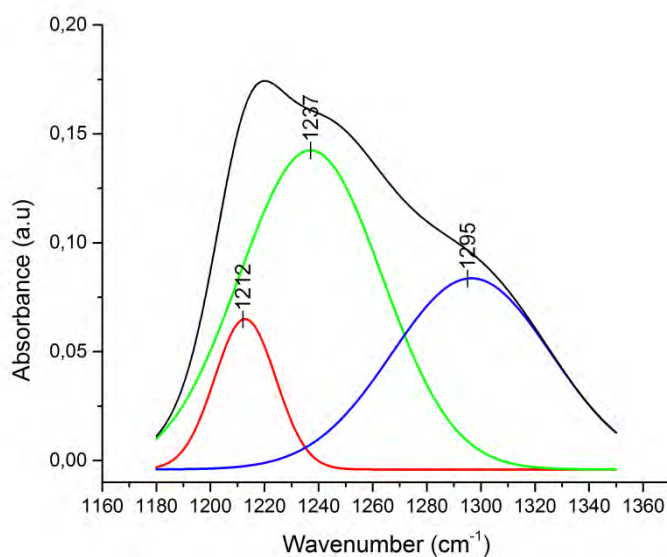
των δύο καταλυτών όπως τα διδοντικά νιρικά ($1520-1640\text{cm}^{-1}$), τα μονοδοντικά νιρικά ($1470-1540\text{cm}^{-1}$) και τα γεφυρωτά νιρικά είδη ($1125-1170\text{cm}^{-1}$) φαίνονται να παρουσιάζουν υψηλή δραστηριότητα κατά την αντίδραση $\text{NO}/\text{EtOH}/\text{O}_2$ ως προς την παραγωγή NCO [63]. Τα είδη NCO , αναφέρονται από ένα μεγάλο αριθμό ερευνητών [46-52, 63-64], ως τα ενδιάμεσα είδη κλειδιά για την μετατροπή των NO_x σε N_2 κατά την αντίδραση της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγή με αιθανόλη. Επίσης τα ενολικά είδη που σχηματίζονται κοντά σε κρυσταλλίτες Al , όπως επίσης και τα acetates σχηματίζονται λόγω της μερικής οξειδωσης της αιθανόλης [46-52]. Οι Yan et.al. παρατήρησαν τον σχηματισμό ενολικών ειδών πάνω ή/και κοντά σε κρυσταλλίτες Ag ($\text{RCH}=\text{CH}-\text{O}-\text{Ag}$, $\text{RCH}=\text{CH}-\text{O}-\text{Al}-\text{Ag}$) [50] σε στηριζόμενους καταλύτες Ag . Οι ερευνητές, παρατήρησαν ότι ο σχηματισμός των συγκεκριμένων ενολικών ειδών, ευνοείται από μεγαλύτερες φορτίσεις μετάλλου σε σχέση με τα ενολικά είδη που προσροφώνται σε κρυσταλλίτες Al , ενώ τα acetates είδη δεν φαίνεται να επηρεάζονται από τη φόρτιση του Ag . Τα ενολικά είδη που σχηματίζονται πάνω ή/και κοντά σε κρυσταλλίτες Ag φαίνεται να προσροφώνται στην ενεργή φάση, κάτι που αποδεικνύει ότι τα θετικά φορτισμένα ιόντα Ag (Ag^+) και οι κρυσταλλίτες Ag ($\text{Ag}_n^{\delta+}$), διαδραματίζουν κύριο ρόλο στον σχηματισμό των ειδών αυτών κατά την αντίδραση $\text{EtOH}-\text{SCR}$ του NO_x σε καταλύτες Ag . Κατέληξαν λοιπόν στο συμπέρασμα, τα είδη που προσροφώνται πάνω ή/και κοντά σε κρυσταλλίτες Ag , επιδεικνύουν μεγαλύτερη ενεργότητα ως προς την αντίδραση $\text{NO}+\text{O}_2$ για τον σχηματισμό $\text{Ag}-\text{NCO}$ ειδών, παρά τα ενολικά είδη που σχηματίζονται σε κρυσταλλίτες Al και τα acetates. Έτσι, οι ερευνητές καταλήγουν ότι το κύριο μονοπάτι της αντίδρασης $\text{EtOH}-\text{SCR}$ για καταλύτες Ag , εμπλέκει τον σχηματισμό των ενολικών ειδών πάνω ή/και κοντά σε κρυσταλλίτες Ag , η οποία ακολουθείται από τον σχηματισμό $-\text{NCO}$ ειδών τα οποία προσροφώνται πάλι στην ενεργή φάση του καταλύτη, αντιδρώντας με $\text{NO}+\text{O}_2$ ή/και νιρικά είδη ως προς τη παραγωγή του τελικού προϊόντος, N_2 .

Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των ερευνητών που αναφέρονται πιο πάνω, ενολικά είδη τα οποία σχηματίζονται πάνω ή/και κοντά σε κρυσταλλίτες Ag παρατηρήθηκαν και στους δύο καταλύτες που μελετήθηκαν κατά την αντίδραση, παρόλο που η φόρτιση του Ag είναι μόλις 0.1% κ.β. Με βάση τη βιβλιογραφία, οι χαμηλές φορτίσεις Ag ευνοούν τον σχηματισμό οξειδωμένων συμπλόκων Ag [24,25]. Τα θετικά και αρνητικά φορτισμένα nitrosyls που φαίνονται να σχηματίζονται σε πολύ μικρούς κρυσταλλίτες Ag (4-8 ατόμων) και ταυτοποιήθηκαν πρώτη φορά πειραματικά στην παρούσα Δ.Δ., φαίνεται να ευνοούν τον σχηματισμό των ενολικών ειδών πάνω ή/και κοντά σε κρυσταλλίτες Ag .

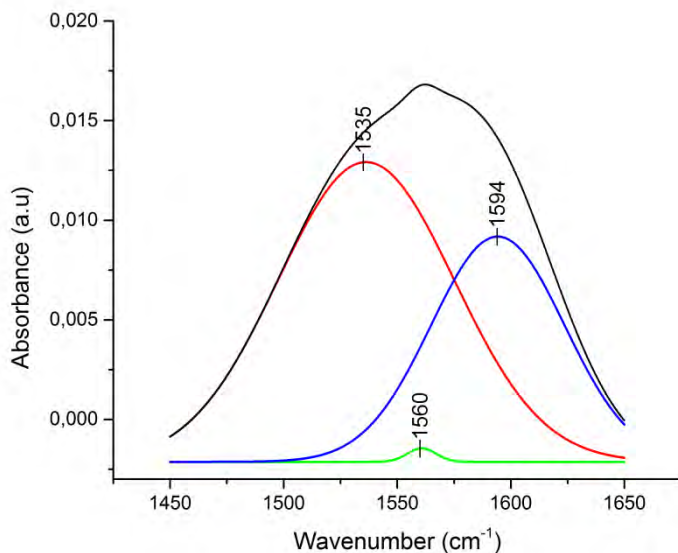
Στο Σχήμα 4.27, φαίνεται καθαρά ότι τα φάσματα που λήφθηκαν στον καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ παρουσιάζουν κορυφές απορρόφησης οι οποίες αντιστοιχούν στον σχηματισμό των ενολικών ειδών αυτών. Αντίθετα τα φάσματα του καταλύτη Ag/Al₂O₃ δεν φαίνεται να παρουσιάζουν αντίστοιχες κορυφές. Έτσι μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι η καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά που παρουσιάζει ο καταλύτης Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ ως προς την αντίδραση EtOH-SCR του NO, σε σχέση με τον καταλύτη Ag/Al₂O₃ οφείλεται κυρίως στα διαφορετικά ενολικά είδη που σχηματίζονται κατά την αντίδραση τα οποία ευνοούν σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό την αντίδραση NO+O₂ για τον σχηματισμό Ag-NCO ειδών, και κατ' επέκταση την αναγωγή των NO_x ως προς την αντίδραση NO/EtOH/O₂.



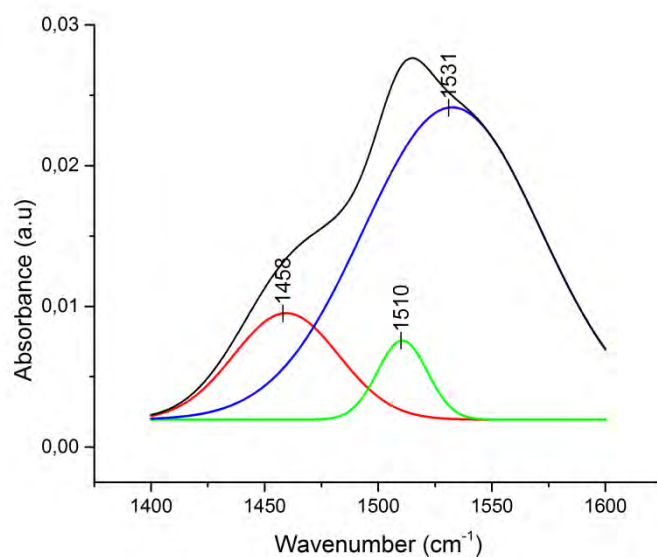
Σχήμα 4.27: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν μετά από αντίδραση NO/EtOH/O₂ στους 250°C, σε χρόνο 1, 15, 30, 60 min, στους καταλύτες Ag/Al₂O₃ (α) και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ (β). Συνθήκες Αντίδρασης: NO=500 ppm, EtOH=0.1 vol%, O₂=5 vol%, H₂O=5 vol%, W=0.3g, GHSV=40.000 h⁻¹.



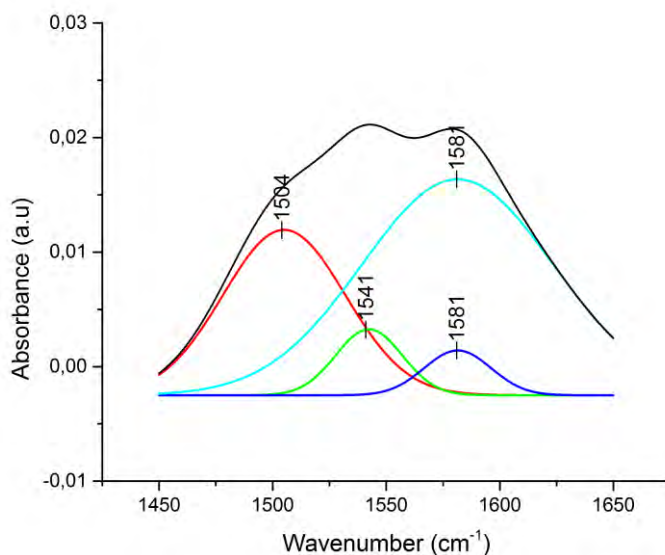
Σχήμα 4.28: Αποσυνέλιξη φάσματος DRIFTS στην περιοχή $1360\text{-}1160\text{ cm}^{-1}$ που λήφθηκε στον καταλύτη $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ μετά από προσρόφηση $\text{NO}/\text{EtOH}/\text{O}_2$ για 1 min στους 250°C .



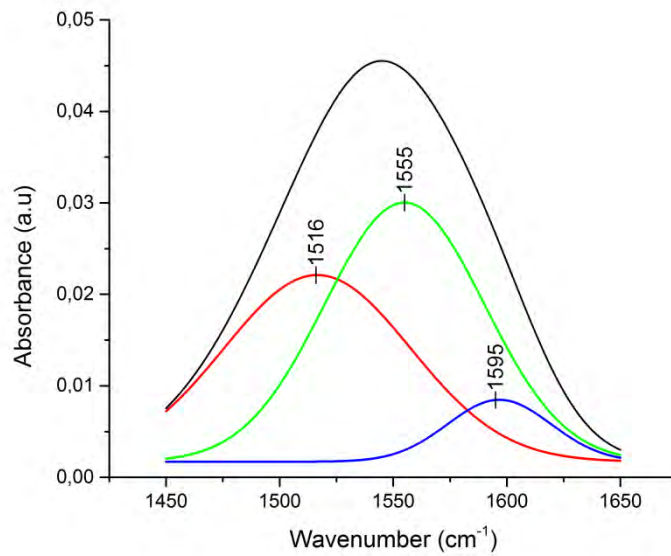
Σχήμα 4.29: Αποσυνέλιξη φάσματος DRIFTS στην περιοχή $1650\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ που λήφθηκε στον καταλύτη $\text{Ag}/\text{MgO}\text{-}\text{CeO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ μετά από προσρόφηση $\text{NO}/\text{EtOH}/\text{O}_2$ για 1 min στους 250°C .



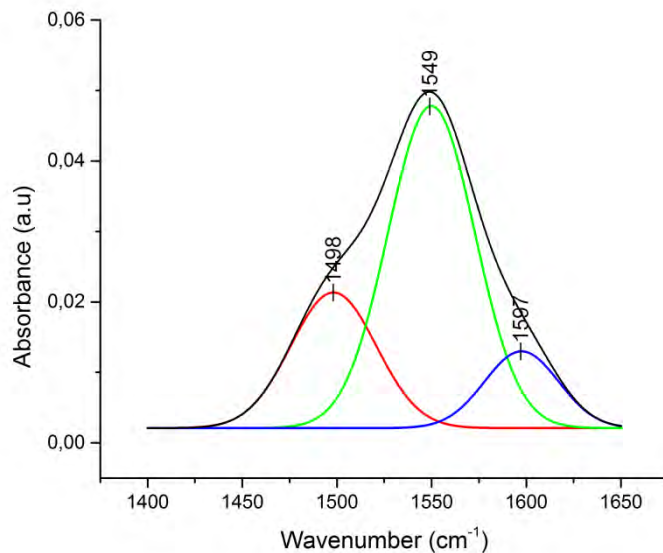
Σχήμα 4.30: Αποσυνέλιξη φάσματος DRIFTS στην περιοχή 1600-1400 cm⁻¹ που λήφθηκε στον καταλύτη Ag/Al₂O₃ μετά από προσρόφηση NO/EtOH/O₂ για 15 min στους 250°C.



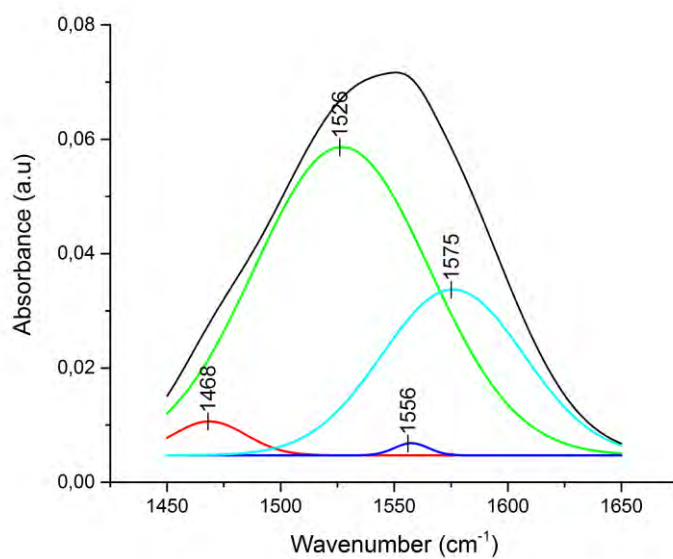
Σχήμα 4.31: Αποσυνέλιξη φάσματος DRIFTS στην περιοχή 1650-1450 cm⁻¹ που λήφθηκε στον καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση NO/EtOH/O₂ για 15 min στους 250°C.



Σχήμα 4.32: Αποσυνέλιξη φάσματος DRIFTS στην περιοχή $1650\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ που λήφθηκε στον καταλύτη $\text{Ag/MgO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ μετά από προσρόφηση NO/EtOH/O_2 για 30 min στους 250°C .



Σχήμα 4.33: Αποσυνέλιξη φάσματος DRIFTS στην περιοχή $1400\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ που λήφθηκε στον καταλύτη $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ μετά από προσρόφηση NO/EtOH/O_2 για 60 min στους 250°C .



Σχήμα 4.34: Αποσυνέλιξη φάσματος DRIFTS στην περιοχή 1450-1650 cm⁻¹ που λήφθηκε στον καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση NO/EtOH/O₂ για 60 min στους 250°C.

4.3.4. Ταυτοποίηση Χημικής Δομής Ενεργών και μη Ενεργών Ενδιάμεσων Ειδών σε Συνθήκες Αντίδρασης NO/EtOH/O₂ – Χρήση Τεχνικής SSITKA

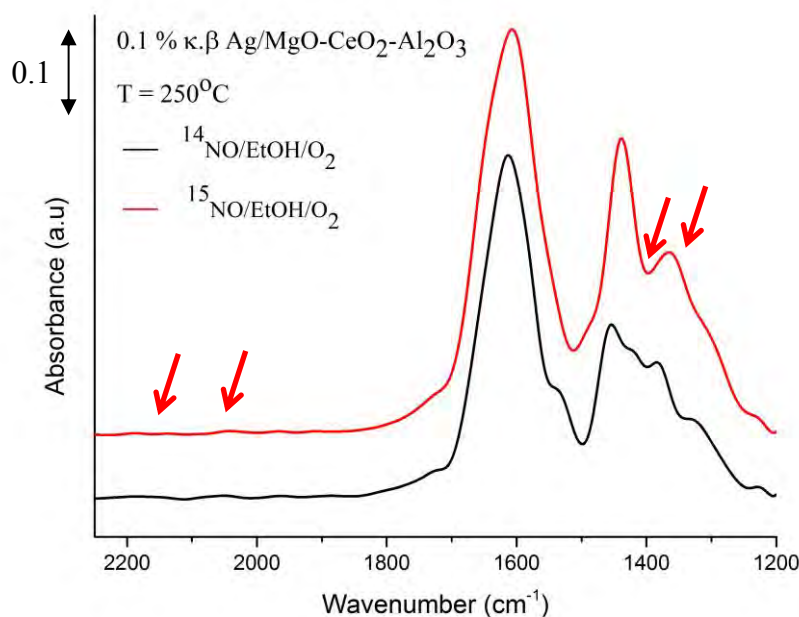
Η τεχνική ισοτοπικής εναλλαγής σε σταθερή κατάσταση με χρήση ισοτόπων (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis, SSITKA) με φασματοσκοπία DRIFTS αποτελεί μια πολύ ισχυρή τεχνική με την οποία γίνεται δυνατή η ταυτοποίησης και διάκριση των ενδιάμεσων ειδών μιας αντίδρασης σε ενεργά (active) και μη ενεργά (inactive spectator) ενδιάμεσα είδη [56, 57].

Η χημική δομή των ενεργών και μη ενεργών ενδιάμεσων ειδών που συμμετέχουν στην αντίδραση EtOH-SCR του NO για τον καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃, μελετήθηκε με πειράματα SSITKA σε κελί DRIFTS το οποίο χρησιμοποιείται ως μικροαντιδραστήρας. Τα φάσματα DRIFTS λήφθηκαν αρχικά μετά από 30 min αντίδρασης και την επίτευξη μόνιμης κατάστασης (steady state), με αέριο μείγμα ¹⁴NO/EtOH/O₂. Στη συνέχεια, ακολούθησε ισοτοπική εναλλαγή της αέριας τροφοδοσίας στα μείγματα ¹⁵NO/EtOH/O₂ (Πείραμα Α) και NO/EtOH/¹⁸O₂ (Πείραμα Β) και αφού επιτεύχθηκε νέα κατάσταση ισορροπίας λήφθηκαν φάσματα DRIFTS.

4.3.4.1 Πειράματα SSITKA-DRIFTS με ισότοπο NO (¹⁵NO)

Στο Σχήμα 4.35 που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα φάσματα DRIFTS που καταγράφηκαν στην περιοχή 2250-1200 cm⁻¹ για το καταλυτικό σύστημα 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ σε θερμοκρασία 250°C, κάτω από ισοτοπική και μη αέρια τροφοδοσία. Η σύσταση της αέριας τροφοδοσίας που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα SSITKA-DRIFTS ήταν 0.05 %κ.ο. NO/0.1 %κ.ο. EtOH/5 %κ.ο. O₂/94.85 %κ.ο. He. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.42, το σχήμα αλλά και η θέση ορισμένων κορυφών απορρόφησης IR μεταβάλλεται κάτω από το ισοτοπικό μείγμα ¹⁵NO/EtOH/O₂.

Ακολούθως πραγματοποιήθηκε προσεκτική αποσυνέλιξη και προσομοίωση (curve fitting) περιοχών των φασμάτων που παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.36. Οι κορυφές που μετακινούνται σε χαμηλότερους κυματάριθμους και στις δύο περιπτώσεις ισοτοπικής αλλαγής του αέριου ρεύματος της τροφοδοσίας αντιστοιχούν σε ενεργά προσροφημένα ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης NO/EtOH/O₂. Αντίθετα, τα μη ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης δεν συμμετέχουν στην αντίδραση με αποτέλεσμα να μην παρουσιάζουν ισοτοπική μετατόπιση στο φάσμα FTIR.



Σχήμα 4.35: Φάσματα in situ SSITKA-DRIFTS που λήφθηκαν μετά από 30 min αντίδρασης σε $^{14}\text{NO}/\text{EtOH}/\text{O}_2$ (—) και μετά από 30 min στο ισοτοπικό μείγμα $^{15}\text{NO}/\text{EtOH}/\text{O}_2$ (—) για τον καταλύτη 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ σε θερμοκρασία 250°C. Συνθήκες Αντίδρασης: NO=500 ppm, EtOH=0.1 vol%, O₂=5 vol%, H₂O=5 vol%, W=0.3g, GHSV=40.000 h⁻¹.

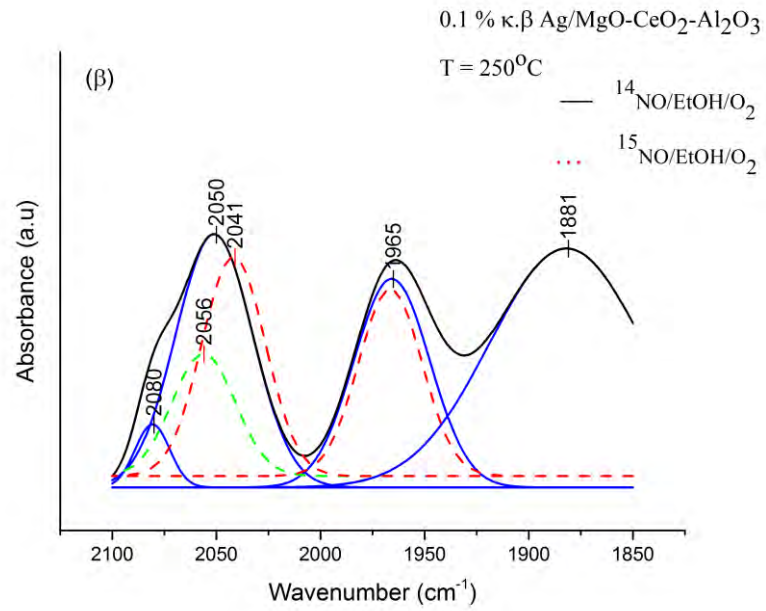
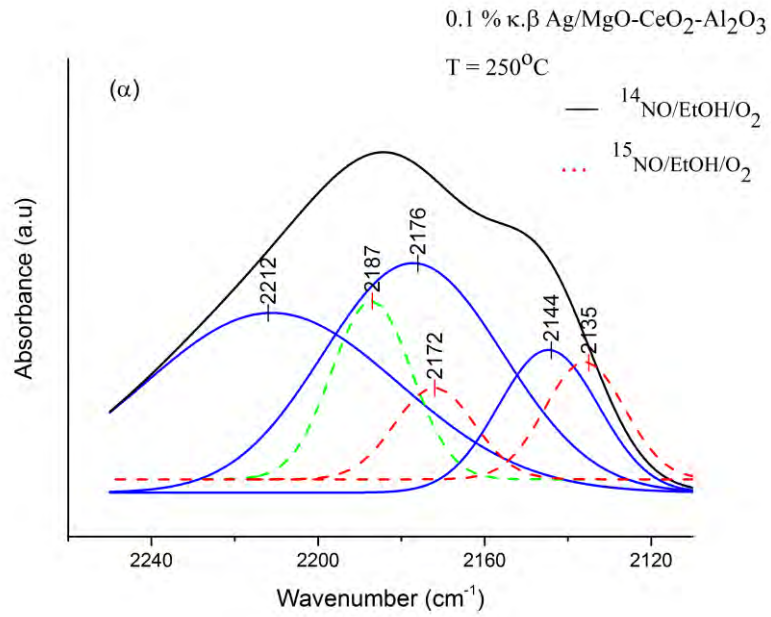
Στο Σχήμα 4.36 παρουσιάζονται οι μετατοπίσεις των κορυφών που παρατηρούνται στο φάσμα DRIFTS που λήφθηκε κατά την εναλλαγή της αέριας τροφοδοσίας με ισότοπο NO. Με μαύρο χρώμα (—) παρουσιάζεται το συνολικό φάσμα που λήφθηκε κατά την αέρια τροφοδοσία $^{14}\text{NO}/\text{EtOH}/\text{O}_2$, με μπλε χρώμα οι κορυφές που προκύπτουν από την αποσυνέλιξη του φάσματος (—), με διακεκομμένη γραμμή σε κόκκινο χρώμα (---) οι κορυφές που προκύπτουν από την αποσυνέλιξη του φάσματος που λήφθηκε κάτω από το ισοτοπικό αέριο μείγμα $^{15}\text{NO}/\text{EtOH}/\text{O}_2$ και με διακεκομμένη γραμμή σε πράσινο χρώμα (---) οι κορυφές που έδωσαν ισοτοπική μετατόπιση.

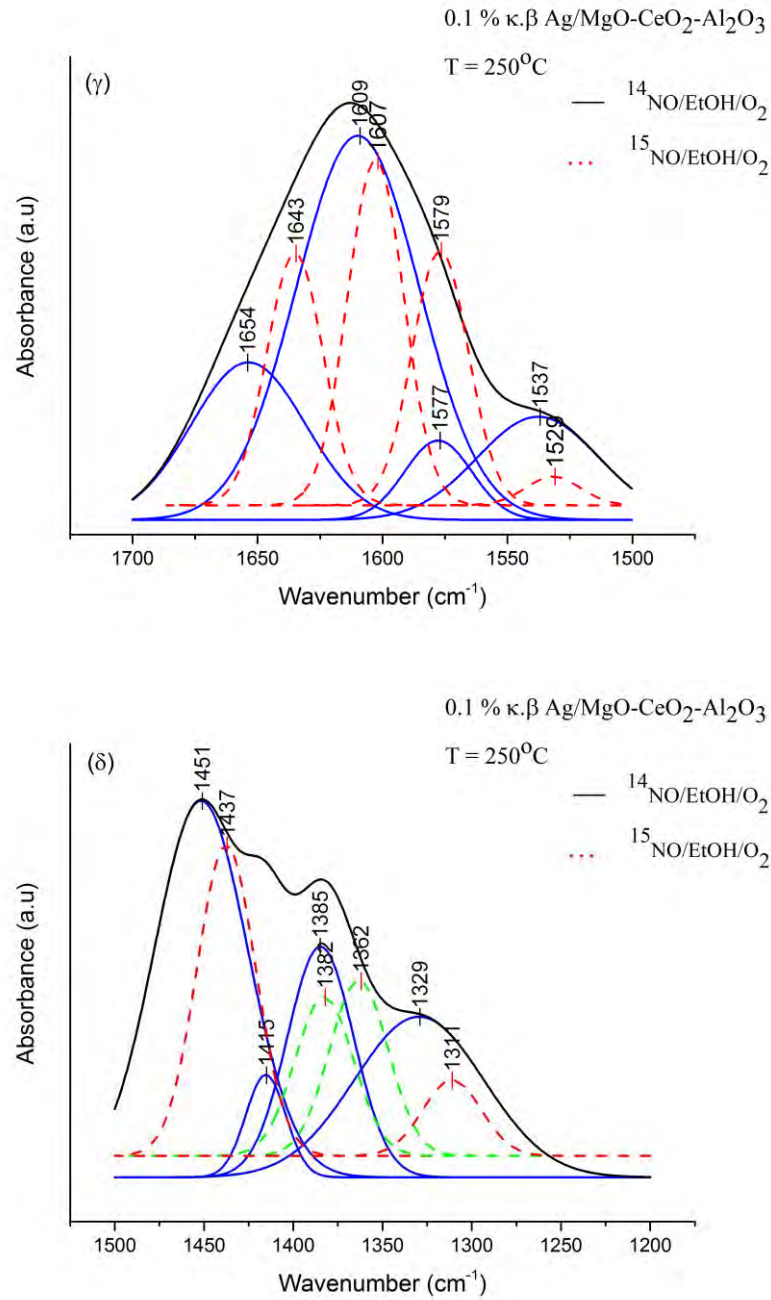
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.36(α), η μετατόπιση στο φάσμα που παρατηρείται από τους 2212 στους 2187 cm⁻¹ και η μετατόπιση στο φάσμα από τους 2080 στους 2056 cm⁻¹ (Σχήμα 4.36(β)) αποδίδεται στον σχηματισμό προσροφημένων, μερικώς φορτισμένων nitrosyls σε μεταλλικά κατιόντα του υποστρώματος. Οι Costa et al. [44], μελέτησαν την αντίδραση NO/H₂/O₂ σε καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ όπου παρατήρησαν ότι η ισοτοπική μετατόπιση κορυφής οφειλόταν σε nitrosyls είδη προσροφημένα σε γειτονικά κέντρα

μετάλλου-οξυγόνου της επιφάνειας του CeO_2 . Ο σχηματισμός των ενεργών ενδιάμεσων ειδών NO_x στην επιφάνεια του υποστρώματος κοντά στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος ($\text{M-NO}_2^{\delta+}$, $\text{M-NO}^{\delta+}$) φαίνεται να δικαιολογεί τον σημαντικό ρόλο που παίζει η χημική σύσταση του υποστρώματος των στηριζομένων καταλυτών Ag, στην ενεργότητα και εκλεκτικότητα της αντίδρασης.

Επιπλέον, η μετατόπιση που φαίνεται στο φάσμα DRIFTS του Σχήματος 4.36(δ), από 1415 σε 1382 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία nitrosyls ειδών στην επιφάνεια του υποστρώματος κοντά στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος ($\text{M-NO}_2^{\delta+}$) [44]. Η κορυφή που παρουσιάζει μετατόπιση στους 1385 σε 1362 cm^{-1} αποδίδεται στη μη συμμετρική (ν_a) δόνηση του N-O₂ του chelating nitrite είδους (NO_2^-) στο υπόστρωμα του καταλύτη [37, 39, 52].

Με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων SSITKA-DRIFTS στον καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ που παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.35 και 4.36, δεν παρατηρούνται άλλα προσροφημένα είδη NO_x που να παρουσιάζουν ισοτοπική μετατόπιση των κορυφών τους στο φάσμα IR. Είδη NO_x που δημιουργούνται κατά την αντίδραση $^{14}\text{NO}/\text{EtOH}/\text{O}_2$ προσροφώνται στη καταλυτική επιφάνεια, αλλά παρόλα αυτά δεν συμμετέχουν στην παραγωγή των τελικών προϊόντων της αντίδρασης. Έτσι, οι κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα DRIFTS στο Σχήμα 4.43(α) στους 2176 και 2144 cm^{-1} ανήκουν στα μη ενεργά nitrosyls είδη που σχηματίζονται στο MgO ή/και στο CeO_2 [41]. Επίσης οι κορυφές που εμφανίζονται στους 2050, 1965 και 1881 cm^{-1} (Σχήμα 4.36(β)), οφείλονται στα μη δραστικά nitrosyls είδη που σχηματίζονται σε πολύ μικρούς κρυσταλλίτες (συμπλέγματα) αργύρου (4-8 άτομα) [44, 45]. Άλλα μη δραστικά είδη NO_x , που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη είναι τα διδοντικά νιτρικά είδη τα οποία παρατηρούνται στους 1609 cm^{-1} και τα μονοδοντικά νιτρικά είδη στους 1537 cm^{-1} (Σχήμα 4.36(γ)) [39, 52].

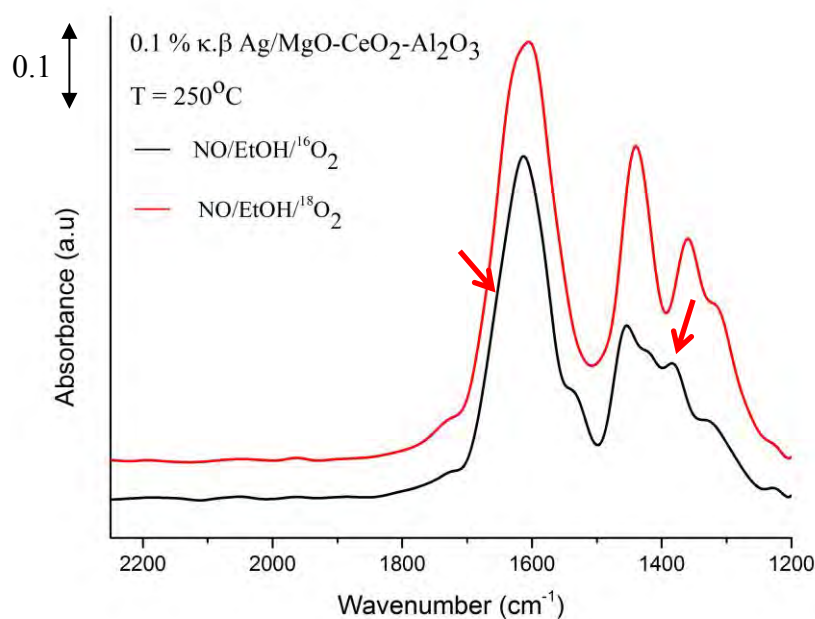




Σχήμα 4.36: Μετατοπίσεις κορυφών που παρατηρούνται στο φάσμα DRIFTS κατά την ισοτοπική εναλλαγή της αέριας τροφοδοσίας ¹⁴NO/EtOH/O₂ σε ¹⁵NO/EtOH/O₂: συνολικό φάσμα που λήφθηκε με τροφοδοσία ¹⁴NO/EtOH/O₂ (—), κορυφές που προκύπτουν από την αποσυνέλιξη του φάσματος (—), κορυφές που προκύπτουν από την αποσυνέλιξη του φάσματος με τροφοδοσία ¹⁵NO/EtOH/O₂ (---), κορυφές που έδωσαν ισοτοπική μετατόπιση(-- -).

4.3.4.1 Πειράματα SSITKA-DRIFTS με ισότοπο O_2 (O_2^{18})

Στο Σχήμα 4.37 που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα φάσματα DRIFTS που καταγράφηκαν στην περιοχή $2250-1200\text{ cm}^{-1}$ για το καταλυτικό σύστημα 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ σε θερμοκρασία 250°C, κάτω από ισοτοπική και μη αέρια τροφοδοσία. Η σύσταση της αέριας τροφοδοσίας που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα SSITKA-DRIFTS ήταν 0.05 %κ.ο. NO/0.1 %κ.ο. EtOH/5 %κ.ο. O₂/94.85 %κ.ο. He. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.37, το σχήμα αλλά και η θέση ορισμένων κορυφών απορρόφησης IR μεταβάλλεται κάτω από το ισοτοπικό μείγμα NO/EtOH/¹⁸O₂.



Σχήμα 4.37: Φάσματα in situ SSITKA-DRIFTS που λήφθηκαν μετά από 30 min αντίδρασης σε NO/EtOH/O₂¹⁶ (—) και μετά από 30 min στο ισοτοπικό μείγμα NO/EtOH/¹⁸O₂ (—) για τον καταλύτη 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ σε θερμοκρασία 250°C. Συνθήκες Αντίδρασης: NO=500 ppm, EtOH=0.1 vol%, O₂=5 vol%, H₂O=5 vol%, W=0.3g, GHSV=40.000 h⁻¹.

Ακολούθως πραγματοποιήθηκε προσεκτική αποσυνέλιξη και προσομοίωση (curve fitting) περιοχών των φασμάτων που παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.37. Οι κορυφές που μετακινούνται σε χαμηλότερους κυματάριθμους και στις δύο περιπτώσεις ισοτοπικής αλλαγής του αέριου ρεύματος της τροφοδοσίας αντιστοιχούν σε ενεργά προσροφημένα ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης NO/EtOH/O₂. Αντίθετα, τα μη ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης δεν συμμετέχουν στην αντίδραση με αποτέλεσμα να μην παρουσιάζουν ισοτοπική μετατόπιση στο φάσμα FTIR.

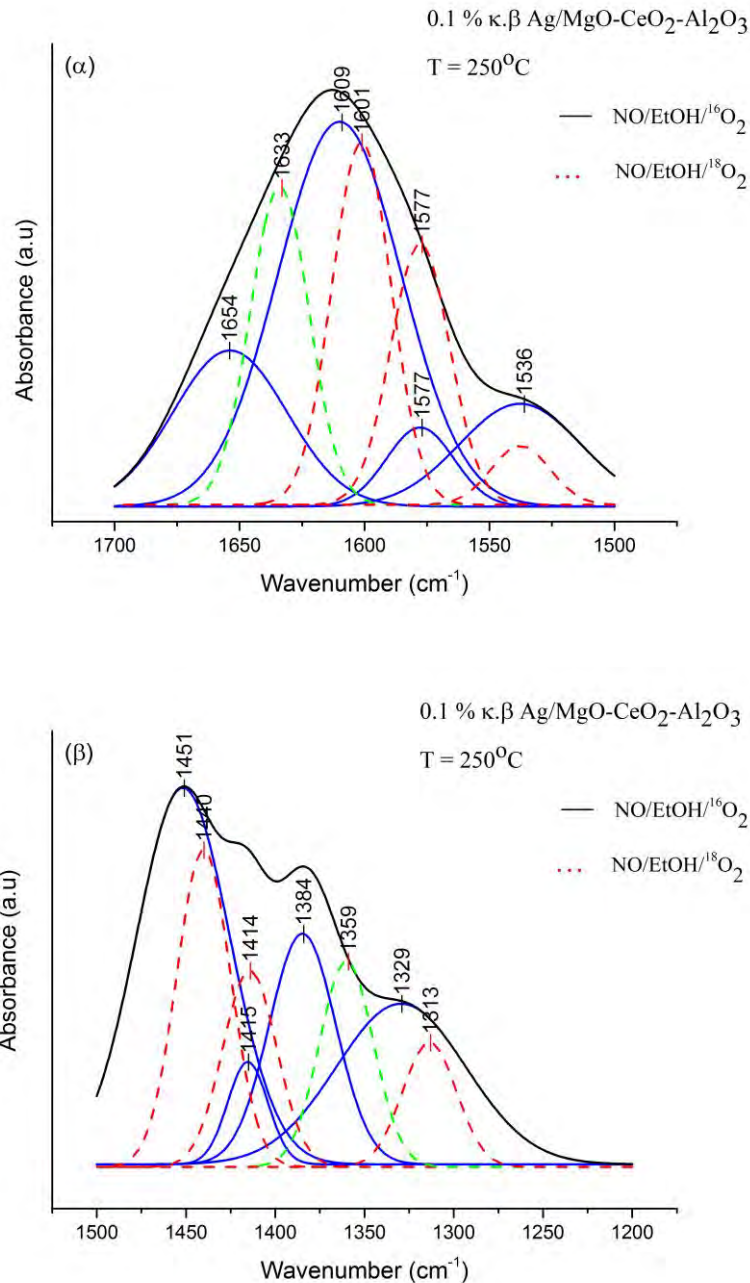
Στο Σχήμα 4.38 παρουσιάζονται οι μετατοπίσεις των κορυφών που παρατηρούνται στο φάσμα DRIFTS που λήφθηκε κατά την εναλλαγή της αέριας τροφοδοσίας με ισότοπο O₂. Με μαύρο χρώμα (—) παρουσιάζεται το συνολικό φάσμα που λήφθηκε κατά την αέρια τροφοδοσία NO/EtOH/¹⁶O₂, με μπλε χρώμα οι κορυφές που προκύπτουν από την αποσυνέλιξη του φάσματος (—), με διακεκομμένη γραμμή σε κόκκινο χρώμα (---) οι κορυφές που προκύπτουν από την αποσυνέλιξη του φάσματος που λήφθηκε κάτω από το ισοτοπικό αέριο μείγμα NO/EtOH/¹⁸O₂ και με διακεκομμένη γραμμή σε πράσινο χρώμα (---) οι κορυφές που έδωσαν ισοτοπική μετατόπιση.

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.38(α), μόνο μία κορυφή απορρόφησης παρουσιάζει ισοτοπική μετατόπιση κατά την εναλλαγή της αέριας τροφοδοσίας σε NO/EtOH/¹⁸O₂. Η μετατόπιση στο φάσμα που παρατηρείται από τους 1654 στους 1633 cm⁻¹ αποδίδεται στην παρουσία ενολικών ειδών τα οποία προσροφώνται πάνω ή/και κοντά σε κρυσταλλίτες αργύρου (CH₂=CH-O-Ag, CH₂=CH-CH=CH-O-Al-Ag). Οι Yu [48] και Wu [57] με τη χρήση τεχνικής DRIFTS μελέτησαν λεπτομερώς τον μηχανισμό της εκλεκτικής καταλυτικής αντίδρασης των NO_x με χρήση αιθανόλης για το καταλυτικό σύστημα Ag/Al₂O₃. Τα αποτελέσματα αυτά οδήγησαν τους ερευνητές στο συμπέρασμα ότι οι ενολικές ενώσεις που προκύπτουν από τη μερική οξείδωση της αιθανόλης στον καταλύτη Ag/Al₂O₃, και προσροφώνται μόνο πάνω ή/κοντά σε κέντρα Ag και αντιδρώντας με προσροφημένα είδη NO_x σχηματίζουν είδη Ag_n^{δ+}-NCO στην επιφάνεια του Ag. Επίσης, η μετατόπιση της κορυφής από 1384 σε 1359 cm⁻¹ (Σχήμα 4.38(β)) οφείλεται στον σχηματισμό ενολικών ειδών προσροφημένα πάνω ή/και κοντά σε κρυσταλλίτες Al (RCH=CH-O-Al) [46-51]. Τα αποτελέσματα τα οποία προκύπτουν από το Σχήμα 4.38, έρχονται σε συμφωνία με άλλους ερευνητές, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι οι ενολικές ενώσεις που προκύπτουν από τη μερική οξείδωση της αιθανόλης στον καταλύτη Ag/Al₂O₃, αντιδρούν με προσροφημένα είδη

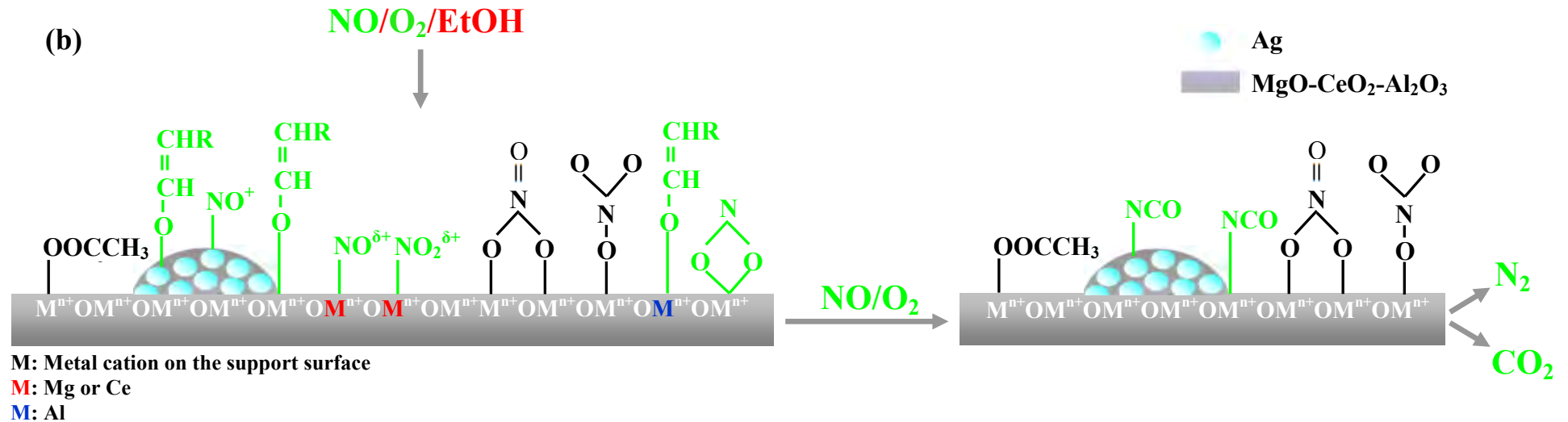
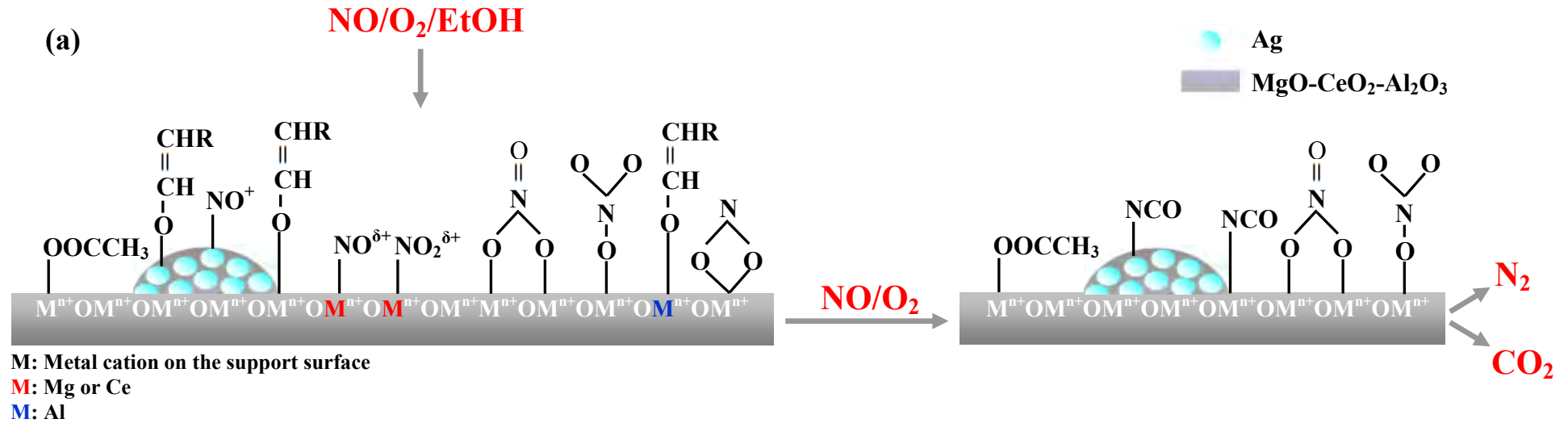
NO και παίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό των ειδών-NCO άρα και στην υψηλή μετατροπή των NO_x κατά την αντίδραση EtOH-SCR [46-51]. Τα αποτελέσματα της παρούσας Δ.Δ έρχονται σε συμφωνία με τα πιο πάνω αποτελέσματα αφού τα ενολικά είδη αυτά, βρέθηκαν να είναι ενεργά ενδιάμεσα είδη και να συμμετέχουν στο μηχανισμό της αντίδρασης EtOH-SCR.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι κάτω από ισοτοπική ροή τροφοδοσίας (NO/EtOH/¹⁸O₂) δεν παρατηρείται άλλη ισοτοπική μετατόπιση κορυφής που εμφανίζεται στο φάσμα FTIR. Οι κορυφές απορρόφησης που προκύπτουν στους 1577 cm⁻¹ (Σχήμα 4.38(α)) και 1451 cm⁻¹ (Σχήμα 4.38(β)) αποδίδονται σε μη ενεργά acetate είδη προσροφημένα στο υπόστρωμα του καταλύτη τα οποία δεν διαδραματίζουν κανένα σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό των ειδών-NCO, άρα και στην υψηλή μετατροπή των NO_x κατά την αντίδραση EtOH-SCR [48, 57, 58, 64].

Οι πληροφορίες που εξάγονται όσο αφορά το μηχανισμό της αντίδρασης NO/EtOH/O₂ για τον στηριζόμενο καταλύτη Ag σε μεικτό οξειδικό υπόστρωμα MgO-CeO₂-Al₂O₃ σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας Δ.Δ. (TPSR και SSITKA) συνοψίζεται στο Σχήμα 4.39.



Σχήμα 4.38: Μετατοπίσεις κορυφών που παρατηρούνται στο φάσμα DRIFTS κατά την ισοτοπική εναλλαγή της αέριας τροφοδοσίας NO/EtOH/¹⁶O₂ σε NO/EtOH/¹⁸O₂: συνολικό φάσμα που λήφθηκε με τροφοδοσία NO/EtOH/¹⁶O₂ (—), κορυφές που προκύπτουν από την αποσυνέλιξη του φάσματος (—), κορυφές που προκύπτουν από την αποσυνέλιξη του φάσματος με τροφοδοσία NO/EtOH/¹⁸O₂ (- - -), κορυφές που έδωσαν ισοτοπική μετατόπιση(- - -).



4.4 Κινητικές Μελέτες

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή διεξήχθησαν πειράματα που αφορούν τη μελέτη της κινητικής που ακολουθεί η καταλυτική αντίδραση NO/EtOH/O₂ στα καταλυτικά συστήματα 0.1%κ.β. Ag/Al₂O₃ και 0.1%κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃. Συγκεκριμένα, σχεδιάστηκαν και εκτελέστηκαν πειράματα με σκοπό την εύρεση της τάξης αντίδρασης ως προς τα αντιδρώντα (μονοξείδιο του αζώτου, οξυγόνο και αιθανόλη) και κατανόηση της δράσης τους στην αντίδραση SCR του NO, καθώς επίσης και συγκριτικά πειράματα για τον προσδιορισμό της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης της υπ' όψιν αντίδρασης για τους εν λόγω καταλύτες.

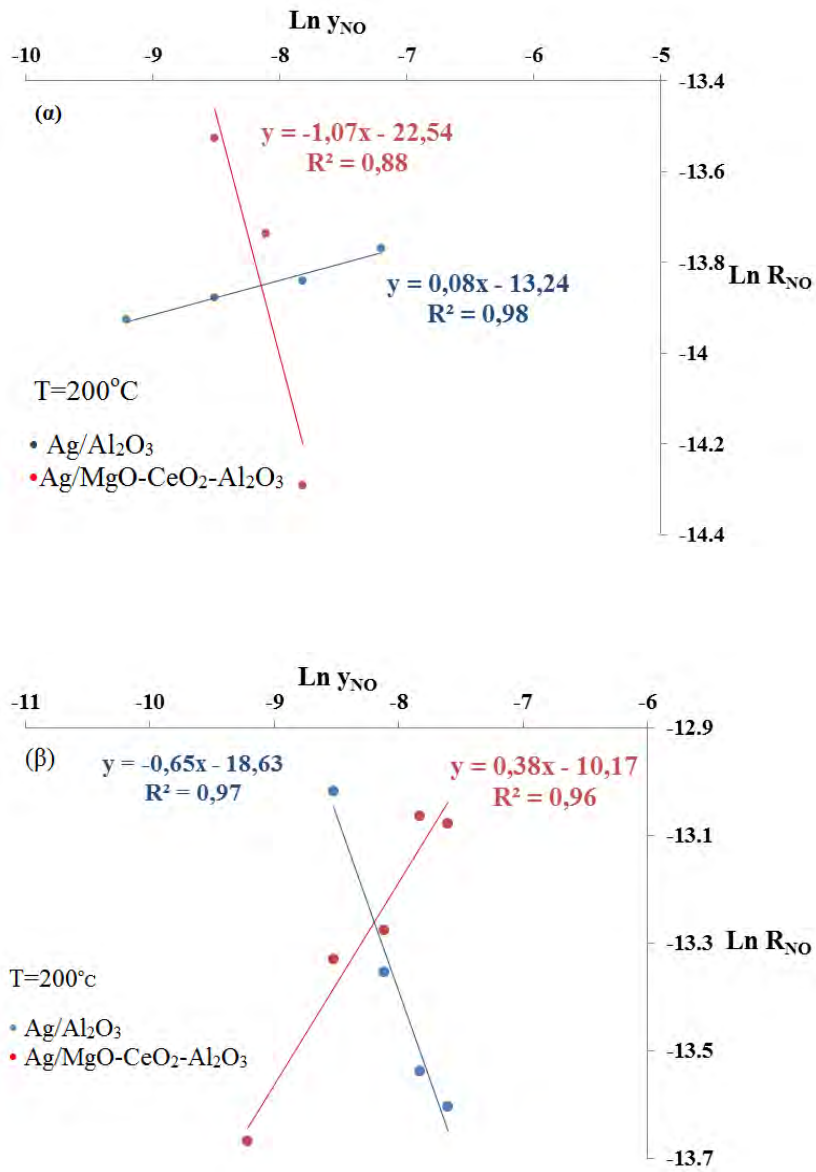
4.4.1 Εύρεση Τάξης Αντιδρώντων

Η τάξη μιας αντίδρασης ως προς κάθε ένα από τα αντιδρώντα αποτελεί μια σημαντική παράμετρο η οποία καθορίζει την κινητική της αντίδρασης. Ο υπολογισμός της τάξης αντίδρασης ως προς ένα συγκεκριμένο αντιδρών γίνεται με τη βοήθεια της εμπειρικής Εξίσωσης 4.1 και πειραματικών δεδομένων του ρυθμού της αντίδρασης. Ο προσδιορισμός της τάξης της αντίδρασης για ένα συγκεκριμένο αντιδρών προκύπτει με την μεταβολή της συγκέντρωσης του συγκεκριμένου αντιδρώντος στην τροφοδοσία, ενώ παράλληλα διατηρούνται σταθερές οι συγκεντρώσεις των υπολοίπων αντιδρώντων, με την ταυτόχρονη μέτρηση του ρυθμού της αντίδρασης.

$$R_{NO} = k * y_{NO}^x * y_{EtOH}^w * y_{O_2}^z \quad (4.1)$$

Η τιμή της τάξης αντίδρασης ως προς ένα συγκεκριμένο αντιδρών υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας που προκύπτει από το γράφημα του λογαρίθμου του ρυθμού της αντίδρασης ως προς τον λογάριθμο της συγκέντρωσης του συγκεκριμένου αντιδρώντος.

Στα Σχήματα 4.40-4.42 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που έχουν ληφθεί όσον αφορά τον υπολογισμό τάξης της αντίδρασης ως προς το NO, O₂ και EtOH αντίστοιχα, για τους καταλύτες Ag/Al₂O₃ και Ag/Al₂O₃-MgO-CeO₂.



Σχήμα 4.40: Διαγράμματα υπολογισμού τάξης αντίδρασης ως προς το NO για τους καταλύτες 0.1%Ag/Al₂O₃ (•) και 0.1% Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ (•) στις θερμοκρασίες 200^o C (α) και 300^o C (β).

Στο Σχήμα 4.40 παρουσιάζεται η εξάρτηση του κινητικού ρυθμού κατανάλωσης NO από τη συγκέντρωση του NO στο μείγμα τροφοδοσίας για τους δύο υπό μελέτη καταλύτες για θερμοκρασίες αντίδρασης 200°C και 300°C. Οι τιμές των τάξεων της αντίδρασης όπως έχει ήδη αναφερθεί, ισούνται με την κλίση των ευθειών στο Σχήμα 4.40 για τους καταλύτες που έχουν μελετηθεί και αναφέρονται στον Πίνακα 4.5. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.5, η τάξη της αντίδρασης ως προς το NO είναι θετική για το καταλύτη 0.1%Ag/Al₂O₃ για τους 200°C και αρνητική για τους 300°C, ενώ ακριβώς το αντίθετο παρατηρείται για τον καταλύτη 0.1% Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃. Η τάξη αντίδρασης που έχει υπολογιστεί για κάθε αντιδρών για τον πρώτο καταλύτη συμφωνούν με αυτές που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία (Πίνακας 4.3) [48].

Η πιο αρνητική τάξη ως προς το NO που βρέθηκε για τον καταλύτη Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ για την θερμοκρασία των 200°C σε σχέση με τον καταλύτη Ag/Al₂O₃ τονίζει τη σημασία της επίδρασης του υποστρώματος στη καταλυτική συμπεριφορά των στηριζόμενων καταλυτών Ag. Η αρνητική τάξη αντίδρασης μπορεί να εξηγηθεί ως ακολούθως. Η αύξηση της συγκέντρωσης NO στο μείγμα τροφοδοσίας αναμένεται να αυξάνει την επιφανειακή κάλυψη των NO_x στην επιφάνεια του καταλύτη και επομένως να ευνοεί τη μείωση της επιφανειακής κάλυψης της αιθανόλης με συνεπακόλουθο τη μείωση του ρυθμού της αντίδρασης. Οι Johnson et al. [51] από μελέτες DRIFTS που διεξήγαγαν στον καταλύτη 2 %κ.β. Ag/γ-Al₂O₃, συσχέτισαν την αρνητική τάξη αντίδρασης ως προς NO με τον σχηματισμό ισχυρά προσροφημένων νιτρικών ειδών απουσία αιθανόλης και παρουσία οξυγόνου στο ρεύμα τροφοδοσίας. Η παρουσία αιθανόλης και υδρογόνου από τη διασπαστική προσρόφηση της τελευταίας βρέθηκε να ενισχύει τη διάσπαση των προσροφημένων νιτρικών προς NO₂ (g). Είναι επίσης πιθανό, η αύξηση της συγκέντρωσης NO στην αέρια φάση να ευνοεί τον σχηματισμό διαφορετικών ειδών προσροφημένων NO_x τόσο στο μέταλλο, όσο και στο υπόστρωμα, τα οποία να είναι λιγότερο ενεργά. Επιπλέον, στους 300°C αυξάνεται η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης k (με βάση την εξίσωση Arrhenius) λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας και με την αύξηση της συγκέντρωσης του NO στο ρεύμα τροφοδοσίας αυξάνεται κατά πολύ ο ρυθμός της αντίδρασης κάτι που ευνοεί την εκρόφιση των προϊόντων και οδηγεί σε ελαφρώς θετική τάξη αντίδρασης.

Πίνακας 4.5: Τάξη αντίδρασης ως προς τα αντιδρώντα NO, O₂ και EtOH για τους καταλύτες Ag/Al₂O₃ και Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ στους 200 και 300°C.

Αντιδρών	Τάξη Αντίδρασης, $d[\text{NO}]/dt=k[\text{NO}]^x[\text{EtOH}]^y[\text{O}_2]^z$				
	Ag/Al ₂ O ₃			Ag/MgO-CeO ₂ -Al ₂ O ₃	
	200°C ^a	300°C ^a	240-280°C ^b	200°C ^a	300°C ^a
NO	0.08	-0.65	-0.28	-1.07	0.38
O₂	0.50	0.26	----	0.29	-0.18
EtOH	1.50	0.30	0.34	0.41	0.42

^a παρούσα μελέτη

^b 2 %κ.β. Ag/γ-Al₂O₃ [51]

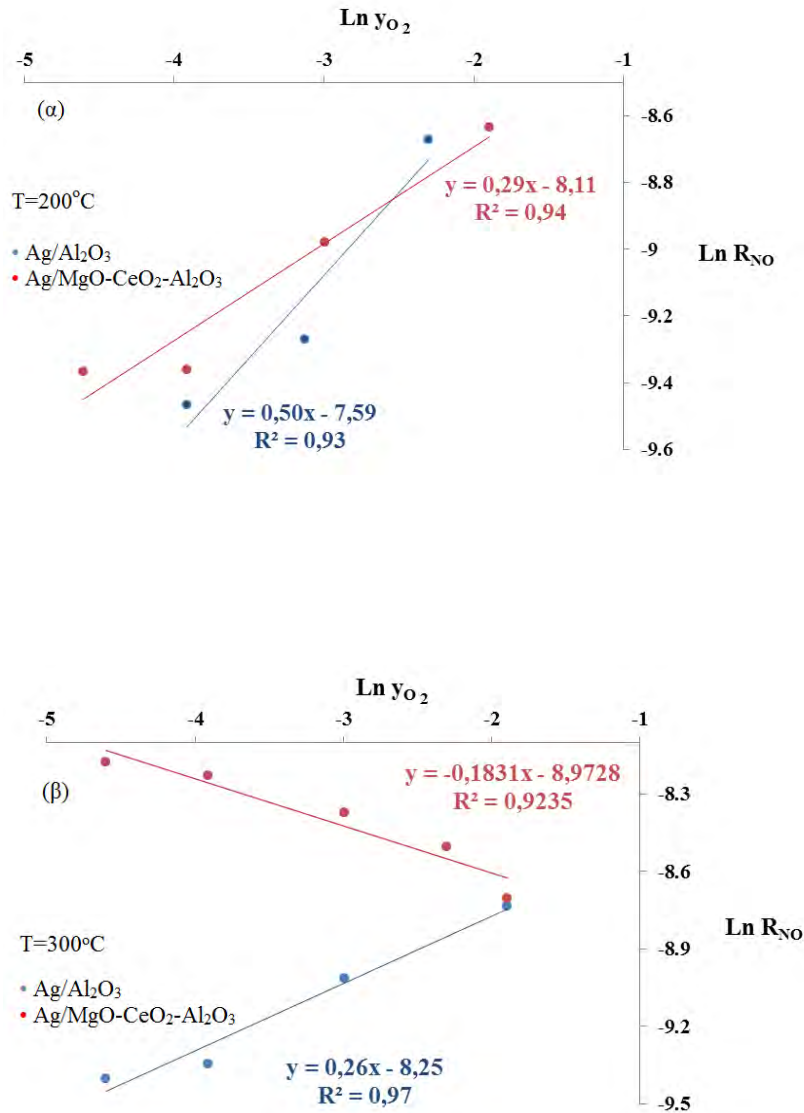
Στο Σχήμα 4.41 παρουσιάζεται η εξάρτηση του κινητικού ρυθμού κατανάλωσης NO από τη συγκέντρωση O₂ στο αέριο μείγμα τροφοδοσίας για τους δύο υπό μελέτη καταλύτες σε θερμοκρασίες αντίδρασης 200°C και 300°C. Οι τιμές της τάξης αντίδρασης που προκύπτουν για τους καταλύτες που έχουν μελετηθεί αναφέρονται στον Πίνακα 4.5.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.5, στους 200°C, η τάξη της αντίδρασης ως προς το O₂, είναι θετική και για τους δύο καταλύτες που μελετήθηκαν. Είναι γνωστό ότι η αύξηση της επιφανειακής κάλυψης του οξυγόνου οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού διασπαστικής προσρόφησης της αιθανόλης και επιφανειακής διάσπασης της προς προσροφημένα είδη CH_x τα οποία είναι υπεύθυνα για την επιφανειακή αντίδραση αναγωγής του NO. Αντίθετη συμπεριφορά απαντάται στους 300°C αντίδρασης, όπου η τάξη αντίδρασης παίρνει ελαφρώς αρνητική τιμή ως προς το O₂ για τον καταλύτη 0.1% Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃. Η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας αντίδρασης στην τάξη της αντίδρασης ως προς το O₂ σχετίζεται με τη μείωση του ρυθμού διάσπασης ή αναγωγής του NO λόγω πιθανής έντονης οξειδωσης των κρυσταλλιτών Ag η οποία ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Όσον αφορά τον καταλύτη 0.1% Ag/Al₂O₃ για τους 300°C αντίδρασης παρατηρείται θετική τάξη αντίδρασης

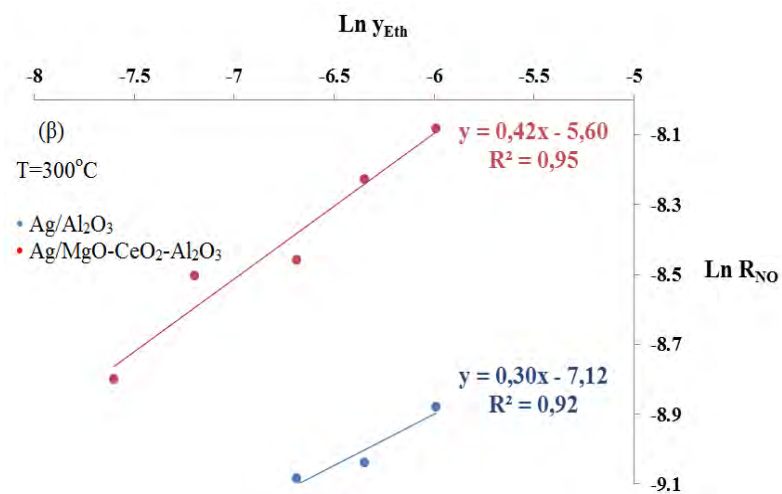
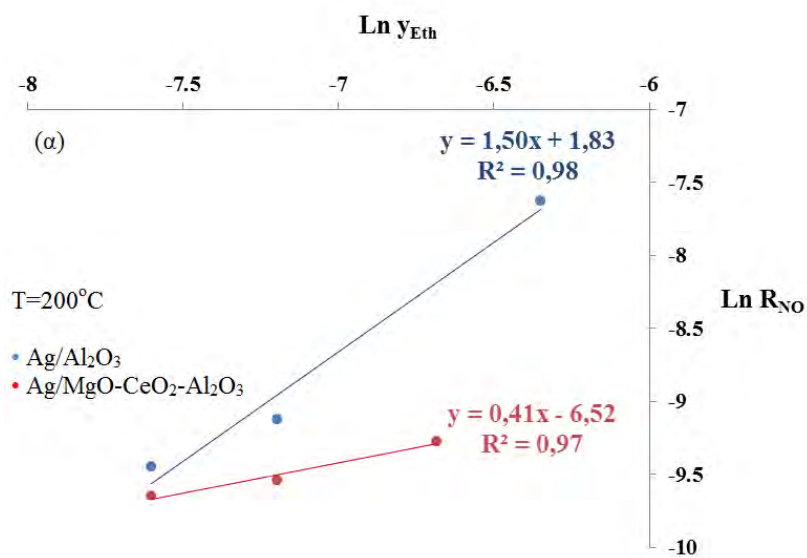
αλλά μειωμένη σε σχέση με αυτή που έχει ληφθεί στους 200 °C γεγονός που ενισχύει την πιθανότητα οξείδωσης του Ag. Επιπλέον, αξίζει να αναφερθεί ότι η σημαντική διαφορά που παρουσιάζουν τα δυο στερεά, πρέπει να οφείλεται στο διαφορετικό υπόστρωμα. Ο στηριζόμενος καταλύτης Ag σε μηχανικό μείγμα οξειδίων ($MgO-CeO_2-Al_2O_3$) εμφανίζει αρνητική τάξη αντίδρασης ως προς το O_2 , γεγονός που αποδεικνύει σημαντικά διαφορετικό μηχανισμό αντίδρασης σε σχέση με τον καταλύτη Ag/Al_2O_3 στον οποίο παρατηρείται θετική τάξη ως προς το O_2 . Ο παρατηρούμενος ρυθμός αντίδρασης στον καταλύτη $Ag/MgO-CeO_2-Al_2O_3$ πιθανόν να αποτελεί ένα συνονθύλευμα ρυθμών αντίδρασης αφού στη δομή του εν λόγω καταλύτη αναμένεται να απαντώνται τρεις διαφορετικές καταλυτικές φάσεις (Ag/Al_2O_3 , Ag/MgO και Ag/CeO_2), πέρα από τη συνέργεια που μπορεί να υφίσταται μεταξύ και των τριών φάσεων.

Στο Σχήμα 4.42 παρουσιάζεται η εξάρτηση του κινητικού ρυθμού κατανάλωσης NO από τη σύσταση της $EtOH$ στο μείγμα τροφοδοσίας για τους δύο υπό μελέτη καταλύτες σε θερμοκρασίες αντίδρασης 200°C και 300°C. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η κλίση των ευθειών που παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.42 θα ισούται με την τάξη αντίδρασης ως προς την $EtOH$. Οι τιμές που προκύπτουν για τους καταλύτες που έχουν μελετηθεί αναφέρονται στον Πίνακα 4.6.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.5 η τάξη της αντίδρασης ως προς την $EtOH$ είναι θετική και για τους δύο καταλύτες και για τις δύο θερμοκρασίες που μελετήθηκαν. Όσον αφορά τον καταλύτη 0.1% $Ag/MgO-CeO_2-Al_2O_3$ δεν παρατηρείται αλλαγή της τάξης αντίδρασης ως προς την αιθανόλη για τους 200°C και 300°C. Η παρουσία της αιθανόλης όπως υποστηρίζεται από τους Johnson et al. [51] φαίνεται να ενισχύει την κινητικότητα - δραστηριότητα ισχυρά προσροφημένων ειδών NO_x στην επιφάνεια του υποστρώματος και ως εκ τούτου η αύξηση της επιφανειακής της κάλυψης αναμένεται να οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης του NO .



Σχήμα 4.41: Διαγράμματα υπολογισμού τάξης αντίδρασης ως προς το O₂ για τους καταλύτες 0.1%Ag/Al₂O₃ (•) και 0.1% Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ (•) στις θερμοκρασίες 200^o C (α) και 300^o C (β).



Σχήμα 4.42: Διαγράμματα υπολογισμού τάξης αντίδρασης ως προς την EtOH για τους καταλύτες 0.1% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (•) και 0.1% $\text{Ag}/\text{MgO}-\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ (•) στις θερμοκρασίες 200°C (α) και 300°C (β).

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι διαφορετικές τάξεις της αντίδρασης των δύο υπό μελέτη καταλυτών για το NO, O₂ και EtOH φανερώνουν την μεγάλη επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος στην καταλυτική συμπεριφορά των στηριζόμενων καταλυτών Ag. Για παράδειγμα, στους στηριζόμενους καταλύτες ευγενών μετάλλων σε CeO₂ είναι γνωστή η ύπαρξη φαινομένων ισχυρής αλληλεπίδρασης μέταλλου-υποστρώματος (SMSI) [5, 6]. Επιπλέον, το CeO₂ χαρακτηρίζεται από κενές θέσεις οξυγόνου στην επιφάνεια του οι οποίες μπορούν να προσροφήσουν μόρια NO και να οδηγήσουν σε ενεργά είδη NO_x [59]. Ακόμη το MgO χαρακτηρίζεται για τη σημαντική ετερογένεια της επιφάνειάς του και συγκεκριμένα σε σχέση με τα επιφανειακά είδη οξυγόνου [8] που παρουσιάζει, τα οποία μπορούν να δράσουν ως ενεργά κέντρα για την εν λόγω αντίδραση.

4.4.2 Εύρεση Ενέργειας Ενεργοποίησης

Η Ενέργεια Ενεργοποίησης (E_a) είναι μία από τις κυριότερες παραμέτρους που προσδιορίζουν την κινητική μιας αντίδρασης. Η Ενέργεια ενεργοποίησης μιας αντίδρασης η οποία μπορεί να υπολογιστεί με βάση την εξίσωση Arrhenius (Εξίσωση 4.2) και την Εξίσωση 4.1, αντιπροσωπεύει μια «φαινόμενη» ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση και όχι το ενεργειακό φράγμα του αργού βήματος της αντίδρασης [60-52]. Η ενέργεια ενεργοποίησης που υπολογίζεται με βάση τις Εξισώσεις 4.1 και 4.2 μπορεί να αποδειχθεί ότι παριστάνει το αλγεβρικό άθροισμα επιμέρους ενεργειών ενεργοποίησης, E_i, του κάθε στοιχειώδους βήματος στο μηχανισμό της αντίδρασης [60-62].

$$R_{NO} = k * y_{NO}^x * y_{EtOH}^y * y_{O_2}^z \quad (4.1)$$

όπου x,y,z οι τάξεις της αντίδρασης ως προς το NO, EtOH, O₂, αντίστοιχα, k η κινητική σταθερά της αντίδρασης, και y_i τα μοριακά κλάσματα των αντιδρώντων.

Η κινητική σταθερά (k) της αντίδρασης δίνεται από την εξίσωση Arrhenius.

$$k = A * e^{-E_a/RT} \quad (4.2)$$

όπου A η σταθερά Arrhenius, και T η θερμοκρασία της αντίδρασης.

Συνδυάζοντας τις Εξισώσεις 4.1 και 4.2 ο ρυθμός της αντίδρασης δίδεται από τη σχέση:

$$R = A * y_{NO}^x * y_{EtOH}^y * y_{O_2}^z * e^{-E_a/RT} \quad (4.3)$$

Λογαριθμίζοντας την Εξίσωση 4.3 προκύπτει:

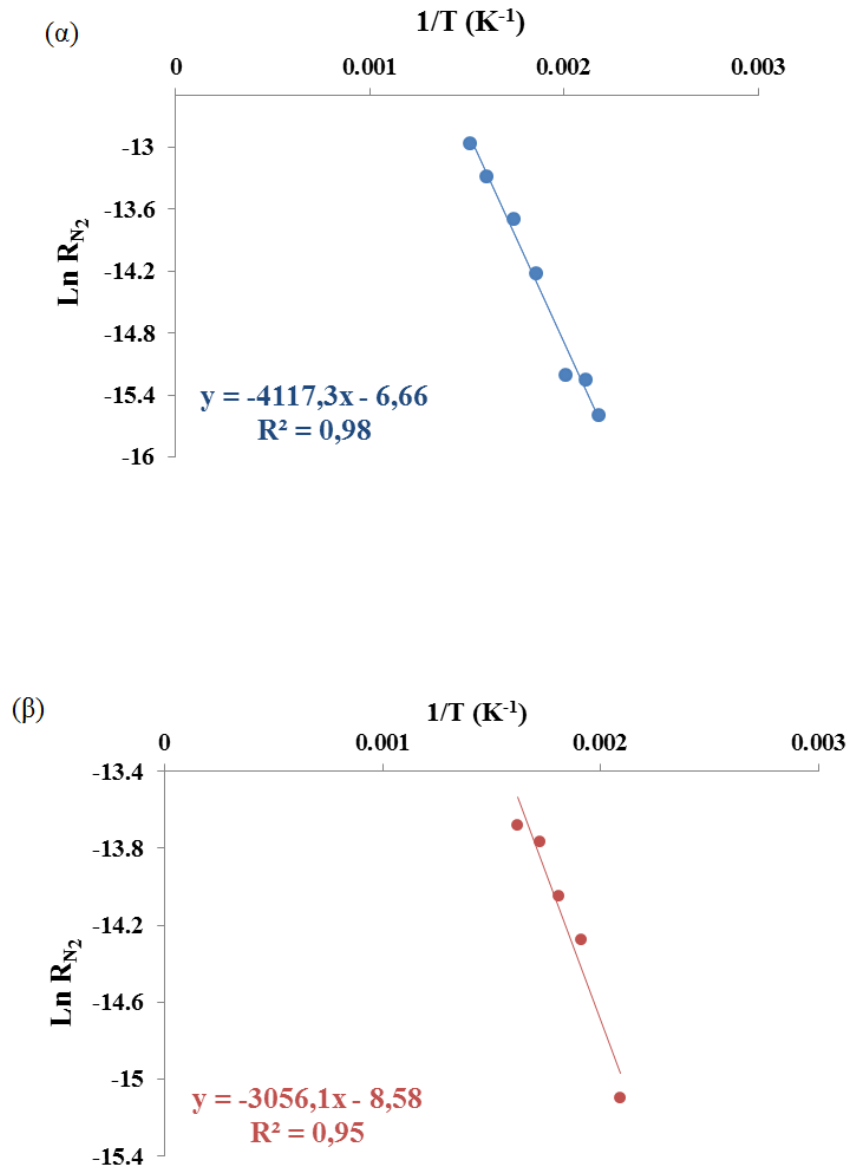
$$\ln R = \ln A + \ln(y_{\text{NO}}^x * y_{\text{EtOH}}^y * y_{\text{O}_2}^z) - E_a/RT \quad (4.4)$$

Αν παραμείνει σταθερή η σύσταση του μείγματος των αντιδρώντων και μεταβάλλεται μόνο η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η αντίδραση, τότε με βάση την Εξίσωση 4.4 από την κλίση της ευθείας $\ln R = f(1/T)$ μπορεί να υπολογιστεί η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης, E_a .

Η επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων με τη μέθοδο που περιγράφηκε στο πιο πάνω, οδήγησε στον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης υπό σταθερό μείγμα τροφοδοσίας (500 ppm NO/ 1250ppm EtOH/ 5 vol% O₂/He/ 5vol% H₂O/ He) για τους δύο υπό μελέτη καταλύτες, 0.1%Ag/Al₂O₃ και 0.1% Ag/ 25%MgO-25%CeO₂-50%Al₂O₃.

Η συνολική ογκομετρική ροή καθώς και το βάρος του καταλύτη (150mg) που χρησιμοποιήθηκε ρυθμίζονταν έτσι ώστε οι μετατροπές των αντιδρώντων να παρέμεναν χαμηλότερες του 20% στην θερμοκρασιακή περιοχή 150-400°C. Έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η επίδραση πιθανών φαινομένων μεταφοράς μάζα και θερμότητας στον μετρούμενο ρυθμό της αντίδρασης.

Στο Σχήμα 4.43 παρουσιάζονται τα διαγράμματα Arrhenius τα οποία οδήγησαν στον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης NO/EtOH/O₂ υπό τροφοδοσία 500ppm NO/ 1250 ppm EtOH/ 5vol% O₂/He/5vol% H₂O/He για τους καταλύτες 0.1%Ag/Al₂O₃ και 0.1% Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται η εξάρτηση του λογαρίθμου του κινητικού ρυθμού κατανάλωσης NO από το αντίστροφο της θερμοκρασίας για τους δύο υπό μελέτη καταλύτες. Οι τιμές Ενέργειας Ενεργοποίησης που προκύπτουν για τους δύο καταλύτες παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.6.



Σχήμα 4.43: Διαγράμματα Arrhenius του λογαρίθμου του ρυθμού παραγωγής του N₂ της αντίδρασης NO/EtOH/O₂ που λήφθηκαν στους καταλύτες 0.1%Ag/Al₂O₃ (α) και 0.1% Ag/25%MgO-25%CeO₂-50%Al₂O₃ (β). Συνθήκες αντίδρασης: NO=500 ppm, EtOH=1250 ppm, O₂=5 vol% και He σαν φέρον αέριο.

Πίνακας 4.6: Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης που λήφθηκαν στους δύο υπό μελέτη καταλύτες για την αντίδραση NO/EtOH/O₂.

Καταλύτης	Ενέργεια Ενεργοποίησης (kJ/mol)
Ag/Al ₂ O ₃	34.2 ^a
	57.0 ^b
Ag/MgO-CeO ₂ -Al ₂ O ₃	25.4 ^a

^a παρούσα μελέτη

^b 2 % κ.β. Ag/Al₂O₃ [51]

Από τον Πίνακα 4.6 φαίνεται ξεκάθαρα ότι ο καταλύτης 0.1%κ.β. Ag/25%MgO-25%CeO₂-50%Al₂O₃ παρουσιάζει χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης κατά 8.8 kJ/mole, γεγονός που επιβεβαιώνει την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά του τελευταίου στερεού σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης σε σύγκριση με τον 0.1%κ.β. Ag/Al₂O₃.

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφ.4.2.5., σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την παρούσα Δ.Δ ο καταλύτης 0.1%κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ παρουσιάζει την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά από μια μεγάλη γκάμα καταλυτών που έχουν μελετηθεί και αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως προς την αντίδραση της καταλυτικής αναγωγής του NO με αιθανόλη (Πίνακας 4.3).

Με άμεση σύγκριση μεταξύ των καταλυτών Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ και Ag/Al₂O₃ οι οποίοι έχουν μελετηθεί κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες αντίδρασης προκύπτει ότι η μετατροπή του NO αυξάνεται κατά περίπου 50% όταν χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα το μικτό οξειδίο MgO-CeO₂-Al₂O₃ σε σχέση με το Al₂O₃ (Πίνακας 4.3).

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω το γεγονός ότι προσδιορίστηκαν διαφορετικές τάξεις αντίδρασης στους δύο υπό μελέτη καταλύτες για το NO, O₂ και EtOH είναι κάτι που φανερώνει την μεγάλη επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος στην καταλυτική

συμπεριφορά των στηριζόμενων καταλυτών Ag. Επιπλέον, η συνολική τάξη αντίδρασης που παρουσιάζει ο στηριζόμενος καταλύτης Ag σε μηχανικό μείγμα οξειδίων (25%MgO-25%CeO₂-50%Al₂O₃) αποτελεί ένα συνονθύλευμα ρυθμών αντίδρασης καθώς στη δομή του αναμένεται να απαντώνται τρεις διαφορετικές καταλυτικές φάσεις (Ag/Al₂O₃, Ag/MgO και Ag/CeO₂), πέρα από τη συνέργεια που μπορεί να υφίσταται μεταξύ και των τριών φάσεων. Αξίζει επίσης να τονιστεί ότι ο καταλύτης 0.1 %κ.β. Ag/25%MgO-25%CeO₂-50%Al₂O₃ παρουσιάζει χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης κατά 8.8 kJ/mole σε σχέση με τον Ag/Al₂O₃, γεγονός που επιβεβαιώνει τη βελτιωμένη συμπεριφορά του σε χαμηλότερες θερμοκρασίες για το εν λόγω μείγμα τροφοδοσίας σε σύγκριση με τον τελευταίο καταλύτη.

4.6 Βιβλιογραφία

- [1] G. Demazeau, B. Buffat, M. Pouchard and P.J. Hagenmuller, *Solid State Chem.* 45 (1982) 881
- [2] C. Kittel, «Elementary Solid State Physics: A short course», Wiley, New York, 1962
- [3] Α.Σ. Λυκουργιώτη, «Παρασκευή Στηριζόμενων Καταλυτών», Πανεπιστήμιο Πατρών (2001)
- [4] I.Chorkendoff, J.W. Niemantsverdriet, “Concepts of Modern Catalysis and Kinetics”, WILEY-VCH, 183 (2005).
- [5] W.J. London, A.T. Bell, *J. Catal.* 31 (1973) 32-40.
- [6] J. Shibata, M. Hashimoto, K. Shimizu, H. Yoshida, T. Hattori, A. Satsuma, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 18327-18335.
- [7] K. Eguchi, M. Watabe, S. Ogata, H. Arai , *J. Catal.* 158 (1996) 420-426.
- [8] M. Machida, D. Kurogi, T. Kijima, *J. Phys. Chem. B* 107 (2002) 196-202.
- [9] G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth (Eds), JW., *Handbook of Heterogeneous Catalysis: VCH Weinheim*, 1997.
- [10] E. Joubert, X. Courtois, P. Marecot, C. Canaff, D. Duprez, *J. Catal.* 243 (2006) 252-262.
- [11] F.T. Vieira, M.A.S. Baldanza, M. Schmal, *Catal. Today*, 149 (2010) 304-308.
- [12] L.F. de Mello, F.B. Noronha, M. Schmal, *J. Catal.* 220 (2003) 358-371.
- [13] T.Miyadera, *Appl. Catal. B* 16 (1998) 155-164.
- [14] R. da Silva, R. Cataluna, A. Martinez-Arias, *Catal. Today* 143 (2009) 242-246.
- [15] Y.H. Yeom, M. Li, M.H.W. Sachtler, *J. Catal.* 246 (2007) 413-427.
- [16] K.A. Bethke, H.H. Kung, *J. Catal.* 172 (1997) 93-102.

- [17] A. Obuchi, A. Ohi, M. Nakamura, A. Ogata, K. Mizuno and H. Ohuchi, *Appl. Catal. B*: 2 (1993) 71-80.
- [18] R. Burch, J.A. Sullivan, T.C. Watling, *Catal. Today* 42 (1998) 13-23.
- [19] R. Burch, A. Ramli, *Appl. Catal. B*: 15 (1998) 63-73.
- [20] M.D. Amiridis, K.L. Roberts, C.J. Pereira, *Appl. Catal. A: Gen.* 14 (1997) 203-209.
- [21] R. Dumpelmann, N.W. Cant, D.L. Trimm, A. Frennet, J.M. Bastin (Eds) 3rd ICC and Automotive Pollution Control 1994; 2.
- [22] C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *Appl. Catal. B: Environ.* 72 (2006) 241-253.
- [23] A. Ueda, T. Nakao, M. Azuma, T. Kobayashi, *Catal. Today* 45 (1998) 135-138.
- [24] K.A. Bethke, H.H. Kung, *J. Catal* 172 (1997) 93-102.
- [25] F.C. Meunier, P.J. Breen, V. Zuzaniuk, M. Olsson, H.R.J. Ross, *J. Catal.* 187 (1999) 493-505.
- [26] T. Nakatsuji, R. Yasukawa, K. Tabata, K. Ueda, M. Niwa, *Appl. Catal. B: Environ.* 17 (1998) 333-345.
- [27] C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *Appl. Catal. B: Environ.* 72 (2007) 240-252.
- [28] C.N. Costa, P.G. Savva, J.L.G. Fierro, A.M. Efstathiou, *Appl. Catal. A: Gen.* 75 (2007) 147-156.
- [29] K. Tomishige, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Catal* 157 (1995) 472-481.
- [30] W.C. Hecker, A.T. Bell, *J. Catal.* 92 (1985) 247-259.
- [31] A. Hornung, M. Muhler, G. Ertl, *Catal. Lett.* 53 (1998) 77-81.
- [32] T.P. Kobylinski, B.W. Taylor, *J. Catal.* 33 (1974) 376-384.
- [33] S. Satokawa, *Chem. Lett.* 29 (2000) 294-295.

- [34] H. Kannisto, X. Karatzas, J. Edvardsson, J.L. Pettersson, H.H. Ingelsten, *Appl. Catal. B: Environ.* 104 (2011) 74-83.
- [35] J.P. Breen, R. Burch, C. Hardacre, C.J. Hill, C. Rioche, *J. Catal.* 246 (2007) 1-9.
- [36] L.F. De Mello, M.A.S. Baldanza, F.B. Noronha, M. Schmal, *Catal. Today* 85 (2003) 3-12.
- [37] P.G. Savva, C.N.Costa, *Catal. Rev.* 53/2 (2011) 91-151.
- [38] G.G.Olympiou, A.M. Efstathiou, *Chem. Eng. J.* 170 (2011) 424-432.
- [39] F. Gunnarsson, J.A. Pihl, T.J. Toops, M. Skoglundh, H. Harelind, *appl. Catal B: Environ.* 202 (2017) 42-50.
- [40] E. Guglielminotti, F. Boccuzzia, M. Manzolia, F. Pinnab, M. Scarpab, *J. Catal.* 192 (2000) 149-157.
- [41] D.K. Captain, K.L. Roberts and M.D. Amiridis, *Catal. Today* 42 (1998) 93-100.
- [42] C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 2620-2630.
- [43] Y. Yu, H. He, Q. Feng, H. Gao, X. Yang, *Appl. Catal. B: Environ.* 49 (2004) 159-171.
- [44] C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 3010-3020.
- [46] Y.B. Yu, H.W. Gao, H. He, *Catal. Today* 93-95 (2004) 805-809.
- [47] Y. Yu, H. He, Q. Feng, H. Gao, X. Yang, *Appl. Catal. B: Environ.* 49 (2004) 159-171.
- [48] Q. Wu, H. He, Y. Yu, *Appl. Catal. B: Environ.* 61 (2005) 107-113.
- [49] H. He, Y. Li, X. Zhang, Y. Yu, C. Zhang, *Appl. Catal. A: Gen.* 375 (2010) 258-264.
- [50] Y. Yan, Y. Yu, H. He, J. Zhao, *J. Catal.* 293 (2012) 13-26.
- [51] W. L. Johnson, G.B Fisher, T.J Toops, *Catal. Today* 184 (2012) 166-177.

- [52] H.H. Ingelsten, A. Hellman, H. Kannisto, H. Gronbeck, J. Molec. Catal. A: Chemical 314 (2009) 102-109.
- [53] H. He, J. Wang, Q. Feng, Y. Yu, K. Yoshida, Appl. Catal. B: Environ. 46 (2003) 365-370.
- [54] X. Zhang, H. He, H. Gao, Y. Yu, Spectrochimica Acta, part A 71 (2008) 1446-1451.
- [55] S.J. Huang, A.B. Walters, M.A. Vannice, J.Catal., 173 (1998) 229-237.
- [56] R. Burch, S. Scire, Catal. Lett., 27 (1994) 177-186.
- [57] W.U. Qiang, Y.U. Yunbo, H.E. Hong, Chin. J. Catal. 2006, 27 (11), 993-998.
- [58] J.H. Lee, S.J. Schmiege, S.H. Oh, Appl. Catal. A: Gen., 342 (2008) 78-86.
- [59] K. Eguchi, T. Kondo, T. Hayashi, H. Arai, Appl. Catal. B: Environ. 16 (1998) 69-77.
- [60] C.N Satterfield, Heterogeneous Catal. In Practice, McGraw-Hill (1980).
- [61] A.M. Ευσταθίου, Σημειώσεις Μεταπτυχιακού Μαθήματος, «Ετερογενής Κατάλυση», Πανεπιστήμιο Κύπρου, Λευκωσία (2000)
- [62] C.N. Costa, PhD Thesis, University of Cyprus, (2003).
- [63] S. Kameoka, T. Chafik, Y. Ukisu, T. Miyadera, Catal. Lett. 51 (1998) 11-14.
- [64] H. Deng, Y. Yu, H. He, Chinese J. Catal. 36 (2015) 1312-1320.
- [65] S. Ren, S.J. Schmiege, C.K. Koch, G. Qi, W. Li, Catal. Today 258 (2015) 378-385.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 4 της παρούσας Δ.Δ. και τα οποία αφορούν την Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή του NO με αιθανόλη (EtOH-SCR) παρουσία στηριζόμενων καταλυτών Αργύρου, οδηγούν στα πιο κάτω συμπεράσματα.

1. Το καταλυτικό σύστημα 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ βρέθηκε να διαθέτει τα απαραίτητα εκείνα χαρακτηριστικά που ευνοούν πιθανή πρακτική εφαρμογή του στη βιομηχανία σε τεχνολογίες αντιμετώπισης των εκπομπών NO_x με τη χρήση αιθανόλης ως αναγωγικού μέσου (EtOH-SCR) και σε χαμηλές θερμοκρασίες (T<300°C). Ο καταλύτης επέδειξε σημαντική σταθερότητα σε υδροθερμικές συνθήκες (5 vol% H₂O) και στην παρουσία SO₂ (50 ppm) στο ρεύμα τροφοδοσίας.
2. Μελετήθηκε η επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος στην εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO, σε χαμηλές θερμοκρασίες 150-400°C για τους στηριζόμενους καταλύτες Ag σε διάφορα μεταλλοξειδία και στα μεικτά οξειδία αυτών, όσον αφορά την αντίδραση NO/EtOH/O₂. Οι στηριζόμενοι καταλύτες Ag σε μείγμα μεταλλοξειδίων βρέθηκαν να παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές ενεργότητας και βελτιωμένες τιμές του ρυθμού παραγωγής N₂ σε σύγκριση με τους καταλύτες σε μεμονωμένα οξειδία.
3. Τα αποτελέσματα της μελέτης του καινοτόμου καταλυτικού συστήματος 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ ως προς την αντίδραση EtOH-SCR υποδεικνύουν ότι ο εν λόγω καταλύτης παρουσιάζει το ευρύτερο παράθυρο θερμοκρασιακής λειτουργίας ($\Delta T=200^\circ\text{C}$) και την υψηλότερη εκλεκτικότητα σε N₂ ($S_{N_2}=97\%$) που έχουν αναφερθεί ποτέ για στηριζόμενους μεταλλικούς καταλύτες Ag.
4. Η υψηλή εκλεκτικότητα ως προς CO₂ ($S_{CO_2}=99\%$) που παρουσιάζει ο καταλύτης 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ στην θερμοκρασιακή περιοχή 150-400°C, αποτελεί την υψηλότερη εκλεκτικότητα που έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία για την αντίδραση NO/EtOH/O₂ και ειδικότερα σε στηριζόμενους καταλύτες Ag.

5. Η επίδραση της φόρτισης (%κ.β.) αργύρου στη σύνθεση του καταλύτη, φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τη καταλυτική συμπεριφορά του στερεού ως προς την αντίδραση EtOH-SCR. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι η χαμηλότερη φόρτιση σε Ag (0.1 %κ.β.), προωθεί σε μεγαλύτερο βαθμό την αντίδραση της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής του NO ως προς N₂, σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήθηκε (200-400°C).
6. Η αύξηση της συγκέντρωσης αιθανόλης (0.05 σε 0.1 vol%) στο ρεύμα τροφοδοσίας της αντίδρασης φαίνεται να ευνοεί σε μεγάλο βαθμό το ρυθμό παραγωγής N₂ σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 300°C, ενώ παρατηρείται το αντίθετο αποτέλεσμα, σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 300°C.
7. Η παρουσία H₂ (0.2 vol%) στην τροφοδοσία βρέθηκε να έχει θετική επίδραση στη μετατροπή του NO (X_{NO}, %), αλλά αρνητική επίδραση στην εκλεκτικότητα προς N₂ και CO₂ (S_{N₂}, S_{CO₂}, %) για την αντίδραση EtOH-SCR στην χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 150-300°C παρουσία του καταλύτη 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃.
8. Η παρουσία CO₂ (10 vol%) στο ρεύμα τροφοδοσίας βρέθηκε να επηρεάζει αρνητικά τη μετατροπή του NO (X_{NO}, %), ενώ δεν επηρεάζει την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N₂ και CO₂ (S_{N₂}, S_{CO₂}, %) σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε κατά την αντίδραση NO/EtOH/O₂ στον καταλύτη 0.1 %κ.β. Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃.
9. Η πολύ χαμηλή φόρτιση του μετάλλου Ag (0.1 %κ.β.) στο μεικτό οξειδικό υπόστρωμα (MgO-CeO₂-Al₂O₃) βρέθηκε να είναι ο λόγος σχηματισμού των προσροφημένων κατιόντων NO σε κέντρα Ag ο σχηματισμός των οποίων αποδεικνύεται πειραματικά για πρώτη φορά για την αντίδραση NO/EtOH/O₂. Τα είδη αυτά, σχηματίζονται σε πολύ μικρούς κρυσταλλίτες αργύρου (4-8 ατόμων), που προκύπτουν σε πολύ χαμηλές φορτίσεις όπως αυτή που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα Δ.Δ. Σε στηριζόμενους καταλύτες Ag με φόρτιση υψηλότερη των (0.5 %κ.β.) σχηματίζονται μεγάλοι κρυσταλλίτες μετάλλου και ο σχηματισμός των προαναφερθέντων ειδών καθίσταται αδύνατος.
10. Η χημική σύσταση του υποστρώματος βρέθηκε να επηρεάζει τόσο τη χημική δομή όσο και την ενεργότητα των ενδιάμεσων ειδών που σχηματίζονται κατά

την προσρόφηση του NO και σε συνθήκες αντίδρασης NO/EtOH/O₂. Επιπλέον, η φύση του υποστρώματος βρέθηκε να επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό και την κινητική της προσρόφησης του NO και σχηματισμού ενδιάμεσων ειδών στην επιφάνεια των στερεών καταλυτών.

- 11.** Ο μηχανισμός της αντίδρασης EtOH-SCR προς παραγωγή N₂ στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή, βρέθηκε να περνά μέσα από τέσσερα (4) ενεργά ενδιάμεσα είδη. Τα δύο ενεργά ενδιάμεσα είδη NO_x, οφείλονται στη δημιουργία nitrosyls ειδών (M-NO₂^{δ+}, M-NO^{δ+}) που σχηματίζονται κοντά στη διεπιφάνεια Ag/υποστρώματος και στην παρουσία chelating νιτρικών ειδών (NO₂⁻) τα οποία σχηματίζονται στην επιφάνεια του υποστρώματος. Τα άλλα δύο ενεργά ενδιάμεσα είδη είναι ενολικές ενώσεις οι οποίες σχηματίζονται πάνω ή/και κοντά σε κρυσταλλίτες αργύρου (CH₂=CH-O-Ag, CH₂=CH-CH=CH-O-Al-Ag) και ενολικές ενώσεις οι οποίες προσροφώνται σε κρυσταλλίτες Al (RCH=CH-O-Al) κοντά στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος. Οι σημαντικές αυτές πληροφορίες ήταν αποτέλεσμα πειραμάτων SSITKA-DRIFTS, με προσεκτική αποσυνέλιξη και προσομοίωση των φασμάτων που λήφθηκαν.
- 12.** Η μελέτη της τάξης της αντίδρασης ως προς το NO, O₂ και EtOH αντίστοιχα, για τους καταλύτες Ag/Al₂O₃ και Ag/ MgO-CeO₂-Al₂O₃ φανερώνουν την μεγάλη επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος στην κινητική και πιθανόν το μηχανισμό των στηριζόμενων καταλυτών Ag.
- 13.** Η χαμηλότερη τιμή ενέργειας ενεργοποίησης που παρουσιάζει ο καταλύτης Ag/ MgO-CeO₂-Al₂O₃ για την αντίδραση NO/EtOH/O₂ επιβεβαιώνει την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά που παρουσιάζει ο συγκεκριμένος καταλύτης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης.

5.2 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ως μελλοντική εργασία για την επέκταση της εργασίας που εκπονήθηκε στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. θα μπορούσαν να αναφερθούν τα εξής:

1. Περεταίρω μελέτες για την κατανόηση του μηχανισμού μέσω του οποίου το οξυγόνο επιδρά στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης NO/EtOH/O₂. Προς αυτή τη κατεύθυνση θα πραγματοποιηθούν πειράματα ισοτοπικής εναλλαγής (SSITKA-DRIFTS) με τη χρήση ισότοπης αιθανόλης (C₂H₃OD και C₂H₅¹⁸OH).
2. Διεξαγωγή ισοτοπικών πειραμάτων με χρήση ισότοπου NO (¹⁵NO) και O₂ (¹⁸O₂) με τη χρήση on line φασματογράφου μάζας (SSITKA-MS) για τη λεπτομερή ποσοτικοποίηση των ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης NO/EtOH/O₂.
3. Μελέτη διαφορετικών συνθηκών σύνθεσης και προκατεργασίας (pretreatment) καταλυτών. Πραγματοποίηση καταλυτικών δοκιμών και χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (TEM, SEM) με στόχο την εύρεση του βαθμού επίδρασης διαφόρων παραμέτρων (π.χ., θερμοκρασία εμποτισμού) στην καταλυτική συμπεριφορά και στη χημική δομή της επιφάνειας του καταλύτη, αντίστοιχα.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

I.1 Φασματοσκοπία Μάζας (Mass Spectroscopy)

Η φασματοσκοπία μάζας είναι μια τεχνική η οποία χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των χημικών ενώσεων. Ο φασματογράφος μάζας είναι το όργανο το οποίο μπορεί να διαχωρίσει φορτισμένα άτομα ή μοριακά είδη στην αέρια φάση, ως προς το λόγο του ατομικού ή μοριακού βάρους του ιόντος προς το φορτίο του (m/z) [1].

Ο φασματογράφος μάζας μπορεί να χωριστεί σε τέσσερα τμήματα(α) Σύστημα εισαγωγής δείγματος, (β) Σύστημα ιονισμού δείγματος, (γ) Σύστημα διαχωρισμού ιόντων, και (δ) Σύστημα ανάλυσης ιόντων. Αφού το δείγμα αναλυθεί, τα δεδομένα καταγράφονται και επεξεργάζονται με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή. Αξίζει να αναφερθεί ότι όλα τα μέρη του φασματογράφου μάζας βρίσκονται σε υπερύψηλο κενό ($P < 10^{-6}$ Pa).

- **Σύστημα Εισαγωγής Δείγματος**

Το σύστημα εισαγωγής δείγματος είναι απαραίτητο ούτως ώστε το δείγμα να βρίσκεται στη σωστή κατάσταση (αέριο, πίεση) πριν την εισαγωγή του στο θάλαμο ιονισμού. Συνήθως το προς ανάλυση δείγμα βρίσκεται σε αέρια μορφή και η εισαγωγή του στον φασματογράφο μάζας γίνεται μέσω ενός ειδικού τριχοειδούς σωλήνα (capillary). Ο τριχοειδής αυτός σωλήνας ρυθμίζει την πίεση του αέριου δείγματος από 1 atm που βρίσκεται συνήθως, σε 10^{-6} Pa που είναι η πίεση που επικρατεί στο θάλαμο ιονισμού αλλά και στα υπόλοιπα μέρη της συσκευής [1].

- **Σύστημα Ιονισμού Δείγματος**

Το σύστημα ιονισμού ή η πηγή ιόντων είναι υπεύθυνο/η για την παραγωγή ιόντων από τα μόρια του δείγματος και η επιτάχυνση των ιόντων αυτών προς το θάλαμο ανάλυσης. Οι λειτουργίες που λαμβάνουν χώρα στο θάλαμο ιονισμού είναι [1]:

(α) Η μετατροπή του δείγματος στη σωστή μορφή, όπου αυτό χρειάζεται,

(β) Ιονισμός του δείγματος, και

(γ) Επιτάχυνση και εστίαση των ιόντων προς το θάλαμο ανάλυσης με τη χρήση κατάλληλου συστήματος διαφραγμάτων (slits).

Στις πλείστες περιπτώσεις το υπό ανάλυση δείγμα είναι απαραίτητο να βρίσκεται σε αέρια μορφή πριν τον ιονισμό του. Στις μέρες μας χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι ιονισμού του δείγματος όπως: α) βομβαρδισμός με ηλεκτρόνια (electron bombardment), β)

επιφανειακός ή θερμικός ιονισμός (surface or thermal ionization), γ) φωτοϊονισμός (photoionization), δ) ιονισμός πεδίου (field ionization), ε) βομβαρδισμός με σωματίδια (sputtering), στ) πηγές υψηλής εντάσεως (high intensity sources) και ζ) πηγές αποφόρτισης κενού (vacuum discharge sources) [1]. Η κυριότερη και πιο συνήθης μέθοδος ιονισμού δείγματος στους περισσότερους φασματογράφους μάζας, είναι ο βομβαρδισμός με ηλεκτρόνια των μορίων του αέριου δείγματος. Αυτό έχει ως συνέπεια την εκπομπή ενός ή και περισσότερων ηλεκτρονίων από τα ουδέτερα μόρια του δείγματος με αποτέλεσμα το σχηματισμό θετικών ιόντων. Η πηγή εκπομπής ηλεκτρονίων έχει αναπτυχθεί από τον Dempster και έχει βελτιωθεί σε μεγάλο βαθμό από τότε [2].

Η εκπομπή ηλεκτρονίων γίνεται μετά από θέρμανση σε κενό ειδικών μεταλλικών ινιδίων (filaments) για το λόγο αυτό η μέθοδος αυτή ονομάζεται και θερμιονική εκπομπή (thermionic). Κατά την απουσία ηλεκτρικού πεδίου στην επιφάνεια των ινιδίων, τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται σχηματίζουν ένα νέφος το οποίο απωθεί την περαιτέρω εκπομπή ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα τη διακοπή του ρεύματος εκπομπής. Κατά την εφαρμογή όμως θετικού ηλεκτρικού πεδίου με τη διαφορά δυναμικού στην επιφάνεια των ινιδίων, τότε το αρχικό ηλεκτρονιακό νέφος επιταχύνεται μακριά από την πηγή με αποτέλεσμα την μείωση των απωστικών δυνάμεων και τη συνεχή ροή ηλεκτρονίων. Η πηγή ιονισμού καλείται συχνά και κάθοδος ενώ η πλάκα συλλογής ηλεκτρονίων καλείται άνοδος [3]. Η σχέση που συνδέει την μέγιστη πυκνότητα του εκπεμπόμενου ηλεκτρικού ρεύματος με τη διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου δίνεται από την Εξίσωση I.1.:

$$j_e = \frac{2.34V_a^{3/2}}{d^2} \quad (I.1)$$

Όπου:

V_a η διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου σε volts (V) και d η απόσταση μεταξύ ανόδου και καθόδου σε εκατοστά του μέτρου (cm).

Η σχέση που συνδέει τη μέγιστη πυκνότητα του παραγόμενου ηλεκτρικού ρεύματος με τη θερμοκρασία του μεταλλικού ινιδίου δίνεται από την Εξίσωση I.2 (Richardson-Dushman).

$$j_{e,max} = AT^2 \exp\left(-\frac{eW}{kT}\right) \quad (I.2)$$

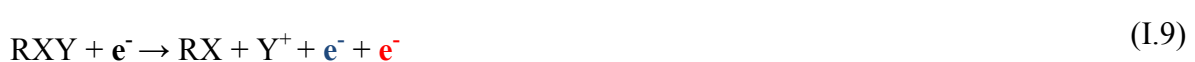
Όπου:

A η σταθερά που παίρνει τιμές από το 10 έως το 100 A.cm⁻².K⁻², ανάλογα με το είδος του ινιδίου, T η θερμοκρασία του ινιδίου (K), e το ηλεκτρονικό φορτίο, W το έργο εξόδου του ινιδίου (V), και k η σταθερά Boltzman.

Τα μόρια του δείγματος που εισέρχονται στο φασματογράφο μάζας μέσω του τριχοειδούς σωλήνα, εξαιτίας της διαφοράς πίεσης, κινούνται κατά μήκος του διαφράγματος στον προθάλαμο κενού και ακολούθως καταλήγουν στον θάλαμο ιονισμού. Όταν ένα ηλεκτρόνιο υψηλής ενέργειας προσκρούσει σε κάποιο μονοατομικό μόριο, τότε εκτοπίζει ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια από την στοιβάδα σθένους του μορίου, δημιουργώντας ένα θετικά φορτισμένο ιόν. Το μόριο αφού χάσει ηλεκτρόνια αποκτά θετικό φορτίο όπως φαίνεται στις εξισώσεις που ακολουθούν [4]:



Το ηλεκτρόνιο βομβαρδισμού (μαύρο χρώμα) δεν συλλαμβάνεται από το θετικό ιόν που δημιουργείται, αλλά συνεχίζει την πορεία του με διαφορετική ενέργεια και τροχιά (μπλε χρώμα). Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από τον ιονισμό του μορίου (κόκκινο χρώμα) έχουν διαφορετική ενέργεια τόσο μεταξύ τους όσο και με το ηλεκτρόνιο βομβαρδισμού (Εξ. I.3-I.6). Εάν το αέριο δείγμα περιέχει διατομικά ή πολυατομικά μόρια τότε οι διαδικασίες που μπορούν να λάβουν χώρα κατά τον ιονισμό δίνονται από τις εξισώσεις [4]:



Από τις Εξισώσεις I.7-I.10, φαίνεται πως ένα πολυατομικό μόριο μετά τη σύγκρουσή του με ένα ηλεκτρόνιο, εκτός από το να αποκτήσει θετικό φορτίο, μπορεί και να διασπαστεί σε μικρότερα είδη, να επέλθει δηλαδή σχάση του μορίου (cracking) [3]. Έτσι, προκύπτουν μικρά θραύσματα, κάποια από τα οποία έχουν θετικό φορτίο και κάποια άλλα είναι ηλεκτρικά ουδέτερα. Το ποσοστό και το είδος της σχάσης, όπως επίσης και το ποσοστό των μορίων του

δείγματος που ιονίζονται, εξαρτάται από την ενέργεια των ηλεκτρονίων ιονισμού. Έτσι, για την ταυτόχρονη σχάση και τον ιονισμό ενός μορίου XY θα πρέπει το ηλεκτρόνιο βομβαρδισμού να έχει αρκετή ενέργεια έτσι ώστε από τη μία να διασπάσει το δεσμό X-Y και από την άλλη να ιονίσει τα προκύπτοντα είδη X και Y.

Αξίζει να αναφερθεί ότι η πιθανότητα σύγκρουσης των μορίων του δείγματος με ένα ηλεκτρόνιο είναι σχετικά μικρή οπότε και το ποσοστό των μορίων του δείγματος που ιονίζονται είναι συνήθως μικρό. Οπότε, η πιθανότητα σύγκρουσης ενός μορίου με δύο ηλεκτρόνια είναι ακόμα μικρότερη, υπό τις συνθήκες λειτουργίας των πλείστων φασματογράφων μάζας [4].

- **Διαχωριστές Ιόντων**

Ο διαχωρισμός των ιόντων τα οποία παράγονται μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους. Οι πιο συνήθεις διαχωριστές ιόντων που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι οι εξής [1]: α) Αναλυτής μαγνητικής απόκλισης (magnetic deflection analyser), (β) αναλυτής χρόνου πτήσης (time of flight analyser), (γ) αναλυτής ραδιοσυχνοτήτων (radio frequency mass analyser), (δ) κυκλικός αναλυτής μάζας (cycloidal mass analyser), (ε) μονοπολικό φίλτρο μάζας (monopole mass analyser), (στ) τετραπολικό φίλτρο μάζας (quadrupole mass analyser).

Ο αναλυτής μαγνητικής απόκλισης είναι ο αναλυτής που χρησιμοποιείται συχνότερα και έχει την υψηλότερη διακριτικότητα ενώ ο αναλυτής με το τετραπολικό φίλτρο μάζας έχει μικρότερη διακριτικότητα, όπως επίσης και πολύ χαμηλότερο κόστος. Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή, για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε φασματογράφος μάζας ο οποίος διαθέτει τετραπολικό φίλτρο μάζας.

Το τετραπολικό φίλτρο μάζας αναπτύχθηκε αρχικά από τον Paul και τους συνεργάτες του [5]. Το τετραπολικό φίλτρο μάζας διαθέτει τέσσερις παράλληλες ράβδους που είναι τοποθετημένες με τέτοιο τρόπο ώστε οι άξονες τους να βρίσκονται στις κορυφές ενός τετραγώνου όπως φαίνεται στο Σχήμα I.1 [6]. Η δέσμη των ιόντων επιταχύνεται στο κέντρο αυτής της διεύθυνσης κατά μήκος του άξονα Z. Το ένα ζεύγος από τα διαγωνίως αντίθετα ηλεκτρόδια διατηρείται σε δυναμικό $+V_{dc}$ volts, ενώ το άλλο σε $-V_{dc}$ volts.



Σχήμα Ι.1: Σχηματικό διάγραμμα τετραπολικού αναλυτή μάζας [6].

Μια εναλλασσόμενη τάση ραδιοσυχνότητας (ω) υπερτίθεται στο πρώτο ζεύγος των ηλεκτροδίων, ενώ μια δεύτερη τάση ω (με διαφορά φάσης 180° από την πρώτη) εφαρμόζεται στο δεύτερο ζεύγος.

Το δυναμικό που εφαρμόζεται στα ηλεκτρόδια του τετραπολικού φίλτρου μάζας δίνεται από την Εξίσωση Ι.11.

$$\Phi_o = \pm(U + V \cos \omega t) \quad (\text{I.11})$$

όπου ω είναι η συχνότητα των ραδιοκυμάτων (ω), V είναι το δυναμικό των ραδιοκυμάτων μεταξύ των ηλεκτροδίων, και U είναι το συνεχές δυναμικό μεταξύ των ηλεκτροδίων.

Η εφαρμογή του πιο πάνω δυναμικού (Εξ. Ι.11) έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός δευτερογενούς δυναμικού μεταξύ των ράβδων, που δίνεται από την Εξίσωση Ι.12.

$$\Phi(x, y) = \pm(U + V \cos \omega t) \cdot \frac{(x^2 - y^2)}{r_o^2} \quad (\text{I.12})$$

όπου x, y είναι οι συντεταγμένες στο χώρο μεταξύ των ράβδων (Σχήμα Ι.1), και r_o είναι η ακτίνα του κυκλικού χώρου μεταξύ των ράβδων (Σχήμα Ι.1).

Το ηλεκτρικό πεδίο που προκύπτει από το πιο πάνω δυναμικό είναι:

$$E_x = -\frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{-2\Phi_o x}{r_o^2}, \quad E_y = -\frac{\partial \Phi}{\partial y} = \frac{2\Phi_o y}{r_o^2}, \quad E_z = -\frac{\partial \Phi}{\partial z} = 0 \quad (\text{I.13})$$

Οι εξισώσεις της κίνησης ενός σωματιδίου μάζας m και φορτίου e^- το οποίο βρίσκεται μέσα στο πιο πάνω ηλεκτρικό πεδίο είναι:

$$m \ddot{x} = eE_x = -\frac{2e\Phi_o x}{r_o^2} = -\frac{2e(U + V \cos \omega t)x}{r_o^2} \quad (\text{I.14})$$

$$m \ddot{y} = eE_y = \frac{2e\Phi_o y}{r_o^2} = \frac{2e(U + V \cos \omega t)y}{r_o^2} \quad (\text{I.15})$$

$$m \ddot{z} = eE_z = 0 \quad (\text{I.16})$$

Οι Εξισώσεις I.12-I.16 είναι μη γραμμικές διαφορικές εξισώσεις, γνωστές και σαν εξισώσεις Mathieu [7]. Οι εξισώσεις αυτές λύνονται αναλυτικά μόνο με τη μέθοδο απείρων σειρών (infinite series). Η μελέτη των πιο πάνω εξισώσεων αποκάλυψε ότι η κίνηση των σωματιδίων μέσα στο τετραπολικό φίλτρο είναι σχεδόν ταλαντωτική (quasi-oscillatory).

Τα περισσότερα από τα ιόντα που εισέρχονται στο τετραπολικό φίλτρο πάλλονται με ένα αυξανόμενο πλάτος και προσκρούουν σε ένα από τα ηλεκτρόδια. Παρόλα αυτά, ένας ορισμένος λόγος m/z μπορεί να περάσει τελείως μέσα από τον αναλυτή και να ανιχνευθεί [8]. Αυτός ο λόγος εξαρτάται από το δυναμικό και τη συχνότητα rf και καθορίζει την απόδοση του φασματομέτρου μάζας σύμφωνα με την Εξίσωση I.17:

$$\frac{m}{z} = 0.136 \frac{V}{r_0^2 \omega^2} \quad (\text{I.17})$$

Όπου:

V είναι δυναμικό επιτάχυνσης, r_0 είναι απόσταση ράβδων σε cm, και f είναι η συχνότητα rf σε MHz (μόνο για απλό φορτίο).

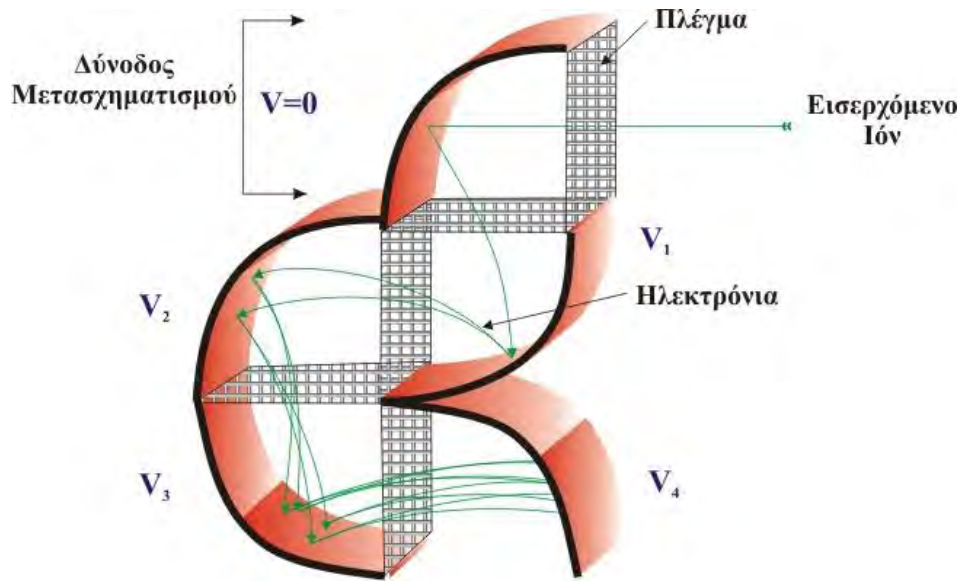
Οι τετραπολικοί φασματογράφοι έχουν ως πλεονέκτημα ότι δε χρησιμοποιούν μαγνήτη, γεγονός που τους καθιστά συμπαγείς και φθηνότερους από τα όργανα μαγνητικής εστίασης. Με τη σάρωση της συχνότητας rf ή του δυναμικού dc προκύπτει το φάσμα μάζας. Τέτοια συστήματα μπορούν όμως να λειτουργήσουν μόνο με συνθήκες μικρής διακριτικής ικανότητας ($\Delta m \geq 0.2$ amu).

- **Ανίχνευση και καταγραφή ιόντων**

Οι διαχωρισμένες δέσμες των ιόντων συλλέγονται διαδοχικά από έναν αναλυτή του οποίου το σήμα ενισχύεται και καταγράφεται από ηλεκτρονικό υπολογιστή. Με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή δημιουργούνται ταχύτατες σαρώσεις σε μια περιοχή μάζας, π.χ. από 1-300 amu. Όπως και στην περίπτωση του αναλυτή ιόντων, υπάρχουν διάφοροι τύποι ανιχνευτών όπως και παραλλαγές αυτών [3]. Οι δύο συχνότερα χρησιμοποιούμενοι τύποι ανιχνευτών είναι ο ανιχνευτής Faraday (Faraday Cup) και ο πολλαπλασιαστής δευτερογενών ηλεκτρονίων (Secondary Electron Multiplier, SEM). Ο πρώτος ανιχνευτής έχει σχετικά χαμηλό κόστος αλλά μικρή ευαισθησία ενώ ο δεύτερος υψηλότερο κόστος αλλά πολύ μεγαλύτερη ευαισθησία. Το ρεύμα ανίχνευσης στην περίπτωση του ανιχνευτή SEM μπορεί να πολλαπλασιαστεί και μέχρι 10^7 φορές [3].

Η αρχή λειτουργίας του ανιχνευτή SEM παρουσιάζεται διαγραμματικά στο Σχήμα Ι.2 [9]. Τα εισερχόμενα ιόντα προσκρούουν αρχικά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου στην είσοδο του πολλαπλασιαστή. Αυτή η επιφάνεια καθώς και οι υπόλοιπες επιφάνειες όπου σχηματίζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια ονομάζονται δύνοδοι (dynodes). Η πρώτη δύνodos συχνά ονομάζεται δύνodos μετατροπής, γιατί μετατρέπει τα εισερχόμενα ιόντα σε ισάριθμα ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια τα οποία εκπέμπονται από την πρώτη δύνοδο έχουν ενέργεια χαμηλότερη των 10 eV. Για το λόγο αυτό τα ηλεκτρόνια αυτά είναι απαραίτητο να επιταχυνθούν για να αποκτήσουν ενέργεια της τάξης των 100-300 eV πριν προσκρούσουν στην δεύτερη δύνοδο, έτσι ώστε να προκαλέσουν την εκπομπή επιπλέον δευτερογενών ηλεκτρονίων. Το ίδιο ισχύει και για τα ηλεκτρόνια που θα προκύψουν από την δεύτερη δύνοδο κ.ο.κ. Για το λόγο αυτό θα πρέπει να εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο κατά μήκος των δυνόδων τέτοιο ώστε να επιταχύνει τα ηλεκτρόνια κάθε δυνόδου. Το πεδίο αυτό δεν είναι το ίδιο για όλες τις δυνόδους και έχει τέτοιο σχηματισμό κατά μήκος των δυνόδων έτσι ώστε από τη μια να επιταχύνει τα ηλεκτρόνια που παράγονται από μια δύνοδο και από την άλλη να μην αποτρέπει την παραγωγή ηλεκτρονίων από την επόμενη δύνοδο.

Ο πολλαπλασιαστής ηλεκτρονίων είναι απαραίτητο να λειτουργεί κάτω από συνθήκες υψηλού κενού έτσι ώστε τα εκπεμπόμενα δευτερογενή ηλεκτρόνια να έχουν ικανοποιητική μέση ελεύθερη διαδρομή (mean free path) για να ταξιδέψουν από τη μια δύνοδο στην άλλη. Επιπλέον, επειδή το δυναμικό μεταξύ των δυνόδων είναι αρκετά υψηλό (1-5 kV), υπάρχει κίνδυνος ηλεκτρικής εκκένωσης εάν η πίεση δεν είναι αρκετά χαμηλή [9]. Ο σχηματισμός της συστοιχίας των δυνόδων είναι σημαντικός παράγοντας που καθορίζει την ευαισθησία του πολλαπλασιαστή.



Σχήμα Ι.2: Σχηματικό διάγραμμα πολλαπλασιαστή δευτερογενών ηλεκτρονίων τύπου Pie (Pie-type Secondary Electron Multiplier, SEM) [9].

Ι.2 Συμβολόμετρο Michelson

Για την κατανόηση της λειτουργίας του συμβολόμετρου θεωρείται η απλούστερη περίπτωση κατά την οποία η ακτινοβολία μίας μονοχρωματικής πηγής συχνότητας ν_0 (όπου ν_0 ο κυματάριθος της ακτινοβολίας, δηλ. $\nu_0 = 1/\lambda_0$) χωρίζεται σε δύο δέσμες ίσης έντασης $I(\nu_0)$. Όταν μετά την ανάκλαση στους δύο καθρέπτες οι δύο δέσμες συναντώνται εκ νέου στον διαιρέτη δέσμης συμβάλλουν και δίνουν τη συνολική ένταση η οποία δίδεται από την πιο κάτω σχέση [10]:

$$I(\varphi) = 2 I(\nu_0) (1 + \cos\varphi) \quad (\text{I.18})$$

Η ακτινοβολία έντασης $I(\varphi)$ κατευθύνεται στο δείγμα και στη συνέχεια στον ανιχνευτή. Η διαφορά φάσης φ μπορεί να εκφραστεί σαν συνάρτηση της διαφοράς των δύο οπτικών διαδρομών, s , και του μήκους κύματος λ_0 της ακτινοβολίας.

$$\varphi = 2\pi (s/\lambda_0) \quad (\text{I.19})$$

Συνεπώς, η ένταση της ακτινοβολίας μετά την συμβολή δίδεται από την σχέση:

$$I(s) = 2 I(\nu_0) (1 + \cos 2\pi\nu_0 s) \quad (\text{I.20})$$

Είναι προφανές ότι παρατηρείται ενισχυτική συμβολή (constructive interference) όταν $s = n \lambda_0$, $n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$

Αντίθετα, παρατηρείται μηδενική ένταση όταν,

$$s = (n + 1/2) \lambda_0 \quad (\text{I.21})$$

Στην πραγματικότητα όμως η πηγή εκπέμπει ένα συνεχές φάσμα συχνοτήτων ν και επομένως η ένταση της ακτινοβολίας δίνεται από την πιο κάτω σχέση:

$$I(s) = 2 \int_0^{\infty} I(\nu) (1 + \cos 2\pi\nu s) d\nu = 2 \int_0^{\infty} I(\nu) d\nu + 2 \int_0^{\infty} I(\nu) \cos 2\pi\nu s d\nu = I_0 + 2 \int_0^{\infty} I(\nu) \cos 2\pi\nu s d\nu \quad (I.22)$$

Συνεπώς, η ένταση $I(s)$ αποτελείται από ένα σταθερό μέρος, I_0 , και ένα μεταβαλλόμενο: $2 \int_0^{\infty} I(\nu) \cos 2\pi\nu s d\nu$. Το μεταβαλλόμενο μέρος είναι υπεύθυνο για την χαρακτηριστική εμφάνιση του φάσματος συμβολής (interferogram) και ονομάζεται συνάρτηση του συμβολομέτρου:

$$F(s) = 2 \int_0^{\infty} I(\nu) \cos 2\pi\nu s d\nu = \int_0^{\infty} I(\nu) \cos 2\pi\nu s d\nu \quad (I.23)$$

Στο Σχήμα I.3 φαίνονται τα φάσματα εκπομπής και τα συμβολογράμματα μιας μονοχρωματικής και μιας πολυχρωματικής πηγής. Τα συμβολογράμματα είναι συμμετρικά ως προς $s=0$ και η μέγιστη ένταση για την πολυχρωματική πηγή λαμβάνεται για $s=0$.

Από τη μετρούμενη συνάρτηση $F(s)$, δηλαδή την ένταση ακτινοβολίας σαν συνάρτηση της μετατόπισης του κινητού κατόπτρου, προκύπτει εύκολα το φάσμα υπερόθρου $I(\nu)$, μέσω του μετασχηματισμού Fourier, εκ του οποίου προέρχεται και η ονομασία *Fourier Transform Spectroscopy* (Εξίσωση I.24).

$$I(\nu) = \int_0^{\infty} F(s) \cos 2\pi\nu s ds = 2 \int_0^{\infty} F(s) \cos 2\pi\nu s ds \quad (I.24)$$

Σύμφωνα με την Εξίσωση I.24, ο υπολογισμός του φάσματος $I(\nu)$ προϋποθέτει τη γνώση του συμβολογράμματος για διαφορές οπτικών διαδρομών $0 \leq s \leq 8$. Στην πράξη αυτό δεν είναι δυνατό δεδομένου ότι το s λαμβάνει τιμές μεταξύ 0 και s_{\max} . Μαθηματικά, αυτό αντιστοιχεί με πολλαπλασιασμό του $F(s)$ με μια συνάρτηση $D_I(s)$ (instrumental line shape) η οποία μηδενίζει την ένταση για ορισμένες τιμές του s . Η διαδικασία αυτή λέγεται αποδισμός (apodization) και αντιστοιχεί στη γνωστή συνάρτηση σχισμής (slit function) σε dispersive φασματοφωτόμετρο [11]. Παράδειγμα συνάρτησης $D_I(s)$ είναι η συνάρτηση boxcar,

$$D_r(s) = 1 \text{ όταν } -s_{\max} < s < +s_{\max}$$

$$D_r(s) = 0 \text{ όταν } s < -s_{\max}, s > +s_{\max}$$

Αν $D_r(v)$ είναι η μετασχηματισμένη Fourier της $D_r(s)$ τότε το προκύπτον φάσμα δίνεται από την Εξίσωση I.25:

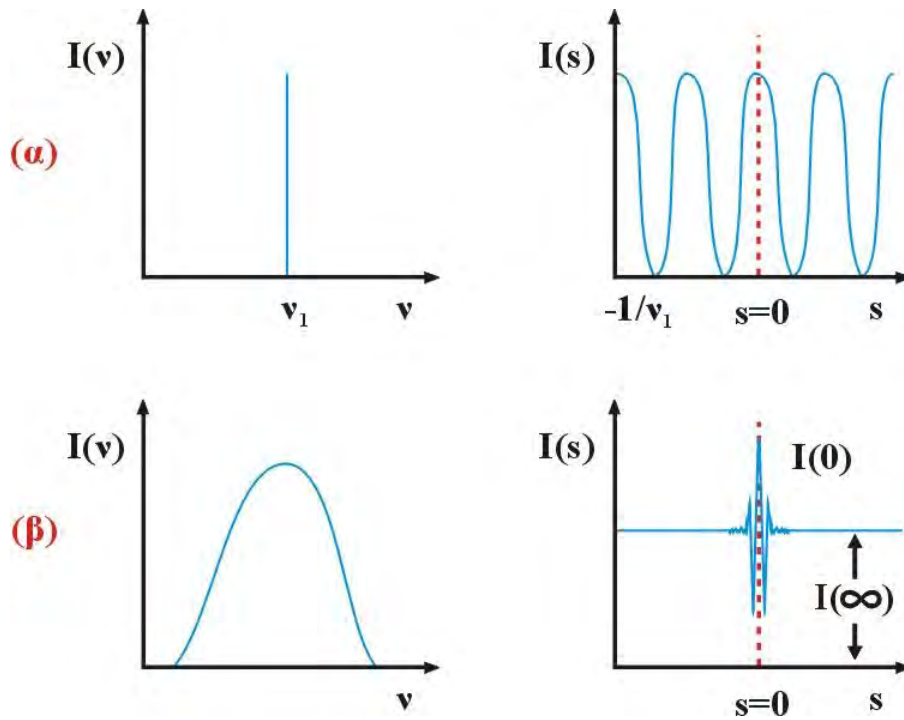
$$I(v).D_r(v) = \int_{-\infty}^{\infty} F(s).D_r(s) \cos 2\pi v s \, ds \quad (\text{I.25})$$

Όπου:

$I(v)$ είναι το πραγματικό φάσμα.

Η φυσική σημασία του $I(v).D_r(v)$ είναι ότι το φάσμα έχει καθορισμένο εύρος το οποίο ισούται με $\Delta v = 1/2s_{\max}$ για τετραγωνικό αποδισμό και $\Delta v = 1/s_{\max}$ για τριγωνικό αποδισμό. Επίσης, η διακριτική ικανότητα του οργάνου είναι $R = 2vs_{\max}$ για τετραγωνικό αποδισμό και $R = vs_{\max}$ για τριγωνικό αποδισμό [12].

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα I.3, το κινητό κάτοπτρο του συμβολόμετρου Michelson αποτελεί επίσης μέρος ενός μικρότερου συμβολόμετρου (συμβολόμετρο αναφοράς) όπου οι φωτεινές πηγές είναι ένα μικρό laser He-Ne και μια πηγή λευκού φωτός. Το laser He-Ne χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της μετατόπισης του κινητού κατόπτρου με μεγάλη ακρίβεια, και συνεπώς της συχνότητας της ακτινοβολίας, δεδομένου ότι η $\nu(\text{He-Ne}) = 15802.4117 \text{ cm}^{-1}$. Το συμβολογράφημα του λευκού φωτός χρησιμοποιείται για να καθορίζει την έναρξη της διαδικασίας συλλογής δεδομένων (trigger). Το σταθερό κάτοπτρο του συμβολόμετρου αναφοράς ρυθμίζεται έτσι ώστε το μέγιστο του συμβολογράμματος του λευκού φωτός να εκδηλώνεται όταν $s > s_{\max}$ για το κυρίως συμβολόμετρο.



Σχήμα I.3: Συμβολογράμματα $[I(s)]$ και αντίστοιχα φάσματα εκπομπής $[I(v)]$ μονοχρωματικής (α) και πολυχρωματικής (β) πηγής [12].

Βιβλιογραφία

- [1] D.A. Marshall, "Fundamental of Mass Spectroscopy", (1977).
- [2] J.H. Beyon, "Mass Spectroscopy and it's Applications to Organic Chemistry", Elsevier, 640 (1960).
- [3] H.C. Hill, "Intoduction to Mass Spectroscopy", Heyden, 116 (1972).
- [4] P. Marmet and J.D. Morrison, J. Chem. Phys. 36 (1962) 1238-1244.
- [5] W. Paul, H.P. Reinhard and U. Zahn, Zeit fur Phys., 152(2), 143 (1958).
- [6] W.M. Brubaker and J. Tuul, Rev. Sci. Inst. 35 (1964) 1007-1010.
- [7] R.F. Lever, IPM Jour. Of Res. 10 (1966) 26-32.
- [8] M.C. Inghram and R.J. Hayden, "Mass Spectroscopy", Nuc. Sci. Series, Rept. 14, Nat. Acad. Of Sci., Washington DC, 51 (1954).
- [9] C.E. Brion, Phys. Chem. Series one, 5 (1972) 102-111.
- [10] P. Griffiths, J. de Haseth, "Fourier Transform Infrared Spectroscopy", Wiley, New York, 1986.
- [11] S. Johnston, "Fourier Transform Infrared: A Constantly Evolving Technology", Ellis Horwood, London, 1991.
- [12] D. Skoog, D. West, "Principles of Instrumental Analysis", Holt, Rinehart and Winston, New York, 1971.